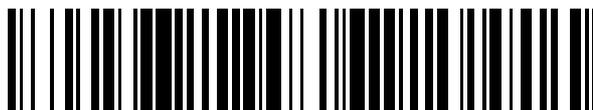


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 748**

51 Int. Cl.:
C07C 407/00 (2006.01)
C07C 409/26 (2006.01)
C07C 409/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **02396043 .8**
96 Fecha de presentación: **04.04.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1247801**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.10.2002**

54 Título: **Procedimiento de producción de ácido perboxílico**

30 Prioridad:
04.04.2001 FI 20010706

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.06.2012

73 Titular/es:
KEMIRA OYJ
PORKKALANKATU 3
00180 HELSINKI, FI

72 Inventor/es:
Pohjanvesi, Seppo;
Mustonen, Eva-Liisa;
Pukkinen, Arto y
Lehtinen, Reino

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 383 748 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de producción de ácido percarboxílico

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la producción de un producto de ácido percarboxílico, por ejemplo, un producto de ácido peracético y un producto de ácido perpropiónico, por medio de alimentación de peróxido de hidrógeno, ácido acético y agua de forma continua en un medio de reacción acuoso que contiene peróxido de hidrógeno, ácido acético, ácido percarboxílico y un catalizador ácido, en el que el peróxido de hidrógeno y el ácido acético reaccionan en presencia de un catalizador de ácido y forman ácido percarboxílico, y mediante la retirada del concentrado de ácido percarboxílico de forma continua del medio de reacción por medio de destilación.

10 La invención también se refiere a un producto de ácido percarboxílico del tipo anterior y a su uso para combatir microorganismos.

Estado de la técnica

15 A continuación, los porcentajes de concentración usados en la memoria descriptiva de la invención indican porcentajes en peso. De manera adicional, se usan acrónimos AA = ácido acético, PAA = ácido peracético, dPAA = ácido peracético destilado, ePAA = mezcla de equilibrio.

El procedimiento convencional para la producción de ácido percarboxílico, tal como ácido peracético, está basado en una reacción de equilibrio entre el mismo y agua y entre ácido acético y peróxido de hidrógeno, en un medio de reacción: $AA + H_2O \leftrightarrow PAA + H_2O$.

20 En este caso, el catalizador usado es un ácido mineral fuerte, siendo el más común ácido sulfúrico. Se prepara la mezcla de equilibrio de forma simple mezclando los componentes juntos. La mezcla de la composición de equilibrio depende, entre otras cosas, de la proporción molar de los materiales de partida.

25 En general, se producen disoluciones acuosas más fuertes y puras de ácido percarboxílico por medio de destilación de un ácido percarboxílico a partir del medio de reacción a presión reducida y temperatura elevada. De este modo, se obtiene un concentrado de ácido percarboxílico acuoso, que contiene ácido percarboxílico, agua y en general una pequeña cantidad de ácido carboxílico y posiblemente una cantidad muy pequeña de peróxido de hidrógeno.

30 La publicación de la patente EP 0 789 016 A1 divulga un procedimiento para la producción de ácido peracético. En el procedimiento, se dejan reaccionar peróxido de hidrógeno y ácido acético en una solución acuosa que contiene peróxido de hidrógeno, ácido acético, ácido peracético, ácido sulfúrico y un estabilizador (ácido fosfónico). La mezcla de equilibrio contiene 3-12 % de PAA, 1-8 % de AA y 10-35 % de H_2O_2 . La proporción molar de peróxido de hidrógeno con respecto a ácido acético en la mezcla de equilibrio se encuentra dentro del intervalo de 4-30. De manera adicional, la solución de reacción contiene 10-25 % de ácido sulfúrico. Se mantiene una presión reducida en el reactor y se calienta la mezcla de equilibrio de manera que se vaporicen el ácido acético y el agua y dejen la mezcla de reacción. La fase de vapor va destinada a destilación en columna, en la que el ácido peracético se concentra con respecto a los otros componentes. El vapor de ácido peracético es dirigido desde la columna de
35 destilación hasta un condensador, en el que el ácido peracético se condensa en una solución acuosa que presenta una concentración de PAA de 20-60 %. Se retira una parte de la solución en el interior del recipiente de producto y se devuelve una parte a la columna de destilación.

40 La patente de EE.UU. 4.904.821 divulga un procedimiento para la producción de ácido peracético de manera que el ácido peracético se encuentre en un disolvente orgánico. En el procedimiento de producción, la proporción molar de peróxido de hidrógeno con respecto a ácido acético es de 1-2. Se alimenta peróxido de hidrógeno en el interior del reactor en forma de solución acuosa de 30-35 % de manera que la proporción en peso de peróxido de hidrógeno con respecto a agua sea de 0,42-0,54. La cantidad de ácido sulfúrico es de 20-30 % en peso de toda la mezcla de equilibrio. La temperatura se encuentra dentro del intervalo de 55-70 °C y la presión es de 100-200 mbares. La fase de vapor formada en la reacción, que contiene ácido peracético, ácido acético y agua, se dirige a la zona de
45 absorción en contacto con un fosfato orgánico que circula en la dirección opuesta, en donde una parte del ácido peracético y del ácido acético pasa al interior del disolvente.

Las cantidades de ácido sulfúrico presentadas en las publicaciones de patente anteriormente mencionadas son muy típicas de la tecnología de producción actualmente usada. El catalizador ácido acelera la reacción entre el ácido carboxílico y el peróxido de hidrógeno y la formación de la mezcla de equilibrio.

50 La publicación de la patente GB 1 014 361 divulga resultados de los ensayos cuyo objetivo es determinar cuando ácido sulfúrico se requiere en la mezcla de reacción. Resulta evidente a partir de los resultados presentados en la tabla de la solicitud de patente que, si se usa ácido sulfúrico en una cantidad de 1 %, la concentración de PAA en el destilado permanece baja y el tiempo de retención de la reacción es más que tres veces el de los ensayos en los cuales se usó ácido sulfúrico en una cantidad de 9-20 %. Por otra parte, si se usa ácido sulfúrico en una cantidad mayor que 20 %, es necesario añadir agua a la mezcla de reacción. En este caso, el ácido sulfúrico y el agua
55

ocupan una proporción bastante grande del volumen del reactor, y al cantidad de producto por unidad de volumen del reactor disminuye. Sobre al base de estos ensayos, la solicitud de patente presenta un procedimiento para la producción de ácido peracético en el que se dejan reaccionar peróxido de hidrógeno y ácido acético, cuya proporción molar es de 0,3-5, en una mezcla de reacción que contiene 5-20 % de ácido sulfúrico y 20-75 % de agua, a una temperatura de 20-80 °C y a una presión de 2-46,55 kPa. El producto de reacción que se vaporiza fuera de la muestra, el producto que contiene PAA, AA y agua, es dirigido a un condensador y es recuperado.

La publicación de la patente EP 1 004 576 A1 divulga un procedimiento para producir ácido peracético por medio de destilación continua en el que, para evitar las pérdidas excesivas de peróxido de hidrógeno y ácido peracético debidas a la descomposición, se purga por debajo de 1 % en v/v del flujo de alimentación para controlar las impurezas no volátiles de las materias primas que, de otro modo, se generarían y catalizarían la descomposición.

En la producción de ácido percarboxílico destilado el medio de reacción contiene grandes cantidades de ácido sulfúrico e impurezas metálicas. Las impurezas se acumulan en el medio de reacción, y por tanto, el medio es retirado en momentos predeterminados como producto inferior cuando la cantidad de impurezas crece demasiado. En los procedimientos de producción convencionales esto constituye un residuo no apto para uso, y por ellos se han llevado a cabo intentos para mantener la cantidad de la solución a retirar en un valor lo más pequeño posible. Las impurezas metálicas proceden principalmente del ácido carboxílico y el peróxido de hidrógeno. Las impurezas metálicas resultan perjudiciales debido a que, entre otras cosas, descomponen el peróxido de hidrógeno.

De manera convencional, de este modo, el producto inferior es un residuo no apto para uso debido a las grandes cantidades de ácido sulfúrico e impurezas presentes en el mismo. En el procedimiento convencional, siempre existe el riesgo adicional de la acumulación de grandes cantidades de impurezas metálicas en el producto inferior de forma que tienden a descomponer la solución de ácido carboxílico, y puede dar como resultado, de manera peligrosa, a un rápido aumento de presión.

De este modo, en el campo, existe una necesidad clara de un procedimiento de producción en el que, por una parte, se pueda usar el producto inferior como tal y, por otra parte, el procedimiento de producción sea seguro. En este caso de mejora de la aptitud de uso del producto de producción mejoraría al mismo tiempo la rentabilidad de todo el procedimiento de producción.

Objetos de la invención y de sus logros

El objeto de la invención es proporcionar un procedimiento continuo para la producción de ácido percarboxílico en el que la proporción de eficacia de las materias primas sería elevada de forma máxima, es decir, para producir un producto inferior apto para su uso. Un objeto adicional es un procedimiento seguro para la generación de productos de ácido percarboxílico.

Estos objetos se consiguen con el procedimiento continuo para la producción de ácido percarboxílico descrito anteriormente, procedimiento que se caracteriza principalmente por que el catalizador de ácido sulfúrico se alimenta de forma continua en el interior del medio de reacción que contiene 10-20 % en peso de ácido peracético, 10-30 % en peso de peróxido de hidrógeno, 20-30 % en peso de ácido acético, 1-5 % en peso de ácido sulfúrico y agua y a partir del medio de reacción se extrae de forma continua 3-10 % en peso de la cantidad total de materiales alimentados en forma de producto inferior. Se ha constatado que, por medio de dicha alimentación continua y extracción, es posible sacar las impurezas del medio de reacción. De este modo, el procedimiento de producción de acuerdo con la invención produce dos mezclas aptas para su uso. Cuando se extrae de manera continua el producto inferior para dar lugar al almacenamiento de producto, se retiran las impurezas acumuladas en la parte inferior del recipiente de reacción y su concentración en el medio de reacción permanece baja. Esto mejora la seguridad del procedimiento de producción. Por otra parte, el producto inferior retirado presenta cantidades menores de impurezas y de este modo es apto para su uso.

El presente procedimiento resulta apropiado para la producción de todo tipo de ácidos percarboxílicos, tales como ácido perpropiónico y ácido peracético. No obstante, el procedimiento resulta muy ventajoso en la producción de ácido peracético.

Por su parte, la invención está basada en la extracción continua del medio de reacción de desde el fondo de una columna o similar, en cuyo caso tanto el medio de reacción como el producto inferior son más puros. En el procedimiento resulta ventajoso mantener el estado estacionario, en el que la cantidad de alimentación y la composición, la composición del medio de reacción y las cantidades de extracción y las composiciones se mantienen sustancialmente constantes. Esto significa, entre otras cosas, que se añade a la mezcla de reacción tanto catalizador como es retirado en el producto inferior. En general, se permite la reacción de equilibrio entre ácido carboxílico y peróxido de hidrógeno, y ácido percarboxílico y agua, con el fin de determinar la composición del medio de reacción.

Se puede retirar el producto de fondo en la cantidad deseada. Cuando mayor sea la cantidad de producto inferior extraída, más puro será el medio de reacción y el propio producto inferior. Preferentemente, el producto inferior se extrae en una cantidad de 3-5 % en peso, de la cantidad total de los materiales alimentados.

Como se ha comentado anteriormente, una gran cantidad grande de catalizador ácido en el producto inferior reduce su aptitud de uso. De este modo, en el procedimiento de la presente solicitud la cantidad de catalizador de ácido sulfúrico en el medio de reacción se encuentra dentro de un intervalo de concentración de 1-5 % en peso, del modo más preferido de 2-3 % en peso. Concretamente, se ha observado que la reducción de la cantidad de catalizador ácido no necesariamente reduce la concentración de ácido percarboxílico en el destilado de la manera que se establece en el documento GB 1 014 361; esto puede verse afectado, por ejemplo, por el aumento de la concentración de ácido percarboxílico en el medio de reacción a la vuelta de las concentraciones recomendadas anteriores. Además, se puede hacer que la operación de destilación sea más eficaz por varios medios.

El procedimiento de acuerdo con la invención trabaja mejora en la producción de ácido peracético si se mantiene el medio de reacción en una proporción molar de ácido acético con respecto a agua que se encuentre por encima de aproximadamente 0,12, preferentemente por encima de aproximadamente 0,15, preferentemente de al menos aproximadamente 0,20. Al mismo tiempo, la concentración preferida de ácido acético en el medio de reacción es de 20-30 % en peso.

La proporción molar preferida de peróxido de hidrógeno con respecto a ácido acético en el medio de reacción es de 0,5:1 -5:1, y del modo más preferido de aproximadamente 1:1. Al mismo tiempo, en el medio de reacción, se mantiene una concentración de peróxido de hidrógeno de 10-30 % en peso, preferentemente de 15-25 % en peso. La concentración de ácido peracético en el medio de reacción es de 10-20 % en peso.

Como se ha comentado anteriormente, se llevan a cabo la alimentación continua del catalizador ácido y la extracción continua del producto inferior en un procedimiento de percarboxílico en el que se extrae de forma continua el concentrado de ácido percarboxílico del medio de reacción por medio de destilación. En la producción del ácido peracético, preferentemente la destilación se lleva a cabo de manera que la concentración de ácido peracético en el concentrado sea de 20-70 % en peso, más preferentemente que dicha concentración sea de 30-60 % en peso, y del modo más preferido que la concentración sea de 35-50 % en peso. Típicamente se ajusta la temperatura de destilación a un valor de 40-80 °C, preferentemente a un valor de 45-55 °C y se ajusta la presión a un valor de 40-100 mbares, preferentemente un valor de 50-70 mbares.

La invención también se refiere a un producto de ácido peracético que se puede producir por medio del procedimiento anterior, recuperando dicho producto inferior. De este modo, el producto de ácido peracético de acuerdo con la invención se caracteriza por que contiene 10-20 % en peso de ácido peracético, 10-30 % en peso de peróxido de hidrógeno, 20-30 % en peso de ácido acético y 1-5 % en peso de ácido sulfúrico y agua.

En comparación con el estado de la técnica, el producto de ácido peracético de la presente invención contiene menos ácido sulfúrico, y cantidades mayores de las sustancias iniciales y ácido peracético. Además, debido al flujo de acuerdo con la invención, el producto de ácido peracético no contiene grandes cantidades de impurezas metálicas tales como hierro y cromo como en el caso de los productos inferiores de acuerdo con el estado de la técnica.

Finalmente, la invención también se refiere al uso, para combatir microorganismos, de un producto de ácido peracético que contiene 10-20 % en peso de ácido peracético, 10-30 % en peso de peróxido de hidrógeno, 20-30 % en peso de ácido acético, 1-5 % en peso de ácido sulfúrico y agua.

También se ha observado que el producto inferior se puede usar para aplicaciones de desinfección, la retirada de olores y la destrucción de microbios nocivos. De este modo, no es necesario tirarlo como en el caso de los procedimientos de producción convencionales, en los cuales las cantidades de ácido sulfúrico y metales en el producto inferior son tan elevadas que el producto inferior no resulta apropiado para el uso en dichas aplicaciones.

A continuación, se describe la invención con más detalle, haciendo referencia a la figura adjunta, que muestra en forma de diagrama el procedimiento usado en la producción de ácido peracético.

La producción tiene lugar en una columna de destilación 1, en cuya parte inferior 2 se alimentan las materias primas de la solución de equilibrio; ácido acético, peróxido de hidrógeno, agua y ácido sulfúrico que sirve como catalizador. Además la solución contiene ácido dipicolínico como estabilizador. La solución de equilibrio se diluye con agua de forma que el destilado sale a la concentración correcta. Se alimenta ácido sulfúrico en la parte inferior de la columna de destilación en una cantidad igual a la que se extrae en el producto inferior. En la columna, se mantiene una presión reducida y una temperatura de aproximadamente 45-55 °C. Las materias primas reaccionan en la parte inferior 2 de la columna y forman ácido peracético y agua. Se destilan el ácido peracético y agua en forma de destilado a partir de la solución de equilibrio desde el extremo superior 3 de la columna. Parte de ácido acético es transportado al destilado. En la parte inferior de la columna, se acumulan impurezas (por ejemplo, hierro y cromo), que penetran en el ácido acético y en el peróxido de hidrógeno. Estas impurezas salen junto con el producto inferior. La cantidad de producto inferior extraído es de 3-5 % de la cantidad de solución de equilibrio. Se añade una cantidad de ácido sulfúrico nuevo, que corresponde a la cantidad de ácido sulfúrico que abandona el producto inferior, sobre la corriente 4 de alimentación de materias primas, como se ha mencionado anteriormente, con el fin de su concentración permanezca en el valor correcto. Se bombea la solución de equilibrio por medio de la tubería 6 con una bomba hasta la parte superior del vaporizador 8. El vaporizador 8 presenta tuberías en cuyas superficies

internas fluye la solución y se calienta. Se calientan las tuberías desde la parte exterior con un vapor de agua saturado que presenta una temperatura de 70-80 °C y una presión por debajo de 1 bar. A partir del vaporizador 8, la solución caliente fluye y el vapor retro-fluye hasta la parte inferior de la columna por medio de la conexión 9.

5 La separación tiene lugar en el lecho de relleno de la columna, y el vapor se condensa en una condensador 10, a partir del cual se extrae todo. Se saca una parte del destilado en forma de producto a partir de la tubería 13, y se envía de nuevo una parte a la columna con el fin de obtener un grado de pureza suficiente para el producto. Por proporción de retorno se entiende la proporción en peso de destilado con respecto a condensado retornado. Se enfría el condensador 8 usando un ciclo cerrado de agua de refrigeración, en el cual se usa agua pura. El agua pura viaja por medio de un dispositivo de refrigeración.

10 El producto de fondo contiene 10-15 % de ácido peracético, 25 % de ácido acético y 20 % de peróxido de hidrógeno y aproximadamente 3 % de ácido sulfúrico. El producto contiene 40 % de ácido peracético y menos que 4 % de ácido acético y menos que 2 % de peróxido de hidrógeno. Se enfría el producto con el fin de que no se produzca la descomposición en sus materias primas. Se almacena el producto en frío.

Ejemplo

15 Se usó el procedimiento descrito anteriormente usado en la producción continua de ácido peracético. La temperatura de destilación de la columna estaba dentro del intervalo de 45-55 °C y su presión en 50-70 bares. Se extrajo la solución inferior en una cantidad de 2-4 %, calculada a partir de la cantidad total de materiales alimentados en forma de materias primas.

El análisis de la solución destilada (dPAA) fue.

20 PAA 44,6 %
AA < 1 %

El análisis del producto inferior (ePAA) fue:

25 PAA 15,0 %
AA 25,2 %
H₂O₂ 18,9 %
H₂SO₄ 2,2 %
Metales 2,5 ppm

30 La idea básica de la invención es que, al contrario de lo que se creía previamente, se puede producir ácido percarboxílico de forma continua con una cantidad muy pequeña de catalizador ácido sin aumentar sustancialmente el tiempo de retención. Una cantidad menor de catalizador reduce la velocidad de reacción, pero por otra parte el tiempo de retención puede verse afectado de muchas formas, como se ha comentado anteriormente. La cantidad pequeña de catalizador ácido e impurezas convierte al producto inferior en un producto apto para uso. Respectivamente, cuando se extrae de forma continua el producto inferior en una cantidad de 3-5 % de la cantidad de materias primas que se alimentan, las cantidades de impurezas de la columna son menores y se mejora la seguridad del procedimiento. De este modo, la invención mejora no solo la rentabilidad sino también la seguridad del procedimiento de producción.

35

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de producción de un producto de ácido peracético mediante alimentación de peróxido de hidrógeno, ácido acético y agua de forma continua al interior de un medio de reacción acuoso que contiene peróxido de hidrógeno, ácido acético, ácido peracético y un catalizador de ácido sulfúrico, en el que el peróxido de hidrógeno y el ácido acético reaccionan en presencia del catalizador de ácido sulfúrico y forman ácido peracético, y mediante la retirada de un concentrado de ácido peracético acuoso de forma continua a partir del medio de reacción por medio de destilación, **caracterizado porque** el catalizador de ácido sulfúrico es alimentado de forma continua en el interior del medio de reacción que contiene 10-20 % en peso de ácido peracético, 10-30 % en peso de peróxido de hidrógeno, 20-30 % en peso de ácido acético, 1-5 % en peso de ácido sulfúrico y agua y, a partir del medio de reacción, se extrae de forma continua 3-10 % en peso de la cantidad total de los materiales alimentados en forma de producto inferior.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** se mantiene un estado estacionario en el que la cantidad y composición de la corriente de alimentación, la composición del medio de reacción y las cantidades y composiciones extraídas se mantienen sustancialmente constantes.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** la cantidad de catalizador de ácido sulfúrico en el medio de reacción se mantiene en 2-3 % en peso.
4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, 2 ó 3, **caracterizado porque** se mantiene en el medio de reacción una proporción molar de ácido acético con respecto a agua que se encuentra por encima de 0,15.
5. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se mantiene en el medio de reacción una proporción molar de peróxido de hidrógeno con respecto a ácido acético de 0,5:1 - 5:1.
6. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el concentrado de ácido peracético se retira del medio de reacción de forma continua por medio de destilación de manera que la concentración de ácido peracético en el concentrado es de 30-60 % en peso.
7. El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la temperatura de destilación está ajustada en un valor de 40-80 °C y la presión de destilación está ajustada en un valor de 40-100 mbares.

