

ES " 447408 (1) A1
FECHA DE PRESENTACION



PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
P 25 19 293.2	30.4.75	Alemania

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	

(64) 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-SCHNEIDANSTALT VORMALS ROESSLER.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana y Frankfurt/Main, República Federal Alemana.

(72) INVENTOR (ES)

Willi Hofen, Dr. Günter Prescher, Gerd Siekmann, Günter Wolf.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

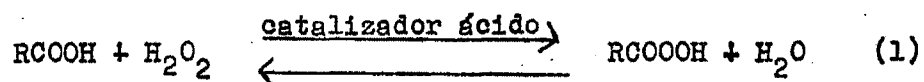
GOMEZ-ACEBO.

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

5 Los ácidos percarboxílicos en solución orgánica son, como es sabido, agentes de oxidación selectivos. Se pueden emplear, por ejemplo, para la epoxidación de olefinas (D. Swern, "Organic Peroxides", Wiley, Interscience, 1971, volumen 2, páginas 355-534).

10 En los últimos tiempos se han dado a conocer procedimientos para la obtención de soluciones orgánicas de ácidos percarboxílicos, que se basan en que la mezcla de reacción que se forma en la reacción de peróxido de hidrógeno acuoso con ácido carboxílico en presencia de un catalizador ácido, que esencialmente se compone del ácido carboxílico empleado, del ácido percarboxílico correspondiente y del
15 peróxido de hidrógeno sin reaccionar y del catalizador ácido, se extrae con un disolvente orgánico (publicaciones alemanas DOS 1 048 569, DOS 2 141 156, DOS 2 312 281).

20 La reacción de ácido carboxílico con peróxido de hidrógeno en presencia de un catalizador ácido se desarrolla conforme a la siguiente ecuación, donde RCOOH significa un ácido carboxílico y RCOOOH significa un ácido percarboxílico, como reacción de equilibrio:



25 Por lo tanto, la reacción no puede conducir a una formación completa de ácido percarboxílico. Si la mezcla de reacción para la obtención de una solución de ácido percarboxílico orgánica se extrae queda, por lo tanto, en el refinado, además del catalizador ácido, hidrosoluble, el peróxido

de hidrógeno no reaccionado.

En una parte de este procedimiento de extracción para la obtención de ácido percarboxílico se desecha el refinado (véase publicación alemana DOS 2 262 970, página 2, primer párrafo completo). En otro procedimiento conocido se recupera del refinado, después de destruir el peróxido de hidrógeno allí contenido, el catalizador ácido por concentración o por destilación (publicación alemana DOS 2 312 281, página 5, 3. párrafo).

Según el procedimiento de la publicación alemana DOS 2 262 970 se recupera el refinado por concentración destilativa para su empleo de nuevo. En esta elaboración destilativa se retira esencialmente la cantidad de agua introducida con los productos de empleo y formada durante la reacción, por lo que las valiosas partes de peróxido de hidrógeno y de catalizador contenidas en el refinado se retornan conforme a su concentración. En la realización continúa en la práctica se forma, por lo tanto, un circuito constante de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno y de catalizador ácido. Aquí, sin embargo, según aumenta la duración de servicio del procedimiento en circuito disminuye constantemente el rendimiento en ácido percarboxílico, referido al peróxido de hidrógeno empleado. Una posibilidad para reducir esta disminución de rendimiento consiste en extraer de vez en cuando o también en forma continua del proceso una pequeña parte de la solución acuosa del circuito y sustituirla por solución de circuito fresca de los productos de reacción puros (véase publicación alemana DOS 2 262 970, página 4, 2º párrafo). Este procedimiento de intercambiar una parte determinada de la solución en circuito constantemente por

productos frescos tiene naturalmente como consecuencia una pérdida correspondiente de peróxido de hidrógeno y de catalizador ácido.

5 Se ha descubierto ahora un procedimiento para la obtención continua de soluciones orgánicas de ácidos percarboxílicos por reacción de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno con el correspondiente ácido carboxílico en presencia de un catalizador ácido, hidrosoluble, que hierve a temperaturas superiores a 160^o C, extracción del ácido percarboxílico de la mezcla de reacción obtenida con un disolvente orgánico no miscible con agua, concentración del refinado que contiene esencialmente peróxido de hidrógeno y el catalizador ácido mediante separación por destilación del agua en una columna de destilación y reciclado del refinado así concentrado a la reacción, que se caracteriza porque

10

15

a) el refinado se subdivide en dos corrientes parciales en proporción de 1 a 25 : 100 y

b) se recicla a una columna de destilación accionada bajo presión más reducida, compuesta como mínimo de dos tazas de salida como fondos intermedios, donde en la primera taza de salida se encuentran como mínimo dos fondos teóricos por encima de la fase del pie de la columna, la segunda taza de salida se dispone como mínimo dos fondos teóricos por encima de la primera taza de salida y la sección de la columna entre

20

25

la segunda taza de salida y la cabeza de la columna presenta como mínimo dos fondos teóricos,

c) la mayor corriente parcial se conduce al interior de la columna por debajo de la primera taza de salida y la corriente parcial más pequeña por debajo de la segunda taza de sali-

da,

d) el agua se retira por la cabeza de la columna de destilación,

5 e) de la segunda taza de salida se extrae una primera corriente lateral, que prácticamente contiene todo el peróxido de hidrógeno de la corriente parcial más pequeña del refinado de la extracción y representa una solución acuosa al 2 hasta 40 % en peso de peróxido de hidrógeno, que, en caso dado, se conduce junto con la corriente parcial mayor del refinado de la extracción a la columna por debajo de la primera taza de salida,

10 f) se toma una segunda corriente lateral de la primera taza de salida, que representa una solución acuosa del catalizador ácido y, en caso dado, se elabora ulteriormente y se puede volver a emplear, y

15 g) la solución acuosa concentrada de peróxido de hidrógeno y catalizador ácido tomada como producto de fondo de la destilación se devuelve a la reacción con el ácido carboxílico.

20 El procedimiento de la presente invención permite evitar la pérdida en peróxido de hidrógeno que se presenta en el intercambio de circuitos según el actual estado de la técnica. Simultáneamente se mantiene el elevado rendimiento en ácido percarboxílico referido al peróxido de hidrógeno empleado, que está presente al comenzar la reacción durante todo el procedimiento realizado en forma continua.

25 Como ácidos carboxílicos alifáticos entran en consideración, por ejemplo, los ácidos fórmico, acético, propiónico, butírico, isobutírico, valerianico, trimetilacético, caprónico, heptílico, caprílico, pelargónico, caprílico, 30 undecánico, laurínico, miristínico, pentadecánico, palmití-

oo, estearínico, araquínico, fluoracético, trifluoracético, cloroacético, dicloroacético, tricloroacético, α -cloropropiónico, α -flúor-propiónico, β -cloropropiónico, succínico, glutárico, adípico, subérico, azeláico, sebácico. Como ácidos carboxílicos cicloalifáticos sean mencionados los ácidos

5
ciclopentancarboxílico, ciclohexancarboxílico, cicloheptancarboxílico, ciclohexandicarboxílico-1,3, ciclohexandicarboxílico-1,4. Como ácidos carboxílicos aromáticos entran en consideración, por ejemplo, los ácidos benzóico, p-cloroben-

10
zóico, ftálico, naftalincarboxílico, bencenodicarboxílico-1,3, bencenodicarboxílico-1,4.

Particularmente apropiados para el procedimiento de la presente invención son los ácidos carboxílicos alifáticos con 1 a 4 átomos de carbono, tales como los ácidos fórmico, acético, propiónico, n-butírico e isobutírico. Especial-

15
mente adecuado es el ácido propiónico.

Como catalizadores ácidos, hidrosolubles son adecuados los ácidos sulfúrico, fosfórico, fosfónico, fosfínico, las sales ácidas del ácido sulfúrico o fosfórico, los ácidos sulfónicos, los ácidos sulfónicos clorados y fluorados o las

20
mezclas de estos catalizadores siempre que su punto de ebullición sea superior a 160°C.

En detalle, sean mencionados el ácido sulfúrico, el hidrógenosulfato sódico, hidrógenosulfato potásico, ácidos metano-, etano-, propano-, butano-, isobutanosulfónicos

25
bencenosulfónico, toluenosulfónico, trifluormetansulfónico, 1-fluoretansulfónico, perfluoretansulfónico, perfluorpropan-sulfónico, perfluorbutansulfónico. Con preferencia se emplea el ácido sulfúrico. Los catalizadores ácidos, cuyo punto de ebullición se encuentre por debajo de 160°C, pueden resultar

30

en casos individuales aún adecuados para el procedimiento de la presente invención.

Como agentes de extracción para los ácidos percarboxílicos son adecuados todos los disolventes no miscibles con agua, que sean prácticamente inertes con respecto al peróxido de hidrógeno, al ácido percarboxílico y al catalizador ácido. Son adecuados, por ejemplo, los hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, los hidrocarburos clorados, así como los ésteres de los ácidos carboxílicos.

El número de átomos de carbono en estos compuestos disolventes asciende, por lo general, entre 1 a 20, preferentemente entre 1 y 10. Agentes de extracción adecuados son, por ejemplo, n-pentano, isooctano, ciclohexano, benceno, tolueno, xileno, cloruro metilénico, cloroformo, 1,2-dicloroetano, 1,2-dicloropropano, acetato de metilo, 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, así como clorobenceno. Con preferencia se emplean los hidrocarburos clorados, tales como cloruro metilénico o dicloroetano y los hidrocarburos aromáticos, tales como benceno. Con preferencia se emplea el benceno como agente de extracción para el procedimiento de la presente invención.

La proporción molar de aplicación entre el peróxido de hidrógeno acuoso y el ácido carboxílico puede oscilar dentro de amplios límites. Por ejemplo, asciende la proporción entre peróxido de hidrógeno y ácido carboxílico a 0,5 hasta 30:1. Con preferencia se selecciona para la reacción una proporción molar entre peróxido de hidrógeno y ácido carboxílico de 0,8 a 1,5:1, con especial preferencia entre 0,9 y 1,2:1.

La concentración del peróxido de hidrógeno acuoso empleado asciende, por lo general, a menos de un 60 % en peso. La reacción de la solución acuosa que contiene el catalizador ácido de peróxido de hidrógeno con el ácido carboxílico se puede realizar en los más distintos reactores. Son adecuados, por ejemplo, los tubos de reacción usuales de distintos diámetros y de distintas longitudes, además los reactores de serpentín y los serpentines de reacción así como las calderas provistas de agitadores. La temperatura de reacción se encuentra, por lo general, entre 10 y 70°C. Convenientemente se trabaja por debajo de los 60°C. Son especialmente ventajosas para la reacción las temperaturas inferiores a 45°C. Especialmente conveniente es mantener temperaturas de reacción entre 30 y 40°C.

Para la reacción del ácido carboxílico con peróxido de hidrógeno y el catalizador ácido no tiene la presión importancia alguna, pudiéndose trabajar a presión normal, presiones más altas o también presiones más reducidas. Por lo general es conveniente trabajar a presiones inferiores a 1,1 bar. La extracción de la mezcla de reacción de la reacción del ácido carboxílico y del peróxido de hidrógeno se efectúa, por lo general, extrayendo en todo lo posible el ácido percarboxílico y el ácido carboxílico, de manera que el refinado contenga prácticamente todo el peróxido de hidrógeno sin reaccionar y el catalizador ácido hidrosoluble. Pero también se puede realizar la extracción en forma menos completa y seguir elaborando el refinado obtenido según la presente invención. Como unidades de extracción entran en consideración los conocidos sistemas de extracción que permiten una extracción en contracorriente en varias etapas.

Son adecuados, por ejemplo, los separadores mezcladores, los extractores de fondos de tamiz, las columnas de fondos de tamiz pulverizadas o las columnas de pulverización. También se pueden emplear, sin embargo, extractores centrífugos de una o de varias etapas. La temperatura en la extracción se puede variar entre amplios límites. Por lo general se trabaja a temperaturas de 10 a 70°C. Convenientemente se selecciona la misma temperatura que se emplea en la obtención del ácido percarboxílico por reacción del ácido carboxílico con peróxido de hidrógeno. La presión dentro de la unidad de extracción no es decisiva. Se puede trabajar a presión normal o también a presiones más elevadas.

La concentración del refinado se efectúa por destilación de todo el refinado o de una parte del refinado en forma en sí conocida, por ejemplo, según el procedimiento de la publicación alemana DOS 2 262 970. También se puede conducir (como descrito en la publicación alemana DOS 2 262 970) sólo el refinado o una parte del mismo a la unidad de destilación. Asimismo se puede proceder conduciendo el peróxido de hidrógeno fresco necesario para el procedimiento, adicionalmente al refinado o a una parte del mismo, hacia la destilación. Procediendo en forma correspondiente, se puede agregar el peróxido de hidrógeno fresco de distintas formas a la unidad de destilación para la concentración del refinado. El H₂O₂ fresco se puede mezclar con el refinado de la extracción. Pero también se puede agregar a la corriente parcial mayor que se obtiene según el procedimiento de la presente invención después de la separación del refinado. El peróxido de hidrógeno se puede agregar, sin embargo, también directamente a la unidad de destilación. Por lo ge-

neral se alimentará el peróxido de hidrógeno fresco totalmen
te a la columna de destilación por debajo de la primera taza
de salida. Con preferencia se efectúa la alimentación en
aquél lugar de la columna en el que la concentración en
5 la columna de destilación y en el producto de alimentación
de la destilación concuerden mejor.

La subdivisión según la presente invención del
refinado en dos corrientes parciales según la etapa de
procedimiento (a) se efectúa, por lo general, en una propor-
10 ción de 1 hasta 25 : 100. Frecuentemente asciende la propor-
ción de las corrientes parciales a 2 hasta 8, preferentemen-
te 4 hasta 6 : 100.

La concentración en peróxido de hidrógeno en el
refinado se puede variar entre amplios límites. Por lo ge-
15 neral, contiene el refinado un 5 a 25, en la mayoría de los
casos un 6 a 15 % en peso de peróxido de hidrógeno. La con-
centración de catalizador ácido en el refinado depende de
la clase del catalizador ácido. Por lo general asciende la
concentración en catalizador ácido en el refinado a un 10
20 hasta 50, en la mayoría de los casos a un 12 hasta 40 % en
peso.

Para la destilación según la etapa (b) del proce-
dimiento de la presente invención son adecuadas las columnas
de fraccionamiento de ejecución usual con un número de fon-
25 dos teóricos de como mínimo 6, que se han dotado como mínimo
de dos tazas de salida. En general, se pueden emplear colum-
nas con hasta 150 fondos teóricos. Tienen preferencia las
columnas de destilación con aproximadamente 9 hasta 60,
con especial preferencia con 12 hasta 30 fondos teóricos.
30 Para la dotación con las tazas de salida es, en general,

adecuada cualquier columna de fraccionamiento. Bajo una taza de salida se entiende un fondo intermedio construido de manera que el reciclado de la parte de la columna que se encuentra por encima de un fondo intermedio de éstos no pueda

5 llegar a través de este fondo intermedio a la parte de la columna que se encuentra por debajo del fondo intermedio. El reciclado se extrae más bien por encima de un fondo intermedio de éstos como corriente lateral fuera de la columna.

10 Los vahos de la parte de la columna por debajo de una taza de salida pueden, sin embargo, seguir fluyendo hacia arriba. En la práctica, se desarrollan estos fondos intermedios especiales denominados tazas de salida, por ejemplo, disponiendo en el fondo intermedio como mínimo un paso para los vahos provisto de un collarín. Naturalmente, se pueden pre-

15 ver también varios pasos de éstos. Por encima de un paso de éstos se dispone convenientemente un dispositivo en forma de tejado o sombrerete para evitar que el reciclado pueda seguir fluyendo hacia abajo. Para la construcción de tales tazas entran en consideración, en detalle, todas las formas

20 de ejecución usuales. Las tazas de salida se pueden incorporar, por ejemplo, en las columnas de fraccionamiento, por ejemplo, por intercambio por un fondo de campanas, o se recurre a formas de ejecución de tales columnas de destilación terminadas en forma correspondiente. En lo que se refiere a

25 la disposición de las tazas de salida dentro de la columna asciende, por ejemplo, la sección de columna que alcanza desde la fase del fondo hasta la primera taza de salida desde 2 a 50, preferentemente desde 3 a 20, con especial preferencia desde 4 a 10 fondos teóricos. La segunda taza de salida

30 se dispone, por ejemplo, 2 a 50, preferentemente 3 a 20, con

especial preferencia 4 a 10 fondos teóricos por encima de la primera taza de salida. La sección de la columna desde la segunda taza de salida hasta la cabeza de la columna presentará, por lo general, 2 a 50 fondos teóricos. Preferentemente se diseñará la parte de la columna, de manera que tenga el efecto separador de 3 a 20, preferentemente 4 a 10, fondos teóricos. En caso dado, puede presentar la columna una tercera taza de salida que se dispondrá por debajo de la primera taza de salida. Una tercera taza de salida de éstas se dispondrá, por lo general, de manera que la separación desde la tercera hasta la primera taza de salida no ascienda a más de dos fondos teóricos. En la mayoría de los casos se dispondrá la tercera taza de salida, de manera que se encuentre directamente por debajo de la primera taza de salida.

La longitud de las tres secciones de la columna, que se extiende desde el fondo hasta la primera taza de salida, desde la primera hasta la segunda taza de salida y desde la segunda taza de salida hasta la cabeza de la columna de destilación puede variar independientes entre sí en las zonas indicadas referidas al número de los fondos teóricos. Preferentemente se dotan las secciones de la columna independientemente entre sí, en cada caso, con 3 a 20, con especial preferencia con 4 a 10 fondos teóricos. Por ejemplo, ascienden en una columna de fondos de campana con 18 fondos teóricos la sección de la columna desde el fondo hasta la primera taza de salida a 5 fondos teóricos, la sección desde la primera hasta la segunda taza de salida a 8 y la sección de la columna desde la segunda taza de salida hasta la cabeza de la columna de destilación a 5 fondos teóricos. Las tres secciones de columna se pueden diseñar también, de mane-

ra que se comporten en su grado de eficacia (número de fondos teóricos) como 1 : 1 : 1.

5 Para la realización de la etapa (c) del procedimiento de la presente invención se agrega la corriente parcial más pequeña del refinado a la parte de la columna que está limitada por la primera y la segunda taza de salida. Por lo general se encuentra el lugar de alimentación de la corriente parcial más pequeña del refinado lo más directamente posible por debajo de la segunda taza de salida. Sin embargo, la corriente parcial más pequeña se puede introducir en la columna también algo más abajo, pero aún por encima de la primera taza de salida. Pudiera ser conveniente tomar medidas especiales para que a través de los flujos de vahos no sean arrojadas hacia arriba partes considerables de la corriente parcial pequeña a través de la segunda taza de salida. La corriente parcial mayor del refinado se alimenta a la columna por debajo de la primera taza de salida, al existir una tercera taza de salida, sin embargo, por debajo de esta tercera taza de salida. El lugar de la alimentación se puede seleccionar libremente bajo estas condiciones. Sin embargo, es conveniente introducir la corriente parcial mayor conforme a la concentración, es decir, en la zona de la columna, en la cual la concentración de la alimentación concuerda mejor con aquélla en la columna. Frecuentemente se encuentra esta zona en las proximidades del fondo.

25 Para la concentración del refinado se emplea, por lo general, una columna de destilación, que está dotada de una unidad evaporadora. Como columna de destilación se pueden emplear las columnas usuales, que están dotadas de
30 los fondos intermedios descritos. Son adecuadas, por ejemplo,

las columnas de cuerpos de relleno o las columnas de fondos. Como evaporador son asimismo adecuados los dispositivos usuales, tales como los evaporadores de circuito, los evaporadores de corriente de caída o los evaporadores de capa delgada. Con preferencia se emplean evaporadores de corriente de caída o evaporadores de capa delgada.

La destilación se efectúa bajo presión reducida. Es conveniente trabajar a presiones inferiores a 250 Torr. En muchos casos es especialmente ventajoso emplear presiones inferiores a 150 Torr. La temperatura en el evaporador depende convenientemente de la composición del fondo y de la presión. Por lo general, se seleccionan las condiciones, de manera que la temperatura del fondo sea inferior a 85, preferentemente inferior a 80°C.

En la destilación realizada bajo presión reducida se obtiene agua sólo en la cabeza de la columna. Por lo general, se puede ajustar, sin más, un contenido en peróxido de hidrógeno inferior a un 0,2 % en peso en el destilado acuoso. Pero, sin embargo, también es posible efectuar la destilación, de manera que en el destilado estén contenidos menos de un 0,1 % en peso de H_2O_2 . Naturalmente pueden llegar al destilado componentes volátiles al vapor de agua contenidos en el refinado. Así pueden pasar, por ejemplo, pequeñas cantidades de ácido percarboxílico no extraído o ácido carboxílico con el agua hacia el destilado. Por lo general, se encuentra el contenido del destilado acuoso en ácido percarboxílico y ácido carboxílico inferior a 2 ó bien un 1 % en peso.

Desde la segunda taza de salida se toma una solución acuosa que contiene esencialmente peróxido de hidrógeno

como primera corriente lateral. El contenido en peróxido de hidrógeno se encuentra, por lo general, entre un 2 y 40 % en peso. Preferentemente se extrae una solución conteniendo un 10 a 30 % en peso de H_2O_2 . Especial preferencia tiene una toma de una solución de peróxido de hidrógeno al 15 hasta 25 % en peso. El peróxido de hidrógeno contenido en la primera corriente lateral corresponde esencialmente a aquella cantidad de peróxido de hidrógeno que está contenida en la corriente parcial más pequeña del refinado. Por lo general, se puede recuperar de esta manera más de un 60 % del peróxido de hidrógeno contenido en la corriente parcial más pequeña del refinado. Es fácilmente posible recuperar más de un 70 % del peróxido de hidrógeno. En la mayoría de los casos hasta es posible recuperar más de un 80 % del peróxido de hidrógeno contenido en la corriente parcial más pequeña. Este peróxido de hidrógeno recuperado se puede alimentar a la columna por debajo de la primera taza de salida o bien por debajo de la tercera taza de salida, si existe una de éstas. Se puede alimentar a la columna, por ejemplo, junto con la corriente parcial más grande. Pero también se puede dosificar en la columna independientemente de ésta. Naturalmente se puede el peróxido de hidrógeno extraído en la primera corriente lateral en cualquier otra forma.

De la primera taza de salida se toma de la columna una segunda corriente lateral, que contiene esencialmente el catalizador ácido que se introduce con la corriente parcial más pequeña en la columna. En esta segunda corriente parcial pueden estar aún contenidas pequeñas porciones de peróxido de hidrógeno. Por lo general, es hasta un 25 % del peróxido de hidrógeno contenido en la corriente parcial

más pequeña del refinado. Preferentemente se acciona la columna, de manera que menos de un 20 % de las partes de peróxido de hidrógeno existentes originalmente en la corriente parcial más pequeña esté contenido en la segunda corriente lateral. En esta segunda corriente lateral, así como en la corriente parcial más pequeña del refinado, pueden estar también presentes percompuestos del catalizador ácido. Al emplear ácido sulfúrico como catalizador ácido existirá una pequeña proporción de ácido de Carosch. La concentración en catalizador ácido en la segunda corriente lateral se puede regular entre amplios límites por la temperatura del fondo de la columna y por la presión empleada. Por lo general, se seleccionarán las condiciones, de manera que se obtenga una solución acuosa conteniendo un 20 hasta 70 % en peso de catalizador ácido. Esta solución del catalizador ácido se puede seguir elaborando, de manera que el catalizador ácido se pueda emplear de nuevo para el presente procedimiento o también en otra forma. Una elaboración de éstas se puede efectuar, por ejemplo, por destilación. Para completar las cantidades de catalizador ácido, que se han extraído del procedimiento por la segunda corriente lateral se puede emplear, además del catalizador ácido que se ha recuperado por la elaboración de la segunda corriente lateral, también catalizador ácido fresco. La adición de esta cantidad de catalizador, que sirve como complemento para las proporciones de catalizador extraídas con la segunda corriente lateral, se puede efectuar, en principio, en los más distintos lugares del procedimiento. Así se puede alimentar esta cantidad, por ejemplo, a la corriente parcial mayor del refinado de la extracción antes de la destilación o también a la corrien-

te de producto que se obtiene después de la concentración del refinado de la extracción, que se extrae por el fondo de la columna de destilación. Pero también es posible alimentar el catalizador que sirve como complemento al sistema de reacción, en el que se realiza la reacción del ácido carboxílico con peróxido de hidrógeno a ácido percarboxílico, pudiendo estar el catalizador disuelto total o parcialmente en el ácido carboxílico que llega a la reacción. La completación del catalizador se puede efectuar también agregando el catalizador a la corriente de producto que llega al sistema de extracción o directamente al sistema de extracción. El catalizador se puede introducir en el procedimiento en forma pura o en solución acuosa, que en caso dado también puede contener peróxido de hidrógeno, pudiendo ser la concentración del catalizador que se encuentra en solución, en principio, arbitrariamente grande. Especialmente ventajoso es completar las proporciones de catalizador ácido extraídas con la segunda corriente lateral mediante una solución acuosa de catalizador ácido que contenga peróxido de hidrógeno.

Como producto del fondo de la columna se obtiene una solución acuosa concentrada de peróxido de hidrógeno y catalizador ácido. Por lo general, se procede aquí de manera que la concentración en peróxido de hidrógeno y catalizador ácido se encuentre, de manera que el producto del fondo se pueda retornar directamente a la reacción con ácido carboxílico. Si el peróxido de hidrógeno de empleo fresco no se ha conducido a la unidad de destilación, se puede agregar después de la destilación al refinado concentrado, pero también se puede alimentar a la reacción del ácido car-

boxílico con peróxido de hidrógeno.

Después de la concentración del refinado se encuentra en el fondo de la columna de destilación, por lo general, una solución acuosa conteniendo aproximadamente un 20 hasta 40 % en peso de peróxido de hidrógeno y aproximadamente un 15 a 40 % en peso de catalizador ácido. Estas concentraciones también se pueden sobrepasar o quedar por debajo.

El retorno a la cabeza de la columna se puede producir, por ejemplo, por condensación de los vapores de la cabeza de la columna y una división del condensado correspondiente a la proporción de retorno así como por el reciclado de la corriente de retorno a la cabeza de la columna. Pero también por debajo de la primera taza de salida es conveniente un cierto retorno, ya que los vahos que atraviesan la primera taza de salida deben estar ampliamente libres de peróxido de hidrógeno. Este retorno se puede producir, por ejemplo, alimentando a la columna por debajo de la primera taza de salida, en la cantidad necesaria, bien agua fresca o una corriente parcial del destilado que se obtiene en la cabeza de la columna. En una segunda forma de ejecución se puede producir el reciclado también mediante un condensador parcial montado por debajo de la primera taza de salida en la columna. Como, por lo general, la cantidad de vahos producida por debajo de la primera taza de salida y que se obtiene en la primera taza de salida es, sin embargo, demasiado grande para la recuperación de la cantidad de H_2O_2 contenida en la corriente parcial más pequeña, se puede condensar con este condensador parcial también una cantidad de vapor tan grande, de manera que sólo quede la

cantidad de vapor como mínimo necesaria para la recuperación del H_2O_2 deseado y fluir desde la primera taza de salida a la parte superior de la columna. Trabajando de esta manera es, sin embargo, necesario que la diferencia entre la

5 cantidad de condensado total del condensador parcial y la cantidad de retorno necesaria sea extraída en la parte de la columna por debajo de la primera taza de salida a través de una tercera corriente parcial. La realización de una extracción de corriente parcial de esta clase es en sí conocida.

10 Se puede realizar, por ejemplo, recogiendo la totalidad del condensado del condensador parcial en una tercera taza de salida de la forma de construcción anteriormente descrita y alimentar a un divisor de reciclado que trabaje dentro o fuera de la columna. Esta tercera taza de salida eventualmente

15 -mente existente se encuentra por debajo de la primera taza de salida. La separación entre las dos tazas de salida asciende convenientemente hasta 2 fondos teóricos.

El peróxido de hidrógeno acuoso, que se introduce en el procedimiento bien antes o después de la destilación,

20 es, por lo general, un peróxido de hidrógeno usual en el mercado. La concentración del peróxido de hidrógeno no es de importancia para el procedimiento de la invención. Por lo general se emplea H_2O_2 en una concentración de un 5 hasta 90 % en peso, preferentemente de un 30 a 75 % en peso. El

25 peróxido de hidrógeno acuoso puede estar mezclado con estabilizadores. Por ejemplo, entran en consideración estabilizadores, tal y como se mencionan, por ejemplo, en Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8ª edición, tomo oxígeno, suministro 7, 1966, páginas 2274 y 2275.

30 En lo referente a la unidad de destilación emplea-

da para la realización del procedimiento de la presente invención se diseñará la columna como unidad cerrada. La columna de destilación se puede naturalmente también descomponer en varias partes y disponer, por ejemplo, como columna de
5 dos partes. En un caso de éstos es conveniente efectuar la división, de manera que se realice en la primera o en la segunda taza de salida. Los vahos que abandonan una parte de la columna de una unidad de destilación subdividida en una o varias unidades de construcción se pueden comprimir antes
10 de la introducción en la segunda parte de la columna, lo que se puede efectuar en forma conocida mediante compresores de vahos. Pero también es posible efectuar en una unidad de destilación establecida como unidad cerrada una compresión de los vahos en un lugar adecuado de la columna, de
15 manera que las distintas partes de la columna se puedan accionar bajo presión diferente.

Como materiales de fabricación para la unidad de destilación son apropiados el vidrio, los aceros esmaltados, los aceros teflonizados, aceros afinados antioxidantes, que,
20 además de hierro, contienen esencialmente aún cromo y níquel, así como tántalo o circonio. Como aceros afinados antioxidantes sean mencionados, por ejemplo, un material con la designación DIN 1.4571, que además de hierro contiene un
25 17,5 % en peso de cromo, 11,5 % en peso de níquel, 2,25 % en peso de molibdeno, así como hasta un 2 % en peso de manganeso, hasta un 1 % en peso de silicio, hasta un 0,1 % en peso de carbono y pequeñas cantidades de titanio, o un material que, además de hierro, contiene un 25 % en peso de cromo, 25 % en peso de níquel, 2,25 % en peso de molibdeno
30 y hasta un 2 % en peso de manganeso, hasta un 1 % en peso

de silicio, hasta un 0,06 % en peso de carbono así como pequeñas cantidades de titanio y que según DIN se identifican con el número 1.4577. Para aquellas partes de la columna de destilación, que no se ponen en contacto con el catalizador ácido, se pueden emplear otros materiales, por ejemplo, aluminio.

En una forma de realización industrial del procedimiento de la presente invención se hace reaccionar una solución acuosa conteniendo un 25 hasta 35 % en peso de peróxido de hidrógeno y un 25 hasta 40 % en peso de ácido sulfúrico con ácido propiónico en una proporción molar entre peróxido de hidrógeno y ácido propiónico de 0,8 hasta 1,5. La mezcla de equilibrio formada se extrae con benceno. Como extracto se obtiene una solución bencénica conteniendo un 15 hasta 22 % en peso de ácido perpropiónico. El refinado contiene un 8 hasta 15 % en peso de peróxido de hidrógeno, un 30 hasta 45 % en peso de ácido sulfúrico, menos de un 0,3 % en peso de ácido perpropiónico y menos de un 0,2 % en peso de ácido propiónico.

Este refinado se divide en una proporción de 5 : 100 y se sigue tratando según la figura 1. Con la corriente parcial grande (1) se mezcla el peróxido de hidrógeno consumido esencialmente en la reacción de H_2O_2 con ácido propiónico en forma de una solución acuosa al 50 %, usual en el mercado, a través de una tubería (2) y esta mezcla se conduce a través de la tubería (3) a la columna de la presente invención (véase figura 1). El lugar de alimentación (4) se encuentra en las proximidades del fondo. La corriente parcial más pequeña del refinado llega a través de la tubería (5) a la parte de la columna que se encuentra por de-

bajo de la segunda taza de salida (6). El lugar de alimentación (7) se encuentra directamente por debajo de la segunda taza de salida (6). Como columna se emplea una columna de fondos de campana con 16 a 20 fondos teóricos y como evaporador un evaporador de corriente de caída. Con una presión inferior a 150 Torr se obtiene en la cabeza de la columna (8) el agua. La cantidad de agua obtenida, que se extrae en total de la columna, corresponde esencialmente a la cantidad de agua introducida al procedimiento con el peróxido de hidrógeno fresco y el agua formada en la reacción de ácido propiónico a ácido perpropiónico. El agua extraída se obtiene total o parcialmente en la cabeza de la columna. Pero también se puede extraer parcialmente de la parte de la columna (10) que se encuentra por debajo de la primera taza de salida (9). Para ello es conveniente prever debajo de la primera taza de salida una segunda taza de salida (11). El agua que se obtiene como destilado en la cabeza de la columna y, en caso dado, como tercera corriente parcial (10) de una tercera taza de salida (11) contiene, por lo general, menos de un 0,1 % en peso de H_2O_2 y aproximadamente un 0,5 hasta 1,0 % en peso de ácido perpropiónico. De la segunda taza de salida (6) se extrae la primera corriente lateral (12). Esta se compone de una solución acuosa conteniendo un 15 hasta 20 % en peso de H_2O_2 , que se mezcla con la corriente parcial mayor del refinado en (13). Desde la primera taza de salida (9) se extrae una solución que contiene un 30 hasta 60 % en peso de ácido sulfúrico como segunda corriente lateral (14). En esta segunda corriente lateral (14) están contenidos aproximadamente un 5 % en peso de peróxido de hidrógeno y aproximadamente un 5 % en peso de

ácido de Carosch. El extracto en el fondo de la columna, que se efectúa a través de la tubería (15), se compone de una solución acuosa del 20 al 35 % en peso de peróxido de hidrógeno y 25 a 40 % en peso de ácido sulfúrico, que se retorna a la reacción con ácido propiónico. El rendimiento de ácido perpropiónico en solución bencénica, referido al peróxido de hidrógeno empleado en el proceso asciende a más de un 95 %, y esto independientemente de la duración de servicio del proceso de circuito.

Una ventaja especial del procedimiento de la presente invención consiste en que los altos rendimientos iniciales en ácido percarboxílico se pueden mantener durante toda la duración de servicio del procedimiento.

Ejemplo 1 (véase figura 2)

El aparato empleado, que está representado en la figura 2, comprende un sistema de reacción (1), un sistema de extracción (2) así como una unidad de destilación (3). El sistema de reacción (1) se compone de un tubo de residencia calentable, dotado de cuerpos de relleno, de 50 cm de longitud y 4,5 cm de diámetro. Como sistema de extracción (2) se emplea una columna de fondos de tamiz pulsante, dotada de 80 fondos de tamiz y que posee una longitud de 4 metros y un diámetro de 25 mm.

Con servicio continuo del aparato se alimentan al tubo de residencia (1) a través de la tubería (4) por hora 183,5 g de ácido propiónico. Asimismo se alimenta a través de la tubería (5) una solución acuosa, que contiene un 31,4 % en peso de peróxido de hidrógeno y 35,5 % en peso de ácido sulfúrico, en una cantidad de 268,4 g por hora al tu-

bo de residencia (1), que se calienta a 38^o C. En esta solución acuosa, que se extrae del fondo de la columna de destilación (3) se encuentra una parte del peróxido de hidrógeno allí contenido así como del ácido sulfúrico en forma de ácido de Carosch. A continuación se calcula esta proporción en ácido de Carosch como ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno y se señala en forma correspondiente. Asimismo se procede con las demás corrientes de producto de procedimiento, que contienen ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno. En el tubo de residencia se calienta la mezcla compuesta de ácido propiónico, ácido sulfúrico, peróxido de hidrógeno y agua durante unos 20 minutos a 38^o C, transformándose el ácido propiónico en un 60 % en ácido perpropiónico, de manera que la corriente de producto que abandona el tubo de residencia (1) a través de la tubería (6) en una cantidad de 451,9 g por hora tiene la siguiente composición: 29,63 % en peso de ácido perpropiónico, 16,24 % en peso de ácido propiónico, 21,09 % en peso de ácido sulfúrico, 7,46 % en peso de peróxido de hidrógeno y 25,58 % en peso de agua. Esta solución que contiene ácido perpropiónico se enfría a 20^o C y después se introduce en la parte superior de la columna de extracción (2), donde se extrae con benceno en contracorriente. El benceno se alimenta en una cantidad de 458 g por hora a través de la tubería (7) a la parte inferior de la columna (2). Desde la cabeza de la columna (2) se extrae a través de la tubería (8) por hora 666 g de una solución bencénica al 20,03 % en peso de ácido perpropiónico, que además del ácido perpropiónico contiene aún un 10,99 % en peso de ácido propiónico, así como 0,09 % en peso de peróxido de hidrógeno y 0,1 % en peso de agua. Como refinado de la extracción se

obtiene una solución acuosa que tiene la siguiente composición: 13,56 % en peso de peróxido de hidrógeno, 39,06 % en peso de ácido sulfúrico, 0,2 % en peso de ácido perpropiónico, 0,08 % en peso de ácido propiónico así como 47,1 % en peso de agua. El refinado, que se obtiene en una cantidad de 244 g por hora, se extrae a través de la tubería (9) del fondo de la columna de extracción (2). A través de la tubería (10) se alimentan a la corriente de refinado 35 g de una solución acuosa al 10 % en peso de ácido sulfúrico para completar la cantidad de ácido sulfúrico que, por hora, se extrae del procedimiento a través de la tubería (11). El refinado (9) incrementado por la corriente de productos (10) se divide en (12) en proporción 27,9 : 1, después de lo cual, a través de la tubería (13) se alimenta la corriente más pequeña en una cantidad de 10 g por hora a la columna de destilación (3).

La unidad de destilación (3) se compone de una columna de fondos de campana con un total de 18 fondos teóricos y un diámetro de 5 cm. Entre el 5º y 6º fondo a partir del fondo de la columna se ha montado la primera taza de salida (14); debajo de ella se encuentra un condensador (15). Una segunda taza de salida (16) se ha montado entre el 13 y 14 fondos, también aquí a contar a partir del fondo de la columna. Para la condensación de los vapores de la cabeza de la columna sirve el condensador (17). El retorno a la columna se alimenta a la cabeza de la columna a través de la tubería (18) en una cantidad de 7,8 g/h. El calentamiento de la columna se efectúa mediante un evaporador de película de caída (19). La temperatura del fondo de la columna accionándose la misma bajo una presión de 60 Torr es de

75°C. En la cabeza de la columna se presenta una temperatura de 45°C.

La corriente parcial más pequeña del refinado de la extracción, que se alimenta a la columna (3) a través de la tubería (13), se introduce en la columna directamente por debajo de la taza de salida (16). Desde esta taza de salida (16) se extrae a través de la tubería (20) en una cantidad de 8 g por hora, una solución acuosa al 13,38 % en peso de peróxido de hidrógeno y se reúne con la corriente parcial más grande del refinado dividido en (12). A la corriente de producto resultante detrás del lugar de unión (21) se le agregan después a través de la tubería (22), por hora, 104,9 g de una solución acuosa al 50 % en peso de peróxido de hidrógeno (= 52,44 g de $H_2O_2 \hat{=} 1,54$ moles). Después se alimenta la mezcla, que ahora contiene un 22,37 % en peso de peróxido de hidrógeno, 24,95 % en peso de ácido sulfúrico, 52,48 % en peso de agua así como 0,12 % en peso de ácido perpropiónico y 0,05 % en peso de ácido propiónico, en una cantidad de 381,9 g por hora a través del evaporador (19) al fondo de la columna. En el condensador (15) se condensan parcialmente los vapores que abandonan la parte inferior de la columna. La cantidad aquí condensada asciende por hora aproximadamente a 35 g y se alimenta como reciclado a la parte de la columna inferior, es decir, la parte que se encuentra por debajo de la taza de salida (14). Desde la taza de salida (14) se extraen a través de la tubería (11) por hora 9,9 g de una solución acuosa, ácido sulfúrica, al 35,4 % en peso, que además del ácido sulfúrico contiene 1,01 % en peso de peróxido de hidrógeno y se retira del proceso. Como producto de cabeza,

que se obtiene detrás del condensador (17) y que se extrae a través de la tubería (23), se obtienen por hora 106 g de agua, que contienen 0,67 % en peso de ácido perpropiónico. Del pie de la columna se extraen a través de la tubería (5) en una hora 268,4 g de una solución acuosa, que contiene un 35,5 % en peso de ácido sulfúrico y 31,4 % en peso de peróxido de hidrógeno, que se conduce de nuevo al sistema de reacción (1). El rendimiento en ácido perpropiónico asciende a un 96,1 %, referido al peróxido de hidrógeno empleado en el procedimiento. El peróxido de hidrógeno contenido en la corriente parcial más pequeña del refinado (13) se recupera en un 91,45 % y se retorna al proceso a través de la corriente (20).

Ejemplo 2 (véase también figura 3)

Se emplea una disposición de aparatos compuesta de un sistema de reacción (1), un sistema de extracción (2) y una unidad de destilación (3), tal y como está representado en la figura 3. Como sistema de reacción (1) y sistema de extracción (2) se emplean los aparatos descritos en el ejemplo 1 con las dimensiones allí indicadas. Se mantienen asimismo invariables con respecto al ejemplo 1 las cantidades y composiciones de las corrientes de producto transportadas por (4), (5), (6), (7), (8) y (9). En las corrientes de producto que contienen ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno pueden estar presentes reducidas cantidades de ácido de Carosch, que se forma por reacción parcial del ácido sulfúrico con el peróxido de hidrógeno bajo liberación de agua. Estas cantidades de ácido de Carosch se vuelven a calcular y se consideran en las indicaciones de cantidad o bien de

concentración como si estuviesen presentes en forma de peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico.

La unidad de destilación (3) se compone también aquí de una columna de fondos de campana con un total de 18
5 fondos teóricos y un diámetro de 5 cm. Entre el 5º y 6º fondo, contado a partir del fondo de la columna, se han montado dos tazas de salida (10) y (11), entre las cuales se encuentra el condensador (12). Una ulterior tercera taza de salida (13) está dispuesta 8 fondos por encima de la taza de salida
10 (11), lo que corresponde a una disposición de la taza de salida entre el fondo (13) y (14) contado a partir del fondo de la columna. El calentamiento de la columna se efectúa mediante un evaporador de película de caída (14). Para la condensación de los vapores de la cabeza de la columna sirve
15 el condensador (15). En la cabeza de la columna, que se acciona a una presión de 60 Torr, se presenta una temperatura de 45°C. En el fondo de la columna se mide una temperatura de 74 hasta 75°C.

El refinado de la extracción que abandona la columna de extracción (2) a través de (9) se reparte en (16) en
20 proporción 26,2 : 1 en una corriente de producto más pequeña y en una mayor y después se conduce la corriente más pequeña en una cantidad de 9 g por hora a través de (17) directamente por debajo de la taza de salida (13) a la columna. A la corriente de producto mayor obtenida después de la división
25 del refinado se le agregan a través de (18) por hora 136 g de una solución acuosa al 38,65 % en peso de peróxido de hidrógeno (= 52,55 g de H₂O₂ = 1,546 moles) y a través de (19) 3,8 g por hora de la mezcla extraída de la taza de salida
30 (13), que, además de agua, contiene 29,06 % en peso de peróxi-

do de hidrógeno. La mezcla así resultante, que contiene 24,5 % en peso de ácido sulfúrico, 22,82 % en peso de peróxido de hidrógeno y 52,5 % en peso de agua así como 0,12 % en peso de ácido perpropiónico y 0,05 % en peso de ácido propiónico, se alimenta a través de (20) en una cantidad de 375 g por hora al evaporador (14) y llega después al pié de la columna de destilación (3). En el condensador (12) se condensan parcialmente los vapores que fluyen hacia arriba a través de la taza de salida (10), de manera que una parte del agua a extraer del procedimiento se puede retirar de la taza de salida (10). Desde esta taza de salida (10) se extraen ahora, a través de (21) por hora 81,6 g de agua que contiene un 0,68 % en peso de ácido perpropiónico, así como restos de peróxido de hidrógeno. El retorno para la parte de la columna que se encuentra por debajo de la taza de salida (10) se alimenta a través de (22) en una cantidad de 35 g por hora directamente por debajo de la taza de salida (10) a esta parte de la columna. De la taza de salida (11) se extraen por hora 10 g de una solución acuosa, que además de un 35 % en peso de ácido sulfúrico contiene un 1,2 % en peso de peróxido de hidrógeno, y esta solución se retira del procedimiento a través de (23). Los vahos que salen por la cabeza de la columna se condensan en el refrigerador (15) y se alimentan en una cantidad de 3,4 g por hora a través de (24) como retorno para la parte de la columna que se encuentra por encima de la taza de salida (13) por la cabeza de la columna, mientras a través de (25) por hora se extraen 24,4 g de una solución acuosa al 0,74 % en peso de ácido perpropiónico. Del pié de la columna se extraen por hora a través de (26) 264,9 g de una solución, que contiene un 34,65 %

en peso de ácido sulfúrico, 31,82 % en peso de peróxido de hidrógeno y 33,52 % en peso de agua, y después se reúne por hora con 3,5 g de ácido sulfúrico, que se alimentan a través de (27). La cantidad de ácido sulfúrico agregada sirve para completar la proporción de ácido sulfúrico que se ha extraído con la corriente (23) del procedimiento. La corriente de productos resultante después de la reunión de las corrientes (26) y (27) se compone de una solución acuosa, que contiene un 31,4 % en peso de peróxido de hidrógeno y 35,5 % en peso de ácido sulfúrico, y se alimenta en una cantidad de 268,4 g por hora a través de (5) al sistema de reacción (1).

El rendimiento en ácido perpropiónico en el extracto bencénico, que se extrae a través de (8) de la cabeza de la columna de extracción (2) por hora en una cantidad de 666 g, asciende a un 95,9 %, referido al peróxido de hidrógeno empleado en el procedimiento. La recuperación del peróxido de hidrógeno contenido en la corriente parcial más pequeña del refinado se efectúa en un 90,1 %, es decir, 90,1 % de la cantidad de peróxido de hidrógeno alimentado a la columna con la corriente (17) se encuentran de nuevo en la corriente (19).

Ejemplo 3 (véase también figura 4)

La disposición de aparatos empleada se compone, como en los ejemplos 1 y 2, de un sistema de reacción (1), de un sistema de extracción (2) y de la unidad de destilación (3) y está representado en la figura 4. El reactor (1) y la columna de extracción (2) tienen las dimensiones indicadas en el ejemplo 1 y se accionan bajo las condiciones allí

mencionadas. Asimismo son invariables las corrientes de producto (4), (5), (6), (7), (8) y (9) en cantidad y composición con respecto al ejemplo 1.

5 Como columna de destilación (3) se emplea una columna de fondos de campana con 20 fondos teóricos y un diámetro de 5 cm, en la que contado a partir del fondo de la columna la primera taza de salida (10) se encuentra entre los fondos 6 y 7. Por debajo de esta taza de salida (10) se ha dispuesto un condensador (11). Una segunda taza de salida (12)
10 se encuentra 9 fondos por encima de la taza de salida (10). La columna, que se acciona a una presión de 60 Torr, se calienta en el evaporador de corriente de caída (13). La temperatura de cabeza asciende a 44°C, la temperatura del pie de la columna a 75°C. Los vapores que salen por la cabeza
15 de la columna se condensan mediante el condensador (14).

El refinado de la extracción, que se extrae en una cantidad de 244 g por hora del pie de la columna de extracción (2) a través de (9), se reparte en una proporción de 9,6 : 1 en una corriente mayor y en una corriente menor.
20 La corriente parcial menor (15) se introduce en la columna en una cantidad de 22,9 g/h directamente por debajo de la taza de salida (12). A la corriente parcial mayor del refinado se le agregan por hora 88,26 g de una solución acuosa al 50 % en peso, a través de (16) así como 12 g/h de la mezcla
25 extraída de la taza de salida (12), que además de agua contiene 23,92 % en peso de peróxido de hidrógeno, a través de (17). La mezcla obtenida después de reunir estas corrientes, que contiene un 23,96 % en peso de peróxido de hidrógeno, 26,86 % en peso de ácido sulfúrico así como 0,15 % en peso
30 de ácido perpropiónico, 0,06 % en peso de ácido propióni-

co y 48,97 % en peso de agua, se alimenta en una cantidad de 321,4 g por hora a través de (18) al evaporador (13) y llega después al pié de la columna (3). En el condensador (11) se condensan parcialmente los vahos que vienen del pié de la columna, de manera por hora se pueden alimentar 36 g como retorno a la parte de la columna que se encuentra por debajo del condensador (11). De la taza de salida (10) se extraen por hora 25,7 g de una solución acuosa conteniendo un 34,9 % en peso de ácido sulfúrico y 0,93 % en peso de peróxido de hidrógeno, que se extrae del proceso a través de (19). Los vahos que salen por la cabeza de la columna se condensan mediante el refrigerador (14). 11 g del destilado que se obtiene detrás del condensador (14) se alimentan por hora a través de (20) como retorno a la parte de la columna que se encuentra por encima de la taza de salida (12), mientras a través de (21) se extraen 62,8 g/h de una solución acuosa al 1,13 % en peso de ácido perpropiónico. Del pié de la columna se extrae a través de (22) en una cantidad de 242,9 g por hora una solución acuosa que contiene un 35,55 % en peso de ácido sulfúrico y 31,33 % en peso de peróxido de hidrógeno. Para completar en el procedimiento la cantidad de ácido sulfúrico extraída del procedimiento con la corriente de producto (19) se le agregan a la mezcla tomada del pié de la columna a través de (23) por hora 25,5 g de una solución acuosa, que, además de 35,12 % en peso de ácido sulfúrico, contiene 32,14 % en peso de peróxido de hidrógeno. La mezcla resultante después de reunir las corrientes de producto (22) y (23), que contiene un 35,5 % en peso de ácido sulfúrico y 31,4 % en peso de peróxido de hidrógeno, así como 33,1 % en peso de agua, se alimenta en una

cantidad de 268,4 g por hora a través de (5) de nuevo al reactor (1).

5 El rendimiento en ácido perpropiónico en el extracto bencénico, que se extrae a través de (8) de la columna de extracción asciende a un 96,3 % referido a la totalidad del peróxido de hidrógeno introducido en el procedimiento a través de las corrientes (16) y (23). El peróxido de hidrógeno contenido en la corriente parcial más pequeña del refinado se recupera en un 92,3 % como indican comparaciones de las cantidades de peróxido de hidrógeno contenidos en la corriente (15) con el de la corriente (17).

N O T A .-

15 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.

REIVINDICACIONES

20 1.- Procedimiento para la producción continua de soluciones orgánicas de ácidos percarboxílicos por reacción de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno con el correspondiente ácido carboxílico en presencia de un catalizador ácido, hidrosoluble, que hierve a temperaturas superiores a 160°C, extracción del ácido percarboxílico de la mezcla de reacción obtenida con un disolvente orgánico no miscible con agua, concentración del refinado que contiene esencialmente peróxido de hidrógeno y el catalizador ácido mediante separación por destilación del agua en una columna de destilación y reciclado del refinado así concentrado a la reacción, que

se caracteriza porque

- a) el refinado se subdivide en dos corrientes parciales en proporción de 1 a 25 : 100 y
- 5 b) se recicla a una columna de destilación accionada bajo presión más reducida, compuesta como mínimo de dos tazas de salida como fondos intermedios, donde en la primera taza de salida se encuentran como mínimo dos fondos teóricos por encima de la fase del pié de la columna, la segunda taza de salida se dispone como mínimo dos fondos teóricos por encima
- 10 de la primera taza de salida y la sección de la columna entre la segunda taza de salida y la cabeza de la columna presenta como mínimo dos fondos teóricos,
- c) la mayor corriente parcial se conduce al interior de la columna por debajo de la primera taza de salida y la corriente
- 15 parcial más pequeña por debajo de la segunda taza de salida,
- d) el agua se retira por la cabeza de la columna de destilación,
- e) de la segunda taza de salida se extrae una primera corriente
- 20 lateral, que prácticamente contiene todo el peróxido de hidrógeno de la corriente parcial más pequeña del refinado de la extracción y representa una solución acuosa al 2 hasta 40 % en peso de peróxido de hidrógeno, que, en caso dado, se conduce junto con la corriente parcial mayor del refinado
- 25 de la extracción a la columna por debajo de la primera taza de salida,
- f) se toma una segunda corriente lateral de la primera taza de salida, que representa una solución acuosa del catalizador ácido y, en caso dado, se elabora ulteriormente y se puede

volver a emplear, y

g) la solución acuosa concentrada de peróxido de hidrógeno y catalizador ácido tomada como producto de fondo de la destilación se devuelve a la reacción con el ácido carboxílico.

5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el refinado se separa en dos corrientes parciales en proporción de 2 a 8 : 100.

10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque el refinado se reparte en dos corrientes parciales en proporción de 4 a 6 : 100.

 4.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 3, caracterizado porque la concentración de catalizador ácido en el refinado asciende a un 10 - 50 % en peso.

15 5.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 4, caracterizado porque la sección de la columna que alcanza desde la fase del pie de la columna hasta la primera taza de salida presenta 3 a 20 fondos teóricos.

20 6.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 5, caracterizado porque la segunda taza de salida se dispone 3 a 20 fondos teóricos por encima de la primera taza de salida.

 7.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 6, caracterizado porque la destilación se efectúa a presiones inferiores a 250 Torr.

25 8.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 7, caracterizado porque la destilación se efectúa a una temperatura en el pie de la columna inferior a 85°C.

30 9.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 8, caracterizado porque de la cabeza de la columna de destilación se retira agua con un contenido en peróxido de hidróge-

no inferior a un 0,2 % en peso.

5 10.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 9, caracterizado porque de la cabeza de la columna de destilación se retira agua con un contenido en ácido percarboxílico y ácido carboxílico inferior a un 2 % en peso.


11.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 10, caracterizado porque de la segunda taza de salida se extrae una solución acuosa al 15 - 25 % en peso conteniendo peróxido de hidrógeno.

10 12.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 11, caracterizado porque de la primera taza de salida se extrae una solución acuosa, que contiene un 20 - 70 % en peso de catalizador ácido.

15 13.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 12, caracterizado porque como producto del pie de la destilación se obtiene una solución acuosa conteniendo un 20 - 40 % en peso de peróxido de hidrógeno y 15 - 40 % en peso de catalizador ácido.

20 14.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 13, caracterizado porque como refinado se emplea una solución acuosa, que contiene un 8 - 15 % en peso de peróxido de hidrógeno, 30 - 45 % en peso de catalizador ácido, menos de un 0,3 % en peso de ácido perpropiónico y menos de un 0,2 % en peso de ácido propiónico.

25 15.- Procedimiento según la reivindicación 1 a 14, caracterizado porque una tercera corriente lateral se extrae de una tercera taza de salida, que se dispone no más de dos fondos teóricos por debajo de la primera taza de salida.



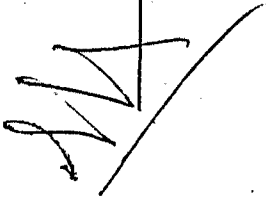
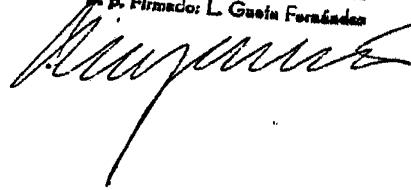
16.- Procedimiento para la producción continua de soluciones orgánicas de ácidos percarboxílicos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en los dibujos adjuntos.

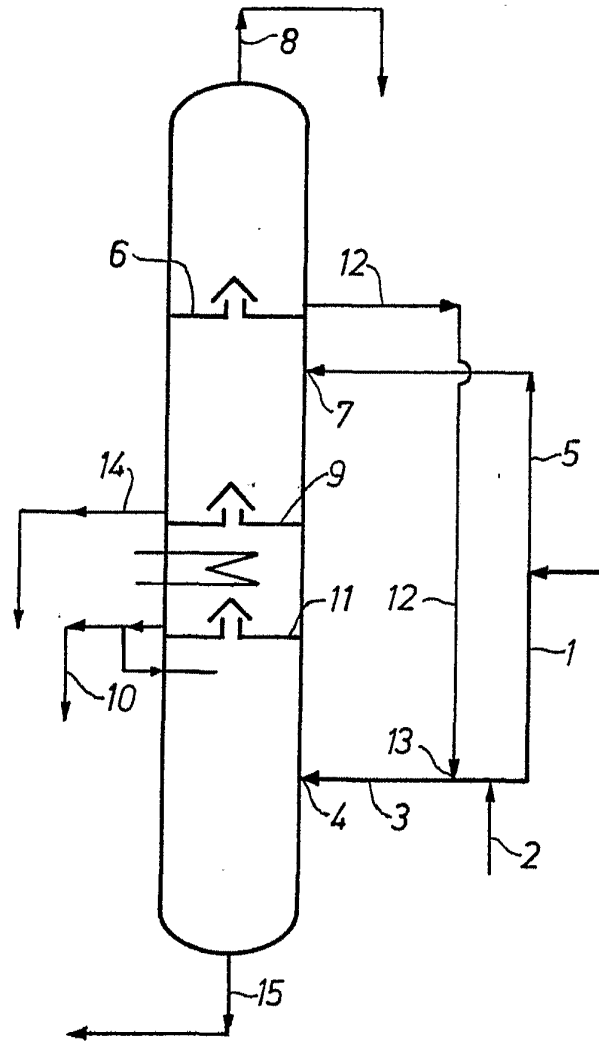
Esta Memoria consta de 37 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 28 ABR. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
y DEUTSCHE GOLD- UND
SILBER-SCHEIDEANSTALT
VORMALS ROESSLER.

HUNZ ASESORES Y AUDITORES
S. A. Firmado: L. Gueta Fernández





ESCALA
VARIABLE

FIG. 1

Madrid 28 ABR. 1976

GÓMEZ ACEVEDO Y MOJER

p. Firmador: L. Gasta Fernández

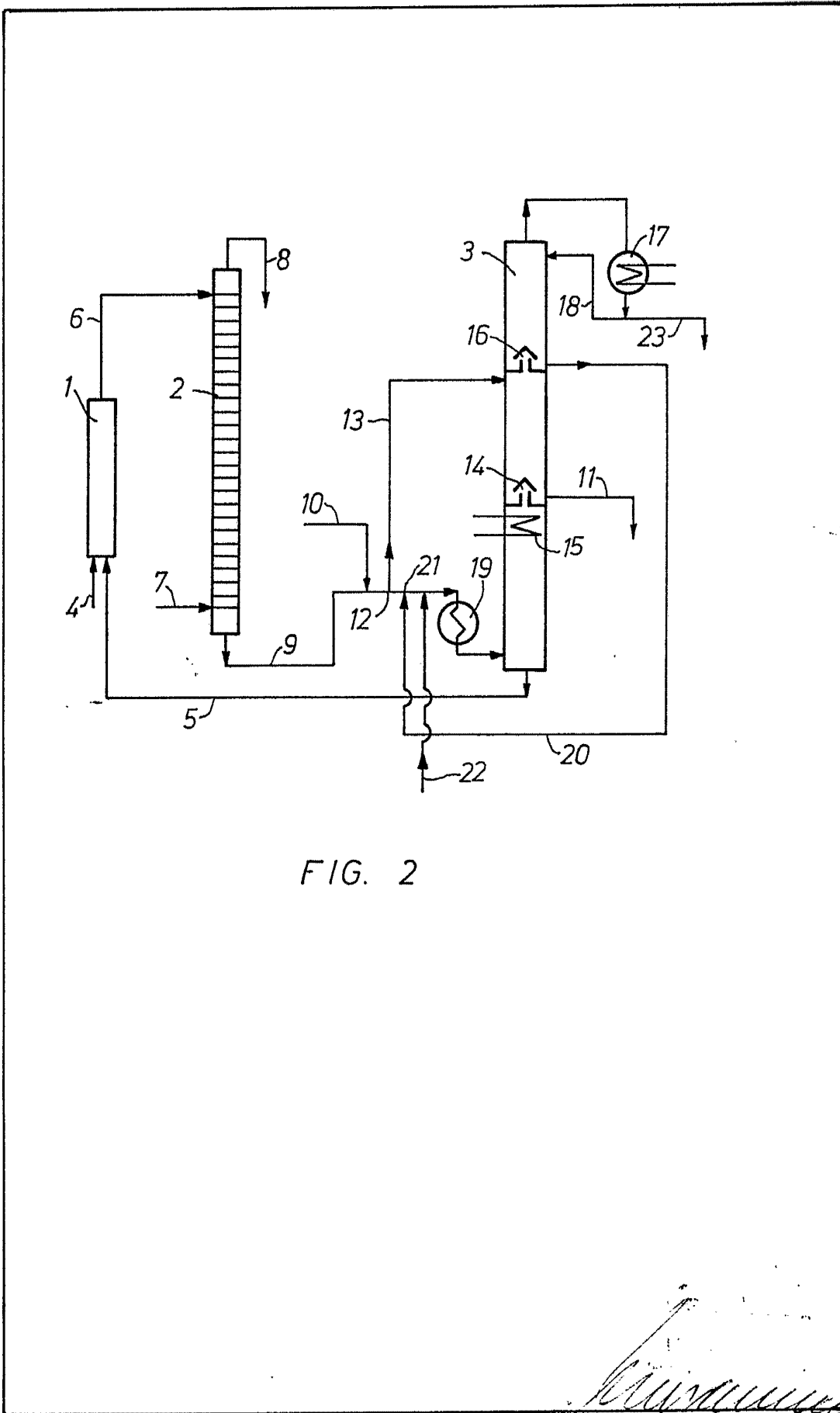
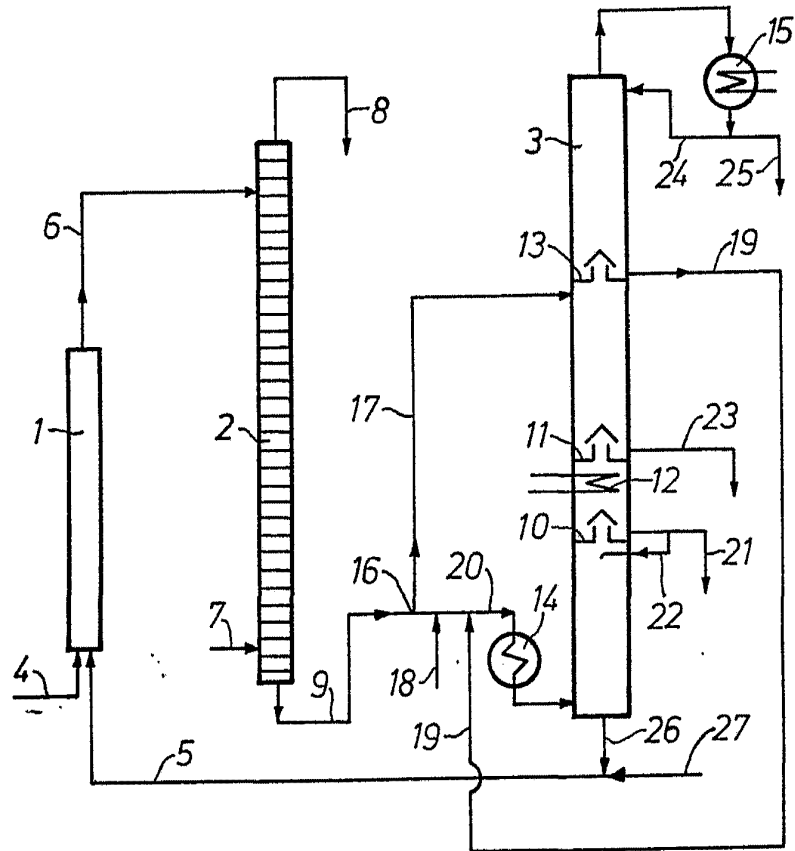


FIG. 2

[Handwritten signature]



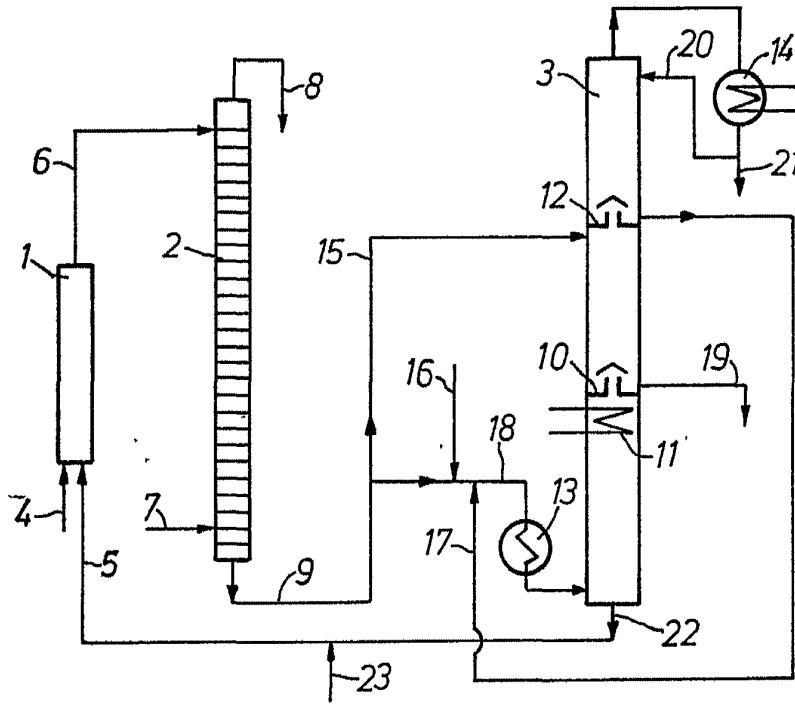
ESCALA
VARIABLE

FIG. 3

Madrid 28 ABR. 1878

GOMEZ ACEÑA Y MOLLET

p. Firmador: L. Gósta Fernández



ESCALA
VARIABLE

FIG. 4

Madrid 28 ABR. 1976

Y MUEZ
Firmado: L. Gueta Fernández