



ES 11 10 A1
NUMERO 44-424
FECHA DE PUBLICACION 28 ABR. 1975

PATENTE DE INVENCION

50 PRIORIDADES: 51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
P 25 19 289.6	30 de abril de 1975	ALEMANIA

47 FECHA DE PUBLICACION	54 CLASIFICACION INTERNACIONAL	55 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	

6A TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION CONTINUA DE SOLUCIONES ANHIDRAS DE ACIDO PERPROPIONICO.

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

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

72 INVENTOR (ES)
Dr. Günter Prescher, Dr. Gerd Schreyer, Dr. Otto Weiberg,
Dr. Rolf Wirthwein, Dr. Helmut Waldmann, Dr. Hermann Seifert, Dr.
Wulf Schwerdtel, Dr. Wolfgang Swodank.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

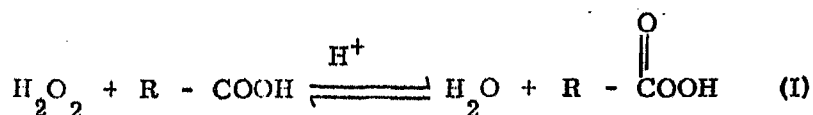
1 La presente invención se refiere a un procedi-
miento continuo, mejorado para la producción de soluciones anhidras
de ácido perpropiónico en benceno, a partir de peróxido de hidrógeno
y de ácido propionico.

5 Los ácidos percarboxílicos adquirieron una impor-
tancia creciente en la reacción de olefinas a epóxidos (D. Swern "Organic
Peroxides", Wiley 1971, Tomo II, página 360 II) y de cetonas cíclicas
a lactonas (Houben Weyl "Methoden der organischen Chemie" Tomo
10 IV/2, página 708). Las soluciones acuosas de ácidos percarboxílicos
con 2 a 4 átomos de carbono, fácilmente obtenibles por ejemplo según
Ptes RFD (Rep. Fed. Alemana) Nos. 1.165.576 y 1.170.926) por la
presencia de agua, sin embargo, no son apropiadas para estas reaccio-
nes en todos los casos, en vista de que el agua favorece el desdoblamiento
de anillo de los productos obtenidos en la reacción. Por otra parte,
15 las soluciones anhidras de ácidos percarboxílicos dan resultados exce-
lentes (véase literatura citada).

La síntesis de soluciones anhidras o ampliamente
anhidras de ácidos percarboxílicos en disolventes orgánicos es conocida
(véase: Ullman Enzyklopädie der Techn. Chem, Tomo complementario
20 1970, "Nuevos procedimientos, páginas 181 y siguientes, y Swern, Orga-
nic Peroxides, 1970, páginas 313 y siguientes). Estas pueden ser obte-
nidas por ejemplo por autooxidación de aldehidos en un medio anhidro,
por ejemplo en ésteres de ácidos carboxílicos. Ese método tiene la des-
ventaja de que en ese procedimiento pueden formarse productos interme-
25 dios explosivos y de que el ácido carboxílico correspondiente al aldehido,

1 después de la reacción del ácido percarboxílico, por ejemplo con
una olefina, se forma como producto intermedio.

Además se obtienen soluciones orgánicas de
ácidos percaboxílicos por reacción de peróxido de hidrógeno con áci-
5 dos carboxílicos en presencia de un catalizador ácido conforme a la
ecuación (1)



10 si se lleva a cabo la reacción en presencia de un disolvente orgánico
y se elimina el agua por destilación azeotrópica (Patente publicada de
la Rep. Fed. Alemana (en adelante abreviada "Pte p. RFA"))
Nº 1.043.316, Patente Norteamericana No. 2.877.266, Patente publi-
cada sin examen de la Rep. Fed. Alemana (en adelante abreviada "Pte.
15 p. s. e. RFA") No. 1.917.032).

Pero también puede prepararse una solución
anhídrica de peróxido de hidrógeno en un disolvente orgánico y entonces
hacer reaccionar ésta en presencia de un catalizador ácido con un ácido
carboxílico (Pte. p. s. e. RFA No. 2.038.318).

20 Además pueden prepararse soluciones orgánicas
de ácidos percaboxílicos por extracción discontinua o continua de solu-
ciones acuosas puras de ácidos percarboxílicos con disolventes orgáni-
cos, por ejemplo ésteres de ácidos carboxílicos, ésteres de ácidos fos-
25 fóricos, e hidrocarburos clorados o aromáticos, y por desaguado aceo=

1 trópico posterior de los extractos formados o bien tan solo por elimi-
nación aceotrópica de agua de las soluciones acuosas de ácidos perca-
boxílicos. En ésto, una parte del disolvente orgánico aplicado es utiliza-
da para la dilución del ácido percarboxílico (ptes. p. s. e. RFA Nos.
5 2. 141. 145, 2. 145. 604, 2. 141. 156).

Otros procedimientos para la producción de solu-
ciones anhidras de ácidos percarboxílicos residen en que la mezcla de
equilibrio formada según la ecuación (1), de peróxido de hidrógeno, áci-
do carboxílico, agua y ácido percarboxílico, que eventualmente contiene
10 todavía el catalizador ácido, es extraída con disolventes orgánicos
(Ptes. p. s. e. RFA Nos. 2. 141. 156 y 1. 618. 625 y Pte. p. RFA No.
1. 048. 569).

En ésto, las extracciones para la obtención de
soluciones anhidras de ácidos percaboxílicos son realizadas ya sea en
15 varias etapas o sea también en una etapa única. En cada caso, el refi-
nado fué desechado que - desde el punto de vista de la producción total
del ácido percarboxílico - contenía todavía cantidades considerables de
peróxido de hidrógeno y eventualmente de catalizador ácido que así se
perdieron.

20 Pero también son conocidos procedimientos, según
los cuales los refinados formados pueden ser elaborados para recuperar
los componentes de peróxido de hidrógeno de catalizadores ácidos presen-
tes en los mismos y para devolverlos a la reacción de peróxido de hidró-
geno con el ácido carboxílico.

25 Así se puede destruir, según métodos conocidos,

1 el peróxido de hidrógeno no reaccionado contenido en el refinado, y
recuperar el catalizador ácido (Pte. p. s. e. RFA No. 2. 312. 281).

Según otro procedimiento, primeramente se ha-
ce reaccionar peróxido de hidrógeno con un ácido carboxílico de 2 a 4
5 átomos de carbono en presencia de un catalizador ácido conforme a la
ecuación (1), en lo que la proporción molar aplicada de peróxido de hi-
drógeno: ácido carboxílico puede ser de 0,5-30 : 1. La mezcla de reac-
ción es extraída en contra corriente con un disolvente orgánico y eventual-
mente el extracto tratado entonces con agua es desaguado por destilación
10 aceotrópica. El refinado formado en la extracción de la mezcla de reac-
ción con un disolvente orgánico, contiene tanto peróxido de hidrógeno no
reaccionado, como también el nuevo catalizador. Estos pueden ser re-
cuperados y devueltos a la reacción, entregándose el refinado a una
unidad evaporadora y eliminándose por destilación el agua formada en
15 la reacción según la ecuación (1) y devolviéndose el refinado así recon-
centrado a la reacción de peróxido de hidrógeno con el ácido carboxílico.
En algunos casos, basta con elaborar también tan solo una parte del re-
finado en la forma descripta. El peróxido de hidrógeno gastado después
de la reacción según la ecuación (1) es restituido después de la reconcen-
20 tración del refinado. De acuerdo con ese procedimiento, los rendimien-
tos en ácido percarboxílico ascienden a un 87 hasta 90,5%, calculado so-
bre peróxido de hidrógeno aplicado (Pte. p. s. e. RFA No. 2. 262. 970).

La presente invención está basada en una serie de
comprobaciones sorprendentes en la producción de soluciones de ácido
25 perpropiónico en benceno por reacción de peróxido de hidrógeno con áci-

1 do propiónico, las cuales permiten la realización segura del procedi-
miento, vale decir, bajo condiciones de reacción a prueba de explosio-
nes, y conducen a un mejoramiento substancial del rendimiento en ácido
perpropiónico.

5 El procedimiento según la invención para la produc-
ción continua de soluciones anhidras de ácido perpropiónico en benceno
por reacción de peróxido de hidrógeno con ácido propiónico en presen-
cia de ácido sulfúrico, por extracción de la mezcla de reacción con ben-
ceno y obtención de una solución ampliamente anhidra del ácido perpro-
10 piónico como extracto, por tratamiento posterior de este extracto y de-
volución de la fase acuosa de este tratamiento posterior a la extracción
de la mezcla de reacción, por desaguado del extracto bencénico tratado
posteriormente mediante destilación aceotrópica, por eliminación de agua
de todo el refinado acuoso de la extracción mediante destilación bajo pre-
15 sión reducida, por devolución del refinado así reconcentrado a la etapa
de reacción y por completación con tanto peróxido de hidrógeno acuoso
y ácido propiónico que queda restablecido al estado de partida de la mez-
cla de reacción está caracterizado porque

a) la reacción de peróxido de hidrógeno con ácido propiónico en
20 presencia de ácido sulfúrico se realiza a una proporción molar
de aplicación de peróxido de hidrógeno: ácido propiónico de
0,8-1,4 : 1, la temperatura de reacción se limita a máximamente
60°C y la relación de peróxido de hidrógeno (100% en peso: agua,
antes del comienzo de la reacción con ácido propiónico, se limi-
25 ta a máximamente 1,2, ascendiendo la concentración del ácido

1 sulfúrico en la mezcla de reacción a un 10 hasta un
40% en peso;

b) se extrae la mezcla de reacción en forma conocida con
benceno, se somete el extracto formado a un tratamiento
5 posterior en por lo menos tres etapas con agua o agua
conteniendo peróxido de hidrógeno, haciéndose el trata-
miento en la primera etapa con la fase acuosa conteniendo
peróxido de hidrógeno que se forma en el desaguado aceo-
trópico realizado en forma conocida del extracto bencéni-
10 co, eventualmente bajo adición de agua fresca, y en las
etapas segunda y tercera o en etapas posteriores en contra
corriente con agua fresca que entra en la tercera, respec-
tivamente la última etapa y cargada con peróxido de hidró-
geno abandona la segunda etapa y devolviéndose las fases
15 acuosas de las etapas primera y segunda a la extracción de
la mezcla de reacción,

c) se introduce directamente en la unidad evaporadora la can-
tidad necesaria para el mantenimiento de la reacción - de
peróxido de hidrógeno acuoso total o parcialmente, conjun-
20 tamente con la cantidad total o una parte del refinado forma-
do en la extracción de la mezcla de reacción, en cuya uni-
dad evaporadora es eliminada por destilación bajo presión
reducida la cantidad de agua que en el estado estacionario
del procedimiento es introducida con la solución acuosa de
25 peróxido de hidrógeno, que se forma durante la reacción y

1 que es aplicada para la extracción posterior, efectuándose la recon-
centración en una unidad de rectificación que está hecha total o par-
cialmente de tántalo o una aleación de tántalo o de circonio o una alea-
ción de circonio, a un tiempo de permanencia de 3 a 30 minutos en el
5 fondo de la unidad de rectificación y a una temperatura de fondo de 40
a 120°C, y devolviéndose la mezcla formada en el fondo de esta unidad
evaporadora que consta de peróxido de hidrógeno, ácido sulfúrico y agua,
a la etapa de reacción (a);

d) se deriva continua o discontinuamente una parte del refinado de la
10 extracción de la solución de reacción, se recupera ampliamente el
peróxido de hidrógeno contenido en la misma y de lo devuelve al pro-
cedimiento, así como se restituye la cantidad de ácido sulfúrico des-
cargada por dicha derivación de la referida parte del refinado.

Por la combinación de las medidas según el
15 invento precedentemente descriptas, se logra un aumento bien conside-
rable del rendimiento en ácido percarboxílico. Adicionalmente, por
las medidas según el invento de acuerdo con (a) se evita con seguridad
la formación de mezclas de reacción explosivas o que implican un pe-
ligro de explosión.

20 Es conocido que peróxido de hidrógeno, particu-
larmente en forma concentrada, puede formar con sustancias orgánicas
mezclas explosivas o de peligro de explosión. Según ha de esperarse,
también mezclas como las formadas en la reacción de peróxido de hi-
drógeno con ácido propiónico en presencia de ácido sulfúrico según
25 ecuación (1), son explosivas e implican el peligro de explosión. Sor-

1 prendentemente, sin embargo, en la carga térmica de las mezclas
de reacción bajo encerramiento parcial definido en casquillos de acero
y en la carga de las mezclas de reacción por el golpe de detonación de
una carga de transmisión en un tubo de acero bajo encerramiento
5 (Explosivstoffe 9, 4 (1961)), se ha encontrado que mezclas de reac-
ción como las formadas según la acuación (1) dejan de presentar el
riesgo de explosión, se limitan la proporción molar de aplicación de
peróxido de hidrógeno: ácido propiónico a 0,8 - 1,4 : 1, la temperatu-
ra de reacción a máximamente 60°C y la relación en peso de peróxido
10 de hidrógeno (100%) : agua, antes del comienzo de la reacción con ácido
propiónico a máximamente 1,2, asciende la concentración de ácido sul-
fúrico en la mezcla de reacción a un 10 hasta un 40%. Un cambio de la
relación molar de aplicación, por ejemplo de 1,3 a 1,5, de como lo de-
muestra el ensayo de comparación, una mezcla de reacción que mues-
15 tra a 60°C las propiedades de una sustancia altamente explosiva. La
temperatura de reacción en la producción de las mezclas de reacción
por lo general, ésta entre 20 y 60°C, preferiblemente entre 30 y 40°C.
Las sustancias de partida, a saber, peróxido de hidrógeno, ácido pro-
piónico y ácido sulfúrico, son aplicados en concentraciones corrientes
20 en el comercio. El peróxido de hidrógeno es empleado en concentración
acuosa en concentraciones de 30 a 90%, preferiblemente de 50 a 70%.
El ácido propiónico es utilizado preferiblemente en forma pura y el áci-
do sulfúrico preferiblemente como mercancía al 95-96%.

La mezcla de reacción es extraída en forma co-
25 nocida con benceno en contracorriente. El extracto formado que, ade-

1 más de benceno, contiene ácido perpropiónico, ácido propiónico,
peróxido de hidrógeno, agua e indicios de ácido sulfúrico, para la se-
paración del peróxido de hidrógeno, es tratado posteriormente con
agua o agua conteniendo peróxido de hidrógeno.

5 El extracto contiene, por lo general 0,2 a 1%
de peróxido de hidrógeno. El tratamiento posterior es efectuado con-
venientemente en aparatos de extracción apropiados, y es decir, con
por lo menos tres etapas, empleandose para la primera etapa un mez-
clador-separador. Para las siguientes etapas pueden usarse mezcla-
10 dores-separadores ulteriores u otros extractores apropiados. La pri-
mera etapa es tratada preferiblemente con la fase acuosa que es obte-
nida en el desaguado aceotrópico del extracto bencénico y que contie-
ne pequeñas cantidades de peróxido de hidrógeno, eventualmente bajo
adición de agua fresca. El refinado acuoso conteniendo peróxido de
15 hidrógeno, proveniente de la primera etapa, es devuelto a la extracción
de la mezcla de reacción. La fase orgánica de la primera etapa es ex-
traída en las etapas segunda y tercera o etapas ulteriores con agua fres-
ca en contracorriente que entra en el sistema en la tercera etapa, res-
pectivamente en la última etapa y que cargada con peróxido de hidrógeno,
20 abandona la segunda etapa, bajo devolución de esta fase acuosa a la ex-
tracción de la mezcla de reacción.

Tanto en la primera etapa, como también en la
última etapa es aplicada, para el tratamiento posterior, un 0,5 hasta
un 10% en volumen de agua o de agua conteniendo peróxido de hidróge-
25 no, calculado sobre la fase bencénica. La proporción del agua provenien-

1 te del desaguado azeotrópico de extracto bencénico; agua fresca, en la
primera etapa, es de 1-10 : 1. La concentración de peróxido de hidró-
2 genio en la fase acuosa proveniente del desaguado azeotrópico, puede
ser de 0,5 a 5% en peso. La realización del tratamiento posterior se-
3 gún el procedimiento de la invención, permite el empleo de la fase acuo-
sa conteniendo peróxido de hidrógeno proveniente en el desaguado azeo-
4 trópico del extracto bencénico, y así la recuperación del peróxido de
hidrógeno contenido en la misma.

5 El refinado formado en la extracción de la mez-
6 cla de reacción, el cual consta esencialmente de agua, peróxido de hi-
7 drógeno y ácido sulfúrico, es reconcentrado en forma conocida (Pte
8 p. s. e. RFA No. 2. 262. 970).

9 La cantidad de peróxido de hidrógeno acuoso, ne-
10 cesaria para mantener la reacción, según el procedimiento de acuerdo
11 con esta invención, es suministrada totalmente o en parte conjuntamen-
12 te con la cantidad total o una parte del refinado de la extracción de la
13 mezcla de reacción de una unidad de rectificación que, por lo general,
14 consta de un evaporador, de una columna y de un condensador.

15 Así una parte esencial del nuevo peróxido de hi-
16 drógeno requerido en el procedimiento, por ejemplo, a lo menos un 50%
17 en peso de esta cantidad puede ser agregada al refinado antes de la eli-
18 minación destilativa de agua, y el nuevo peróxido de hidrógeno restante
19 puede ser añadido a la corriente de refinado reconcentrado.

20 Convenientemente se trabaja de tal manera que se
21 agrega un 50 hasta un 75% en peso del nuevo peróxido de hidrógeno al re-
22

1 refinado de la extracción antes de la reconcentración, mientras el
25 hasta el 50% en peso restante de la cantidad del nuevo peróxido
de hidrógeno requerido en el procedimiento es agregado al refinado
después de la reconcentración efectuada. En esto, a su vez, la parte
5 de nuevo peróxido de hidrógeno a agregar antes de la reconcentración
del refinado, puede mezclarse con el refinado antes de la entrada en
la unidad de destilación, o bien las dos corrientes pueden introducirse
en un punto apropiado separadamente en la unidad de destilación.
La cantidad de nuevo peróxido de hidrógeno que no es agregada al re-
10 finado puede ser introducida también directamente en la reacción con
ácido propiónico según (a). En este caso, lo mismo que en el caso
de la adición de una parte del nuevo peróxido de hidrógeno al refinado
reconcentrado, si las corrientes parciales del nuevo peróxido de hi-
drógeno aplicadas al procedimiento como soluciones acuosas no tie-
15 nen cada vez las mismas concentraciones, naturalmente las concentra-
ciones de H_2O_2 y de catalizador ácido deben ser cambiadas correspon-
dientemente en el refinado reconcentrado, a fin de atenderse a la rela-
ción cuantitativa de H_2O_2 , catalizador ácido y agua, necesaria para la
reacción con ácido propiónico, lo que convenientemente se hace de tal
20 manera que se elimina destilativamente la cantidad de agua que es in-
troducida en el procedimiento con aquella agregada al refinado después
de la reconcentración o con la corriente parcial del nuevo peróxido de
hidrógeno introducida directamente en la reacción con ácido propiónico
cuya eliminación destilativa procede preferiblemente en la unidad de
25 destilación destinada para la reconcentración del refinado.

1 Pero también es posible introducir en el proce-
dimiento corrientes parciales de peróxido de hidrógeno que tienen una
diferente concentración de H_2O_2 . Así puede agregarse, por ejemplo,
un 70% en peso de la cantidad requerida de peróxido de hidrógeno nuevo
5 al refinado de la extracción antes de la reconcentración como solución
acuosa al 50% en peso, mientras que el 30% restante del nuevo peróxido
de hidrógeno es introducido en el procedimiento como solución acuosa
de H_2O_2 más altamente concentrado por ejemplo como solución al 70%
en peso.

10 En una forma de realización preferida del proce-
dimiento se precede de tal modo que la cantidad del nuevo H_2O_2 que es
agregado al refinado de la extracción antes de la eliminación destilativa
de agua, asciende a un 75 hasta un 95% en peso de la cantidad total de
nuevo peróxido de hidrógeno y que el 5 hasta el 25% en peso restante
15 de nuevo H_2O_2 es agregado al refinado reconcentrado. En forma bien
particularmente preferida se introduce el nuevo peróxido de hidrógeno
en el procedimiento de tal manera que se agrega la cantidad total al
refinado de la extracción antes de la reconcentración en una unidad de
destilación.

20 En la unidad de rectificación, el agua formada
durante la reacción, el agua introducida con el peróxido de hidrógeno y
el agua empleada para el tratamiento posterior del extracto, es elimina-
da por destilación bajo presión reducida. Como material para la unidad
rectificadora, en lugar de aceros antioxidantes, se emplea total o parcial-
25 mente tántalo, circonio o una aleación de circonio o tántalo corriente en

1 el comercio. Bajo tántalo ha de entenderse aquí chapa de tántalo corrien-
te en el comercio y bajo aleación de tántalo, sobre todo, la aleación
con circonio. Como circonio entra en consideración, en primer tér-
mino, circonio técnico con un contenido de aproximadamente 1 a 5% de
5 hafnio. Aleaciones de circonio corrientes en el comercio son tales con
cantidades correspondientes de estaño, hierro, cromo y níquel (por
ejemplo Zircaloy 2 ^(R) o Zircaloy 4 ^(R), o aleaciones con niobio, pero
el circonio es generalmente el componente principal.

10 El tiempo de permanencia o quedada en el fondo
de la unidad de evaporación se limita a 3 hasta 30 minutos, la tempe-
ratura de fondo a 40 hasta 120°C, preferiblemente a 60 hasta 85°C. La
presión es de 10 a 250, preferiblemente de 50 a 150 mm Hg.

15 En una operación continua prolongada del proce-
dimiento al cabo de cierto tiempo, ocurre un enriquecimiento de impure-
zas en la solución acuosa de sulfato de peróxido de hidrógeno formada
como refinado en la extracción de la mezcla de reacción, cuyas impu-
rezas favorecen a la descomposición del ácido perpropiónico y del peró-
xido de hidrógeno. Para mantener la concentración de las impurezas a
un nivel constante es necesario sacar continua o discontinuamente una
20 parte del refinado. La parte del refinado sacada por hora depende de la
pérdida de oxígeno activo por unidad y ha de ser determinada de caso en
caso. Por lo general, el refinado sacado no puede ser desechado a cau-
sa de las pérdidas de peróxido de hidrógeno implicadas. Para la recu-
peración del peróxido de hidrógeno que se encuentra en el refinado saca-
25 do, éste es entregado a una unidad de recuperación para peróxido de

1 hidrógeno. Esta consta de un precalentador, de una columna y de un
condensador. La columna de destilación tiene en su parte inferior un
fondo de campanas sin salida de fondo, de modo que vapor solamente
puede pasar a la parte superior de la columna, mientras que el refluo-
5 jo se junta sobre el fondo de campanas. Para la separación del peróxido
de hidrógeno de la solución sacada conteniendo ácido sulfúrico,
ésta es calentada en el precalentador y es conducida debajo del fondo
de campanas sin salida de fondo de la columna que trabaja en vacío. Al
mismo tiempo en el fondo de la columna se introduce vapor de agua. En
10 la cabeza de la columna se condensa esencialmente agua y se produce un
pequeño reflujo sobre la columna. El peróxido de hidrógeno apartado
se enriquece en la parte superior de la columna y es retirado en el fon-
do de campanas sin salida de fondo. Dado que el peróxido de hidrógeno
por lo general, es más diluido, por ejemplo al 10-20%, que el aplicado en e
15 procedimiento, el mismo es conducido a la reconcentración según (c).
El ácido sulfúrico diluido presente en el fondo de la columna es dese-
chado.

La columna de destilación se hace operar a una
presión de 25 a 200 mm hg. La temperatura en el precalentador para
20 la columna es de 30 a 120^oC, preferiblemente de 80 a 100^oC.

En vista de que en este tipo de la recuperación
de peróxido de hidrógeno, se pierde una parte del ácido sulfúrico, ésta
debe ser restituida. Esto puede hacerse directamente por adición en la
unidad evaporadora o por adición al refinado de la extracción de la mez-
25 cla de reacción delante o detrás de la unidad evaporadora. También

1 es posible agregar la cantidad del ácido sulfúrico a restituir a
la solución de peróxido de hidrógeno a suministrar antes de la
entrada en la unidad evaporadora.

La presente invención es explicada por los
5 siguientes ejemplos, de los cuales el Ejemplo 2 indica las ventajas
del empleo de circonio con relación a acero no oxidante, en la uni-
dad rectificadora para la elaboración del refinado.

Ejemplo 1 (véase también Figura 1)

Por el sistema de reacción (1) que consta de
10 una cascada de dos etapas de calderas agitadoras, en operación con-
tinua, mediante una bomba, se hacen pasar por hora 20,12 Kg ($\hat{=}$ 271
moles) de ácido propiónico (al 99,8%, corriente de producto 3) y
29,94 kg de una solución acuosa (corriente de producto 2) que, por
término medio, contiene 29,4% en peso de peróxido de hidrógeno ($\hat{=}$
15 2,59 moles), 33,0% en peso de ácido sulfúrico y 7,5% en peso de áci-
do de Caro. La proporción molar de peróxido de hidrógeno: ácido pro-
piónico = 1,03:1, calculándose el peróxido de hidrógeno ligado en el
ácido de Caro como H_2O_2 libre.

A un tiempo medio de quedada de 28 minutos en
20 la cascada de calderas agitadoras y a una temperatura de reacción de
35°C, el ácido propiónico reacciona en un 57,4% formando ácido per-
propiónico. La mezcla de reacción (50,06 kg/hora, corriente de
producto 4) contiene, por término medio, 28,0% en peso de ácido perpro-
piónico, 17,1% en peso de ácido propiónico, 7,0% en peso de peróxido
25 de hidrógeno, 19,7% en peso de ácido sulfúrico, 4,5% en peso de ácido

1 de Caro y 23,7% en peso de agua. Esta mezcla de reacción es conducida conjuntamente con las fases acuosas reunidas (corriente de producto 14) de la unidad de extracción (12) al sistema de extracción (5).

5 Como sistema de extracción (5) se emplea una columna de platos perforados con 60 platos, de una longitud de 6 m y de un diámetro de 72 mm. Como agente de extracción, se entregan a la columna por hora 45,74 kg de benceno (corriente de producto 6) que contiene 0,11% en peso de ácido propiónico y 0,12% en peso de agua. Del extremo superior de la columna se retiran por hora 74,27 kg de extracto bencénico (corriente de producto 11) que, por término medio, contiene 22,3% en peso de ácido perpropionico, 13,8% en peso de ácido propionico, 0,54% en peso de peróxido de hidrógeno, 0,86% en peso de agua así como indicios de ácido sulfúrico.

10

El refinado acuoso de la extracción (corriente de producto 7) es retirado del extremo inferior de la columna en una cantidad de 29,18 kg/hora. Este refinado contiene por término medio, 11,7% en peso de peróxido de hidrogeno, 23,8% en peso de ácido sulfúrico, 7,7% de ácido de Caro, así como 0,09% en peso de ácido perpropionico y 0,06% en peso de ácido propiónico.

15

Una pequeña corriente parcial del refinado (corriente de producto 7b) de 0,88 kg/hora ($\hat{=}$ 3,0%) es derivada del ciclo y elaborada separadamente.

20

La cantidad principal del refinado (corriente de producto 7a), 28,3 kg/hora, vuelve a ser elaborada para la nueva reacción con ácido propionico, conduciéndose la conjuntamente con 10,98 kg/

25

1 hora de peróxido de hidrogeno acuoso al 50% ($\hat{=}$ 161,4 moles/hora de
H₂O₂ de aplicacion, corriente de producto 9), con otros 0,52 kg/hora
de peroxido de hidrogeno al 17% en peso (corriente de producto 35) y
5 con 0,37 kg/hora de ácido sulfurico (al 95,9% corriente de producto 36,
como complemento de perdida para el H₂SO₄ contenido en la corrien-
te de producto 7b), a una unidad de destilación (8) y reconcentrándose
esta mezcla así obtenida por destilación de agua.

La unidad de destilación (8) consta de una colum-
na de cuerpos de relleno (longitud = 4 m, diámetro = 150 mm), de un
10 condensador y de un evaporador de película de caída, hecho de circonio
(graduación comercial). La mezcla de las corrientes de producto 7a,
9, 35 y 36 es entregada directamente al evaporador. A una presión de
55 mm Hg, a una temperatura de fondo de 76 a 78°C, a una temperatura
en la cabeza de la columna de 38 a 39°C, a una relación de reflujo de
15 0,55 (reflujo/toma) y a un tiempo de quedada en el fondo de unos 12 mi-
nutos, llegan a ser destilados por hora 10,21 kg de agua. Este destilado
(corriente de producto 10) contiene 0,04% en peso de peróxido de hidró-
geno, así como 0,25% en peso de ácido perpropionico y 0,16% en peso
de ácido propiónico.

20 Del fondo de la columna son retirados por hora
29,94 kg de una solución acuosa (corriente de producto 2), que a su vez
contiene 29,4% en peso de peróxido de hidrógeno, 33,0% en peso de áci-
do sulfúrico y 7,5% en peso de ácido de Caro. Esta mezcla, después
de su enfriamiento hasta 20°C, es devuelta al sistema de reacción (1).

25 El refinado (corriente de producto 7 b), 0,88 kg/

1 hora, derivado del ciclo acuoso, es elaborado en una unidad de desti-
lación (37). Esta consta de una columna de cuerpos de relleno (longi-
tud = 4 m, diámetro = 100 mm) que encima de la entrada situada en la
parte media tiene una taza de salida para la toma de una corriente late-
5 ral. La columna se hace operar a una presión de 50 mm Hg, a una tem-
peratura en la cabeza de 38°C y a una relación de reflujo de 0,1.

Encima del fondo se inyectan por hora 5,5 kg de
vapor de agua. De la columna se retiran en la corriente lateral por
hora 0,52 kg de peróxido de hidrógeno acuoso al 17% en peso (corriente
10 de producto 35) y se conducen a la unidad de destilación (8). Además se
presentan como destilado 4,96 kg/hora de agua con 0,04% en peso de
peróxido de hidrógeno (corriente de producto 40) y en el fondo 0,90 kg/
hora de una solución acuosa (corriente de producto 41) que contiene 1,2%
en peso de peróxido de hidrógeno, 34,7% en peso de ácido sulfúrico y
15 5,6% en peso de ácido de Caro.

El extracto bencénico (corriente de producto 11)
retirado de la columna de extracción (5) es suministrada a un sistema
de extracción ulterior (12) que está construida como batería de tres eta-
pas de mezcladores-separadores que constan cada una de una bomba mez-
20 cladora y de un separador subsiguiente.

A la bomba mezcladora de la primera etapa se con-
duce el extracto bencénico (corriente de producto 11) conjuntamente con
0,78 kg/hora de agua fresca (corriente de producto 13) y 2,92 kg/hora
de fase de agua (corriente de producto 38) de la destilación aceotrópica
25 (16). La solución bencénica que es sacada del primer separador como

1 fase ligera, después del paso por la segunda unidad de mezclador-separador, es entregada conjuntamente con 0,93 kg/hora de agua fresca a la bomba mezcladora de la tercera etapa. La fase acuosa separada en esta etapa se hace entrar en la segunda etapa.

5 Las fases acuosas obtenidas en las etapas primera y segunda, son reunidas (corriente de producto 14), y son devueltas en una cantidad de 7,65 kg/hora a la columna de extracción (5). Estas fases acuosas contienen, por término medio, 3,8% en peso de peróxido de hidrógeno, 33,7% en peso de ácido perpropiónico, 21,8% en peso de ácido propiónico, 10,0% en peso de benceno y un poco de ácido sulfúrico.

10 Del separador de la tercera etapa se sacan como fase ligera, por hora 71,25 kg de una solución bencénica (corriente de corriente 15) que, como término medio contiene 19,7% en peso de ácido perpropiónico, 12,1% en peso de ácido propiónico, 0,19% en peso de peróxido de hidrógeno y 4,0% en peso de agua y se los entregan conjuntamente con la solución de un estabilizador a la destilación aceotrópica (16).

20 Como estabilizador se emplea una sal sódica de un ácido polifosfórico parcialmente esterificado, corriente en el comercio y se la agrega como solución al 15% en peso en ácido propiónico (0,11 kg/hora, corriente de producto 39).

25 La unidad de destilación (16) consta de una columna de cuerpos de relleno (longitud = 3 m, diámetro = 200 mm), de un evaporador de película de caída, de un condensador; así como de un separador para la separación de fases del destilado, en la cabeza de la columna.

1 La corriente de producto (15) es entregada en la parte inferior de la
columna. A una presión de 300 mm Hg y a una temperatura en la ca-
beza de la columna de 46 a 48^o C, se obtienen como destilado por hora
2,92 kg de fase acuosa y unos 54 Kg de fase bencénica. La fase bencé-
5 nica es entregada como reflujo a la columna mientras que la fase acuosa
(corriente de producto 38) que contienen 0,82% en peso de peróxido de
hidrógeno, 1,10% en peso de ácido perpropiónico y 0,34% en peso de ácido
propiónico, es conducido a la primera etapa del sistema de extracción (12).

10 Como producto de fondo de esta destilación aceo-
trópica, se obtienen por hora 68,25 kg de una solución bencénica de áci-
do perpropiónico (20,49% en peso $\hat{=}$ 155,2 moles) que además contiene
12,67% en peso de ácido propiónico, 0,16% en peso de peróxido de hidró-
geno, menos de 0,1% en peso de agua y el estabilizador arriba menciona-
do (corriente de producto 17).

15 El rendimiento en ácido perpropiónico en la solu-
ción bencénica secada asciende a un 96,1%, calculado sobre la cantidad
de peróxido de hidrógeno que es aplicado en el procedimiento (corriente
de producto 9).

Ejemplo 2

20 Para la investigación se empleó un tubo de circo-
nio de las siguientes dimensiones:

11,2 x 1,75 x 700 mm, el volumen del tubo era de 39,5 cm³.

El material tenía la siguiente composición:

25	circonio + hafnio	mínimo	99,2%
	hafnio	máximo	4,5%
	hierro + cromo	máximo	0,2%

1 A un tiempo medio de quedada de 30 minutos
a 80°C, por el tubo se hizo pasar una mezcla de la siguiente composición:

31,5% en peso de peróxido de hidrógeno
5 35,5% en peso de ácido sulfúrico
33,0% en peso de agua

Bajo las condiciones indicadas, se obtuvo una pérdida media de oxígeno activo de un 0,68%, calentado sobre el aplicado.

10 Ejemplo de Comparación:

En lugar de circonio, se empleo acero antioxidante (material de fabricación No. 1, 4571). El diámetro del tubo era de 9 mm, su capacidad de 114 cm³. La mezcla aplicada tenía la misma composición que la precedentemente descripta. A 80°C y a un tiempo medio de quedada de 30 minutos, sin embargo, aquí fué obtenida una
15 pérdida media de oxígeno activa de un 9,5%

Ejemplo

Para formarse un juicio sobre el riesgo de explosión de substancias, hay diversos métodos. Para la presente invención,
20 al objeto de formarse un juicio sobre el riesgo de explosión de las mezclas de reacción formadas en la reacción de peróxido de hidrógeno con ácido propionico en presencia de ácido sulfúrico, se recurre al comportamiento bajo una caja térmica con encerramiento definido parcial y al comportamiento bajo esfuerzos provocados por el golpe de detonación de una carga de transmisión,
25

1 han de ser considerados valores de transición en el margen peligroso.

En la tabla que sigue más adelante, están representados los resultados de las investigaciones de las mezclas de reacción hechas según el procedimiento precedentemente descrito.

5 A fin de obtener datos ulteriores referentes al peligro de explosión de las mezclas de reacción, se investigó el comportamiento de las mezclas de reacción bajo los esfuerzos producidos por el golpe de detonación de una carga de transmisión bajo encerramiento. A este efecto, unos 940 ml de las mezclas de reacción, bajo
10 encerramiento en un manguito de acero de 5,01 cm de diámetro, fueron expuestos al golpe de detonación de una carga de transmisión de 50 g de hexógeno con 5% de cera. En el presente caso se hicieron las condiciones todavía más severas de tal manera que se elevó la temperatura a 60°C y a las mezclas de reacción se suministró oxígeno, agregándose
15 piedras de cuarzo recubiertas con paladio. Para las investigaciones se emplearon tubos de acero de 5,01 cm de diámetro de 5 mm de espesor de pared y de 500 mm de longitud producidos por embutido sin costura y provisto de un fondo soldado. El extremo abierto es cerrado con una tapa roscada, en cuyo interior está sujeta la carga adicional. La
20 tapa tiene una perforación para el detonador eléctrico con cápsula explosiva. Este método da un resultado claro referente a la capacidad de explosión de una substancia, indicándose si la explosión provocada fué transmitida total o parcialmente o no fué transmitida y si el tubo fué descompuesto en fragmentos. Las mezclas de reacción investigadas fueron preparadas de peróxido de hidrógeno de la concentración indicada, con el
25

1 empleo de ácido propiónico anhidro y de ácido sulfúrico concentra-
do. La proporción de ácido sulfúrico era de un 30% en peso, calcu-
lado sobre la mezcla de peróxido de hidrógeno acuoso y de ácido pro-
piónico.

5 Los resultados de los ensayos en manguitos o cas-
quillos de acero y de los ensayos en los tubos de acero de 5,01 cm, es-
tán indicados en la siguiente tabla:

TABLA

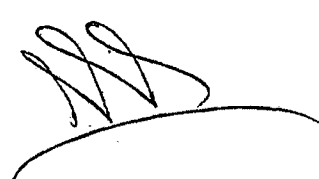
	Relación en peso de peróxido de hidrógeno:agua en el peróxido de hidrógeno de apli- cación	Relación molar de aplicación de peróxido de hi- drógeno:ácido propiónico	Casquillo de acero diámetro límite (mm)	Tubo de acero de 5,01 cm con carga de trans- misión
	1,0	0,5	1,5	
	1,0	0,8	-	ninguna explo- sión
15	1,0	1,0	2	ninguna explosión
	1,0	1,2	-	ninguna explosión
	1,0	1,5	2,5	explosión entera
	1,22	0,8	2	
20	1,22	1,0	2	ninguna explosión
	1,22	1,2	2,5	ninguna explosión
	1,22	1,3	-	ninguna explosión
	1,22	1,4	-	explosión entera
25	1,22	1,5	4	

Como puede apreciarse de la tabla, llega a entrarse en el margen de riesgo de explosión, si se limita la relación en peso de peróxido de hidrógeno:agua en el peróxido de hidrógeno de aplicación a máximamente 1,22, pero
5 se aumenta la relación molar de aplicación de peróxido de hidrógeno:ácido propiónico a 1,4-1,5.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente
10 indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la producción continua de soluciones anhidras de ácido propiónico en benceno
15 por reacción de peróxido de hidrógeno con ácido propiónico en presencia de ácido sulfúrico, por extracción de la mezcla de reacción con benceno y obtención de una solución ampliamente anhidra del ácido perpropiónico como extracto, por tratamiento posterior de este extracto y devolución de la fase
20 acuosa de este tratamiento posterior a la extracción de la mezcla de reacción, por desaguado del extracto bencénico tratado posteriormente mediante destilación azeotrópica, por eliminación de agua de todo el refinado acuoso de la extracción mediante destilación bajo presión reducida, por devolución
25 del refinado así reconcentrado a la etapa de reacción y



por completación con tanto peróxido de hidrógeno acuoso y ácido propiónico que queda restablecido el estado de partida de la mezcla de reacción caracterizado porque: a) la reacción de peróxido de hidrógeno con ácido propiónico en presencia de ácido sulfúrico se realiza a una proporción molar de aplicación de peróxido de hidrógeno:ácido propiónico de 0,8-1,4:1, la temperatura de reacción se limita a máxíamente 60°C, y la relación de peróxido de hidrógeno (100 %) en peso:agua, antes del comienzo de la reacción con ácido propiónico, se limita a máxíamente 1,2, ascendiendo la concentración del ácido sulfúrico en la mezcla de reacción a un 10 hasta un 40% en peso; b) se extrae la mezcla de reacción en forma conocida con benceno, se somete el extracto formado a un tratamiento posterior en por lo menos tres etapas con agua o agua conteniendo peróxido de hidrógeno, haciendose el tratamiento en la primera etapa con la fase acuosa conteniendo peróxido de hidrógeno que se forma en el desaguado aceotrópico realizado en forma conocida del extracto bencénico eventualmente bajo adición de agua fresca, y en las etapas segunda y tercera o en etapas ulteriores en contra corriente con agua fresca que entra en la tercera, respectivamente la última etapa y cargada con peróxido de hidrógeno abandona la segunda etapa, y devolviéndose las fases acuosas de las etapas primera y segunda a la extracción de la mezcla de reacción; c) se introduce directamente en la unidad evaporadora la cantidad neces-



ria para el mantenimiento de la reacción - de peróxido de hidrógeno acuoso total o parcialmente, conjuntamente con la cantidad total o una parte del refinado formado en la extracción de la mezcla de reacción, en cuya unidad evaporadora es eliminada por destilación bajo presión reducida la cantidad de agua que en el estado estacionario o del procedimiento es introducida con la solución acuosa de peróxido de hidrógeno, que se forma durante la reacción y que es aplicada para la extracción posterior, efectuándose la reconcentración en una unidad de rectificación que está hecha total o parcialmente de tántalo o una aleación de tántalo o de circonio o una aleación de circonio, a un tiempo de permanencia de 3 a 30 minutos en el fondo de la unidad de rectificación y a una temperatura de fondo de 40 a 120°C y devolviéndose la mezcla formada en el fondo de esta unidad evaporadora que consta de peróxido de hidrógeno, ácido sulfúrico y agua, a la etapa de reacción (a); d) se deriva continua o discontinuamente una parte del refinado de la extracción de la solución de reacción, se recupera ampliamente el peróxido de hidrógeno contenido en la misma y se lo devuelve al procedimiento, así como se restituye la cantidad de ácido sulfúrico descargada por dicha derivación de la referida parte del refinado.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque tanto para extracción en la primera etapa, como también para la reacción de contracorriente,



se aplica cada vez un 0,5 hasta un 10 % en volumen de agua pura o conteniendo H_2O_2 , calculado sobre la fase bencénica.

5 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque se mezcla la solución de peróxido de hidrógeno con el refinado antes de la entrada en la unidad evaporadora.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se efectúa la destilación del agua bajo 10 a 250 mm Hg.

10 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se efectúa la destilación del agua bajo 50 a 150 mm Hg.

15 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se emplea para la unidad rectificadora circonio técnico como material de construcción.

20 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque como material de construcción para la unidad rectificadora se aplican aleaciones usuales de circonio con un contenido de estaño, hierro, cromo y níquel.

8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se efectúa la elaboración del refinado en una unidad rectificadora de circonio técnico a una temperatura de fondo de 60 a 85°C.

25 9.- Procedimiento según las reivindicaciones



5 ciones 1 a 8, caracterizado porque la parte derivada del refinado, respectivamente del producto de fondo de una unidad rectificadora, se conduce a una unidad de recuperación que consta de un precalentador, de una columna con fondo de campanas sin salida de fondo y de un condensador y se devuelve a la etapa de reconcentración (c) el peróxido de hidrógeno acuoso o separado por destilación bajo presión reducida.

10 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se introduce por lo menos un 50 % en peso de la cantidad de peróxido de nitrógeno acuoso necesaria para el mantenimiento de la reacción, conjuntamente con el refinado en la unidad evaporadora.

15 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque se introduce por lo menos un 50 hasta un 75 % en peso de la cantidad de peróxido de nitrógeno acuoso necesaria para el mantenimiento de la reacción, conjuntamente con el refinado en la unidad evaporadora.

20 12.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque se introduce por lo menos un 75 hasta un 95 % en peso de la cantidad de peróxido de nitrógeno acuoso necesaria para el mantenimiento de la reacción, conjuntamente con el refinado en la unidad evaporadora.

25



13.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque se introduce todo el peróxido de hidrógeno acuoso necesario para el mantenimiento de la reacción, conjuntamente con el refinado en la unidad evaporadora.

5

14.- Procedimiento para la producción continua de soluciones anhidras de ácido perpropiónico, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

10

Esta Memoria consta de 31 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

28 ABR 1976

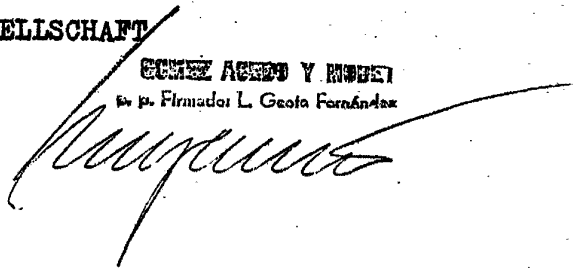
DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHNEIDANSTALT VORMALS ROESSLER, y

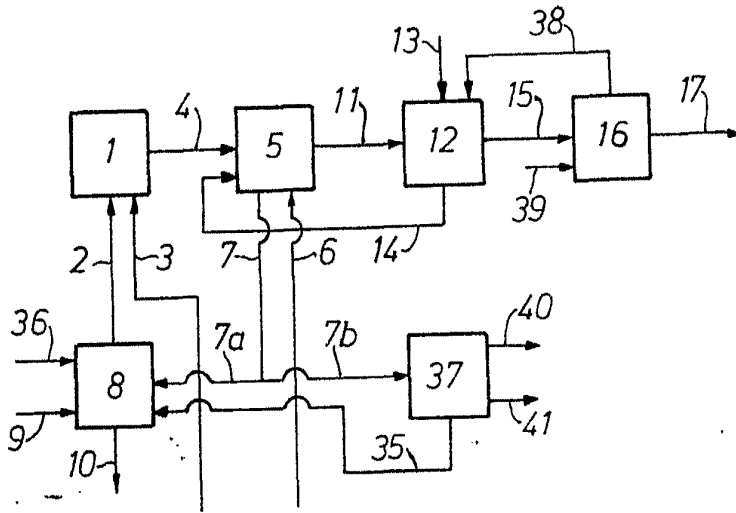
BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

15

SCHEIDEN Y ROESSLER

su p. Firmador: L. Ceola Fernández





ESCALA
VARIABLE

Madrid

De Firmado: *[Signature]*
Gerente Encargado