

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

10	ES	11	NUMERO	10	A1
		21	478961		
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			27.3.78		

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
	31	NUMERO			
		78-09199	28-3-78		Francia

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			C07C 51/24		

64	TITULO DE LA INVENCION
	"PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR PERACIDOS CARBOXILICOS EN CONTINUO"

71	SOLICITANTE (S)
	PROPYLOX
	DCR-PI-LM-PKT/ CDE-PX.78/1

	DOMICILIO DEL SOLICITANTE
	12, Avenue de la Renaissance, B-1040 Bruselas, Bélgica

72	INVENTOR (ES)
	Nicolas Hardy, Luc Lerot y René Walraevens

73	TITULAR (ES)

74	REPRESENTANTE
	D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 71.224)

1 La presente invención se refiere a un procedimiento para fabricar perácidos carboxílicos en continuo, por reacción de los correspondientes ácidos carboxílicos con peróxido de hidrógeno, en presencia de un catalizador.

5 Es conocida la fabricación de perácidos carboxílicos haciendo reaccionar el correspondiente ácido carboxílico con peróxido de hidrógeno, utilizado generalmente en forma de solución acuosa, en presencia de pequeñas cantidades de un catalizador tal como ácido sulfúrico. Esta
10 reacción da lugar a la formación de agua. Para obtener el perácido carboxílico directamente en forma anhidra, se ha propuesto en la patente de los EE.UU. 2.814.641, presentada el 31 de julio de 1956, y cedida a Unión Carbide Corporation, realizar la reacción en presencia de un disolvente
15 capaz de formar un azeótropo de mínimo con el agua, y eliminar el agua formada por la reacción, así como el agua de dilución de los reactivos, por destilación de este azeótropo.

20 Este procedimiento conocido presenta ciertos inconvenientes graves. En efecto, la proporción de compuestos peroxidados (peróxido de hidrógeno y perácido carboxílico) presente en la mezcla de reacción es muy importante, y va creciendo a medida que avanza la reacción y la destilación azeotrópica. Esto implica riesgos de explosión, que
25 hacen a la reacción particularmente difícil de conducir. Por otra parte, en este procedimiento conocido, al final del procedimiento, el catalizador se encuentra en la solución orgánica de perácido, y es necesario prever desde entonces la eliminación de este catalizador. Esta eliminación
30 es extremadamente difícil de realizar. Por otra parte, la

1 presencia de catalizador residual en la solución orgánica
de perácido resulta muy molesta para todos los usos ulte-
riores de esta solución, tales como el empleo como agente
de epoxidación. Además, este procedimiento conduce a un con-
5 sumo importante de catalizador, que no se puede recuperar.
Por ello, para limitar los inconvenientes derivados de la
presencia del catalizador en la solución orgánica de perá-
cido, se recurre a utilizar pequeñas cantidades relativas
de catalizador, que no sobrepasan en general de 5% del ne-
10 so de ácido carboxílico utilizado, lo que tiene la nefasta
consecuencia de reducir muy sensiblemente las velocidades
de reacción. Por último, como la reacción de formación del
perácido tiene lugar principalmente en la fase acuosa, y
como, por otra parte, esta fase acuosa se elimina por des-
15 tilación azeotrópica, la velocidad de producción del perá-
cido decrece muy sensiblemente en el curso del tiempo, a medi-
da que desaparece la fase acuosa. Para alcanzar proporcio-
nes de transformación elevadas, por tanto, es necesario uti-
lizar tiempos de reacción muy largos. Por ello, este proce-
20 dimiento conocido no se puede utilizar más que muy difícil-
mente en instalaciones que funcionen de forma continua.

Se ha hallado ahora un procedimiento que es
muy fácil de utilizar de forma continua, y que no presenta
los inconvenientes antes citados.

25 La presente invención se refiere, por tanto,
a un procedimiento para fabricar perácido carboxílicos, de
forma continua, por reacción del correspondiente ácido car-
boxílico con peróxido de hidrógeno, en presencia de un ca-
talizador y de un líquido orgánico inerte, disolvente del
30 perácido y capaz de formar con el agua un azeótropo hetero

1 géneo, en el que se elimina el agua presente en la mezcla
de reacción por destilación del azeótropo agua-líquido or-
gánico, y donde se mantiene en la mezcla de reacción una
5 cantidad de agua suficiente para que se forme una fase acuosa
diferenciada de una fase orgánica que contiene el líquido
orgánico.

En general, se mantiene en la mezcla de reacción una cantidad de agua suficiente para que, en la mezcla de reacción, la relación ponderal de la fase acuosa, en relación a la fase orgánica, sea superior a 0,05. De preferencia, esta relación es superior a 0,1. Los mejores resultados se obtienen cuando esta relación es superior a 0,2.

Por otra parte, en la mayoría de los casos no interesa mantener en la mezcla de reacción cantidades de agua tales que la relación en peso de la fase acuosa, en relación a la fase orgánica, sea superior a 20. De preferencia, esta relación es inferior a 10. Los mejores resultados se obtienen cuando es inferior a 5.

La fase acuosa comprende en general de 5 a 95%, y lo más frecuentemente de 10 a 70%, de su peso de agua, estando formado sustancialmente el resto por los constituyentes de la mezcla de reacción, y principalmente por el peróxido de hidrógeno y el catalizador, cuando este último es soluble y no se presenta en forma de suspensión sólida. Comprende igualmente, en general, una parte del ácido y del verácido carboxílicos.

El agua presente en la fase acuosa puede proceder sobre todo de la reacción, o de la introducción de ciertos constituyentes de la mezcla de reacción, en general el peróxido de hidrógeno, y eventualmente el catalizador,

1 en forma de soluciones acuosas. También puede haber sido
añadida intencionadamente.

La fase orgánica comprende en general de 30
a 98%, y lo más frecuentemente de 40 a 95%, de su peso de
5 líquido orgánico, estando formado sustancialmente el resto
por constituyentes de la mezcla de reacción, y principalmen
te por el ácido carboxílico y el perácido carboxílico.

Puede contener igualmente pequeñas cantida-
des de peróxido de hidrógeno, y eventualmente de cataliza-
10 dor. En general, el contenido de peróxido de hidrógeno en
la fase orgánica no excede de 5% de su peso, y su conteni-
do de catalizador no excede de 1% de su peso. Lo más fre-
cuente es que los contenidos de peróxido de hidrógeno y ca-
talizador en la fase orgánica no exceden, respectivamente,
15 de 2 y 0,4% de su peso.

El líquido orgánico utilizado en la mezcla
de reacción debe ser inerte respecto a los diversos consti-
tuyentes de la mezcla de reacción, bajo las condiciones de
la reacción. Además, debe poder formar con el agua un azeó-
20 tropo heterogéneo de mínimo, cuya temperatura de ebullición
debe ser inferior, a iguales condiciones de presión, que la
temperatura de ebullición de los otros constituyentes y de
los otros azeótropos eventuales que se podrían formar en
la mezcla de reacción.

25 Por último, debe disolver al perácido carbo-
xílico formado en el curso de la reacción, y de preferen-
cia lo suficiente para que, bajo las condiciones de reac-
ción, la concentración en la fase orgánica expresada en mo-
les por litro de perácido, sea igual a por lo menos 0,05,
30 y de preferencia al menos 0,2, veces la concentración del

1 perácido en la fase acuosa.

Según un modo de realización preferido del procedimiento según la invención, se toma de forma continua una parte de la mezcla de reacción y se separa por decantación la fase acuosa de la fase orgánica, en la parte tomada. De preferencia, la fase acuosa así separada se vuelve a introducir en la mezcla de reacción. La fase orgánica así separada constituye la producción.

Esta forma de realización es particularmente ventajosa cuando se utiliza un líquido orgánico muy poco soluble en agua, y en el que el agua es poco soluble. De preferencia se elige un líquido orgánico tal que el contenido de agua en la fase orgánica sea inferior al contenido de agua en el azeótropo agua-líquido orgánico, bajo las mismas condiciones de temperatura y presión; lo más frecuente es elegirlo de manera que la cantidad de agua en la fase orgánica sea inferior a 5%, y de preferencia inferior a 1%. Por el contrario, la cantidad de líquido orgánico disuelto en la fase acuosa es menos crítica; en general se cuida de elegir un líquido orgánico tal que aquella no exceda de 10%, y más frecuentemente 5%. Además, se elige un líquido orgánico tal que las densidades de las fases acuosa y orgánica sean suficientemente diferentes para permitir la decantación.

Según una variante, igualmente preferida, del modo de realización antes citado, la fase orgánica obtenida en la decantación se utiliza, sin separación previa en sus constituyentes principales, para la fabricación de epóxidos a partir de olefinas, según procedimientos que son bien conocidos por sí mismos.

1 Contiene cantidades variables de perácido
carboxílico, que en general están comprendidas entre 5 y
40% en peso. Antes de utilizarla para la epoxidación, puede
5 ser sometida a diversos tratamientos, por ejemplo para eli-
minar las últimas trazas de humedad y de catalizador. Sin
embargo, estos no son indispensables. En el momento de la
reacción de epoxidación, la relación molar entre el peráci-
do carboxílico y la olefina a epoxidar está comprendida ge-
neralmente entre 0,01 y 20. De preferencia está comprendi-
10 da entre 0,1 y 10. Se pueden añadir igualmente a la mezcla
de reacción pequeñas cantidades de aditivos diversos, tales
como inhibidores de polimerización, estabilizadores del pe-
rácido, y secuestradores.

 La reacción de epoxidación se realiza en ge-
15 neral a temperaturas comprendidas entre 0 y 150°C. De pre-
ferencia están comprendidas entre 15 y 120°C. La presión
de reacción es en general la suficiente para mantener al me-
nos una fase líquida. En general está comprendida entre 0,05
y 80 kg/cm². Bien entendido, la temperatura y la presión
20 de reacción dependen de la naturaleza particular de la ole-
fina a epoxidar. Así, para epoxidar propileno lo más fre-
cuente es utilizar una temperatura de 20 a 100°C y una pre-
sión de 0,8 a 30 kg/cm². Para epoxidar cloruro de alilo y
alcohol alílico, lo más frecuente es utilizar una tempera-
25 tura de 20 a 150°C y una presión de 0,1 a 10 kg/cm². Los
reactores utilizados para efectuar la reacción de epoxida-
ción son, en general, reactores que favorecen los intercam-
bios térmicos, para controlar mejor las temperaturas de
reacción. Así, se pueden utilizar reactores tubulares o au-
30 toclaves, un reactor único o reactores en cascada.

1 La mezcla de reacción obtenida en la epoxi-
dación está constituida esencialmente por el líquido orgá-
nico, óxido de olefina, ácido carboxílico y reactivos no
5 transformados; puede contener eventualmente pequeñas canti-
dades de subproductos y de aditivos diversos. Habitualmen-
te se somete a una primera separación, de manera que se re-
cupere la olefina no transformada, por una parte, y una pri-
mera solución orgánica líquida constituida esencialmente
por líquido orgánico, óxido de olefina, ácido carboxílico
10 y, eventualmente, perácido carboxílico no transformado.

 En el caso de las olefinas ligeras, por ejem-
plo propileno, esta separación se hace ventajosamente por
simple disminución rápida de la presión hasta la presión
atmosférica. Para las olefinas más pesadas, por ejemplo clo-
15 ruro de alilo o alcohol alílico, se puede efectuar esta pri-
mera separación por destilación. La olefina recogida se re-
circula ventajosamente a la reacción de epoxidación. Para
hacerlo se puede absorber la olefina en forma gaseosa en
la fase orgánica que contiene el perácido, antes de enviar
20 a la epoxidación. Igualmente, se puede condensar la olefi-
na y luego solamente enviarla a la epoxidación.

 La primera solución orgánica líquida recog-
da en la primera separación se somete habitualmente a una
segunda separación, ventajosamente por destilación, de ma-
25 nera que se recupere el óxido de olefina deseado, por una
parte, y una segunda solución orgánica de ácido carboxíli-
co en el líquido orgánico, por otra parte. El óxido de ole-
fina se puede utilizar tal cual, o se puede someter a cier-
tas etapas ulteriores de depuración, para eliminar del mis-
30 mo las trazas eventuales de subproductos, tales como alde-

1 hidos.

Según la variante ahora descrita, la solución de ácido carboxílico en el líquido orgánico, que contiene además, eventualmente, el perácido carboxílico no transformado, así como ciertos subproductos y aditivos tales como los antes citados, se envía directamente a la fabricación del perácido. Ventajosamente, esta solución se precalienta antes de ser introducida en la zona de reacción, de manera que se aporte al menos parte del calor necesario para la destilación azeotrópica.

Cuando se utiliza esta variante preferida, el líquido orgánico se elige entre aquellos cuya temperatura de ebullición es superior a las de la olefina y el óxido de olefina. Por otra parte, conviene que el líquido orgánico no forma azeótropo con la olefina y el óxido de olefina. Por último, en el caso de que sea capaz de formar azeótropo con el ácido carboxílico o el perácido carboxílico, conviene que las temperaturas de ebullición de estos azeótropos sean superiores a las de la olefina y el óxido de olefina.

Todos los compuestos orgánicos líquidos bajo las condiciones de reacción, que responden a las condiciones antes definidas, pueden convenir para realizar el procedimiento según la invención. Estos líquidos se eligen en general entre los ésteres carboxílicos, éteres, hidrocarburos halogenados, hidrocarburos no sustituidos, hidrocarburos sustituidos con grupos nitro, ésteres no ácidos de los ácidos nítrico, carbónico y fosfórico, y mezclas de los mismos.

30 Como ésteres carboxílicos que en general son

1 convenientes se pueden señalar los ésteres alifáticos, ali
cíclicos o aromáticos de ácidos mono- o policarboxílicos
con alcoholes mono- o polivalentes que contienen de 4 a 20,
5 y de preferencia de 4 a 10, átomos de carbono en la molécu
la. Entre ellos son particularmente convenientes los for-
miatos y acetatos de isopropilo, propilo, butilo, isobuti-
lo, sec-butilo, terc-butilo, amilo, isoamilo y sec-amilo, los
mono- y dicloroacetatos, propionatos, butiratos e isobuti-
ratos de metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobu
10 tilo e isoamilo, los valeratos, isovaleratos y caproatos
de metilo, etilo y propilo, los acetatos de metoxietilo,
etoxietilo y ciclohexilo, el pivalato de metilo y los éste
res dietílicos de los ácidos ftálico y adípico.

15 Como éteres que en general son convenientes
se pueden señalar los éteres alifáticos simétricos o asimé
tricos que contienen de 4 a 12 átomos de carbono, tales co
mo el éter 2,2'-diclorodietílico, éter butiletílico, éter
terc-butiletílico, éter terc-amilmetílico, éter diisopropi
lico, éter dipropílico, éter dibutílico, éter etilhexílico
20 y éter diisobutílico.

Como hidrocarburos halogenados que en gene-
ral son convenientes se pueden señalar los hidrocarburos
halogenados aromáticos, alifáticos y alicíclicos que contie
nen de 1 a 8 átomos de carbono en su molécula, sustituidos
25 con al menos un halógeno elegido, de preferencia, entre clo
ro, fluor y bromo. Son hidrocarburos halogenados particular
mente convenientes de tetracloruro de carbono, cloroformo,
cloruro de metileno, di-, tri-, tetra- y pentacloroetanos,
triclorotrifluoroetanos, tri- y tetracloroetileno, mono-,
30 di- y tricloropropanos, butanos, metilpropanos, pentano y

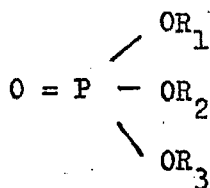
1 hexanos mono- o policlorados, mono- y diclorobencenos, y
clorotoluenos.

Como hidrocarburos sustituidos con grupos ni-
tro, que en general son convenientes, se pueden mencionar
5 los hidrocarburos que contienen de 3 a 8 átomos de carbono
aromáticos, alifáticos o alicíclicos, tales como los nitro
propanos, nitrobenzono y nitrociclohexano.

Como hidrocarburos no sustituidos que en ge-
neral son convenientes se pueden señalar los hidrocarburos
10 que contienen de 5 a 14 átomos de carbono alifáticos, aro-
máticos o alicíclicos, tales como benzono, tolueno, xileno,
pentano, hexano, heptano, octano, diisobutilo, ciclohexano,
metilciclohexano y tetralina.

Como ésteres de ácido carbónico que en gene-
ral son convenientes se pueden mencionar los ésteres alifá-
ticos que contienen de 3 a 9 átomos de carbono en la molécu-
la, tales como los carbonatos de dimetilo, dietilo, diiso-
butilo, dibutilo, di-terc-butilo, dipropilo y diisopropilo.
Los ésteres de ácido nítrico que en general son convenien-
tes aquellos elegidos entre los ésteres alifáticos que con-
20 tienen de 1 a 5 átomos de carbono en la molécula, tales co-
mo los nitratos de metilo, propilo, butilo e isoamilo. En
cuanto a los ésteres de ácido fosfórico que son convenien-
tes, son aquellos que responden a la fórmula:

25



30 donde R_1 , R_2 y R_3 son idénticos o diferentes, y represen-

1 tan grupos alcohol, arilo, arilalcohol o alcarilo tales
que la molécula contiene de 3 a 30 átomos de carbono. A tí-
tulo de ejemplos concretos de fosfatos se pueden señalar
los fosfatos de trimetilo, tributilo, trioctilo y dioctil-
5 fenilo.

Son líquidos orgánicos que son particularmente ade-
cuados para ser utilizados en la fabricación de los peráci-
dos acético y propiónico el benceno, tolueno, 1,2-dicloro-
propano, 1,1,2,2-tetracloroetano, pentacloroetano, tetraclo-
10 roetileno, 1-nitropropano, clorobenceno, para-clorotolueno,
cloroacetato de metilo, carbonato de dietilo, dicloroetano,
acetato de butilo, ciclohexano y fosfato de tributilo. Se
obtienen resultados particularmente buenos con el 1,2-diclo-
ropropano, 1,2-dicloroetano, 1,1,2,2-tetracloroetano y sus
15 mezclas.

El azeótropo recogido por destilación se
condensa, en general, y se somete a una decantación de mane-
ra que se separe el agua del líquido orgánico. El líquido
orgánico así recogido se puede utilizar ventajosamente, al
20 menos en parte, para asegurar el reflujo en la zona de des-
tilación. También se puede volver a introducir, en general
tras vaporización, en la zona de reacción, para que sirva
para formar la fase orgánica. Esta introducción en forma
de vapor permite aportar, al menos en parte, el calor nece-
25 sario para la vaporización del azeotropo agua-líquido orgá-
nico.

El procedimiento de la invención se puede
aplicar a la fabricación de gran número de perácidos carbo-
xílicos. Así, se puede utilizar para formar perácidos par-
30 tiendo de ácidos mono- o policarboxílicos. En este último

1 caso, el ácido policarboxílico se puede utilizar igualmente en el procedimiento según la invención, en forma del correspondiente anhídrido. El procedimiento según la invención es particularmente conveniente para la peracidificación de ácidos carboxílicos que contienen de 1 a 10 átomos de carbono, tales como ácidos carboxílicos alifáticos, alíclicos o aromáticos, tales como ácido fórmico, ácido acético, ácidos cloroacéticos, ácido propiónico, ácido butanoico, ácido o anhídrido maleico, ácido benzoico, ácido ciclohexanocarboxílico y los ácidos y anhídrido ftálicos. Se obtienen resultados particularmente ventajosos en la fabricación de perácidos acético y propiónico partiendo respectivamente de los ácidos acético y propiónico.

El catalizador utilizado es en general un catalizador ácido conveniente para reacciones de esterificación, tal como, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácidos alcohil-, aril-, arilalcohil-, alcohilarilsulfónicos, ácido fosfórico, fosfatos ácidos de alcohol, arilo, alcohilarilo y arilalcohilo, ácido trifluoroacético, ácido acetilsulfacético, así como resinas intercambiadoras de iones del tipo de polímeros o copolímeros sulfonados. Como catalizadores preferidos se pueden señalar más particularmente el ácido sulfúrico y los ácidos metano-, etano-, benceno-, tolueno-, xileno-, butano-, propano- y naftalenosulfónicos. Entre estos catalizadores se prefiere utilizar aquellos que son solubles en agua y no son solubles, o lo son poco, en el líquido orgánico. Los mejores resultados se obtienen con los catalizadores solubles en agua cuya concentración en la fase orgánica es, bajo las condiciones de reacción, inferior a 3% y de preferencia inferior a 1% en peso. Se han obtenido

1 resultados particularmente ventajosos con el ácido sulfúrico.

La concentración de catalizador en la mezcla de reacción puede variar en grandes proporciones. Para obtener velocidades de reacción elevadas se utilizan en general
5 concentraciones de catalizador importantes. En general, se utiliza una cantidad de catalizador superior al 5% del peso total de ácido y perácido carboxílicos presentes en la mezcla de reacción. El contenido de catalizador en peso está comprendido de preferencia entre 0,1 y 30 veces el peso
10 total de ácido y perácido carboxílicos presentes en la mezcla de reacción. Los mejores resultados se obtienen cuando este contenido está comprendido entre 0,2 y 10 veces el peso total de ácido y perácido carboxílicos.

El catalizador se puede utilizar en estado
15 puro. Sin embargo, es ventajoso utilizarlo en forma de solución acuosa, si es soluble en agua. En ese caso, el catalizador se puede utilizar ventajosamente volviendo a introducir en la mezcla de reacción la fase acuosa procedente de la decantación de aquella, si es necesario tras haber añadi-
20 do un completo de catalizador. En general, la concentración de catalizador soluble en agua, en la fase acuosa, está comprendida entre 10 y 60% en peso.

El ácido carboxílico se puede utilizar en el procedimiento según la invención en estado puro. En general se utiliza, sin embargo, en forma de solución en el
25 líquido orgánico. Se introducen ventajosamente en la mezcla de reacción semejantes soluciones que contienen de 2 a 70% y de preferencia de 5 a 60%, en peso, de ácido carboxílico. Para preparar esas soluciones se puede utilizar líquido orgánico procedente de la decantación del azeótropo destila-
30

1 do, líquido orgánico de nueva aportación o también líquido orgánico recuperado tras utilización de la solución orgánica de perácido.

5 El peróxido de hidrógeno utilizado para la reacción se puede utilizar en estado puro, o como soluciones acuosas.

10 El peróxido de hidrógeno se puede utilizar en forma de solución acuosa. Ventajosamente, se utilizan soluciones concentradas en peróxido de hidrógeno, que contienen de 20 a 90% en peso de peróxido de hidrógeno. Pueden convenir igualmente otras concentraciones, pero son menos favorables. En efecto, a las concentraciones más bajas de peróxido de hidrógeno, las cantidades de agua a eliminar por destilación azeotrópica son muy importantes, mientras que las soluciones más concentradas en peróxido de hidrógeno son difíciles de producir industrialmente.

15 En la mezcla de reacción, las proporciones de reactivos pueden variar de manera absoluta y una respecto a otra, en el interior de límites amplios, sobre todo en función de las velocidades de introducción elegidas para los reactivos. Así, la cantidad de peróxido e hidrógeno está comprendida en general entre 0,1 y 10, y de preferencia entre 0,2 y 5, moles por mol de función carboxilo. Los resultados más ventajosos se obtienen habitualmente cuando se introducen en la mezcla de reacción cantidades de peróxido de hidrógeno y ácido carboxílico en una relación próxima a la estequiométrica, o ligeramente inferior. Por tanto, el peróxido de hidrógeno y el ácido carboxílico se introducen de preferencia en cantidades tales que se introducen entre 0,2 y 2, y de preferencia entre 0,4 y 1,2,

1 moles de peróxido de hidrógeno por mol de función carboxilo.

El peróxido de hidrógeno se puede introducir directamente en el reactor o en la solución acuosa de catalizador enviada al reactor, cuando este último es soluble en agua. Ventajosamente, se introduce el peróxido de hidrógeno en la solución acuosa de catalizador enviada al reactor. Lo más frecuente es introducir el peróxido de hidrógeno en la fase acuosa recogida por decantación de la mezcla de reacción, y recirculada repetidamente al reactor. Esta introducción se hace ventajosamente de manera escalonada, de manera que se eviten concentraciones locales de peróxido de hidrógeno demasiado elevadas. El caudal de recirculación de fase acuosa debe ser suficiente para que la composición de la fase acuosa enriquecida en peróxido de hidrógeno obtenida sea siempre tal que la mezcla de reacción permanezca fuera de los límites de explosividad.

La temperatura de la mezcla de reacción se elige en general por debajo de 100°C, y lo más frecuente es que está comprendida entre 20 y 70°C. Las temperaturas superiores son menos interesantes, ya que implican un riesgo de descomposición brutal de los compuestos peroxilados. La presión se regula en función de la temperatura, de manera que se mantenga la ebullición. Por ello, puede variar entre amplias proporciones. Lo más frecuente es que esté comprendida entre 0,01 y 1,2 kg/cm².

El calor necesario para mantener la ebullición se puede aportar según técnicas clásicas, conocidas por sí mismas. Así, se puede recalentar la mezcla de reacción (fase acuosa y fase orgánica) por puesta en contacto con una superficie de intercambio calentada mediante un flui

1 do portador de calor, tal como vapor de agua. Igualmente,
de manera ventajosa, se puede introducir en forma de vapor
el líquido orgánico, el ácido carboxílico, o incluso sus
mezclas, en la mezcla de reacción.

5 Para realizar el procedimiento según la in-
vención se puede utilizar cualquier aparato conveniente pa-
ra mezclas de reacción líquidas, y principalmente reactores
de cuba provistos de sistema de agitación. Más particular-
mente, es ventajoso utilizar reactores, conocidos por sí
10 mismos, que permiten la destilación, en el curso de la reac-
ción, de uno de los constituyentes de una mezcla de reacción
líquida. En general, se trata de reactores que permiten ase-
gurar una mezcla íntima de las fases acuosa y orgánica, y
buen intercambio entre las fases líquidas y la fase gase-
15 sa, de manera que se favorezca la vaporización del azeotro-
po agua-líquido orgánico.

Estos reactores se acoplan ventajosamente a
columnas de destilación conocidas por sí mismas, tales co-
mo columnas de platos o de relleno.

20 Las diversas partes de los reactores y de
las columnas en contacto con la mezcla de reacción se fabri-
can ventajosamente con materiales resistentes a la corro-
sión, tales como aceros inoxidable, aleaciones INCONEL,
HASTELLOY, INCOLOY, NIMONIC, NI-RESIST y CHLORIMET, y con
25 aceros esmaltados.

La separación por decantación de la mezcla
de reacción retirada del reactor, y la del azeótropo agua-
-líquido orgánico recogido por la cabeza de la columna, se
puede realizar según diversas técnicas conocidas por sí
30 mismas, tales como decantación por gravedad o por acción

1 de fuerza centrífuga, o por paso a través de membranas po-
rosas mojadas selectivamente por una u otra fase. Para ello
se pueden utilizar diversos tipos de aparatos conocidos por
sí mismos. Así, se pueden utilizar decantadores florentinos,
5 decantadores centrífugos, filtros separadores de membranas,
o separadores eléctricos. La separación por decantación se
puede facilitar por una operación previa de coalescencia de
las gotitas en aparatos conocidos por sí mismos, tales como
colchones o cartuchos de materiales fibrosos que pueden ser
10 mojados, de preferencia, por la fase dispersada.

El procedimiento según la invención se puede
realizar de manera continua, en un aparato tal como el re-
presentado esquemáticamente en la figura única del dibujo
adjunto, que se refiere a un modo de realización práctica
15 particular.

En un reactor 1 coronado por una columna 2
de destilación se introduce, por la vía 23, una solución
concentrada de peróxido de hidrógeno y de catalizador, obte-
nida por mezcla, en el mezclador 22, de peróxido de hidróge-
20 no acuoso introducido por la vía 3 con catalizador introdu-
cido por la vía 8, y por la vía 5 una solución de ácido
carboxílico en un líquido orgánico, obtenida por mezcla, en
el mezclador 6, del ácido carboxílico introducido por la
vía 4, con el líquido orgánico introducido por la vía 7.

25 En el curso de la reacción, el azeótropo
agua-líquido orgánico abandona la columna 2 de destilación
por la vía 9, se condensa en el condensador 10, y se envía
por la vía 11 al decantador 12. Cuando el líquido orgánico
tiene una densidad superior a la del agua, se recoge por
30 la cabeza del decantador el agua, por la vía 13, y el lí-

1 líquido orgánico por la cola del decantador, por la vía 14;
en el caso contrario, las tomas se invierten. El líquido
orgánico se recircula a la columna de destilación por la vía
15, donde constituye el reflujo. En ciertos casos se puede
5 enviar parte de este líquido orgánico, por la vía 16, al
mezclador 6, donde sirve de disolvente del ácido carboxíli
co.

Se retira continuamente del reactor mezcla-
dor, por la vía 17, una parte de la mezcla de reacción, que
se envía al decantador 18. Cuando la densidad de la fase
10 orgánica es inferior a la de la fase acuosa, se retira por
la cabeza del decantador 18 (por la vía 20) la fase orgáni
ca que contiene el perácido carboxílico producto, y por la
cola del decantador 18 la fase acuosa, que se recircula al
reactor por la vía 19. Una purga 21 permite eliminar parte
15 de los subproductos que se acumulan en la fase acuosa. La
fase orgánica recogida por la vía 20 se puede utilizar di-
rectamente tal cual, sobre todo para realizar reacciones de
epoxidación, o también se puede someter a tratamientos de
depuración para eliminar de ella las últimas trazas de hu-
medad o de catalizador.
20

El procedimiento según la invención resulta
particularmente interesante, ya que permite obtener en con-
tinuo soluciones orgánicas sensiblemente anhidras y concen-
tradas en perácido carboxílico. Además, los riesgos de ex-
25 plosión debidos a la descomposición de los compuestos pero-
xidados en el medio de reacción están en él muy reducidos,
dado que la concentración total de compuestos peroxidados
se mantiene a nivel constante, y que no se observan jamás
puntas de concentraciones de compuestos peroxidados. La pro-
30 porción total de compuestos peroxidados en la mezcla de reac

1 ción queda permanentemente a un nivel relativamente bajo.
Además, la proporción de transformación de los reactivos es
excelente. Igualmente, el procedimiento no implica destruc-
ción del catalizador, y no necesita ningún procedimiento com-
5 plicado de recuperación del catalizador, y en particular
ninguna destilación. Por último, el procedimiento permite
la elección de condiciones de reacción que permiten alcanzar
velocidades de reacción notablemente elevadas.

Los perácidos carboxílicos obtenidos según
10 el procedimiento de la presente invención se pueden utilizar
como fuente de oxígeno activo en numerosas reacciones quími-
cas, y más particularmente para la fabricación de enóxidos
a partir de olefinas. Para ello se puede utilizar cualquier
compuesto orgánico, eventualmente sustituido, que comprenda al
15 menos un enlace carbono-carbono insaturado, y más particu-
larmente que comprende de 2 a 20 átomos de carbono en su
molécula. A título de ejemplos de tales olefinas se pueden
citar el propileno, cloruro de alilo, alcohol alílico y es-
tireno.

20 Con el fin de ilustrar la invención, sin li-
mitar por ello el alcance de la misma, se da a continuación
un ejemplo de fabricación de perácido carboxílico.

Ejemplo

El aparato utilizado es parecido al esquema-
25 tizado en la figura 1.

El reactor, de 1 l de capacidad, contiene al
principio 0,2 kg de ácido sulfúrico al 45%.

La temperatura del reactor se mantiene apli-
cada a aproximadamente 39°C, y la presión en el mismo es de
30 aproximadamente 100 mm de mercurio.

1 Se introducen en el reactor, continuamente, 0,12 kg por hora de una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 70% en peso, y 1,07 kg por hora de una solución de ácido propiónico al 27% en peso en 1,2-dicloropropano.

5 La relación ponderal entre la fase acuosa y la fase orgánica presentes en el reactor es de 1,04. Un sistema de agitación mantiene la fase acuosa y la fase orgánica en emulsión.

10 Se retira continuamente una parte de la mezcla de reacción. Tras decantación de la fracción retirada, se obtienen 1,11 kg por hora de una solución orgánica que tiene la composición siguiente:

	<u>g/kg</u>
ácido perpropiónico	200
15 ácido propiónico	92,2
peróxido de hidrógeno	2,89
agua	trazas
ácido sulfúrico	1,27
1,2-dicloropropano	703,64

20 El examen de los resultados obtenidos en el ejemplo muestra que utilizando el procedimiento de la inversión se pueden obtener soluciones orgánicas muy concentradas en ácido perpropiónico (20%), casi exentas de agua y de catalizador.

25 La solución orgánica concentrada así obtenida se puede utilizar directamente, por ejemplo para epoxidar propileno. Así se recoge una solución de óxido de propileno en 1,2-dicloropropano, que contiene además ácido propiónico y propileno que no ha reaccionado. Una primera destilación de esta solución permite recoger por cabeza de la

30

1 columna el propileno que no ha reaccionado. Una segunda des-
tilación de por la cabeza de la columna el óxido de propi-
leno, y por la cola una solución de ácido propiónico en
5 1,2-dicloropropano. Esta solución se puede utilizar direc-
tamente para efectuar la reacción de fabricación del ácido
perpropiónico.

10

15

20

25

30

1

REIVINDICACIONES

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Procedimiento para fabricar perácidos carboxílicos en continuo, por reacción del ácido carboxílico correspondiente con peróxido de hidrógeno, en presencia de un catalizador y de un líquido orgánico inerte disolvente del perácido, y capaz de formar con el agua un azeótropo heterogéneo, en el que se elimina el agua presente en la mezcla de reacción por destilación del azeótropo agua-líquido orgánico, caracterizado porque se mantiene en la mezcla de reacción una cantidad de agua suficiente para que se forme una fase acuosa diferenciada de una fase orgánica que contiene el líquido orgánico.

15

20

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la relación ponderal de la fase acuosa respecto a la fase orgánica, en la mezcla de reacción, es superior a 0,1 e inferior a 10.

25

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª o 2ª, caracterizado porque se toma una parte de la mezcla de reacción y se separa por decantación la fase acuosa de la fase orgánica en la parte tomada.

30

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque la fase orgánica se utiliza para

1 la fabricación de peróxidos a partir de olefinas, porque se
separa sucesivamente de la mezcla de reacción, procedente
de la fabricación de epóxidos, la olefina que no ha reaccio-
5 nado y el óxido de olefina producido, y porque se vuelve a
enviar directamente a la fabricación del perácido el ácido
carboxílico, bajo la forma de la solución que se recoge.

5^a.- Procedimiento según la reivindicación
4^a, caracterizado porque se elige un líquido orgánico cuya
temperatura de ebullición sea superior a la de la olefina
10 y del óxido de olefina, que no forme azeótropo con la ole-
fina y el óxido de olefina, y cuyos azeótropos eventuales
con el ácido carboxílico y el perácido carboxílico tengan
una temperatura de ebullición superior a la de la olefina
y el óxido de olefina.

15 6^a.- Procedimiento según cualquiera de las
reivindicaciones 3^a a 5^a, caracterizado porque la fase acu-
sa separada se vuelve a introducir en la mezcla de reacción.

20 7^a.- Procedimiento según cualquiera de las
reivindicaciones 1^a a 6^a, caracterizado porque se elige un
líquido orgánico tal que la solubilidad del agua en la fa-
se orgánica sea inferior al contenido de agua del azeótro-
po agua-líquido orgánico.

25 8^a.- Procedimiento según cualquiera de las
reivindicaciones 1^a a 7^a, caracterizado porque la cantidad
de catalizador presente en la mezcla de reacción está com-
prendida entre 0,1 y 30 veces el peso total de ácido y per-
ácido carboxílicos.

30 9^a.- Procedimiento según cualquiera de las
reivindicaciones 1^a a 8^a, caracterizado porque el líquido
orgánico se elige entre los ésteres carboxílicos, éteres,

1 hidrocarburos halogenados, hidrocarburos no sustituidos, hidrocarburos sustituidos con grupos nitro, y ésteres no ácidos de los ácidos nítrico, fosfórico y carbónico.

5 10a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1a a 9a, caracterizado porque el ácido carboxílico es ácido propiónico o ácido acético.

10 11a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1a a 10a, caracterizado porque el catalizador se elige entre el ácido sulfúrico, ácidos alcohol-, aril-, arilalcohol- y alcoholarilsulfónicos, ácido fosfórico, fosfatos ácidos de alcoholo, arilo, alcoholarilo y arilalcoholo, ácido trifluoroacético, ácido acetilsulfoacético y resinas intercambiadoras de iones sulfonadas.

15 12a.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1a a 11a, caracterizado porque el líquido orgánico se elige entre 1,2-dicloropropano y 1,2-dicloroetano, el ácido carboxílico es ácido propiónico, y el catalizador es ácido sulfúrico.

20 13a.- "PROCEDIMIENTO PARA FABRICAR PERACIDOS CARBOXILICOS EN CONTINUO".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

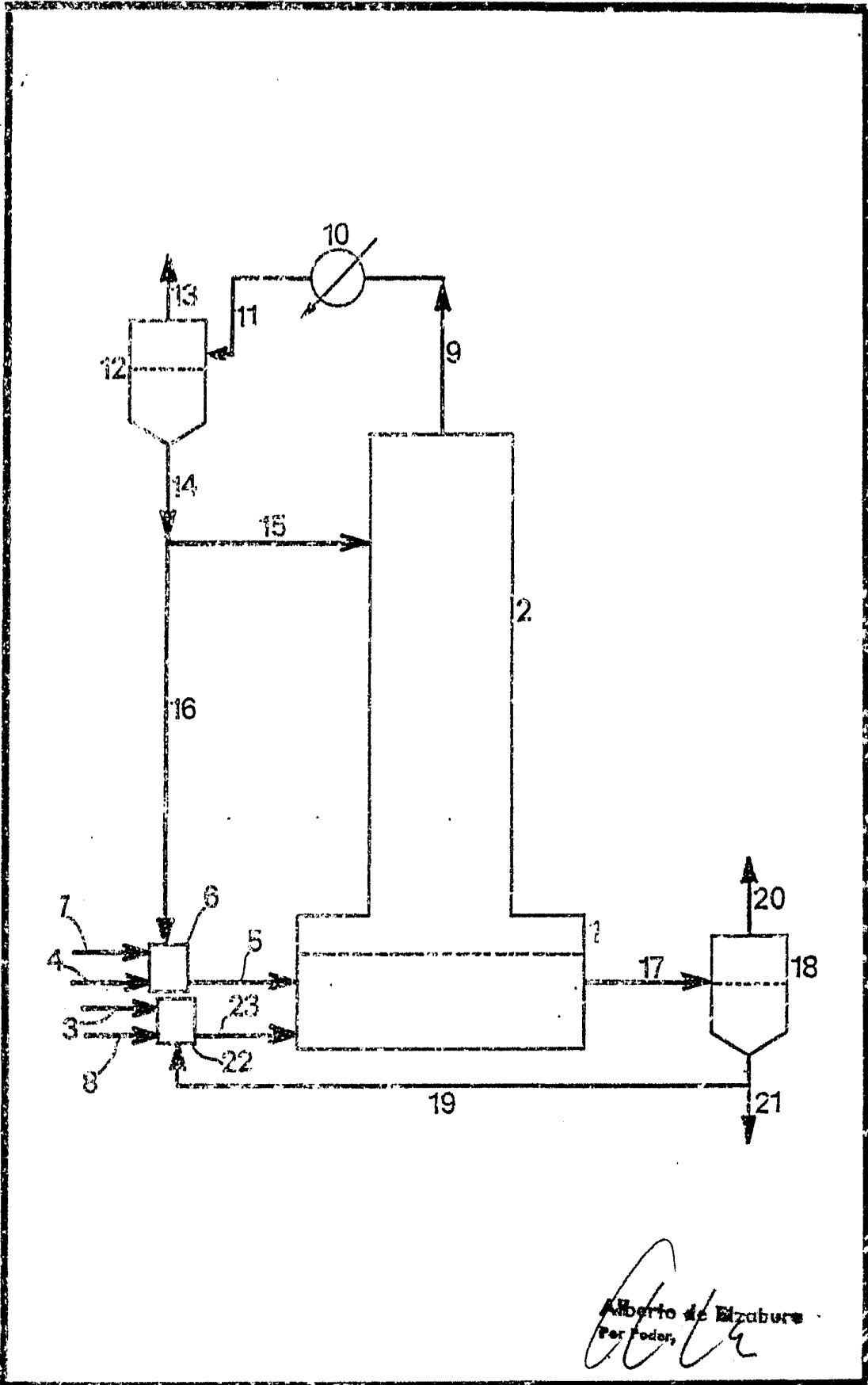
25 Esta Memoria consta de veinticuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 27. MAR 1979

P.A.

Alberto de Eizaburu
Por Poder,

30



Alberto de Elzaburo
Per Poder,