

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

ES	11	NUMERO	A1
	21	476.816/7	
	23	FECHA DE PRESENTACION	
		12-ENERO-1979	

PATENTE DE INVENCION

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

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
1335/78	13-1-1978	Gran Bretaña
47 FECHA DE PUBLICIDAD	61 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01D	
64 TITULO DE LA INVENCION		
" PROCEDIMIENTO PARA EXTRACCION DE UNA SUSTANCIA POR CONTACTO DE DOS FASES LIQUIDAS NO MISCIBLES "		
71 SOLICITANTE (S)		
PROPYLOX.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
12 Avenue de la Renaissance - Brussels - Bélgica		
72 INVENTOR (ES)		
Anthony Macdonald Hildon, de nacionalidad británica.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

1

EXTRACTO DE LA DESCRIPCION

La presente invención se refiere a un procedimiento de extracción líquido-líquido, así como al aparato correspondiente, en el cual se hace pasar una primera fase líquida de manera continua a través de una serie de etapas de extracción (10), mientras que se hace pasar continuamente una segunda fase líquida a través de la serie de etapas a contracorriente con relación a la primera fase. En cada etapa, la segunda fase se dispersa, por ejemplo, por medio de una placa de tamiz (11) y a continuación se deja que se combine en un cuerpo sedimentado (14) a partir del cual se extrae la segunda fase y se transmite a la siguiente etapa adyacente. La invención se caracteriza por el hecho de que las circulaciones de las dos fases en cada etapa se hacen de manera generalmente transversal la una respecto a la otra. Preferentemente, la primera fase se fluye a través de la serie de etapas bajo el efecto de la gravedad, mientras que la segunda fase es bombeada (16) de una etapa a otra etapa para controlar su transferencia entre etapas.

20

La invención combina las propiedades de las características de tiempo de permanencia de una columna de extracción con los aspectos de seguridad inherentes a una batería de mezclado/sedimentación.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

25

La presente invención se refiere a un procedimiento y al aparato correspondiente para poner en contacto dos fases líquidas no miscibles, por ejemplo para la extracción orgánica de una fase acuosa. La invención se refiere en particular, aunque no exclusivamente, y se describirá con relación a la preparación de perácidos (término que designa aquí los ácidos

30

1 peroxycarboxílicos). La utilización de estos perácidos es
bien conocida en la epoxidación de alquenos, en particular
los alquenos inferiores. Los expertos en la técnica de ex
tracción líquido-líquido entenderán fácilmente cuales son
5 los otros procedimientos a los cuales puede aplicarse la pre
sente invención.

DESCRIPCION DE LA TECNICA ANTERIOR

Las técnicas generales de extracción de una sustan
cia a partir de una primera fase líquida con una segunda fase
10 líquida no miscible son bien conocidas. Normalmente, esta ex
tracción se efectúa utilizando técnicas de circulación a con
tracorriente. Las dos clases principales de aparatos utiliza
dos son conocidas bajo el nombre de "columnas de extracción"
y "mezcladores-sedimentadores". Una ventaja de las columnas
15 de extracción consiste en que pueden utilizarse diferentes
tiempos de residencia para las dos fases, pero un inconvenien
te consiste en que puede producirse un contacto imperfecto de
las dos fases, principalmente en razón de una circulación no
uniforme de las fases, particularmente en columnas de grandes
20 dimensiones. Una ventaja de los mezcladores-sedimentadores es
que aseguran un contacto eficaz. Sin embargo, en los mezclado
res-sedimentadores convencionales que funcionan en condiciones
de estado constante, los tiempos de permanencia de las dos fa
ses son, normalmente, los mismos cualesquiera que sean las ve
25 locidades relativas de circulación de las dos fases, salvo si
se han previsto etapas de reciclado especiales.

Una variante de técnica se llama Extracción con
corriente cruzada y se describe en "Extracción Líquido-Líquido"
por L. Alders, 2^a Ed., publicada en 1959 por Elsevier Publishing
30 Company. Sin embargo, por los motivos indicados aquí, en la

1 página 66, este procedimiento presenta defectos importantes y
se describe en "Chemical Engineers Handbook" por Robert H.
Perry, 5^a Ed. publicado por McGraw-Hill Book Company, página
15-15 bajo el nombre más apropiado de "contacto multi-etapas
5 sencillo".

RESUMEN DE LA INVENCION

Un objeto de la presente invención consiste en pro
porcionar un procedimiento y el aparato correspondiente para
extracción líquido-líquido.

10 De acuerdo con la presente invención, se proporcio
na un procedimiento para extracción líquido-líquido, que con
siste en hacer pasar de manera continua una primera fase lí
quida a través de una serie de etapas de extracción, en hacer
pasar una segunda fase líquida de manera continua a través de
15 dicha serie a contracorriente respecto a la primera fase y,
en cada etapa, realizar una dispersión de la segunda fase en
la primera fase y dejar que se produzca la coalescencia y la
separación de la segunda fase en un cuerpo sedimentado a par
tir del cual se extrae la segunda fase y se hace pasar ésta
20 bajo control hasta la siguiente etapa adyacente, tal y como
se ha dicho anteriormente, estando dicho procedimiento carac
terizado porque las circulaciones de las dos fases de cada eta
pa son generalmente transversales la una respecto a la otra.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención,
25 se proporciona un aparato de extracción líquido-líquido, que
incluye una pluralidad de recipientes dispuestos en serie, un
dispositivo para introducir una primera fase líquida en el
primer recipiente de la serie y para hacer o permitir que
círcule a través de la serie, un dispositivo para extraer la
30 primera fase del último recipiente de la serie, un dispositi

1 vo para introducir una segunda fase líquida en dicho último
recipiente, y un dispositivo para extraer la segunda fase del
primer recipiente de la serie, un dispositivo de dispersión
de dicha segunda fase en cada uno de los recipientes, adapta
5 do para producir la dispersión de la segunda fase a través de
la primera fase de cada recipiente, un espacio en cada reci
piente, que permite la coalescencia de dicha segunda fase, un
dispositivo para recoger dicha segunda fase sedimentada y un
dispositivo para permitir o producir la transferencia de di
10 cha segunda fase recogida hasta el siguiente recipiente adya
cente de la serie para su introducción en él, caracterizado
porque las circulaciones de las dos fases en cada etapa son
generalmente transversales la una respecto a la otra.

En el modo de realización preferido, estando todos
15 los recipientes dispuestos en un plano horizontal común, la
primera fase fluye de manera general, horizontalmente a tra
vés de cada recipiente y a través de la serie, mientras que
la segunda fase fluye, de manera general, verticalmente en ca
da recipiente a partir del dispositivo de dispersión, estando
20 previsto un solo dispositivo de dispersión en cada recipiente.
Esta disposición puede distinguirse fácilmente de la "extrac
ción con corriente cruzada" que se describe más arriba, ya que
las circulaciones de las dos fases a través de todo el siste
ma se efectúan a contracorriente. Normalmente, se necesita un
25 dispositivo de bombeo para transportar la segunda fase de un
recipiente a otro, sirviendo también el dispositivo de bombeo
de manera adecuada, para controlar la transferencia de la se
gunda fase de una etapa a la otra.

Preferentemente, de acuerdo con el procedimiento
30 corriente en columnas de tipo convencional, la segunda fase

1 (que forma la fase dispersa) es la fase que presenta el ma
yor volumen que atraviesa el aparato durante cada unidad de
tiempo. La diferencia de gravedad específica de las dos fa
ses determinará si la fase dispersa sube o baja en cada reci
5 piente. La dispersión de la segunda fase puede producirse por
un dispositivo de dispersión adecuado, por ejemplo, una cabe
za de pulverización, placas de tamiz, o parecido, pero se en
tiende que la dispersión no se produce por medio de un agita
dor o aparato parecido, capaz de impedir la coalescencia de
10 la segunda fase que se efectúa en el mismo recipiente y no en
un recipiente o compartimiento separado como es corriente en
un "mezclador/sedimentador". Sin embargo, cada recipiente pue
de dotarse de un dispositivo de agitación, por ejemplo, un tu
bo de agitación o tubo rociador, que se utilizará solamente
15 cuando la instalación esté parada. La fase dispersa puede pre
sentar una circulación por impulsos.

Aplicación a la preparación de los perácidos

La preparación general de los perácidos por reacción
de un ácido carboxílico con peróxido de hidrógeno en un medio
20 acuoso es bien conocida, Igualmente, es sabido que estos perá
cidos pueden ser extraídos en solventes orgánicos. Un procedi
miento de preparación de perácidos se describe en DOS 2602776
(GC36). Una variante de procedimiento se describe en BP
1.425.077.

25 Como se ha indicado anteriormente, una utilización
bien conocida de los perácidos es la epoxidación, y la presen
te invención es particularmente adecuada para su integración
en un procedimiento de este tipo.

30 Por consiguiente, más precisamente una propiedad de
la invención consiste en que puede utilizarse para extraer un

1 perácido en solución orgánica a partir de una solución acuosa.
Además, la solución acuosa del perácido puede ser producida
in situ suministrando una solución acuosa de peróxido de hi
drógeno a contracorriente a una solución orgánica de un ácido
5 carboxílico.

Comparación con la Técnica anterior

Las formas más relevantes de la técnica anterior son
la columna convencional de placa de tamiz y la materia conven
cional de mezcladores/sedimentadores. En general, la presente
10 invención puede considerarse como siendo una solución híbrida
entre estos dos dispositivos de extracción convencionales.
Por tanto, se comporta y puede controlarse de la misma manera
que una columna de placas de tamiz sin presentar los inconve
nientes que existen en las columnas de placas de tamiz. Por
15 otra parte, la disposición física de las etapas es similar a
la de una batería de mezcladores/sedimentadores, con las ven
tajas conocidas de esta disposición, pero sin los inconvenien
tes de la limitación del tiempo de residencia propia a la ba
tería de mezcladores/sedimentadores.

20 Por tanto, si comparamos el presente procedimiento
con la técnica anterior, desde el punto de vista técnico, su
poniendo que el perácido ha sido perpropiónico y el solvente
es dicloruro de propileno, siendo estos los compuestos prefe
ridos por motivos que se indicarán más adelante, la gravedad
25 específica de la fase acuosa está influenciada por la concen
tración del ácido sulfúrico, la cual tiene también una influen
cia en la velocidad de reacción. La concentración óptima de
ácido sulfúrico respecto a la extensión y a la velocidad de
la reacción, da una gravedad específica a la fase acuosa que
30 es tan elevada en comparación con la fase orgánica que la pro

1 fundidad de la fase orgánica por debajo de las placas en una
columna convencional es tal que existe un riesgo de interpenetración de las fases no aglomeradas, a no ser que se reduzca el tamaño de los orificios de la placa de tamiz a un valor
5 que haga probable la formación de una emulsión estable. Estos problemas son particularmente agudos en columnas de gran diámetro (superficie de sección transversal superior a 10 m^2), ya que, como es conocido, en aquellas columnas que se utilizan para producción a gran escala, existe un mayor riesgo de distribución localizada defectuosa de las partes. Además, con estas columnas de gran tamaño, resulta difícil impedir una circulación unidireccional de la fase acuosa. Por tanto, puede preverse que con los reactivos elegidos sería difícil hacer
10 funcionar una columna convencional de gran dimensión con el grado deseado de eficacia.
15

Además, aunque teóricamente la descomposición incontrolada del reactivo peroxídico y del producto es improbable, sin embargo es posible, y las consecuencias de esta descomposición son tales, que pueden producirse importantes desperfectos en la instalación. Ya que existe una posibilidad de esta descomposición, deben tomarse medidas para controlarla y estas medidas son difíciles y costosas en columnas de dimensiones muy importantes. Por tanto, es bien conocido que es difícil eliminar el calor generado en una columna y también es difícil
20 desargar rápidamente el contenido de una columna de placas múltiples. Además, ya que la descomposición conduce inevitablemente a la generación de gas, y ya que este gas está sometido a una elevada presión hidrostática, se plantean problemas suplementarios.
25

30 Por tanto, en el aparato preferido de la presente

1 invención, la disposición es tal que se asegure que en cada
recipiente de la serie, la fase orgánica será distribuida por
una placa de tamiz con toda la eficacia razonablemente posi
ble y que las gotitas de la fase orgánica podrán subir a tra
5 vés de la fase acuosa y aglomerarse para formar un cuerpo se
dimentado de la fase orgánica que descansa encima de la fase
acuosa. Es evidente que puede darse a dicho cuerpo sedimenta
do cualquier profundidad adecuada, la cual no está determina
da generalmente por la resistencia a la circulación impartida
10 por la placa de tamiz de la siguiente etapa más alta, como
ocurre en las columnas convencionales. Por tanto, es posible
asegurar que solamente se hará pasar una fase sedimentada a
la placa de tamiz en cada etapa. Esta transferencia se hará,
normalmente, por medio de una bomba y se controlará de tal
15 manera que se mantenga una profundidad adecuada de fase sedi
mentada en cada recipiente. De este modo, se reducen al míni
mo los problemas descritos más arriba de inestabilidad hidro
dinámica que se presentan en las columnas convencionales de
gran tamaño.

20 El efecto de la reducción de las inestabilidades
hidrodinámicas conduce, también, de manera inherente a la re
ducción del riesgo de inestabilidades químicas que se produ
cen, principalmente, cuando las fases no han tenido el tiempo
necesario para reaccionar y equilibrarse en cada etapa. Sin
25 embargo, en el caso de que se produzca inestabilidad en el
aparato de la presente invención, su efecto se limitará normal
mente a un solo recipiente, ya que el gas generado no puede
pasar de un recipiente a otro. Por consiguiente, solamente es
necesario aislar el recipiente en el cual se produce el fun
30 cionamiento defectuoso y, en caso de necesidad, el contenido

1 de este recipiente puede ser descargado de manera conocida.
Se observará que esta operación es mucho más sencilla, rápida
y cómoda que la que consiste en descargar todo el contenido
de una columna convencional.

5 Finalmente, se observará que, contrariamente a lo
que ocurre en los mezcladores-sedimentadores de tipo conven-
cional, los tiempos de permanencia de las dos fases pueden
controlarse por separado. Esto resulta particularmente venta-
joso cuando la reacción se efectúa simultáneamente con la ex-
10 tracción.

Por tanto, el aparato de la presente invención pue-
de ser diseñado de modo que sea más fácil de controlar, más
eficaz y más seguro que una columna convencional de gran diáme-
tro. De este modo, el aparato de la presente invención se pa-
15 rece de cerca a una batería de mezcladores-sedimentadores,
pero consigue el resultado técnico apetecido, sin los inconve-
nientes bien conocidos de los mezcladores-sedimentadores.

DESCRIPCION GENERAL DEL PROCEDIMIENTO

En lo que antecede se observará que la presente in-
20 vención es particularmente ventajosa en los procedimientos de
extracción que funcionan a gran escala; en los procedimientos
en los cuales existe un riesgo de inestabilidad química; en
los procedimientos en los cuales se efectúa una reacción quí-
mica simultáneamente con el proceso de extracción; y en los
25 procedimientos en los cuales, por ejemplo, en razón de una im-
portante diferencial de gravedad específica, existe un riesgo
de inestabilidad hidrodinámica. Como ejemplo adecuado de estos
procedimientos puede mencionarse la reacción del peróxido de
hidrógeno con ácido carboxílico para generar perácidos y su
30 extracción en un solvente orgánico. Por consiguiente, la inven-

1 ción se describirá particularmente con referencia a un proce
dimiento de este tipo. La solución orgánico de perácido es
útil, por ejemplo, para la epoxidación de un alqueno para ob
tener un oxirano o epóxido y se prevé esta utilización final
5 en la descripción del procedimiento. Se observará que el pro
cedimiento que se describe utiliza una fase acuosa, pero se
entiende que pueden también utilizarse en la invención dos
fases líquidas orgánicas no misibles.

Selección del ácido carboxílico

10 Tal y como se utiliza aquí, el término "ácido carbo
xílico" tiene el significado normal, pero es preciso insistir
sobre el hecho de que cuando se lleva a la práctica la inven
ción es conveniente efectuar una selección adecuada del "ácido
carboxílico" y del "solvente orgánico" para obtener el rendi
15 miento óptimo. Sin embargo, con las indicaciones dadas aquí
esta selección está al alcance de un perito en la materia.
Claramente, es necesario elegir un ácido carboxílico suficien
temente soluble en agua para que la reacción pueda producirse
y de tal manera que el ácido y el perácido sean también sufi
20 cientemente solubles en el solvente orgánico para que la ex
tracción pueda ser llevada a cabo. Además, al ácido carboxíli
co y el perácido no deben presentar reacciones secundarias
indeseables. Por estos motivos, preferimos utilizar ácidos mo
nocarboxílicos no sustituidos que tienen, por lo menos, dos,
25 aunque menos de seis átomos de carbono.

Los ácidos carboxílicos preferidos son los ácidos
acéticos y propiónico.

Selección del solvente

30 El procedimiento que se describe detalladamente es
un procedimiento en el cual la extracción en la fase orgánica

1 se produce simultáneamente con la reacción para formar el per
ácido, pero el mismo criterio se aplica sustancialmente a eta
pas separadas de reacción y extracción.

La función principal de un solvente orgánico consis
5 te en proporcionar una fase orgánica separada en la cual son
solubles el ácido carboxílico y el perácido. Unos criterios
suplementarios que son convenientes para el solvente orgánico
son un poder de disolución reducido para el agua, una baja
solubilidad en ácido sulfúrico acuoso y la no reactividad en
10 las condiciones de la reacción en presencia de los demás agen
tes reactivos. Se entenderá que, aunque se enumeran aquí va
rios solventes, la selección del solvente para su utilización
práctica dependerá del procedimiento y de los reactivos preci
sos que se emplean, y de la utilización final del perácido.

15 El solvente puede ser un hidrocarburo halogenado,
por ejemplo fluorado o clorado, alifático, cicloalifático o
aromático:

diclorometano, triclorometano, tetraclorometano,
cloroetano, 1,1-dicloroetano, 1,2-dicloroetano, 1,1,1,-triclo
20 roetano, 1,1,2-tricloroetano, 1,1,1,2-tetracloroetano, 1,1,2,2-
-tetracloroetano, 1-cloropropano, 2-cloropropano, 1,1,-diclo
ropropano, 1,2-dicloropropano, 1,3-dicloropropano, 2,2-diclo
ropropano, 1,1,1-tricloropropano, 1,1,2-tricloropropano,
1,1,3-tricloropropano, 1,2,2, tricloropropano, 1,2,3-tricloro
25 propano, tetracloropropanos, o butanos clorosustituídos, pen
tanos o hexanos, cloruro de ciclohexilo o clorobenceno.

Los hidrocarburos clorados, aunque normalmente con
siderados como muy inertes, pueden dar lugar a elementos de
cloruro, los cuales, en presencia de agua y/o ácido sulfúrico
30 pueden ser muy corrosivos. Por tanto, puede ser conveniente

1 elegir el solvente entre hidrocarburos no clorados, tales como hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos cicloalifáticos, hidrocarburos aromáticos y alquil-arilhidrocarburos, por ejemplo:

5 decano, heptano, cicloheptano, benceno, tolueno o xileno.

Pueden utilizarse otros solventes conocidos generalmente en la técnica de los perácidos.

Es posible utilizar una mezcla de solventes, por ejemplo la mezcla conocida bajo el nombre de éter del petróleo, que es una mezcla de hidrocarburos alifáticos y mezclas de solventes mencionados individualmente en lo que antecede.

No es preciso que el solvente orgánico sea un compuesto saturado, siempre y cuando cualquier insaturación no sea epoxidizable en las condiciones del procedimiento.

Entre todos los solventes enumerados aquí, los más preferidos son el 1,2-dicloroetano (dicloruro de etileno), el 1,2-dicloropropano (dicloruro de propileno) y el benceno.

Producción del perácido

20 Antes de describir la instalación de la presente invención, conviene describir, en términos generales, la reacción propiamente dicha.

En la reacción, se hace pasar una fase acuosa que incluye ácido sulfúrico, peróxido de hidrógeno y agua y una fase orgánica, que incluye ácido carboxílico y un solvente orgánico, en el aparato de extracción a contracorriente.

Los componentes se distribuyen entre las dos fases y, en la fase acuosa, la reacción de peróxido de hidrógeno con ácido carboxílico para dar el perácido será catalizada por el ácido sulfúrico. Normalmente, esta reacción tarda en alcan

1 zar el equilibrio, pero es acelerada por la extracción del
perácido en la fase orgánica.

Además de su función como catalizador, el ácido
sulfúrico tiene también la función de reglaje de la densidad
5 específica de la parte acuosa para facilitar la separación
de las fases. La densidad específica relativa de las fases
orgánica y acuosa determinará su dirección de movimiento en
la separación después de la mezcla. Sin embargo, como es co
nocado, deberán tomarse precauciones para que la concentra
10 ción del ácido sulfúrico sea suficiente para la catálisis,
aunque insuficiente para producir una degradación de cualquier
componente orgánico por deshidratación, etc. La optimización
de la concentración de ácido sulfúrico en los criterios quími
cos y de extracción tiende a conducir a densidades relativas,
15 dimensiones de placa, tiempos de permanencia, etc, difíciles
de obtener en un aparato convencional pero que plantean pocos
problemas en el aparato de acuerdo con la presente invención.

En efecto, en la solución acuosa extraída del dis
positivo de extracción, la totalidad o una parte de su peróxi
20 do de hidrógeno ha sido sustituida por agua. Por tanto, se
concentra adecuadamente eliminando agua y se recicla después
de añadir peróxido de hidrógeno.

Producción del perácido - condiciones generales

Para describir más detalladamente esta parte de la
25 invención, que se aplica específicamente a la preparación de
ácidos perpropiónicos, utilizando dicloruro de propileno como
solvente orgánico, puede decirse que se suministra una fase
acuosa al dispositivo de extracción, de modo que lo atraviese.
Esta fase acuosa está constituida por ácido sulfúrico, peróxi
30 do de hidrógeno y agua. La proporción de ácido sulfúrico es

1 tá convenientemente incluida entre 30 y 60% en peso y, prefer
rentemente, es de 40% en peso. Para facilitar las operaciones
se deriva el ácido sulfúrico de una solución de ácido sulfúr
co en agua al 75% en peso, que forma una realimentación a parr
5 tir de las etapas de purificación que se describirán más adel
lante, conjuntamente con ácido de complemento.

El peróxido de hidrógeno está incluido convenientem
mente entre 10% y 35% en peso en la fase acuosa, y en la práct
tica, una proporción de 29% es muy satisfactoria. De manera
10 muy adecuada, el peróxido de hidrógeno se suministra bajo la
forma de una solución en agua al 70% en peso.

El agua constituye el tercer componente de la fase
acuosa y sus proporciones pueden encontrarse fácilmente por
diferencia.

15 La fase orgánica se introduce en el aparato de ext
tracción de modo que pase a contracorriente con la fase acuo
sa e incluye, para la producción de ácido perpropiónico, una
solución de ácido propiónico en dicloruro de propileno. La cono
centración de ácido propiónico está incluida, preferentemente,
20 entre 15% y 30% de la fase orgánica y es convenientemente de
20%.

El volumen relativo de las fases acuosa y orgánica
que atraviesan el aparato por cada unidad de tiempo, conjuntam
mente con sus concentraciones, determinan la relación entre
25 el peróxido de hidrógeno y el ácido propiónico. Esta relación
puede ser una relación molar incluida entre 1:0,5 y 1:4, pero
es, convenientemente, de 1:4, aproximadamente, siendo la relao
ción estequiométrica de 1:1.

Puede ser conveniente efectuar una extracción como
30 plementaria de la fase acuosa que sale del aparato de extraco

1 ción utilizando solvente orgánico fresco, con el fin de ex
traer sustancialmente la totalidad del ácido propiónico y del
ácido perpropiónico a partir del efluente acuoso. También pue
de ser conveniente efectuar una operación de contralavado de
5 la fase orgánica para eliminar el peróxido de hidrógeno disuel
to. Esta última operación puede realizarse dividiendo el mate
rial acuoso que se introduce en el aparato en dos partes, es
tando la primera constituida principalmente por ácido sulfúri
co diluido, mientras que la otra está constituida principal
10 mente por peróxido de hidrógeno, e introduciendo estas dos
partes en emplazamientos separados del aparato.

De manera similar, el peróxido de hidrógeno de ali
mentación puede dividirse en dos o más partes que se introdu
cen en emplazamientos separados.

15 La reacción se efectúa naturalmente a una velocidad
satisfactoria y, por tanto, la operación a temperaturas natu
rales es satisfactoria. La temperatura natural depende, en
cierto grado, de un efecto de escala, ya que se desprende so
lamente una reducida cantidad de calor durante el mezclado y
20 la reacción. Ya que la reacción no es marcadamente sensible a
la temperatura, no se necesitan precauciones especiales y una
temperatura de 0-30°C es satisfactoria.

Como guía para la elección de un sistema de reacti
vo/solvente para la producción del perácido, se hará referen
25 cia a la tabla I que presenta ciertos datos importantes.

TABLA I

	$pK \times 10^5$	Punto de ebulli- ción °C	Densidad g/cc	Solubilidad en agua	
<u>Acidos carboxílicos</u>					
	fórmico	17,7	101	1,22	∞
	acético	1,8	118	1,04	∞
5	propiónico	1,3	141	0,99	∞
	n.butírico	1,5	163	0,96	∞
	caproico	1,4	205	0,93	δ
	n.heptoico	1,3	223	0,92	δ
	cloroacético	140	189	1,28	v
10	α -cloropropiónico	147	186	1,28	∞
	β -cloropropiónico	10	204	-	s
<u>Solventes</u>					
	cloroetano		13,1	0,90	δ
	dicloruro de etileno		83,5	1,235	δ
15	tetracloroetano		146	1,60	δ
	dicloruro de propileno		96	1,16	δ
	clorobenceno		132	1,11	i
	ciclohexilcloruro		142	1,00	i
	tricloretileno		87	1,462	δ
	tetracloretileno		121	1,623	i
20	decano		174	0,73	i
	heptano		98	0,68	i
	ciclohexano		81	0,78	i
	benceno		80,1	0,88	δ
	tolueno		1110	0,87	i
25	etilacetato		77	0,90	s
	etilpropionato		99	0,89	δ
	nitrobenceno		211	1,20	δ
	di-n-propileter		91	0,74	δ
	éster de petróleo		80-100	0,8	i

1 Notas relacionadas con la Tabla I

1. Las cifras de pK corresponden a una solución acuosa a 25°C.

2. Los símbolos de solubilidad han sido tomados del
5 "Handbook of Chemistry and Physics"; The Chemical
Rubber Co; 46^a Ed.

DESCRIPCION DEL MODO DE REALIZACION PREFERIDO

Para facilitar el entendimiento de la invención, se describirá ahora un modo de realización de la misma a título de ejemplo y con referencia a los dibujos adjuntos, en los
10 cuales:

la figura 1 ilustra el concepto general de la invención,

15 la figura 2 es una vista en sección lateral, en alzado, de una célula única,

la figura 3 es una sección tomada a través de la célula de la figura 2, a lo largo de la línea III-III de la figura 2,

20 la figura 4 es una vista en planta que representa una disposición de cuatro células, y

la figura 5 es una representación esquemática de un generador de perácido completo.

Haciendo referencia en primer lugar a la figura 1 de los dibujos, se observará que la instalación incluye una
25 serie de células individuales que están equipadas, cada una, de una placa de tamiz 11 adyacente a la base y de un orificio de entrada 12 para la fase orgánica, situado en una posición tal que la fase orgánica se acumule en 13 debajo de la placa de tamiz 11 de la manera convencional. La fase orgánica atraves
30 viesa la placa de tamiz 11 y se acumula bajo la forma de una

1 capa orgánica superior 14 en la parte superior de la célula.
La fase orgánica se extrae de la capa 14 por medio de un orifi-
cio de salida 15 y se conduce por medio de la bomba 16 a la
siguiente célula adyacente. De la misma manera, cada célula
5 está provista de un orificio de entrada 17 de fase acuosa y
de un orificio de salida 18 de fase acuosa dispuesto de tal
manera que la fase acuosa atraviese cada célula de la serie a
contracorriente con la fase orgánica, estando el orificio de
salida 18 de una célula conectado con el orificio de entrada
10 17 de la célula siguiente, y efectuándose los movimientos de
los dos líquidos en cada célula transversalmente el uno res-
pecto al otro.

La figura 2 representa la disposición de una célula
única de manera más detallada. Puede verse que la célula in-
15 cluye un depósito convencional 10, que tiene unas paredes la-
terales 20 y una base 21, estando el depósito provisto de una
tapa 36 para impedir la penetración accidental de materia ex-
traña y una cubierta 37 que puede abrirse libremente y que co-
munica con un respiradero 38, de modo que no pueda acumularse
20 presión en la célula. Existe un espacio libre 22 entre la tapa
36 y la superficie superior del líquido contenido en la célu-
la. El nivel superior del líquido en el interior de la célula
10 está definido por una barrera 23, que está dispuesta de ma-
nera que protege el orificio de salida 15 de fase orgánica y
25 asegure, en primer lugar, que el nivel del líquido en la célu-
la 10 se mantendrá correctamente, y en segundo lugar que sola-
mente la fase orgánica podrá salir por el orificio de salida 15.
A no ser que la geometría lo haga innecesario, puede ser con-
veniente disponer un deflector 24 adyacente al orificio de en-
30 trada 17 de fase orgánica para impedir una circulación unidi-

1 reccional de la fase acuosa a partir del orificio de entrada
17 hasta el orificio de salida 18 sin un mezclado adecuado en
el interior de la célula. Sin embargo, cuando es posible, es
preferible hacer que la geometría de las células sea tal que
5 el mezclado adecuado sea facilitado por el diseño de la célu
la, sin que se necesite un deflector separado. Se entenderá
que la célula ilustrada en la figura 2 funciona exactamente
de la misma manera que una etapa única en una columna de pla
cas múltiples sin las limitaciones impartidas por las placas
10 adyacentes. Por ejemplo, en la construcción de la presente in
vención, la profundidad de la capa orgánica 13 debajo de la
placa de tamiz 11 no ha de ser la misma que la profundidad de
la capa orgánica 14 en la parte superior de la célula. Esta
variación no es generalmente posible en una columna convencio
15 nal.

En la figura 1 se observará que la fase acuosa flu
ye de una célula a la otra sin necesitar ningún bombeo entre
células. Sin embargo, la fase orgánica rebosa por la parte su
perior de una célula y ha de ser bombeada para penetrar en la
20 base de la célula siguiente. Aunque es posible utilizar bombas
convencionales, accionadas mecánica o eléctricamente, la po
tencia necesaria es tan pequeña que es posible utilizar otras
formas de bombeo. La forma preferida es conocida como bomba
de elevación de gas y se ilustra en la figura 2. La fase orgá
25 nica penetra en la bomba a través de un ramal lateral 25 co
nectado con el orificio de salida 15 de la etapa anterior y
penetra en el ramal abierto de un tubo en forma de U 26. El
segundo ramal del tubo en forma de U 26 contiene un inyector
de gas 27 que introduce bajo presión una mezcla de gas/líqui
do en una cámara de separación 28. El gas se separa en la cá
30

1 mara de separación 28 y es conducido para su reciclado por una
tubería 29, mientras que el líquido orgánico fluye por graved
dad hacia abajo en un tubo 30 hasta el orificio de entrada 12.
El gas conveniente para la elevación por gas es nitrógeno. Se
5 observará que el rendimiento de la operación de elevación por
gas como bomba, depende del nivel de líquido en el tubo en U
26 y que, a su vez, este nivel depende del grado de reboso
por encima de la barrera 23 de la etapa anterior. Por tanto,
el sistema es inherentemente auto-compensado.

10 En el caso de interrupción del funcionamiento de la
instalación por cualquier motivo, la reacción tenderá a prog
seguirse en las células individuales que podrían recalentarse,
ya que no hay circulación de líquido a través de ellas en cond
iciones de parada de la instalación. Si el diseño es tal que
15 es conveniente eliminar este calor y, por tanto, reducir la
tendencia a una reacción incontrolada, cada una de las células
puede equiparse con un serpentín de refrigeración y un agitad
dor. Durante el funcionamiento normal de las células el agitad
dor estará desactivado y el serpentín no estará en servicio.
20 Sin embargo, en condiciones de paralización de la instalación,
se suministra refrigerante al serpentín y se activará el agitad
dor de modo que cada célula se transforme eficazmente en un
depósito refrigerado y agitado.

25 La figura 3 ilustra una variante de realización en
la cual unos tubos de refrigeración 31 están situados en un
punto adyacente a una pared de la célula bajo la forma de un
grupo vertical con deflectores verticales adyacentes 32 y 32a
que definen, con la pared lateral de la célula, unos canales
de refrigeración verticales 33 y 33a para las fases acuosa y
30 orgánica, respectivamente. Estos canales de refrigeración 33

1 y 33a se terminan como se representa, debajo de la superficie
superior de cada fase líquida. Si se necesita una circulación
suplementaria a través del canal, en lugar del efecto de ter
mosifón orientado hacia abajo, puede suministrarse un gas,
5 por ejemplo, el nitrógeno u otro gas utilizado en las bombas
de elevación por gas, a un tubo rociador 34, en la base del ca
nal de refrigeración 33. Se observará que cuando la instala
ción está parada, las bombas de elevación por gas están desac
tivadas. Si es preciso descargar el contenido de cualquier re
10 cipiente determinado, esta operación puede realizarse accio
nando una válvula de descarga 39.

En la figura 4, se ilustra una variante de construc
ción de la figura 1 que evita la necesidad del deflector 24
representado en la figura 2. En esta figura, se han omitido
15 las placas de tamiz para mayor claridad. En esta disposición,
las células están situadas las unas al lado de las otras y
son relativamente largas y poco altas. La fase orgánica se
desplaza, como se indica, a través de los tubos 30 (no se re
presentan las bombas), mientras que la construcción es tal
20 que da lugar a una circulación de la fase acuosa de manera si
nuosa a través de la serie de células, estando sustituidos los
orificios de entrada y salida 17 y 18 por los orificios 35.
Desde el punto de vista de la fase acuosa, la disposición pue
de ser considerada como un reactor de circulación obturada.
25 Examinando la figura 4, se observará fácilmente que la circu
lación de la fase acuosa puede ser controlada simplemente
controlando la circulación procedente de la etapa final por
medio de un control de conexión en la primera etapa. Como se
ha explicado anteriormente, la disposición de barreras y bom
30 bas de elevación por gas controla inherentemente la fase orgá

1 nica. Igualmente, se entenderá que, como en una columna, los
tiempos de permanencia de las dos fases no han de ser idénti-
cos. De esta manera, la instalación de la presente invención
difiere muy netamente del dispositivo de mezcladores-sedimen-
5 tadores.

En la figura 5, se ilustra una disposición adecuada
para una instalación completa. Simplemente a título de ejem-
plo se ha ilustrado la instalación como teniendo 27 células
separadas dispuestas en tres series, pero se entenderá que una
10 o dos de estas series pueden sustituirse por una o varias co-
lumnas convencionales que se describen generalmente en dicho
DOS. La instalación ilustrada en la figura 5 está destinada a
ser utilizada con una planta de epoxidación a la cual suminis-
tra una solución de perácido en solvente orgánico y a partir
15 de la cual recibe corrientes de reciclado separadas de ácido
carboxílico en solvente orgánico y de solvente orgánico. Más
particularmente, la instalación ilustrada en la figura 5 está
prevista para la fabricación de ácido perpropiónico, utilizan-
do ácido propiónico como ácido carboxílico, y empleando diclo-
20 ruro de propileno como solvente.

Las tres series de células están dispuestas para
funcionar en serie y a contracorriente. La reacción principal
se produce en la serie central de células, llamada convenien-
temente "etapa de reacción" 102. La fase orgánica procedente
25 de la etapa de reacción 103 y la fase acuosa se someten a tra-
tamiento en una etapa de contra-lavado orgánico 101.

El peróxido de hidrógeno acuoso se suministra a la
parte derecha de la etapa de reacción 102 por medio de una tu-
bería 104 procedente de un depósito 105 de almacenamiento de
30 peróxido de hidrógeno. El ácido sulfúrico acuoso se suministra

1 igualmente a la extremidad derecha de la etapa de reacción
102 por medio de una tubería 106, siendo, de hecho, una fase
de reciclado, como podrá verse más adelante.

5 Se suministra igualmente ácido sulfúrico acuoso a
la extremidad derecha de la etapa de reacción 102 por una tu
bería 107, a partir de la extremidad izquierda de la etapa de
contra-lavado de ácido 103. El peróxido de hidrógeno, el áci
do sulfúrico y el agua suministrados por las tuberías 104,
106 y 107, constituyen conjuntamente la fase acuosa. Se sumi
10 nistra una solución orgánica de ácido propiónico en dicloruro
de propileno a la extremidad izquierda de la etapa de reacción
102 por una tubería 108 a partir de la extremidad derecha de
la etapa de contra-lavado orgánico 101. Se suministra también
ácido propiónico nuevo en dicloruro de propileno a partir de
15 un depósito de almacenamiento de complemento 110 a la extremi
dad izquierda de la etapa 102 por una tubería 109. Finalmente,
se suministra una fase de reciclado que incluye ácido propi^o
nico en dicloruro de propileno a la extremidad izquierda de
la etapa de reacción 102 por una tubería 111. El ácido propi^o
20 nico y el solvente orgánico suministrados por la tuberías 108,
109 y 111 a la extremidad izquierda de la etapa de reacción
102 constituyen conjuntamente la fase orgánica. La fase acuo
sa y la fase orgánica atraviesan la etapa 102 a contracorrien
te y reaccionan para producir ácido perpropiónico que se ex
25 trae en fase orgánica.

De este modo, se toma una solución acuosa que inclu
ye ácido sulfúrico y agua a partir de la extremidad izquierda
de la etapa 102 por medio de una tubería 112 y se lleva a la
extremidad derecha de la etapa de contra-lavado orgánico 101.
30 El solvente, sustancialmente exento de ácido propiónico, se

1 suministra a la extremidad izquierda de la etapa 101 por una
tubería 113 y pasa a contracorriente con relación a la solu-
ción acuosa con el objeto de lavarla y separar de ella la ma-
yor cantidad posible de ácido propiónico. Las condiciones son
5 tales que el efluente acuoso procedente de la etapa de contra-
lavado 101 que se toma a partir de la extremidad izquierda
por la tubería 114, no contiene sustancialmente ningún ácido
propiónico, ácido perpropiónico o peróxido de hidrógeno.

La solución orgánica procedente de la extremidad
10 derecha de la etapa 102 incluye una solución de ácido perpro-
piónico en dicloruro de propileno y se toma por una tubería
115 para conducirla a la extremidad izquierda de la etapa 103
que actúa como etapa de lavado acuoso. La extremidad derecha
de la etapa 103 recibe ácido sulfúrico nuevo en solución acuo-
15 sa por medio de una tubería 116 a partir de un depósito de
complemento 117, saliendo de la etapa 103 este ácido sulfúri-
co por medio de la tubería 107. La función de este lavado de
ácido acuoso consiste en separar la fase orgánica que fluye a
través de la etapa 103 para desembarazarla lo más posible del
20 peróxido de hidrógeno no reaccionado.

La solución orgánica de ácido perpropiónico sale de
la extremidad derecha de la etapa de lavado de ácido 103 por
una tubería 118, bajo la forma del producto.

La solución acuosa tomada de la extremidad izquierda
25 de la etapa de lavado orgánico 101 por la tubería 114 se utili-
zará, por lo menos parcialmente, como corriente de reciclado,
pero se observará que esta solución acuosa contiene una canti-
dad de agua excesiva para su reciclado directo, ya que el con-
tenido original de peróxido de hidrógeno ha reaccionado para
30 dar agua. La tubería 114 conduce, por tanto, a una columna de

1 destilación 151 donde se destila la solución acuosa para pro
porcionar una fracción ligera constituida sustancialmente por
agua y que se extrae por una tubería 152 y se desecha. La
fracción pesada procedente de la columna 151 incluye ácido
5 sulfúrico en agua y puede redestilarse convenientemente para
eliminar las impurezas con alto punto de ebullición que po
drían acumularse en la fase acuosa. Sin embargo, en la disposi
ción preferida, se toma una parte de la fase acuosa a partir
de la fracción pesada procedente de la columna de destilación
10 151 por una tubería 153 y el resto se hace volver por la tube
ría 106 a la extremidad derecha de la etapa 102.

Las etapas 101, 102 y 103, funcionan, preferentemen
te, a temperatura normal, es decir sin calentamiento o refri
geración suplementaria, y bajo presión hidrostática normal.
15 La columna 151 que se utiliza en la corriente de reciclado
puede funcionar convenientemente a una temperatura y a una
presión del orden de 130°C y 100 torr, respectivamente.

En un modo de realización práctico de la invención,
el aparato era sustancialmente idéntico al de la figura 4,
20 salvo que se utilizaron seis células o recipientes. Cada cé
lula tenía una longitud de 5 m y una anchura de 2,5 m, estan
do el conjunto dispuesto dentro de una envoltura de 15 m. La
altura de cada célula, era de 3,3 m, la superficie superior
del líquido estaba situada a 2,6 m a partir de la base para
25 dar un espacio libre de 700 mm debajo de la tapa. El aparato
estaba hecho de acero inoxidable calidad 316. Las placas de
tamiz 11 estaban separadas por una distancia de 100 mm a par
tir de la base 21, y estaban montadas en pies de nivelación
para obtener una posición verdaderamente horizontal de estas
30 placas. Cada placa incluía aproximadamente 12.000 agujeros

1 de 3 mm de diámetro, dispuestos en cuadrados de 30 mm de la
do. En condiciones de funcionamiento normales, la superficie
de separación entre las fases acuosa y orgánica estaba situa
da a 2,4 m de la base del aparato para dar una capa sedimenta
5 da de fase orgánica de aproximadamente 200 mm de espesor.

Para recalcar la diferencia entre dicho aparato y
una batería de mezcladores-sedimentadores, el tiempo de per
manencia previsto para la fase acuosa era de 80 minutos por
etapa, lo que da un tiempo de permanencia total de 420 minu
10 tos, mientras que el tiempo de permanencia previsto de la fase
orgánica era de aproximadamente 3 minutos por etapa, con un
tiempo de permanencia total de 18 minutos. En razón de la can
tidad relativamente importante de la fase orgánica sedimenta
da, durante una gran parte de su tiempo de permanencia, la fa
15 se orgánica no estaba en contacto con la fase acuosa y el tiem
porde permanencia total era probablemente del orden de 10 mi
nutos. Sin embargo, la fase acuosa estaba en contacto con la
fase orgánica sustancialmente durante el mismo tiempo que su
tiempo de permanencia.

20 Por extrapolación a partir de una instalación más
pequeña, las circulaciones en estado constante hasta el pri
mer recipiente de la etapa 102, incluía en toneladas por hora:

	Peróxido de hidrógeno (100%)	8,1
	Acido sulfúrico (100%)	12,8
25	Agua	7,7

El volumen total acuoso de entrada era, aproximada
mente, de 19 m³ por hora.

El volumen acuoso de salida en la tubería 112 era
de 18,6 m³ por hora, e incluía en toneladas por hora:

30	Peróxido de hidrógeno	0,18
----	-----------------------	------

1	Acido sulfúrico	12,8
	Acido propiónico	1,3
	Acido perpropiónico	0,2
	Agua	11,6

5 La circulación de entrada de materia orgánica en 30 hacia el último recipiente de la etapa 102, incluía en toneladas por hora,

	Acido propiónico	26,2
	Dicloruro de propileno	96,7
10	Acido perpropiónico	0,16

El volumen total de materia orgánica a la entrada era de aproximadamente 110 m³ por hora. El volumen de materia orgánica a la salida en la tubería 115 era de 112 m³ por hora e incluía, en toneladas por hora:

15	Acido perpropiónico	19,9
	Dicloruro de propileno	96,7
	Acido propiónico	8,52
	Peróxido de hidrógeno	0,4

20 Para efectuar la misma reacción en una columna convencional de placas de tamiz, se hubiese necesitado no menos de 20 placas, con separación de 600 mm, es decir una columna de aproximadamente 12 m de alto y aproximadamente 4 m de diámetro. Una columna de este tipo hubiese sido difícil y costosa de construir y controlar.

25 En resumen, la presente patente de invención que se solicita deberá recaer en las siguientes

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para extracción de una sustancia por contacto de dos fases líquidas no miscibles, que consiste en hacer pasar una primera fase líquida de manera continua, a través de una serie de etapas de extracción,

1 hacer pasar una segunda fase líquida de manera continua a
través de dicha serie a contracorriente respecto a la primer
ra fase y, en cada una de dichas etapas, en producir la disp
persión de la segunda fase en la primera fase y permitir la
5 coalescencia y la separación de la segunda fase en un cuerpo
sedimentado, a partir del cual se extrae la segunda fase y se
hace pasar bajo control a la siguiente etapa adyacente, como
se indica anteriormente, caracterizado porque las circulaci
ones de las dos fases en cada etapa son generalmente, transvers
10 sales, la una respecto a la otra.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caract
terizado porque se efectúa en cada etapa una sola dispersión
y coalescencia.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2,
15 caracterizado porque la primera fase líquida fluye sustancialm
ente en sentido horizontal a través de la serie de etapas y
la segunda fase líquida fluye sustancialmente en sentido vert
tical en cada etapa, pasando de una etapa a la otra bajo cont
trol.

20 4. Procedimiento según una cualquiera de las reiv
vindicaciones 1 a 3, y para la extracción de un perácido, car
racterizado porque la primera fase líquida incluye una solución
acuosa del perácido y la segunda fase líquida incluye un solv
vente orgánico para el perácido, con el fin de producir una
25 solución orgánica del perácido.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reiv
vindicaciones 1 a 3, y para la producción de un perácido, car
racterizado porque la primera fase líquida incluye una soluc
ción acuosa de peróxido de hidrógeno y la segunda fase líquid
30 da incluye una solución de un ácido carboxílico en un solvent

1 te orgánico, con lo cual se genera el perácido por reacción
en la fase acuosa entre el ácido carboxílico y el peróxido
de hidrógeno y se extrae en el solvente orgánico.

5 6. Procedimiento según una cualquiera de las an-
teriores reivindicaciones, caracterizado porque la primera
fase líquida fluye a través de la serie de etapas bajo el
efecto de la gravedad.

7. Se reivindica por último como objeto sobre
el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:
10 " PROCEDIMIENTO PARA EXTRACCION DE UNA SUSTANCIA POR CON-
TACTO DE DOS FASES LIQUIDAS NO MISCIBLES ".

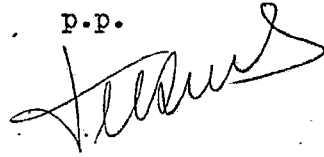
Todo conforme queda descrito y reivindicado en
la presente memoria descriptiva que consta de treinta pá-
ginas mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

15

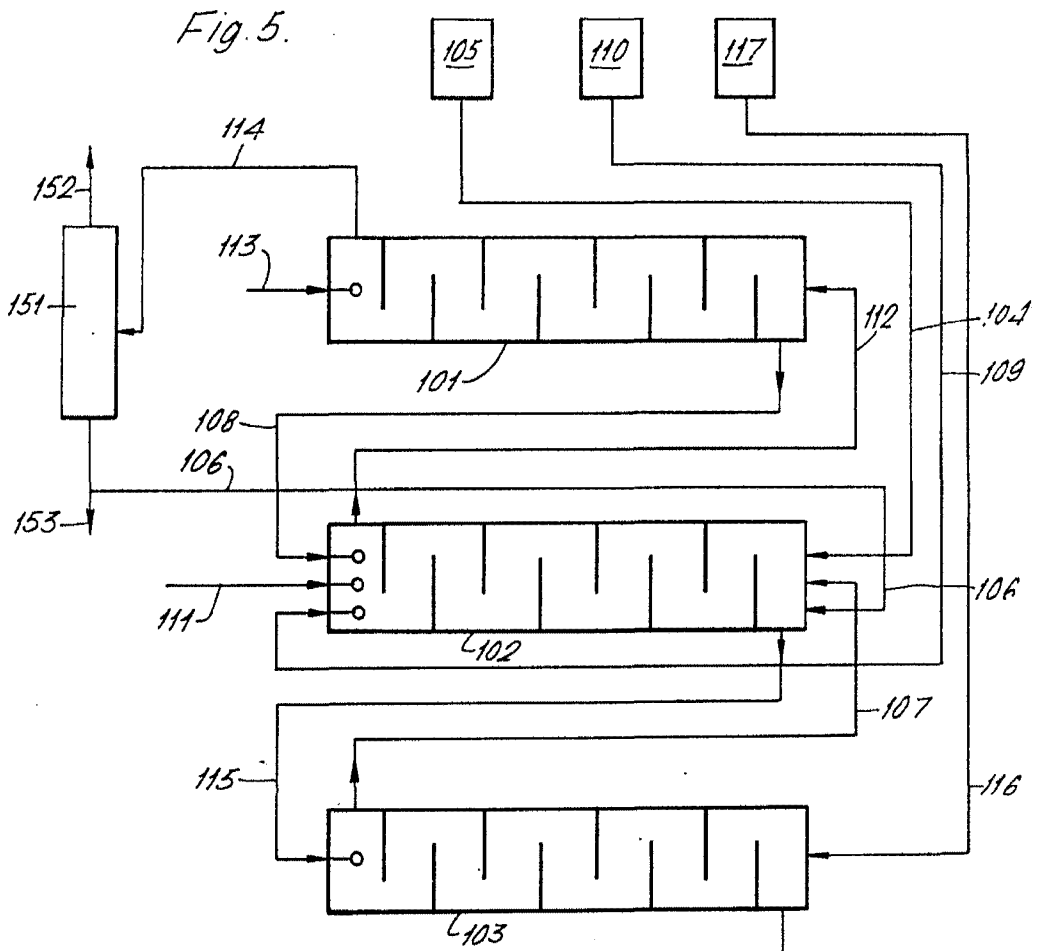
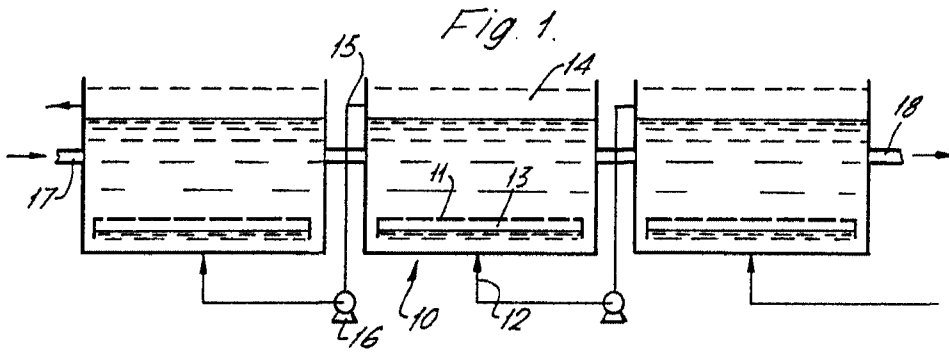
Madrid, 12 de Enero de 1979

BERNARDO UNGRIA

P.P.



20



ESCALA VARRANET
MADRID, 12 DE FEBRERO DE 1979
BERNARDINO VARRANET

