

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

**PATENTE DE INVENCION**

19 ES 11 10 A1  
21 465.131  
22 FECHA DE PRESENTACION  
16 Diciembre 1.977

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 26 58 043.8	22 Diciembre 1.976	República Federal Alemana

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B07G C07C	

64 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACIDO ACETICO"

71 SOLICITANTE(S)

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

D-6230 Frankfurt/Main 80 - REPUBLICA FEDERAL ALEMANA -

72 INVENTOR (ES)	4) Friedrich Schenk
1) Dr. Rudolf Sartorius	1) a 4) de nacionalidad alemana, han cesado sus derechos a la solicitante. (Ley alemana de 25-7-57).
2) Hans Stapp	
3) Dr. Helmut Schaum	

73 TITULAR (ES)

La misma solicitante

74 REPRESENTANTE

D. Pablo Agudo Obregón

BAD ORIGINAL

" PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACIDO ACETICO".

Memoria descriptiva

Son ya conocidos los procedimientos para la preparación de ácido acético por oxidación de acetaldehído a temperatura elevada en fase líquida con oxígeno o con gases que contienen oxígeno en presencia de compuestos solubles de metales pesados como catalizadores. Como compuestos de metales pesados se utilizan principalmente compuestos de manganeso y/o de cobalto (véase la "Enzyklopadie der technischen Chemie" de Ullmann, volumen 62, 3a edición, 1955, páginas 781 y siguientes y DT-OS 2 513 678).

10 La mezcla de reacción que sale del reactor contiene en general todavía 3 a 5 % en peso de acetaldehído no reaccionado, ya que se trabaja con una falta de oxígeno. Una forma especial de realización del procedimiento, descrita en DT-OS 2 514 095, trabaja con un reactor complementario adicional, En éste se trabaja con reducido exceso de oxígeno y con ello se obtiene un ácido bruto prácticamente carente de aldehído. Al mismo tiempo gracias a ello se consigue que las sales de metales pesados utilizadas como catalizador puedan conducirse en la circulación sin pérdida de actividad. Ambas variantes del procedimiento trabajan sin problemas en funcionamiento

15

20

continuo. Sin embargo resultan dificultades, si, después de una desconexión, por ejemplo debido a un fallo de corriente, las instalaciones han de ser puestas nuevamente en funcionamiento. Esto se aplica especialmente, si entre la desconexión y la nueva puesta en funcionamiento hay un período de 10 minutos o más.

La experiencia ha manifestado que en caso de nueva introducción de acetaldéhid y oxígeno la reacción no se inicia inmediatamente. El retardo de la iniciación de la reacción puede ascender en ciertos casos a varias horas.

Existe por tanto un interés especial en garantizar la iniciación inmediata de la reacción después de una interrupción tal o también en caso de arranque con una carga reciente del reactor.

En la DT-45 2 520 975 se reivindica por ello la adición de isobutiraldéhid como acelerador de iniciación y concretamente en una cantidad de 0,3 a 5 % en peso. En el ejemplo ofrecido allí la mezcla utilizada para la oxidación contiene junto a ácido acético y 3 % de acetaldéhid adicionalmente 3 % de isobutiraldéhid. Se indica que la reacción se inicia inmediatamente a continuación.

Ensayos comparativos realizados (véanse ejemplos comparativos 1 y 2) han proporcionado en iguales condiciones de trabajo aproximadamente una reducción a la mitad del tiempo de iniciación de aproximadamente 55 minutos (sin adición) a

aproximadamente 23 minutos (con adición de 3 % de isobutiraldehido). El retardo temporal de la iniciación o arranque de la reacción depende sin embargo de diferentes circunstancias, tales como por ejemplo la duración de la interrupción del funcionamiento, del contenido de acetaldéhid, de impurezas y de estabilizador. Por esta razón los resultados sólo son comparables exactamente en caso de utilizarse la misma mezcla de reacción. De todo modo a partir de los datos de la DT-AS 2 520 976 así como sobre la base de los ensayos comparativos realizados puede concluirse que para la obtención de un buen efecto, es decir de un tiempo de arranque corto de la reacción, deben añadirse sin embargo cantidades notables de isobutiraldehido a la mezcla de reacción.

No obstante esto tiene la consecuencia perjudicial de que en el tratamiento de la mezcla de reacción para obtener ácido acético técnicamente puro se requirieron gastos especiales de destilación, a fin de separar el ácido isobutírico formado en la reacción. Tratándose de un reactor técnico con un volumen de carga de aproximadamente 20 m<sup>3</sup> una adición de 3 % supondría una cantidad de 600 Kg de isobutiraldehido, que corresponden a aproximadamente 730 kg de ácido isobutérico.

La misión consistía en hallar aditivos aceleradores de iniciación de eficacia elevada, que no presentan el inconveniente mencionado.

Se ha hallado ahora sorprendentemente que determinados

compuestos peroxídicos constituyen aceleradores de iniciación muy excelentes. El procedimiento según la invención para la preparación de ácido acético mediante oxidación de acetaldehído a temperatura elevada en fase líquida con oxígeno o con gases que contienen oxígeno en presencia de uno ó de varios compuestos de metales pesados como catalizador es caracterizado por el hecho de que se añade a la mezcla de reacción para la iniciación de ésta, al comienzo de la introducción de oxígeno, uno o varios peróxidos orgánicos, que en las condiciones de la reacción se descomponen en radicales con un periodo de semidesintegración de hasta 300 minutos. Preferentemente se emplean peróxidos, cuyo periodo de semidesintegración asciende a 2 hasta 100 minutos.

La síntesis de ácido acético se realiza generalmente con presiones de 1 a 20 atmósferas, preferentemente 1 a 2 atmósferas y a temperaturas de 350 a 1500°C, preferentemente 500 a 700°C. Como catalizador se emplean preferentemente compuestos de manganeso, de cobalto o de níquel o también una mezcla de estos compuestos de metales pesados. Estas condiciones rigen también para la iniciación de la reacción por medio de adición de peróxidos. Peróxidos adecuados son por ejemplo :

Ácido peracético, hidroperóxido de t-butilo, hidróperóxido de cumol, peróxido de ciclohexanona o perpivalato de t-butilo. Son preferidos ácido peracético, hidroperóxido de t-butilo, hidroperóxido de cumol y peróxido de ciclohexanona,

Estos peróxidos poseen una eficacia muy elevada, es decir ya adiciones de 0,01 a 0,1 % en peso, referido al contenido del reactor - ponen en marcha la reacción en un tiempo muy corto. Por esta razón es preferida la adición de tales cantidades.

100

Naturalmente pueden añadirse también cantidades mayores; sin embargo para el fin pretendido bastan plenamente las cantidades mencionadas. Una ventaja especial de estos peróxidos consiste en que sus productos de descomposición se separan durante el tratamiento destilativo del ácido acético bruto con las cabezas o en que sólo se formen sustancias que están ya presentes de alguna manera en la mezcla de reacción. Así a partir de ácido peracético resulta el producto de reacción deseado ácido acético propiamente dicho. Ya que en la mezcla de reacción está presente siempre algo de agua, se encuentran los productos de descomposición tales como t-butanol, cumol, ciclohexanona en forma de azeótropos con agua en las cabezas de la destilación de ácido acético bruto.

105

110

115

120

La idoneidad de los peróxidos que se han de utilizar para el fin mencionado previamente puede deducirse de los períodos de semidesintegración. El período de desintegración (a saber, el tiempo tras el cual ha tenido lugar una descomposición del 50 % de los peróxidos) se determinó a 60°C en ácido acético en presencia de cantidades catalíticas de sales de mg tales pesados (acetato de Mn, de Co, de Ni) para algunos peróxidos (véase la tabla siguiente).

	Peróxido	Periodo de semidesintegración en minutos
	Acido peracético	2 - 3
	Peróxido de ciclohexanona	8
125	Hidroperóxido de t-butilo	40
	Hidroperóxido de cumol	90
	Perpivalato de t-butilo	350

130 Preferentemente los peróxidos se cargan en forma de solución en ácido acético, inmediatamente con el comienzo de la introducción de oxígeno, en la zona de reacción principal, es decir, algo por encima del exceso de oxígeno. Este modo de trabajo se recomienda especialmente en el caso de peróxidos con periodo de semidesintegración reducido, tales como por ejemplo ácido peracético y peróxido de ciclohexanona.

135 En la DT-AS 2 529 976 mencionada anteriormente se indica que el retardo de la iniciación puede ascender "hasta 5 horas". Para asegurar la comparabilidad exacta de los resultados, se empleó para los ensayos la mezcla de reacción procedente de una instalación técnica, tal como resulta allí en caso de una interrupción de funcionamiento, y se realizaron en este caso dos series de ensayos. Estos se basaron en dos interrupciones de funcionamiento efectuadas con un intervalo de 4 semanas. En cada una de las series de ensayos se efectuaron las pruebas individuales en sucesión rápida. Debido a esto

145

resultó posible determinar la eficacia de adiciones en cada caso sobre base comparable.

En la indicación de los tiempos de iniciación de los ejemplos el signo ' significa minutos y el signo " segundos.

150

### Ejemplos

#### Sistema de aparatos:

El reactor comprende un tubo de vidrio de doble pared, longitud 2.050 mm, diámetro interior 34 mm. El envolvente se utiliza para la calefacción por medio de agua circulante y -des-

155

pués de haberse iniciado la reacción - para la refrigeración. La mezcla de reacción que contiene acetaldehído se introduce cerca del fondo del reactor. El oxígeno se dosifica en el reactor por medio de un vidrio sinterizado que se encuentra a

100 mm sobre la entrada de la mezcla de reacción. Por razones de seguridad la cámara de gas que se encuentra en la cabeza del reactor se lava con una corriente de  $N_2$ . La mezcla de reacción sale del reactor a través de un rebosadero existente en la cabeza del reactor y se enfría a aproximadamente  $25^{\circ}$  por medio de un refrigerador conectado a continuación. El volumen de

160

165

Para los ensayos según ejemplos 5 a 7, así como 8 a 11 el reactor fue completado por medio de una entrada lateral a 300 mm por encima de la introducción del  $O_2$ .

Serie de ensayos I

170

#### Ejemplo comperativo 1

El reactor descrito anteriormente se carga con una mezcla a base de 97 % de ácido acético técnico bruto y 3 % de acetaldehído. El ácido bruto técnico contiene, además de ácido acético, sólo trazos de acetaldehído, pequeñas cantidades de agua así como una mezcla de acetato de manganeso, cobalto y níquel como catalizador, ascendiendo la cantidad total de catalizador a aproximadamente 0,1 %.

Por medio de la calefacción del envolvente la mezcla se calienta a 60°. A través de la pieza sinterizada se introducen dosificadamente a continuación 24 l/h de oxígeno. Al mismo tiempo se introduce desde abajo una mezcla de 90% del ácido bruto técnico descrito anteriormente y 10% de acetaldehído en una cantidad de 1.000 g/h. La temperatura del reactor se mantiene a 60°. La cabeza del reactor se lava con 100 l/h de nitrógeno.

La reacción se inicia en estas condiciones después de 55'55". La iniciación es exactamente reconocible y concretamente por un aumento de temperatura en el reactor a un máximo de 70° y por la caída de la columna de burbujas debido al consumo de oxígeno. A la iniciación le precede inmediatamente una coloración parduzca del contenido del reactor.

#### Ejemplo comparativo 2.

El reactor se llena con una mezcla a base de 94 % del ácido bruto técnico descrito en el ejemplo comparativo 1, 3% de acetaldehído y 3 % de isobutiraldehído. Todas las demás condiciones de reacción corresponden exactamente a las del ejemplo

comparativo 1. La reacción se inicia después de 27'37".

Ejemplo 1i.

200

El reactor se llena con una mezcla a base de 96,7 % del ácido bruto técnico descrito en el ejemplo comparativo 1, 3 % de acetaldehído y 0,3 % de hidroperoxido de t-butilo. Todas las demás condiciones de reacción corresponden exactamente a las del ejemplo comparativo 1.

La reacción se inicia después de 1' 13", por tanto prácticamente de forma inmediata.

205

Ejemplo 2i.

El reactor se llena con una mezcla a base de 96,0% del ácido bruto técnico descrito en el ejemplo comparativo 1, 3 % de acetaldehído y 0,1 % de hidroperoxido de t-butilo. Todas las demás condiciones de reacción corresponden exactamente a las del ejemplo comparativo 1. La reacción se inicia después de 2' 45".

210

Ejemplo 3i.

El reactor se llena con una mezcla a base de 96,97 % del ácido bruto técnico utilizado en el ejemplo comparativo 1, 3 % de acetaldehído y 0,03% de hidroperoxido de t-butilo. Todas las demás condiciones de reacción corresponden exactamente a las del ejemplo comparativo 1. La reacción se inicia después de 5' 6".

215

Ejemplo 4i.

El reactor se llena con una mezcla a base de 96,99 % del ácido

220

bruto técnico utilizado en el ejemplo comparativo 1, 3 % de acetaldehído y 0,01 % de hidropéroxido de t-butilo. Todas las demás condiciones de reacción corresponden exactamente a las del ejemplo comparativo 1.

225 La reacción se inicia después de 11' 50".

#### Ejemplo 5

El reactor se llena con una mezcla a base de 97 % del ácido bruto técnico, utilizado en el ejemplo comparativo 1, y 3 % de acetaldehído. Todas las demás condiciones de reacción corresponden a las del ejemplo comparativo 1. Con el comienzo de la introducción de oxígeno se introduce no obstante en el reactor a través de la entrada lateral por encima del acceso de O<sub>2</sub> una solución de ácido peracético en ácido acético. Por medio de una bomba dosificadora se cargan en este caso 25 ml = 26,3 g de una solución de ácido peracético al 5,6 % en el plazo de un minuto. Referido al contenido total del reactor, esto corresponde a una adición de 0,08 % de ácido peracético.

230  
235

A la conclusión de la introducción, por tanto en el plazo de 1 minuto, la reacción se ha iniciado ya.

#### 240 Ejemplo 6:

El reactor se llena tal como en el ejemplo 5 con una mezcla a base de 97 % del ácido bruto técnico, utilizado en el ejemplo comparativo 1, y 3 % de acetaldehído. Todas las demás condiciones de reacción corresponden a las del ejemplo comparativo 1.

245 Con el comienzo de la introducción de oxígeno se introducen en

el reactor a través de la entrada lateral 16,6 ml = 17,4 g de una solución al 5,6 % de ácido peracético en ácido acético en el plazo de aproximadamente 3 minutos.

250 Referido al contenido total del reactor, esto corresponde a una adición de 0,054 % de ácido peracético.

La reacción se inicia inmediatamente después de la terminación de la introducción de la cantidad indicada, y concretamente después de 3' 20".

Ejemplo 7:

255 El reactor se llena con una mezcla a base de 97 % del ácido bruto técnico, utilizado en el ejemplo comparativo 1, y 3 % de acetaldehído. Todas las demás condiciones de reacción corresponden a las del ejemplo comparativo 1. Con el comienzo de la introducción de oxígeno, se introduce en el reactor  
260 a través de la entrada lateral por encima del acceso de O<sub>2</sub> una solución de hidroperóxido de t-butilo en ácido acético. Por medio de una bomba dosificadora se cargan 10 ml de una solución al 5,6 % en el plazo de 25". Referido al contenido total del reactor, esto corresponde a una adición de 0,03 %  
265 de hidroperóxido de t-butilo.

La reacción se inicia después de 1' 45".

Serie de ensayos II

Ejemplo comparativo 3

270 El reactor descrito anteriormente se llena con una mezcla a base de 97 % de ácido bruto técnico - que procedía de otra

interrupción de funcionamiento - y 3 % de acetaldéhid. Todas las demás condiciones del ensayo correspondían exactamente a las del ejemplo comparativo 1.

275 La reacción no se había iniciado todavía después de 70'; por ello se interrumpió el ensayo.

Ejemplo 8.

280 El reactor se llena con una mezcla a base de 97 % del ácido bruto técnico, utilizado en el ejemplo comparativo 3, y 3 % de acetaldéhid. Todas las demás condiciones de reacción corresponden a las del ejemplo comparativo 1. Con el comienzo de la introducción de oxígeno se introduce en el reactor a través de la entrada lateral, por encima del acceso de oxígeno, una solución de hidroperóxido de t-butilo en ácido acético. Por medio de una bomba dosificadora se cargan en este caso 10 ml de 285 una solución al 5,4 % en el plazo de 20". Referido al contenido total del reactor, esto corresponde a una adición de 0,03 % de hidroperóxido de t-butilo.

La reacción se inicia en este caso después de 1' 25".

Ejemplo 9.

290 El reactor se llena con una mezcla a base de 97 % del ácido bruto técnico, utilizada en el ejemplo comparativo 3, y 3 % de acetaldéhid. Todas las demás condiciones de reacción corresponden a las del ejemplo comparativo 1. Con el comienzo de la introducción de oxígeno se introduce en el reactor, a través de la entrada lateral, por encima del acceso de oxígeno, una 295

solución de hidroperóxido de cumol en ácido acético. Por medio de una bomba dosificadora se cargan en este caso 10 ml de una solución al 5,4 % en el plazo de 20". Referido al contenido total del reactor, éste corresponde a una adición de 0,03 % de hidroperóxido de cumol.

La reacción se inicia en este caso después de 4' 15".

#### Ejemplo 10:

El reactor se llena con una mezcla a base de 97 % del ácido bruto técnico, utilizado en el ejemplo comparativo 3, y 3 % de acetaldéhid. Todas las demás condiciones de reacción corresponden a las del ejemplo comparativo 1. Con el comienzo de la introducción de oxígeno se introduce en el reactor, a través de la entrada lateral, por encima del acceso del oxígeno, una solución de peróxido de ciclohexanona en ácido acético. Por medio de una bomba dosificadora se cargan en este caso 10 ml de una solución al 5,4 % en el plazo de 20". Referido al contenido total del reactor, éste corresponde a una adición de 0,03% de peróxido de ciclohexanona.

La reacción se inicia en este caso después de 17' 25".

#### Ejemplo 11:

El reactor se llena con una mezcla a base de 97 % del ácido bruto técnico, utilizado en el ejemplo 3, y 3 % de acetaldéhid. Todas las demás condiciones de reacción corresponden a las del ejemplo comparativo 1. Con el comienzo de la introducción de oxígeno se introduce en el reactor, a través de la entrada

lateral, por encima del acceso de oxígeno, una solución de per  
pivalato de t-butilo en ácido acético. Por medio de una bomba  
dosificadora se cargan en esta caso 10 ml de una solución al  
5,4 % en el plazo de 20 ". Referido al contenido total del reac  
325 tar, ésto corresponde a una adición de 0,03 % de pervivalato  
de t-butilo. La reacción se inicia en este caso después de  
41 ' 50".

**R E I V I N D I C A C I O N E S**  
\*\*\*\*\*

1). Procedimiento para la preparación de ácido acéti  
330 co mediante oxidación de acetaldehído a temperatura elevada en  
fase líquida con oxígeno o gases que contienen oxígeno en pre  
sencia de uno o de varios compuestos de metales pesados como  
catalizador, caracterizado por el hecho de que a la mezcla de  
reacción, para la iniciación de la reacción, se añaden al comien  
335 zo de la introducción de oxígeno uno o varios peróxidos orgáni  
cos que, en las condiciones de reacción, se descomponen en re  
dicales con un período de semidesintegración de hasta 350 minu  
tos.

2). Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracte  
340 rizado por el hecho de que el período de semidesintegración  
del peróxido asciende a 2 hasta 100 minutos.

3). Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracte  
rizado por el hecho de que se emplea como peróxido ácido peracé  
tico, hidropéroxido de t-butilo, peróxido de ciclohexanona o

345 hidroperoxido de cumol.

4). Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por el hecho de que la cantidad de peróxido se disminuye de tal manera que corresponde a 0,01 hasta 0,1 % en peso del contenido del reactor.

350 5). Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por el hecho de que el peróxido se introduce en el reactor en forma de una solución en ácido acético.

6). Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por el hecho de que el peróxido se introduce en el reactor por encima de la entrada del oxígeno.

355 7). " PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACIDOS ACETICOS".

Esta memoria consta de 15 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 16 de Diciembre de 1977

