



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 572**

51 Int. Cl.:
C07C 31/42 (2006.01)
C07C 29/62 (2006.01)
C07C 31/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04819682 .8**
96 Fecha de presentación : **18.11.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1687248**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.08.2006**

54 Título: **Proceso para producción de dicloropropanol a partir de glicerol y un agente clorado y en presencia de un catalizador seleccionado de ácido adípico y ácido glutárico.**

30 Prioridad: **20.11.2003 FR 03 13625**
05.04.2004 FR 04 03555
08.04.2004 US 560676 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.11.2011

73 Titular/es: **SOLVAY (Société Anonyme)**
rue du Prince Albert, 33
1050 Bruxelles, BE

72 Inventor/es: **Krafft, Philippe;**
Gilbeau, Patrick;
Gosselin, Benoît y
Claessens, Sara

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 367 572 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

Proceso para producción de dicloropropanol a partir de glicerol y un agente clorado y en presencia de un catalizador seleccionado de ácido adípico y ácido glutárico.

La presente invención se refiere a un proceso para producción de dicloropropanol.

5 Es sabido que los recursos petroquímicos naturales, por ejemplo petróleo o gas natural, que están disponibles en la tierra son limitados. Actualmente, estos recursos se utilizan para producción de combustibles y como materia prima para producción de una gran diversidad de compuestos orgánicos útiles tales como monómeros o sustancias reaccionantes para producción de plásticos, por ejemplo epíclorhidrina o dicloropropanol (véase, por ejemplo, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, vol. A9, p. 539-540). Documents Chemistry and Industry, 20 de noviembre, 1931, parte III, páginas 949-954, y 27 de noviembre, 1931, parte III, páginas 970 a 975, describen un proceso para la síntesis de dicloropropanol a partir de glicerol y ácido clorhídrico en presencia de ácido acético como catalizador ácido.

10 El documento DE 197308 describe un método para la síntesis de mono-clorhidrina a partir de glicerol y ácido clorhídrico gaseoso en presencia de un ácido dicarboxílico como catalizador. Cuando se utiliza como catalizador ácido acético se obtiene una mixtura de mono- y diclorhidrina.

De acuerdo con procesos conocidos para producción de dicloropropanol, el producto se obtiene generalmente en solución fuertemente diluida con un título de 5 a 15% en peso. En tal caso es particularmente costosa la purificación del mismo. Además, el isómero principal obtenido de acuerdo con tales procesos es 2,3-dicloropropano-1-ol.

20 Era deseable encontrar usos y procesos que hicieran posible reducir el consumo de productos petroquímicos naturales, en particular para los usos arriba mencionados.

Era también deseable encontrar procesos para reutilización de los subproductos de otros procesos de producción a fin de minimizar la cantidad global de sub-productos que tienen que eliminarse o destruirse, un proceso para producción de dicloropropanol, de acuerdo con el cual se somete glicerol a una reacción con un agente de cloración, en presencia de un catalizador seleccionado de ácido glutárico y ácido adípico.

25 Por consiguiente, la invención se refiere a un proceso para producción de dicloropropanol, de acuerdo con el cual se somete glicerol a una reacción con un agente de cloración, en presencia de un catalizador seleccionado de ácido glutárico y ácido adípico.

30 El proceso de acuerdo con la invención hace posible obtener dicloropropanol al mismo tiempo que minimiza el consumo de recursos naturales de petróleo. El glicerol derivado de materias primas renovables puede utilizarse fácil y eficazmente en reacciones para producción de dicloropropanol.

En caso necesario, el glicerol bruto puede purificarse fácilmente con vistas a utilización del mismo en la producción de dicloropropanol.

35 La expresión "glicerol obtenido a partir de materias primas renovables" tiene por objeto denotar en particular glicerol obtenido en el curso de la producción de biodiesel, o bien glicerol obtenido durante conversiones de grasas o aceites de origen vegetal o animal en general, tales como reacciones de saponificación, trans-esterificación o hidrólisis. Un glicerol particularmente adecuado puede obtenerse durante la conversión de grasas animales. Otro glicerol particularmente adecuado puede obtenerse durante la producción de biodiesel.

En contraste, el glicerol sintético se obtiene generalmente a partir de recursos petroquímicos.

40 En el proceso de acuerdo con la invención, el glicerol puede ser un producto bruto o un producto purificado. Cuando el glicerol es un producto bruto, el mismo puede comprender, por ejemplo, agua y una sal metálica, en particular un cloruro metálico, que se selecciona preferiblemente de NaCl y KCl. La sal metálica puede seleccionarse también a partir de sulfatos metálicos tales como sulfato de sodio y sulfato de potasio. El producto bruto puede contener también impurezas orgánicas tales como compuestos de carbonilo, en particular aldehídos, ácidos grasos, o ésteres de ácidos grasos, tales como en particular monoglicéridos o diglicéridos, opcionalmente en combinación con agua y/o el cloruro metálico.

45 En el proceso de acuerdo con la invención, el producto bruto comprende generalmente al menos 40% en peso de glicerol. Además, el producto bruto comprende al menos 50% en peso de glicerol. Preferiblemente, el mismo comprende al menos 70% en peso de glicerol. A menudo, el producto bruto comprende como máximo 99% en peso de glicerol. Típicamente, el mismo comprende como máximo 95% en peso de glicerol.

50 En el proceso de acuerdo con la invención, el producto bruto comprende generalmente al menos 5% en peso de agua o, en ausencia de otros compuestos, al menos 1% en peso de agua. En el proceso de acuerdo con la invención, el producto bruto comprende generalmente como máximo 50% en peso de agua o, en ausencia de otros compuestos, como máximo 60% en peso de agua. A menudo, el producto bruto comprende como máximo 30% en peso de agua, preferiblemente como máximo 21% en peso de agua.

En otra realización, el producto bruto comprende como máximo 89% en peso de glicerol. En dicha realización, el producto bruto comprende como máximo 85% en peso de glicerol. En dicha realización, el producto bruto comprende generalmente al menos 10% en peso de agua y a menudo al menos 14% en peso de agua.

- 5 En caso apropiado, el producto bruto tiene generalmente un contenido de sal metálica, en particular cloruro metálico de al menos 1% en peso, preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 3% en peso. En caso apropiado, el producto bruto tiene generalmente un contenido de sal metálica, en particular un cloruro metálico, de 10% en peso como máximo, preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 5% en peso.

- 10 Cuando se utiliza glicerol purificado en el proceso de acuerdo con la invención, dicho glicerol se obtiene, partiendo del producto bruto, por medio de una o más operaciones de purificación tales como una destilación, una evaporación, una extracción, o bien una operación de concentración seguida por una operación de separación tal como sedimentación, filtración o centrifugación. Una operación de destilación da resultados satisfactorios. También es posible realizar una operación consistente en secado del producto bruto o el producto derivado de las operaciones de purificación. Es asimismo posible llevar a cabo una operación de purificación que comprende tratar el producto bruto o un producto obtenido a partir de otra operación de purificación, con una resina. Un ejemplo de un tratamiento de este tipo es una operación de cromatografía sobre una resina de intercambio iónico, en particular una resina de intercambio de aniones.

- 15 En el proceso de acuerdo con la invención, el producto purificado comprende generalmente al menos 80% en peso de glicerol. El mismo comprende preferiblemente al menos 90% en peso de glicerol. A menudo, el producto purificado comprende como máximo 99,9% en peso de glicerol. El mismo puede comprender como máximo 97% en peso de glicerol. El mismo puede comprender también como máximo 95% en peso de glicerol.

- 20 En el proceso de acuerdo con la invención, el producto purificado comprende generalmente al menos 0,1% en peso de agua. En el procedimiento de acuerdo con la invención, el producto purificado comprende generalmente como máximo 20% en peso de agua. A menudo, el producto purificado comprende como máximo 10% en peso de agua. El mismo comprende preferiblemente como máximo 5% en peso de agua. En una variante particular, el producto purificado comprende como máximo 3% en peso de agua.

- 25 En una variante preferida del proceso de acuerdo con la invención, el producto glicerol purificado comprende generalmente como máximo 0,5% en peso de aldehídos. El mismo comprende preferiblemente como máximo 0,1% en peso de aldehído. A menudo, el producto glicerol purificado comprende generalmente al menos 1 mg/kg en peso de aldehídos.

- 30 Se ha encontrado particularmente ventajoso reducir el contenido de o eliminar totalmente los aldehídos posiblemente presentes en el producto bruto, durante un paso de evaporación, por ejemplo. Esto permite obtener menos productos coloreados en el proceso de acuerdo con la invención.

- 35 En una variante del proceso de acuerdo con la invención, el glicerol contiene al menos otro alcohol, seleccionado preferiblemente de metanol y etanol. El contenido de alcohol en el producto purificado puede, por ejemplo, ser al menos 10 mg/kg. Generalmente, este contenido es menor que o igual a 10% en peso. Se prefiere un contenido de otro alcohol menor que o igual a 1000 mg/kg.

- 40 El proceso de acuerdo con la invención se aplica a los dos compuestos clorados dicloropropanol y epiclorhidrina. Sorprendentemente, el proceso de acuerdo con la invención hace posible obtener económicamente estos compuestos a partir de recursos renovables.

- 45 Consiguientemente, la invención se refiere también en particular a un método para producir dicloropropanol, de acuerdo con el cual glicerol obtenido a partir de materias primas renovables se pone en contacto con al menos un agente de cloración. Debe entenderse que los métodos de producción descritos más adelante en esta memoria pueden llevarse a cabo también con glicerol en general y no se limitan a glicerol obtenido a partir de materias primas renovables.

- En el proceso de acuerdo con la invención, el agente de cloración puede ser un agente para cloración oxidante o cloración sustitutiva. Se prefiere un agente para cloración sustitutiva.

Entre los agentes para cloración oxidante, puede mencionarse particularmente el cloro.

Entre los agentes para cloración sustitutiva, puede hacerse mención en particular de un agente de cloración que comprende cloruro de hidrógeno.

- 50 Este agente de cloración es particularmente ventajoso, dado que el mismo se obtiene a menudo como subproducto en reacciones orgánicas de cloración, eliminación o sustitución, o bien por combustión. La presente invención hace posible valorizar este subproducto.

En una primera variante, el agente de cloración es cloruro de hidrógeno sustancialmente anhidro.

Esta variante es particularmente ventajosa cuando la producción tiene lugar en el mismo sitio que una producción de cloruro de hidrógeno, por ejemplo una producción de cloruro de vinilo o de 4,4-metilenodifenil-diisocianato (MDI), que proporciona cloruro de hidrógeno como sub-producto.

- 5 En una segunda variante, el agente de cloración es una solución acuosa de cloruro de hidrógeno. En este caso, el contenido de cloruro de hidrógeno de la solución es generalmente al menos 4% en peso. Preferiblemente, este contenido es mayor que o igual a 20% en peso. En este caso, el contenido de cloruro de hidrógeno de la solución es generalmente como máximo 37% en peso.

Este aspecto particular hace posible valorizar ácido clorhídrico de baja calidad derivado, por ejemplo, de la pirólisis de compuestos orgánicos clorados o que se ha utilizado para agotamiento de metales.

- 10 En particular, es posible utilizar ácido clorhídrico cargado con dicloropropanol procedente, por ejemplo, de una reacción para producción de dicloropropanol por hipocloración del cloruro de alilo, de acuerdo con el proceso usual para la síntesis de este producto.

- 15 En un aspecto particular, se utiliza como fuente primaria del agente de cloración ácido clorhídrico concentrado, que comprende generalmente desde 28 a 37% en peso de cloruro de hidrógeno, y dicho ácido clorhídrico concentrado se separa, por ejemplo por evaporación, en al menos dos fracciones, estando constituida esencialmente la primera por cloruro de hidrógeno anhidro, y comprendiendo la segunda cloruro de hidrógeno y agua en proporciones en las cuales los mismos forman un azeótropo, estando constituido dicho azeótropo, a una presión de 101,3 kPa, por 19 a 25% de cloruro de hidrógeno y 75 a 81% en peso de agua, en particular aproximadamente 20% en peso de cloruro de hidrógeno y aproximadamente 80% en peso de agua.

- 20 Este aspecto particular hace posible utilizar un agente de cloración fácilmente transportable, permitiendo al mismo tiempo un control eficaz del contenido de agua en el medio de reacción, en particular cuando la reacción entre el glicerol y el agente de cloración se lleva a cabo en varios pasos.

- 25 En una tercera variante, el agente de cloración es cloruro de hidrógeno generado in situ en el medio de reacción, por ejemplo a partir de un ácido inorgánico tal como ácido sulfúrico o ácido fosfórico, y un cloruro metálico adecuado tal como NaCl, KCl o CaCl₂.

Estas diversas variantes pueden combinarse; así, por ejemplo, un suministro de HCl acuoso puede completarse con un suministro de HCl acuoso y/o anhidro.

- 30 El proceso de acuerdo con la invención se lleva a cabo generalmente en un reactor construido de o recubierto con materiales que son resistentes, en las condiciones de reacción, a los agentes de cloración, en particular al cloruro de hidrógeno.

Como material adecuado, puede hacerse mención, por ejemplo, de acero esmaltado. Pueden utilizarse también polímeros. Entre los polímeros, son muy adecuadas poliolefinas tales como polipropileno, y en particular polímeros fluorados tales como politetrafluoretileno, poli(fluoruro de vinilideno) y poli(perfluoropropilviniléter), y polímeros que contienen azufre, tales como polisulfonas o polisulfuros, que son en particular aromáticos.

- 35 Pueden utilizarse eficazmente recubrimientos por medio de resinas; entre éstas, son particularmente adecuadas resinas epoxi o resinas fenólicas.

- 40 Pueden ser también adecuados ciertos metales o aleaciones de los mismos. Puede hacerse mención en particular de tántalo, titanio, cobre, oro y plata, níquel y molibdeno, en particular aleaciones que contienen níquel y molibdeno. Las mismas pueden utilizarse en el seno de la masa, o en forma de chapado, o bien por medio de cualquier proceso de recubrimiento.

También pueden utilizarse materiales cerámicos o metalocerámicos, así como materiales refractarios.

Para ciertos componentes específicos, por ejemplo cambiadores de calor, es particularmente adecuado el grafito, que puede estar impregnado o no.

- 45 En el proceso de acuerdo con la invención, la reacción entre el glicerol y el agente de cloración se lleva a cabo en presencia de un catalizador, seleccionado de ácido glutárico y ácido adípico. Se prefiere ácido adípico.

El catalizador puro o purificado puede introducirse en el reactor como tal o en una solución en una de las sustancias reaccionantes tales como por ejemplo glicerol o ácido clorhídrico acuoso o en un disolvente apropiado, seleccionado por ejemplo de agua, glicerol-monoclorhidrina y dicloropropanol. La adición del catalizador puede realizarse de manera continua o discontinua.

- 50 La concentración de catalizador en el medio de reacción puede optimizarse adecuadamente a fin de minimizar el volumen del medio de reacción. Se entenderá que la expresión "concentración de catalizador" denota la concentración del ácido y de sus derivados (por ejemplo, ésteres). La concentración de catalizador se expresa en moles de ácido y derivado de ácido, en particular restos éster por kg de medio de reacción líquido. Esta concentración es

generalmente mayor que o igual a 0,1 mol/kg, preferiblemente mayor que o igual a 1 mol/kg y muy preferiblemente mayor que o igual a 2 mol/kg. La concentración de catalizador como se ha definido arriba es usualmente menor que o igual a 10 mol/kg, específicamente menor que o igual a 8 mol/kg y más específicamente menor que o igual a 4 mol/kg.

5 En particular, las realizaciones preferidas segunda, tercera y cuarta hacen posible obtener un rendimiento satisfactorio de producto deseado, en particular cuando la reacción se lleva a cabo continuamente, y separar fácilmente este producto del medio de reacción y del catalizador. En particular, en la cuarta realización, es posible obtener, al final de la reacción, dicloropropanol de pureza muy alta, opcionalmente como una mezcla con agua. En muchos casos es posible introducir dicloropropanol, sin purificación previa, en un paso de reacción subsiguiente, por ejemplo para producción de epíclorhidrina.

10 En el proceso de acuerdo con la invención, la reacción se lleva a cabo generalmente a una temperatura de al menos 20°C. Esta temperatura es a menudo al menos 60°C. La misma es preferiblemente al menos 80°C. Se prefiere más particularmente una temperatura mayor que o igual a aproximadamente 90°C. En el proceso de acuerdo con la invención, la reacción se lleva a cabo generalmente a una temperatura de 160°C como máximo. Esta temperatura es a menudo como máximo 140°C. Preferiblemente la misma es 120°C como máximo.

15 En otra realización, la reacción se lleva a cabo a una temperatura mayor que o igual a 110°C. Esta temperatura es a menudo mayor que o igual a 115°C. La misma es preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 120°C. En esta realización, la reacción se lleva a cabo generalmente a una temperatura de 160°C como máximo. Esta temperatura es a menudo 140°C como máximo. La misma es preferiblemente menor que o igual a aproximadamente 130°C.

20 Esta realización se prefiere particularmente cuando la reacción se lleva a cabo de manera continua.

En otra realización adicional, la reacción se lleva a cabo a una temperatura mayor que o igual a 160°C. Esta temperatura es a menudo mayor que o igual a 170°C. La misma es preferiblemente mayor que o igual a 180°C aproximadamente. En esta realización, la reacción se lleva a cabo generalmente a una temperatura de 300°C como máximo.

25 En el proceso de acuerdo con la invención, la reacción se lleva a cabo generalmente a una presión de al menos 0,3 bares. La reacción se lleva a cabo a menudo a una presión de al menos 0,5 bares. Esta presión es preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 1 bares (presión atmosférica). En el proceso de acuerdo con la invención, la reacción se lleva a cabo generalmente a una presión de 100 bares como máximo. Esta presión es a menudo 20 bares como máximo. La misma es preferiblemente 15 bares como máximo y muy preferiblemente 10 bares como máximo.

30 En particular, cuando se utiliza cloruro de hidrógeno como agente de cloración, los productos de la reacción en el proceso para producción de dicloropropanol son suficientemente estables para permitir la combinación de alta presión de reacción y alta temperatura de reacción, permitiendo con ello reducir el volumen del equipo.

35 En un primer aspecto preferido del proceso de acuerdo con la invención, la reacción se lleva a cabo a un ligero vacío como se ha descrito arriba. Esto hace posible eliminar en particular el agua del medio de reacción a medida que se forma la misma o a medida que progresa la reacción.

En un segundo aspecto preferido del proceso de acuerdo con la invención, la reacción se lleva a cabo a una presión incrementada como se ha descrito arriba. Esto hace posible en particular mantener, en caso apropiado, una alta concentración de HCl en el reactor y aumentar así la tasa de reacción.

El proceso de acuerdo con la invención se lleva a cabo preferiblemente en fase líquida.

40 En un proceso continuo, el tiempo de residencia, que es la ratio del volumen de medio líquido en el reactor al caudal en volumen de las sustancias reaccionantes, es generalmente mayor que o igual a 1 hora. Ventajosamente, el tiempo de residencia es mayor que o igual a 5 horas. En un proceso continuo, el tiempo de residencia, que es la ratio del volumen del medio líquido en el reactor al caudal en volumen de las sustancias reaccionantes, es generalmente menor que o igual a 50 horas. Se obtienen también resultados satisfactorios con un tiempo de residencia, como se ha definido arriba, de 2 a 4 horas.

45 El tiempo de residencia puede definirse alternativamente como la ratio del volumen de medio líquido en el reactor al caudal en volumen de glicerol. En este caso, el tiempo de residencia es generalmente mayor que o igual a 1 hora, con preferencia mayor que o igual a 5 horas. Ventajosamente, el tiempo de residencia es mayor que o igual a 10 horas. En este caso, el tiempo de residencia definido como la ratio del volumen de medio líquido en el reactor al caudal en volumen de glicerol, es generalmente menor que o igual a 100 horas, con preferencia menor que o igual a 50 horas y muy preferiblemente menor que o igual a 30 horas. Es particularmente adecuado un tiempo de residencia igual a o menor que aproximadamente 20 horas.

50 En un proceso por lotes, el tiempo de reacción es generalmente de 1 a 20 horas.

55 El término "dicloropropanol" tiene por objeto generalmente significar una mezcla de isómeros constituida esencialmente por 1,3-dicloropropano-2-ol y 2,3-dicloropropano-1-ol.

- 5 En el proceso de acuerdo con la invención, se obtiene sorprendentemente una alta selectividad para 1,3-dicloropropano-2-ol, isómero que es particularmente adecuado como producto de partida para una deshidrocloración con vistas a la producción de epíclorhidrina. En este aspecto del proceso de acuerdo con la invención, el medio de reacción comprende generalmente de 10 a 95% en peso de dicloropropanol. El mismo comprende preferiblemente de 50 a 90% en peso de dicloropropanol.
- En una variante, que es particularmente preferida en un proceso continuo, el medio de reacción líquido comprende de 1 a 10% dicloropropanol en peso con relación al peso total del medio de reacción líquido.
- En otra variante, que es particularmente preferida en un proceso continuo, el medio de reacción líquido comprende de 10 a 50% de dicloropropanol en peso con relación al peso total del medio de reacción líquido.
- 10 En el proceso de acuerdo con la invención, el medio de reacción comprende generalmente de 1 a 50% en peso de agua. El mismo comprende a menudo de 1 a 15% en peso de agua. El mismo comprende preferiblemente como máximo 10% en peso de agua. Se prefiere más particularmente un contenido de agua menor que o igual a aproximadamente 5% en peso.
- 15 En un aspecto particular, el proceso de acuerdo con la invención se lleva a cabo continuamente en un medio de reacción líquido en el cual se mantiene una concentración de agua mayor que o igual a 1% en peso con relación al peso total del medio de reacción líquido, preferiblemente mayor que o igual a 2% en peso. En este aspecto particular, el proceso de acuerdo con la invención se lleva a cabo continuamente en un medio de reacción líquido en el cual se mantiene una concentración de agua menor que o igual a 15% en peso con relación al peso total del medio de reacción líquido, preferiblemente menor que o igual a 10% en peso. También es posible el mantenimiento de una
- 20 concentración de agua menor que o igual a 8% en peso.
- En una primera variante, el proceso para producción de dicloropropanol se lleva a cabo en presencia de al menos un disolvente orgánico tal como un disolvente orgánico clorado, un alcohol adecuado, una cetona, un éster o un éter.
- 25 La cantidad de compuestos pesados producidos en la síntesis de dicloropropanol a partir de glicerol y cloruro de hidrógeno puede reducirse notablemente utilizando un disolvente no acuoso que es miscible con glicerol y los diversos productos de reacción. Ejemplos particulares de tales disolventes no reactivos son dicloropropanol, dioxano, fenol y cresol. Es también adecuado clorodihidroxipropano como diluyente del glicerol.
- 30 También es adecuada una mezcla de tales disolventes, y mezclas de clorodihidroxipropano y de dicloropropanol son particularmente preferidas para la producción de dicloropropanol a partir de glicerol. El efecto del disolvente es particularmente ventajoso si el contenido de glicerol en el medio de reacción es menor que o igual a 50% en peso con relación a la masa total del medio de reacción, y particularmente satisfactorio si esta concentración es menor que 30%. La misma es ventajosamente menor que 10% en peso.
- En esta variante, el contenido de disolvente en el medio de reacción es generalmente de 10 a 95% en peso, preferiblemente de 30 a 80% en peso.
- 35 En una segunda variante, el proceso para producción de dicloropropanol se lleva a cabo en presencia de un disolvente orgánico que comprende o está constituido por subproductos pesados de la reacción. Por "subproductos pesados de la reacción", se entiende designar, por ejemplo, oligómeros de glicerol que pueden estar al menos parcialmente clorados y/o esterificados. Una mezcla de subproductos pesados con al menos un disolvente orgánico adicional tal como se ha citado arriba es particularmente adecuada.
- 40 En otra variante del proceso de acuerdo con la invención, se lleva a cabo arrastre del medio de reacción con vapor, en particular arrastre con vapor seco. En este caso, es posible obtener una fracción que contiene de 1 a 5, a veces de 2 a 3 y preferiblemente de 1,5 a 2,5 mol/l de dicloropropanol. En esta variante, la mezcla sometida a arrastre se compone principalmente de agua y dicloropropanol.
- 45 En una variante preferida, se lleva a cabo separación continua o periódica de una fracción que comprende al menos agua y dicloropropanol. Dicha fracción puede contener también cloruro de hidrógeno. Preferiblemente, la fracción se separa continuamente a medida que se forman sus constituyentes. La fracción obtenida puede someterse subsiguientemente a una operación de separación por sedimentación.
- 50 En una variante particular, que se prefiere cuando la reacción se lleva a cabo continuamente y se realiza separación continua o periódica de la reacción de una fracción que comprende al menos agua y dicloropropanol, el medio de reacción se alimenta con agua, en particular con vapor seco. La alimentación puede efectuarse con agua extrínseca procedente de un tubo de alimentación adecuado u, opcionalmente, con agua residual recuperada de otra unidad de reacción u operación.
- Esta alimentación se efectúa generalmente de tal modo que se mantenga la concentración de agua en el medio de reacción dentro de los intervalos arriba indicados.
- 55 Las variantes que implican retirada continua o periódica pueden efectuarse por introducción en un paso de destilación de una fase gaseosa separada procedente del medio de reacción, en particular separación e introducción en un

paso de destilación de una fase gaseosa que está en equilibrio con un medio de reacción líquido. En caso apropiado, esta realización puede llevarse a cabo en un reactor coronado por una columna de destilación adecuada. Esta realización es particularmente adecuada cuando se utiliza ácido clorhídrico acuoso como agente de cloración. Es asimismo posible disponer una columna de destilación separada del reactor, cuyo líquido de fondo puede enviarse de nuevo al medio de reacción. Esta realización es particularmente adecuada cuando se utiliza como agente de cloración cloruro de hidrógeno, por ejemplo cloruro de hidrógeno gaseoso o esencialmente anhidro.

En esta realización, las condiciones de operación del reactor tales como caudales de alimentación de las sustancias reaccionantes, en particular cloruro de hidrógeno y glicerol, tasa de alimentación de catalizador, temperatura, volumen de reactor y presión se ajustan preferiblemente de tal manera que la concentración de cloruro de hidrógeno en la mixtura alimentada a la destilación se mantiene por debajo de la concentración de cloruro de hidrógeno en la mixtura binaria azeotrópica cloruro de hidrógeno-agua a la presión de la reacción. Un medio eficaz de ajustar esta concentración consiste en controlar el suministro de cloruro de hidrógeno al medio de reacción líquido.

Esta realización del proceso se lleva a cabo preferiblemente de manera continua.

En un aspecto, la fracción a introducir en la columna de destilación separada del reactor se retira de manera continua o periódica, preferiblemente de manera continua, del medio de reacción líquido y se separan al menos agua y dicloropropanol. En el paso de destilación, puede separarse también una fracción que contiene dicloropropanol. Adicionalmente, pueden separarse también en este paso de destilación una o más fracciones que contienen productos orgánicos tales como subproductos pesados y en particular catalizador y/o cloruro de hidrógeno, y reciclarse generalmente al medio de reacción. Por selección de una ratio de reflujo apropiada, es posible separar en este aspecto una fracción que contiene al menos agua que está sustancialmente exenta de cloruro de hidrógeno.

Debe entenderse que "sustancialmente exento de cloruro de hidrógeno" denota en particular un contenido de cloruro de hidrógeno en la fracción que comprende agua igual a o menor que 10% en peso con relación al peso total de la fracción que comprende agua. A menudo, este contenido es igual o menor que 5% en peso y preferiblemente igual a o menor que 1% en peso, y más preferiblemente igual a o menor que 0,3% en peso. Por regla general, debe entenderse que "sustancialmente exento de cloruro de hidrógeno" denota en particular un contenido de cloruro de hidrógeno en la fracción que comprende agua igual a o mayor que 1 mg/kg, a menudo igual a o mayor que 10 mg/kg con relación al peso total de la fracción que comprende agua. En este aspecto, es posible eliminar el agua formada durante la reacción y/o introducida con las sustancias reaccionantes procedentes del medio de reacción mientras se mantiene sustancialmente la totalidad del cloruro de hidrógeno y el catalizador en el medio de reacción.

El dicloropropanol, en particular el 1,3-dicloropropano-2-ol, forma un pseudoazeótropo con agua y cloruro de hidrógeno.

Fundamentalmente, el estado termodinámico de un fluido se define por cuatro variables independientes: la presión (P), la temperatura (T), la composición de la fase líquida (X) y la composición de la fase gaseosa (Y). Un azeótropo verdadero es un sistema particular que tiene dos o más componentes, para el cual, a una temperatura y una presión dadas, la composición de la fase líquida X es exactamente igual que la composición de la fase gaseosa Y. Un pseudoazeótropo es un sistema que tiene dos o más componentes, para el cual, a una temperatura y una presión dadas, X es sustancialmente igual a Y. En la práctica, esto significa que los constituyentes de tales sistemas pseudoazeotrópicos no pueden separarse fácilmente por destilación.

Para los propósitos de la presente invención, se entiende en particular por "composición pseudo-azeotrópica", una composición que tiene la propiedad de que, cuando se somete a una operación de evaporación, después que el 50% en peso de la composición se ha evaporado, la presión de vapor de la composición restante difiere de la presión de vapor de la composición inicial en menos de o igual a 10%. Preferiblemente, esta diferencia es menor que o igual a 5%.

Generalmente, la composición pseudoazeotrópica de acuerdo con la invención comprende desde 43 a 63% en peso de agua, desde 23 a 43% en peso de 1,3-dicloropropano-2-ol y desde 4 a 24% en peso de cloruro de hidrógeno. Una composición pseudo-azeotrópica particular que es particularmente difícil de separar por destilación puede caracterizarse por su temperatura de ebullición, que es 106°C a 1011 milibares. La misma está constituida, a esta temperatura y presión, por 53% en peso de agua, 33% en peso de 1,3-dicloropropano-2-ol y 14% de cloruro de hidrógeno. Se ha observado que esta composición azeotrópica se separa, a temperaturas inferiores a aproximadamente 40°C, o incluso menores que o iguales a 25°C, en una fase orgánica densa y una fase acuosa más ligera. La fase orgánica contiene una cantidad considerable de 1,3-dicloropropano-2-ol, por ejemplo al menos 50% en peso del peso total de la fase orgánica, preferiblemente al menos 80% en peso, y la fase orgánica contiene adicionalmente agua y cloruro de hidrógeno. La fase acuosa contiene agua, cloruro de hidrógeno y una cantidad minoritaria de 1,3-dicloropropano-2-ol, por ejemplo como máximo 50% en peso del peso total de la fase acuosa, con preferencia como máximo 30% en peso. Una operación de decantación permite separar la fase orgánica que contiene el dicloropropanol de la fase acuosa, reciclándose esta última al reflujo de la destilación.

Se ha encontrado que la explotación de las propiedades del equilibrio líquido-vapor de la composición ternaria agua-cloruro de hidrógeno-dicloropropanol hace posible retirar de la reacción de producción los productos de reacción que

comprenden en particular dicloropropanol y agua, permitiendo al mismo tiempo que la mayor parte del o de los catalizadores y de las sustancias reaccionantes (con inclusión del cloruro de hidrógeno), se reciclen al reactor.

5 En una realización preferida, una separación de una fracción del medio de reacción se lleva a cabo por un paso de destilación, y la suma de materiales alimentada a este paso de destilación tiene una concentración de cloruro de hidrógeno que es menor que la concentración de cloruro de hidrógeno en la composición azeotrópica binaria cloruro de hidrógeno/agua a la presión de la destilación.

10 En consecuencia, una mixtura que contiene al menos agua, dicloropropano y cloruro de hidrógeno se separa en un paso de destilación en el cual la suma de los materiales alimentados a dicho paso de destilación tiene una concentración de cloruro de hidrógeno que es menor que la concentración de cloruro de hidrógeno en la composición azeotrópica binaria cloruro de hidrógeno/agua a la presión de la destilación.

15 Por ejemplo, es posible controlar el contenido de cloruro de hidrógeno en la suma de materiales alimentados al paso de destilación por adición de agua. Dicha adición puede efectuarse por ejemplo por inyección de vapor en el hervidor de una columna de destilación utilizada en el paso de destilación o por recicló al paso de destilación de una fase acuosa que puede obtenerse por ejemplo por decantación de una fracción retirada de la parte superior de una columna de destilación.

La concentración máxima adecuada de cloruro de hidrógeno disminuye ligeramente cuando la presión de operación es mayor, de acuerdo con los datos del equilibrio líquido-vapor para el cloruro de hidrógeno azeotrópico publicados por Bonner y Titus (J. Amer. Chem. Soc. 52, 633, 1930)) y reimpresos parcialmente en la tabla siguiente:

Presión	Temperatura	HCl en el azeótropo
(Torr)	(°C)	(% p)
50	48,74	23,42
250	85,21	21,88
370	90,24	21,37
540	99,65	20,92
760	108,58	20,22
1000	116,19	19,73
1220	122,98	19,36

20 En tales condiciones, una fracción que comprende agua, fracción que está sustancialmente exenta de cloruro de hidrógeno como se ha definido arriba, puede recuperarse por destilación a partir de la mixtura de reacción o la fase gaseosa por encima de la mixtura de reacción líquida, v.g. por destilación del material separado de dicha fase gaseosa y obtención de la fracción que comprende agua preferiblemente en la cabeza de la columna de destilación.

25 Por ejemplo, a la presión atmosférica (101,3 kPa), es posible obtener por destilación de la fase gaseosa del reactor una mixtura azeotrópica binaria de agua y dicloropropanol que contiene 23% en peso de dicloropropanol si la concentración de cloruro de hidrógeno en dicha fase gaseosa en contacto con el medio de reacción es menor que aproximadamente 20,22% en peso.

Cuando el dicloropropanol no se separa por completo del medio de reacción por retirada de una fracción que contiene agua, es posible recuperar al menos una fracción del medio de reacción que contiene dicloropropanol.

30 En este aspecto del proceso de acuerdo con la invención, se recupera generalmente al menos una fracción que comprende de 50 a 95% en peso de dicloropropanol y como máximo 50% en peso de agua. Preferiblemente, esta fracción comprende desde 75 a 99,9%, a menudo desde 75 a 99%, en peso de dicloropropanol y desde 0,01 a 25%, a menudo desde 1 a 25%, en peso de agua.

35 La recuperación se lleva a cabo preferiblemente por destilación y evaporación. Otras fracciones obtenidas durante este paso, que comprenden, por ejemplo, monocloropropanodiol y, opcionalmente, glicerol y catalizador, pueden reciclarse a la reacción con el agente de cloración. Es asimismo posible separar al menos una fracción que contiene

sub-productos pesados de la reacción, tales como se han descrito arriba, en particular poligliceroles clorados, que pueden destruirse o pueden utilizarse opcionalmente en un proceso para producción de poligliceroles, por ejemplo por descloración.

5 La destilación o evaporación se lleva a cabo generalmente a una temperatura de al menos 20°C. Esta temperatura es a menudo al menos 60°C. La misma es preferiblemente al menos 70°C. La destilación o evaporación se lleva a cabo generalmente a una temperatura de 180°C como máximo. Esta temperatura es preferiblemente 140°C como máximo.

10 La destilación o evaporación se lleva a cabo generalmente a una presión mayor que 0,001 bares. Esta presión es preferiblemente mayor que o igual a aproximadamente 0,003 bares. La destilación o evaporación se lleva a cabo generalmente a una presión de como máximo 1 bares. Esta presión es a menudo como máximo 0,5 bares. La misma es preferiblemente como máximo 0,2 bares.

15 La operación de destilación o evaporación puede llevarse a cabo por medio de columnas de destilación o por medio de evaporadores, de evaporadores de película o alternativamente de evaporadores de película fina continua. Las fracciones recuperables de los residuos pueden separarse de los mismos ventajosamente por medio de un evaporador de película fina frotada con un condensador interior o exterior.

En una variante particular, el dicloropropanol se produce de acuerdo con un proceso que comprende:

- (a) un primer paso de reacción en el cual se pone en contacto glicerol con el agente de cloración a fin de obtener una fracción de productos que comprenden al menos cloropropanodiol;
- (b) opcionalmente al menos parte de la fracción de productos se somete a una operación de secado;
- 20 (c) al menos parte de la fracción de los productos opcionalmente secados se introduce en un segundo paso de reacción en el cual al menos parte del cloropropanodiol se hace reaccionar con el agente de cloración.

25 Los pasos (a) y (c) en esta variante se llevan a cabo preferiblemente en condiciones y con las preferencias arriba descritas para el proceso de acuerdo con la invención. Sin embargo, se prefiere llevar a cabo la reacción del paso (a) en presencia de agua en una concentración comprendida preferiblemente entre 20 y 80% en peso con relación al peso total del medio de reacción.

El paso (b) puede llevarse a cabo, por ejemplo, por una operación de arrastre de materias volátiles en al menos uno de los reactores de los pasos (a) o (c) o por medio de un evaporador dispuesto en un tubo de recirculación exterior al reactor. De acuerdo con otra variante preferida, el agua se separa por medio de una técnica de membrana.

30 El proceso para la producción de dicloropropanol de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo, por ejemplo, en reactores de cascada, en al menos una columna de platos o en al menos una columna de borboteo, o un ensamble de tales reactores.

Los reactores pueden ser eficazmente de un tipo que está agitado por medio de agitación interna, o por medio de un tubo de recirculación exterior al reactor.

35 Cuando en el proceso de acuerdo con la invención, el medio de reacción se calienta, el calentamiento puede obtenerse, por ejemplo, por medio de una camisa o por medio de un cambiador de calor interno. En calentamiento puede obtenerse también por medio de un intercambiador de calor en un tubo de recirculación exterior al reactor. Opcionalmente, el calentamiento se obtiene por uso combinado de una camisa y un cambiador de calor en un tubo de recirculación exterior al reactor.

40 En particular, cuando el proceso de acuerdo con la invención se hace funcionar en una modalidad continua o por lotes, las reacciones secundarias pueden conducir a la acumulación en el reactor de sub-productos de volatilidad baja, entre ellos oligómeros de glicerol más o menos clorados. Esta acumulación puede conducir a un aumento progresivo del volumen del medio de reacción y requerir una purga continua o discontinua del reactor para mantener el volumen a un nivel adecuado.

45 En caso apropiado, la cantidad de catalizador que se retira durante dicha operación de purga puede compensarse por introducción de una cantidad equivalente de catalizador puro o purificado.

50 El catalizador contenido en la purga de la mezcla de reacción puede reciclarse económicamente al reactor después de un tratamiento de purificación. Por ejemplo, el catalizador puede someterse a un tratamiento de hidrólisis ácida, realizado preferiblemente a una temperatura mayor que 30°C, con preferencia al menos 50°C, que va seguido por un paso de separación, v.g. por decantación, filtración o extracción. Se ha encontrado que en el caso del ácido adípico, una hidrólisis ácida de la purga conduce después de enfriamiento y filtración a la recuperación de ácido adípico cristalizado de alta pureza y con rendimiento satisfactorio.

55 Cuando se utiliza HCl anhidro, se prefiere dirigir una corriente líquida que comprende el glicerol contra la corriente de HCl. Cuando el proceso se lleva a cabo en varios reactores, el HCl se seca ventajosamente entre dos reactores, por ejemplo por adsorción en un sólido adecuado, tal como un tamiz molecular, o por ósmosis inversa a través de una membrana adecuada.

Esta realización particular del proceso de acuerdo con la invención hace posible obtener, de modo particularmente económico, dicloropropanol concentrado que tiene a menudo un contenido de dicloropropanol mayor que o igual a 90% en peso con relación al peso total del dicloropropanol. Por medio de este enfoque, es posible obtener 1,3-dicloropropano-2-ol como isómero principal con una pureza de isómero mayor que 80%.

5 En una realización particular de la presente invención, parte del dicloropropanol puede someterse a una operación de deshidrocloración en presencia de al menos otro alcohol, más particularmente en presencia de polioles, tales como, por ejemplo, bisfenol A, a fin de obtener resinas "epoxi" o monómeros utilizables de las mismas. El isómero principal del proceso para producción del dicloropropanol de acuerdo con la invención, 1,3-dicloropropanol, es particularmente adecuado para esta operación, dado que el mismo hace posible conservar una estructura lineal del
10 polímero o monómero así obtenido. Esto no ocurre en el caso del isómero 2,3 obtenido como producto mayoritario por los procesos industriales actuales.

El dicloropropanol que contiene al menos 50% en peso de 1,3-dicloropropano-2-ol con relación al dicloropropanol total, puede utilizarse como producto de partida para producción de compuestos orgánicos tales como, en particular, epiclorhidrina o resinas epoxi. En este uso, el contenido de 1,3-dicloropropano-2-ol es a menudo mayor que o igual a
15 75% en peso con relación al dicloropropanol total. Preferiblemente, este contenido es mayor que o igual a 80% en peso. Se han obtenido resultados satisfactorios con un dicloropropanol que contenía como máximo aproximadamente 99% en peso, o incluso como máximo aproximadamente 95% en peso, de 1,3-dicloropropano-2-ol con relación al dicloropropanol total. Es también posible utilizar dicloropropanol constituido esencialmente por 1,3-dicloropropano-2-ol.

20 En una realización particular, al menos parte del dicloropropanol se somete subsiguientemente de modo preferible a una operación de deshidrocloración a fin de obtener epiclorhidrina.

Los procesos para producción de epiclorhidrina que se utilizan generalmente, por ejemplo a partir de cloruro de alilo, producen epiclorhidrina que contiene impurezas orgánicas cloradas tales como, por ejemplo, tricloropropano, tricloropropeno, dicloropropeno o 2-cloroprop-2-en-1-ol, impurezas que presentan inconvenientes cuando la epiclorhidrina se utiliza en ciertas calidades de resinas epoxi. Este tipo de impurezas está presente, en caso apropiado, en una
25 concentración notablemente reducida en la epiclorhidrina obtenida. El proceso de acuerdo con la invención hace posible por tanto producir epiclorhidrina de alta pureza que contiene menos impurezas molestas.

En particular, la epiclorhidrina puede exhibir una impureza mayor que o igual a 99,5% en peso.

30 Se ha observado que el 1,3-dicloropropano-2-ol que puede obtenerse como producto principal de acuerdo con la invención posee una reactividad en una reacción de deshidrocloración, en particular una deshidrocloración básica, que es mayor que su isómero 2,3-dicloropropano-1-ol obtenido como producto principal por los procesos industriales actuales. Este aspecto hace posible mejorar la selectividad de la operación de deshidrocloración por reducción del tiempo de residencia de las sustancias reaccionantes en el medio de síntesis.

35 Además, el proceso de acuerdo con la invención hace posible reducir el volumen de los efluentes acuosos de una producción de epiclorhidrina y minimizar también el contenido de estos efluentes en subproductos organoclorados tales como, por ejemplo, éteres clorados.

El 1,3-dicloropropano-2-ol es, de modo sorprendente, relativamente no reactivo con la epiclorhidrina y no da lugar a la formación de una cantidad significativa de sub-productos organoclorados durante la síntesis de epiclorhidrina.

40 El uso de 1,3-dicloropropano-2-ol purificado, que tiene en particular el contenido de 1,3-dicloropropano-2-ol arriba especificado, en la síntesis de epiclorhidrina, hace posible mejorar adicionalmente la calidad de los efluentes de producción por reducir espectacularmente la formación de impurezas cloradas.

De acuerdo con una realización particular, la epiclorhidrina se produce en un medio de reacción acuoso, alimentado con 1 a 30% en peso de dicloropropanol con relación a la alimentación total.

45 De acuerdo con otra realización, que se prefiere, el medio de reacción del proceso para producción de epiclorhidrina se alimenta con 30 a 90% en peso de dicloropropanol con relación a la alimentación total. En la última variante, el medio de reacción se alimenta a menudo con 60 a 90% en peso de dicloropropanol, preferiblemente desde 65 a 80% en peso. Es asimismo posible realizar ventajosamente una alimentación con 30 a 65% en peso de dicloropropanol con relación a la alimentación total.

Esta realización hace posible en particular reducir considerablemente los residuos acuosos del proceso.

50 En otra variante particular del proceso para producción de epiclorhidrina, el dicloropropanol se utiliza en cantidades estequiométricas o subestequiométricas con relación a la base. En este caso, se utiliza generalmente al menos 1 equivalente de base por equivalente de dicloropropanol. A menudo se utilizan al menos 1,5 equivalentes de base por equivalente de dicloropropanol. En este caso, se utilizan generalmente como máximo 5 equivalentes de base por equivalente de dicloropropanol.

- 5 En otra variante particular adicional del proceso para producción de epíclorhidrina, el dicloropropanol se utiliza en exceso con relación a la base, lo cual hace posible mejorar el rendimiento. En este caso, se utilizan generalmente al menos 1,1 equivalentes de dicloropropanol por equivalente de base. A menudo se utilizan al menos 1,5 equivalentes de dicloropropanol por equivalente de base. Preferiblemente se utilizan al menos 2 equivalentes de dicloropropanol por equivalente de base. En este caso, se utilizan generalmente como máximo 5 equivalentes de dicloropropanol por equivalente de base.
- 10 Otras sustancias reaccionantes que se alimentan al proceso para producción de epíclorhidrina se seleccionan preferiblemente de soluciones acuosas, en particular soluciones concentradas de al menos una base seleccionada preferiblemente de NaOH, Ca(OH)₂ y salmuera cáustica purificada. Debe entenderse que la expresión "salmuera cáustica purificada" denota sosa cáustica que puede contener NaCl tal como la producida por un proceso de electrólisis basado en diafragma. El contenido de base en la solución o suspensión es, en este caso, generalmente al menos 5% en peso, preferiblemente al menos 10% en peso y muy preferiblemente igual o mayor que aproximadamente 20% en peso. Este contenido es generalmente menor que o igual a 60% en peso. Es muy adecuado un contenido de aproximadamente 50% en peso.
- 15 La alimentación puede contener también un disolvente orgánico tal como una cetona o un éter, por ejemplo metil-etil-cetona.
- Puede realizarse una sola alimentación o, preferiblemente, una alimentación por etapas, por ejemplo con 2 ó 3 puntos de alimentación.
- 20 El medio en esta realización de la reacción puede ser un medio monofásico o, en particular cuando se utiliza un disolvente orgánico, un medio bifásico.
- En una variante particular, se lleva a cabo una alimentación al menos parcial de agua recuperada opcionalmente del proceso para producción de dicloropropanol arriba descrito. Esta agua puede utilizarse, por ejemplo, para producir solución o suspensión básica.
- 25 En el proceso para producción de epíclorhidrina, la reacción se lleva a cabo generalmente a una temperatura de al menos 0°C. Esta temperatura es a menudo al menos 20°C. La misma es preferiblemente al menos 30°C. En el proceso para producción de epíclorhidrina, la reacción se lleva a cabo generalmente a una temperatura de 140°C como máximo. La misma es preferiblemente 120°C como máximo. En una primera variante particular, la temperatura es de 25 a 50°C. En una segunda variante particular, la temperatura es de 60 a 100°C.
- 30 En el proceso para producción de epíclorhidrina, es particularmente ventajoso recuperar al menos parcialmente el agua presente posiblemente al final de la deshidrocloración, por ejemplo por evaporación o por ósmosis inversa. Esta recuperación, descrita más adelante, puede utilizarse también en otros procesos de deshidrocloración, en particular en procesos que utilizan una solución o suspensión básica.
- 35 Por medio de esta operación de recuperación, es posible obtener una fracción acuosa enriquecida en sales, en particular en NaCl, y una fracción rica en agua. La fracción enriquecida en sales puede recuperarse y utilizarse, opcionalmente después de un paso de purificación adecuado, por ejemplo en una planta de electrólisis para producción de cloro, o puede introducirse en un tratamiento opcionalmente oxidante destinado a reducir su contenido de compuestos orgánicos posiblemente presentes, y eliminarse de la planta. Es asimismo posible llevar a cabo una evaporación a sequedad y, preferiblemente, eliminar en forma sólida la sal recuperada. La fracción rica en agua puede utilizarse ventajosamente para producir, en caso apropiado, la solución o suspensión acuosa básica para uso
- 40 en el proceso para producción de epíclorhidrina.
- En un aspecto particular, la sal, en particular NaCl, se elimina o se recupera, durante la operación de deshidrocloración, en una cantidad que no excede de 5, a menudo que no excede de 2, y preferiblemente que no excede de 1,2, pero generalmente de al menos 1 mol de NaCl por mol de epíclorhidrina producido. El NaCl se elimina a menudo de modo sustancialmente exclusivo durante el paso de deshidrocloración.
- 45 La epíclorhidrina derivada del proceso para producción de epíclorhidrina arriba descrito puede hacerse reaccionar con un alcohol y/o un poliol para producción de resinas epoxi. La producción de resinas epoxi se describe, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, vol. A9, p. 547-562.
- La invención se refiere también a un proceso, de acuerdo con el cual:
- 50 (a) se somete un aceite vegetal a una reacción de trans-esterificación con un alcohol distinto de glicerol, preferiblemente metanol o etanol, a fin de recuperar al menos biodiesel y un producto bruto que comprende glicerol;
- (b) el producto bruto se somete opcionalmente a una operación de purificación tal como destilación;
- (c) el glicerol formado en el paso (a) se somete al proceso para la producción de dicloropropanol de acuerdo con la invención.

En otro proceso, el paso (a) puede consistir en someter un aceite vegetal a una reacción de hidrólisis con agua, por ejemplo a presión superatmosférica, a fin de producir al menos una mezcla de ácidos grasos y un producto bruto que comprende glicerol, y obtener biodiesel por esterificación de la mezcla de ácidos grasos.

En una primera variante, al menos los pasos (a) y (c) se llevan a cabo en el mismo sitio de producción.

- 5 En una segunda variante, los pasos (a) y (c) se llevan a cabo en sitios de producción diferentes. El paso (c) se localiza ventajosamente en la proximidad de una fuente de cloro o de cloruro de hidrógeno.

La Figura 1 muestra un esquema particular para una planta que puede utilizarse para realización del proceso de acuerdo con la invención. Esta planta comprende tres reactores. El primer reactor (11) se alimenta por la línea (1) con glicerol y con un catalizador. El líquido de fondo de este primer reactor alimenta el segundo reactor (12) por la línea (8), y el segundo alimenta el tercero (13) por la línea (9). El HCl gaseoso se alimenta por la línea (5) al tercer reactor; la desgasificación del último alimenta, en fase líquida, el segundo reactor por la línea (14), cuya desgasificación alimenta por sí misma el primer reactor por la línea (15). En cada reactor, el agua formada por la reacción se elimina a medida que se produce, con la desgasificación de los reactores. La totalidad del agua abandona el proceso por consiguiente por medio de la desgasificación del primer reactor.

- 15 Temperaturas y tiempos de residencia particularmente preferidos son 100°C y 3 horas para el reactor (11), 130°C y 8 horas para el reactor (12), y 130°C y 8 horas para el reactor (13), como se indica en la Figura 1.

La desgasificación del primer reactor implica una columna (16), cuyo residuo se devuelve a este reactor. El agua cuyo ácido se ha separado sale por la cabeza de la columna (17). El dicloropropanol que acompaña al agua por azeotropía se separa de la misma por sedimentación y se recicla al segundo reactor por la línea (2).

- 20 El dicloropropanol, el catalizador y los productos pesados que salen del tercer reactor se separan luego por destilación en la columna (18), pudiendo separarse el dicloropropanol en la parte superior por la línea (7), y pudiendo retirarse el catalizador y los productos pesados por el fondo por la línea (8). La columna funciona preferiblemente a un vacío de 0,1 bares.

La alimentación a la columna puede filtrarse por medio del filtro (19) a fin de eliminar las partículas sólidas posiblemente presentes en el glicerol bruto.

- 25 Los productos pesados de la columna (18) pueden reciclarse o no al reactor (11).

La Figura 2 muestra un esquema particular preferido para una planta que puede utilizarse para realización del proceso para producción de dicloropropanol de acuerdo con la invención: un reactor (20) se alimenta, en modalidad continua o por lotes, con glicerol por la línea (21) y catalizador por la línea (22); la alimentación de cloruro de hidrógeno, anhidro o en solución acuosa, se realiza continuamente o en modalidad por lotes por la línea (23). Una columna de destilación (30) se alimenta por la línea (24) con vapor producido en el reactor (20). Una corriente se retira de la columna (30) por la línea (26) y se alimenta al decantador (31) en el cual se separan las fases acuosa y orgánica. Una fracción de la fase acuosa separada se recicla opcionalmente por la línea (27) al extremo superior de la columna para mantenimiento de reflujo. La producción de dicloropropanol se distribuye entre la fase orgánica retirada por la línea (29) y la fase acuosa retirada por la línea (28). El residuo de la columna (30) puede reciclarse al reactor por la línea (25). Los subproductos pesados pueden retirarse opcionalmente del reactor por una purga (32) localizada en el fondo líquido del reactor.

Los resultados obtenidos de acuerdo con este esquema se detallan en el Ejemplo 12.

- 40 Esta variante del proceso permite eliminar en el extremo superior por azeotropía prácticamente la totalidad del agua producida por la reacción, a partir de los materiales de partida y/o alimentada posiblemente en el fondo del reactor o de la columna y obtener una mezcla de dicloropropanoles de pureza muy alta, superior a 99,5% en peso para la suma de los dos isómeros, con una selectividad referida a cadena hidrocarbonada y cloruro de hidrógeno mayor que 99% en peso.

La Figura 3 muestra un esquema más preferido para una planta que puede utilizarse para realización del proceso para producción de dicloropropanol de acuerdo con la invención: un reactor (33) se alimenta continuamente o por lotes con glicerol por la línea (41) y catalizador por la línea (42); la alimentación de cloruro de hidrógeno, anhidro o en solución acuosa, se realiza continuamente o en modalidad por lotes por la línea (43), una columna de destilación (42) se alimenta por la línea (34) con el vapor producido en el reactor (33), el residuo de la columna (42) se recicla por la línea (35) al reactor (33), una purga procedente del fondo del reactor se alimenta por la línea (37) a un separador por arrastre de materias volátiles (44) en el cual se lleva a cabo una operación de separación parcial por arrastre, v.g. por calentamiento o por barrido gaseoso con nitrógeno o vapor seco, la fase gaseosa que contiene la mayor parte del cloruro de hidrógeno de la corriente (37) se recicla por la línea (38) a la columna (42) o por la línea (45) al reactor (33), una columna de destilación o separación por arrastre (43) se alimenta con la fase líquida procedente del separador por arrastre (44) por la línea (39), la fracción principal de dicloropropanoles se recoge de la parte superior de la columna por la línea (40) y el residuo de la columna se recicla por la línea (41) al reactor (33). El arrastre

puede realizarse con nitrógeno o vapor seco o por calentamiento. Los sub-productos pesados pueden retirarse opcionalmente del reactor por medio de una purga (46) localizada en el fondo líquido del reactor.

- 5 Esta variante del proceso permite separar en el extremo superior por azeotropía prácticamente la totalidad del agua procedente de la reacción, de las materias primas y/o alimentada posiblemente en el fondo del reactor o de la columna. Además de las ventajas presentadas por el esquema anterior, el esquema más preferido comparado con el anterior, permite un consumo limitado de vapor seco.

Los ejemplos que siguen tienen por objeto ilustrar la invención sin limitarla, no obstante.

Ejemplo 1 (comparativo)

- 10 Una mezcla de 453 g de glicerol en (4,92 moles) y de 29,5 g de ácido acético glacial (0,49 moles) se calentó a 110°C con agitación durante 20 minutos. Se inyectó luego cloruro de hidrógeno anhidro en esta mezcla de acuerdo con una tasa de flujo programada de 5,2 mol/h durante 2 h, 3,8 mol/h durante 100 min y, finalmente, 1,3 mol/h durante 317 min. En total, se introdujeron 23,6 moles de cloruro de hidrógeno. El análisis de la mezcla de reacción al final de la prueba se presenta en la Tabla 1. La tasa de conversión del glicerol era 99,1%, y la selectividad en términos de productos pesados referidos al glicerol (diglicerol y diglicerol clorado) referida al glicerol asciende a 0,4%.

- 15 Ejemplo 2 (comparativo)

- 20 Una mezcla de 110 g de glicerol (1,20 moles), de 257 g de 1-cloro-2,3-dihidroxiopropano (2,32 moles) y de 21 g de ácido acético glacial (0,35 moles) se calentó a 110°C con agitación durante 20 minutos. Se inyectó luego cloruro de hidrógeno anhidro en esta mezcla de acuerdo con una tasa de flujo ajustada sucesivamente a 4,76 mol/h durante 26 minutos, 2,04 mol/h durante 71 min, 0,62 mol/h durante 4 h y, finalmente, 0,3 mol/h durante 10 h. En total, se introdujeron 10,0 moles de cloruro de hidrógeno. El análisis de la mezcla de reacción al final de la prueba se presenta en la Tabla 1. La tasa de conversión del glicerol era 99,5%, y la selectividad en términos de productos pesados (diglicerol y diglicerol clorado) era 0,03%.

Tabla 1

	Prueba 1	Prueba 2
	(g/kg)	(g/kg)
Glicerol	4,6	0
1-Cloro-2,3-dihidroxiopropano	166	55
2-Cloro-1,3-dihidroxiopropano	40	6,6
1,3-Dicloropropan-2-ol	475	711
2,3-Dicloropropan-1-ol	11	20,8
Diglicerol	1	0
Diglicerol monoclorado	3	0,4
Ácido acético	21	23
Acetatos orgánicos	43	29,5
Agua	178	121
Ácido clorhídrico	58,8	57,7

Ejemplos 3-7 (comparativos)

- 25 Se introdujeron ácido clorhídrico acuoso, glicerol, un ácido orgánico y dicloropropanol a una tasa de flujo constante en un reactor de vidrio de 350 ml termostático a la temperatura de la prueba. El reactor, que operaba a la presión atmosférica, estaba equipado con un sistema de rebosadero para mantenimiento de un volumen constante de líquido. La fracción de la mezcla de reacción que se vaporizó se evacuó del reactor y se condensó a la temperatura

ambiente. El condensado se separó en dos fases: una fase orgánica densa que contenía principalmente dicloropropanol y una fase acuosa más ligera que contenía la mayor parte del ácido clorhídrico que no había reaccionado. La mixtura líquida recogida a la salida del rebosadero contenía el resto de la producción de dicloropropanol.

5 El Ejemplo 3 describe el uso de ácido clorhídrico concentrado con ácido acético como catalizador. La mayor parte del catalizador utilizado (55%) se evaporó del líquido de reacción y se encontraba en el condensado.

El Ejemplo 4 ilustra la mejora proporcionada por reemplazamiento del ácido acético con el ácido caprílico. En este caso se encontró que una fracción más limitada (10%) del ácido se evaporaba del reactor.

Los Ejemplos 5 a 7 demuestran el efecto de la temperatura de reacción. Los resultados óptimos se obtuvieron por encima de 120°C.

10 Ejemplos 8 a 11

15 El reactor descrito para los Ejemplos 3 a 7 se modificó de tal modo que estaba coronado por una columna de destilación para rectificación de la fracción vaporizada del medio de reacción. Únicamente el ácido clorhídrico, el glicerol y el catalizador se introdujeron en el reactor a una tasa de flujo constante. La tasa de reflujo de la columna se fijó en 50%. Los resultados obtenidos utilizando ácido clorhídrico azeotrópico diluido con una cantidad de agua suficiente para realizar el arrastre azeotrópico del dicloropropanol formado se dan en detalle en la tabla, en los Ejemplos 8 a 10. Se observó una conversión óptima del ácido clorhídrico y selectividad para dicloropropanol a aproximadamente 130°C. El análisis de las fracciones destiladas indica apenas más que una contaminación del dicloropropanol con una cantidad limitada de ácido carboxílico.

El Ejemplo 11 ilustra los excelentes resultados obtenidos con ácido adípico.

20 Los diversos parámetros de control y también los resultados obtenidos en las pruebas 3 a 11 se dan en detalle en la Tabla 2.

Los Ejemplos 8 a 10 no ilustran la presente invención.

Prueba Continua No.	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Temperatura del Hervidor	123	121	123,1	130	117,6	146,4	130	119,4	131,6
HCl acuoso concentrado	9,59	9,59	5,29	5,29	5,29	3,95	3,95	3,95	3,94
Naturaleza del ácido orgánico	acético	caprílico	Adípico						
Caudales de alimentación									
Glicerol	30	30	30	30	30	22	22	22	25,6
1,3-dicloropropano-2-ol	42	42	42	42	42	0	0	0	0
Ácido orgánico	3,9	9,41	9,41	9,41	9,41	6,21	6,21	6,21	3,6
HCl acuoso	79	79,5	149	163	148	98,7	98,7	98,7	153,5
Conversiones globales y selectividades									
Tasa de conversión de HCl	57,3	60,7	51,2	45,9	36,3	80,0	91,6	87,4	87,6
Tasa de conversión de glicerol	87,8	91,8	93,0	95,2	86,4	97,7	96,7	95,0	99,4
Ácido orgánico en el destilado /ácido orgánico utilizado	0,55	0,02	0,11	0,13	0,16	0,11	0,14	0,20	<0,0005
Selectividad de monocloropropanodiol	61,9	56,0	51,0	57,2	47,0	27,8	29,6	25,1	7,4
Selectividad de dicloropropanol	29,7	27,1	29,5	39,7	20,4	42,8	60,3	55,2	82,3
Selectividad de oligómeros	0,9	0,4	0,6	0,8	0,6	1,2	1,6	1,1	

Ejemplo 12 (Figura 2)

El reactor (20) se alimentó continuamente con glicerol y una solución de ácido clorhídrico al 33% en peso con ratios másicas relativas de caudal de 1/2,36. El tiempo de residencia era 20 horas, la concentración de ácido adípico en el medio de reacción era 3 moles de funcionalidades ácidas/kg. El reactor operaba a la presión atmosférica y a 130°C. Se generó una fase vapor que contenía 55,3% en peso de agua, 9,1% en peso de cloruro de hidrógeno, 9,4% de dicloropropanol y 25,1% de glicerol-monoclorhidrina. La fase líquida de la mixtura de reacción contenía 7,7% de agua y 1,24% de cloruro de hidrógeno. La fase gaseosa retirada de la columna (30) se condensó a 25°C y se decantó en un decantador (31). La ratio de reflujo se ajustó para retirar la producción total de dicloropropanol por la parte superior de la columna mediante reciclo de una cantidad apropiada de la fase acuosa procedente del decantador.

A la salida del decantador se recuperaron una fase acuosa que contenía 15,0% de dicloropropanol y una fase orgánica que contenía 88% de dicloropropanol. El rendimiento de dicloropropanol fue 93%. Los análisis de ambas fases no revelaban contaminante orgánico alguno cuyo contenido fuese mayor que 0,1%. El contenido de ácido clorhídrico de la fase acuosa era 0,037% y el contenido de ácido adípico era 18 mg/kg.

Ejemplo 13 (purificación de ácido adípico a partir de la purga de la mixtura de reacción)

Una mixtura de reacción tomada como muestra del proceso continuo y cuya composición se reimprime en la tabla siguiente se ha sometido a un tratamiento de hidrólisis:

	Unidad	Concentración
HCl	(g/kg)	1,4
agua	(g/kg)	50,0
dicloropropanol	(g/kg)	271
3-cloro-1,2-propanodiol	(g/kg)	71
2-cloro-1,3-propanodiol	(g/kg)	13
glicerol	(g/kg)	3
ácido adípico	(g/kg)	26
diglicerol-diclorhidrina	(g/kg)	0,9
Diglicerol	(g/kg)	<1
dicloropropanol adipato-monoéster	(g/kg)	96
glicerol-monoclorhidrina adipato-monoéster	(g/kg)	108
glicerol adipato-monoéster	(g/kg)	6,7
diglicerol-diclorhidrina adipato-monoéster	(g/kg)	64
diglicerol-monoclorhidrina adipato-monoéster	(g/kg)	8,8
ácido carboxílico + ésteres carboxílicos (grupos)	(mol/kg)	4,54

Se han puesto 250 g de esta muestra en un matraz de fondo redondo provisto de un separador Dean-Stark. Se han añadido al matraz cloruro de hidrógeno azeotrópico (100,2 g) y agua (36,26 g). La mixtura se calentó a reflujo durante 10 h. Después de dicho tratamiento, se han obtenido en el separador Dean-Stark 79,2 g de la fase orgánica que contenía 88% de dicloropropanol y 12% de agua, así como 18,1 g de una fase acuosa saturada con 15% de dicloropropanol. El matraz contenía 284 g de una mixtura que se ha fraccionado a 100°C.

Una primera fracción de la mezcla hidrolizada (134,3 g) se ha enfriado a la temperatura ambiente con agitación. Al cabo de 1,5 horas, se han aislado por filtración 41,9 g de un sólido blanco cristalino. Después de 20 horas más, se aísla del primer filtrado una nueva cosecha de 6,7 g de cristales. Las composiciones de ambos sólidos y del segundo filtrado se detallan en la tabla siguiente. Se han obtenido cristales adipicos de 80 a 84% de pureza con un rendimiento de recuperación de 87%.

5

	Unidad	Sólido 1	Sólido 2	2º filtrado
HCl	(g/kg)	18,3	19,2	75,6
agua	(g/kg)	63,5	80,5	338
dicloropropanol	(g/kg)	42	50	184
3-cloro-1,2-propanodiol	(g/kg)	41	51	176
2-cloro-1,3-propanodiol	(g/kg)	13	16	55
glicerol	(g/kg)	8,3	12	36
ácido adípico	(g/kg)	843	801	33
diglicerol-diclorhidrina	(g/kg)			2,4
diglicerol	(g/kg)	1,2	0,8	1,8
dicloropropanol adipato-monoéster	(g/kg)	0,8	1	4,2
glicerol monoclorhidrina adipato-monoéster	(g/kg)	9,7	14	38
glicerol adipato-monoéster	(g/kg)	2,7	3,7	14
diglicerol diclorhidrina adipato-monoéster	(g/kg)	1,5	2,3	6
diglicerol monoclorhidrina adipato-monoéster	(g/kg)	1,1	1,6	4,3
ácido carboxílico + ésteres carboxílicos (grupos)	(mol/kg)	11,27	10,59	1,12

Una segunda fracción de la mezcla hidrolizada (114,7 g) se ha enfriado a la temperatura ambiente con agitación después de la adición de 28,2 g de agua. Después de 1,5 horas, se han aislado por filtración 27,7 g de un sólido blanco cristalino. Después de 20 horas más, se ha aislado del primer filtrado una nueva cosecha de 7 g de cristales. Una dilución con agua conduce a cristales de ácido adípico más puros (pureza de 91-93%) pero con un rendimiento de recuperación global más bajo, de 75%. El sólido recuperado no contenía sub-productos pesados.

10

	Unidad	Sólido 1	Sólido 2	2º filtrado
HCl	(g/kg)	8,5	8,7	55,4
agua	(g/kg)	54,5	28,5	499,0
dicloropropanol	(g/kg)	24	21	136
3-cloro-1,2-propanodiol	(g/kg)	22	24	135
2-cloro-1,3-propanodiol	(g/kg)	7	7,5	43

	Unidad	Sólido 1	Sólido 2	2º filtrado
glicerol	(g/kg)	5,1	5,6	28
ácido adípico	(g/kg)	912	928	62
diglicerol-diclorhidrina	(g/kg)	0	0	2,1
diglicerol	(g/kg)	< 0.5	0	0,5
dicloropropanol adipato-monoéster	(g/kg)	0	0	1,7
Glicerol-monoclorhidrina adipato-monoéster	(g/kg)	0	0	18
glicerol adipato-monoéster	(g/kg)	0	0	6,9
diglicerol-diclorhidrina adipato-monoéster	(g/kg)	< 0.5	0	0,5
diglicerol-monoclorhidrina adipato-monoéster	(g/kg)	0	0	0,5
ácido carboxílico + ésteres carboxílicos (grupos)	(mol/kg)	12,38	13,46	1,16

REIVINDICACIONES

1. Proceso para producción de dicloropropanol, de acuerdo con el cual se somete glicerol a una reacción con un agente de cloración, en presencia de un catalizador seleccionado de ácido glutárico y ácido adípico.
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el catalizador es ácido adípico.
- 5 3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en el cual se somete el glicerol a una reacción con un agente de cloración, con la adición del catalizador.
4. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual el proceso se lleva a cabo en un reactor y en el cual el catalizador se introduce en el reactor.
- 10 5. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual el agente de cloración es una solución acuosa de cloruro de hidrógeno con un contenido de cloruro de hidrógeno mayor que o igual a 4% en peso, preferiblemente mayor que o igual a 20% en peso, y muy preferiblemente mayor que o igual a 30% en peso.
6. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual el agente de cloración comprende cloruro de hidrógeno sustancialmente anhidro.
- 15 7. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en el cual el catalizador es un catalizador puro o purificado y el catalizador se introduce en el reactor en solución en una de las sustancias reaccionantes, glicerol o ácido clorhídrico acuoso.
8. Proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el cual la sustancia reaccionante es glicerol.
9. Proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el cual la sustancia reaccionante es ácido clorhídrico acuoso.
- 20 10. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en el cual el catalizador es un catalizador puro o purificado y el catalizador se introduce en el reactor en un disolvente apropiado seleccionado de agua, glicerol-monoclorhidrina y dihidropropanol.
11. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 8, en el cual la introducción del catalizador en el reactor se realiza de manera continua.
- 25 12. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el cual la reacción se lleva a cabo continuamente.
13. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el cual la reacción se lleva a cabo en la fase líquida.
14. Proceso de acuerdo con la reivindicación 13, en el cual la concentración de agua en la mixtura de reacción es menor que o igual a 15% en peso.
- 30 15. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 13 a 14, en el cual las condiciones de reacción se ajustan de tal manera que la concentración de cloruro de hidrógeno en la fase gaseosa por encima de la mixtura líquida de reacción se mantiene menor que la concentración de cloruro de hidrógeno en la mixtura azeotrópica binaria cloruro de hidrógeno-agua.
- 35 16. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el cual se lleva a cabo una retirada continua o periódica de una fracción que comprende al menos agua con un contenido de cloruro de hidrógeno igual a o menor que 10% en peso con relación al peso total de la fracción que comprende agua y opcionalmente dicloropropanol, y el medio de reacción se alimenta opcionalmente con agua, en particular con vapor seco.
- 40 17. Proceso para producción de dicloropropanol de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 en el cual el reactor (20) se alimenta, en modalidad continua o por lotes, con glicerol por la línea (21) y catalizador por la línea (22), la alimentación de cloruro de hidrógeno, anhidro o en solución acuosa, se lleva a cabo continuamente o en modalidad por lotes por la línea (23), una columna de destilación (30) se alimenta por la línea (24) con vapor producido a partir del reactor (20), se retira una corriente de la columna (30) por la línea (26) y se alimenta opcionalmente al decantador (31) en el cual se separan las fases acuosa y orgánica.
- 45 18. Proceso para producción de dicloropropanol de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 en el cual un reactor (33) se alimenta continuamente o por lotes con glicerol por la línea (41) y catalizador por la línea (42), la alimentación de cloruro de hidrógeno, anhidro o en solución acuosa, se realiza continuamente o en modalidad por lotes por la línea (43), una columna de destilación (42) se alimenta por la línea (34) con el vapor producido en el reactor (33), el residuo de la columna (42) se recicla por la línea (35) al reactor (33), una purga procedente del fondo del reactor se alimenta por la línea (37) a un separador por arrastre (44) en el cual se lleva a cabo una operación de separación parcial por arrastre, v.g. por calentamiento o por barrido gaseoso con nitrógeno o vapor seco, la fase gaseosa que contiene la mayor parte del cloruro de hidrógeno de la corriente (37) se recicla por la línea (38) a la columna (42) o por la línea (45) al reactor (33), una columna de destilación o separación por arrastre (43) se ali-
- 50

menta con la fase líquida procedente del separador por arrastre (44) por la línea (39), la fracción principal de dicloropropanol se recoge de la parte superior de la columna por la línea (40) y el residuo de la columna se recicla por la línea (41) al reactor (33).

- 5 19. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 17 a 18, en el cual
 (a) la fase líquida se retira del reactor (20) o (33)
 (b) una mezcla, preferiblemente azeotrópica, cloruro de hidrógeno/agua, se añade a la fase líquida y la mezcla resultante se calienta luego
 (c) el ácido se recupera de esta mezcla resultante, por ejemplo por cristalización y se recicla opcionalmente al reactor (20) o (33).
- 10 20. Proceso de acuerdo con la reivindicación 19, en el cual se añade agua a la mezcla resultante del paso (b) y el catalizador ácido se recupera por cristalización y se recicla al reactor (20) o (33).
21. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en el cual se obtiene 1,3-dicloropropan-2-ol con una selectividad de al menos 50%.
- 15 22. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en el cual al menos una fracción del dicloropropanol obtenido se somete a una reacción de deshidrocloración, para producción de epiclorhidrina.
23. Proceso de acuerdo con la reivindicación 22, en el cual en un paso ulterior, la epiclorhidrina obtenida se utiliza como material de partida para producción de resinas epoxi.

Figura 2

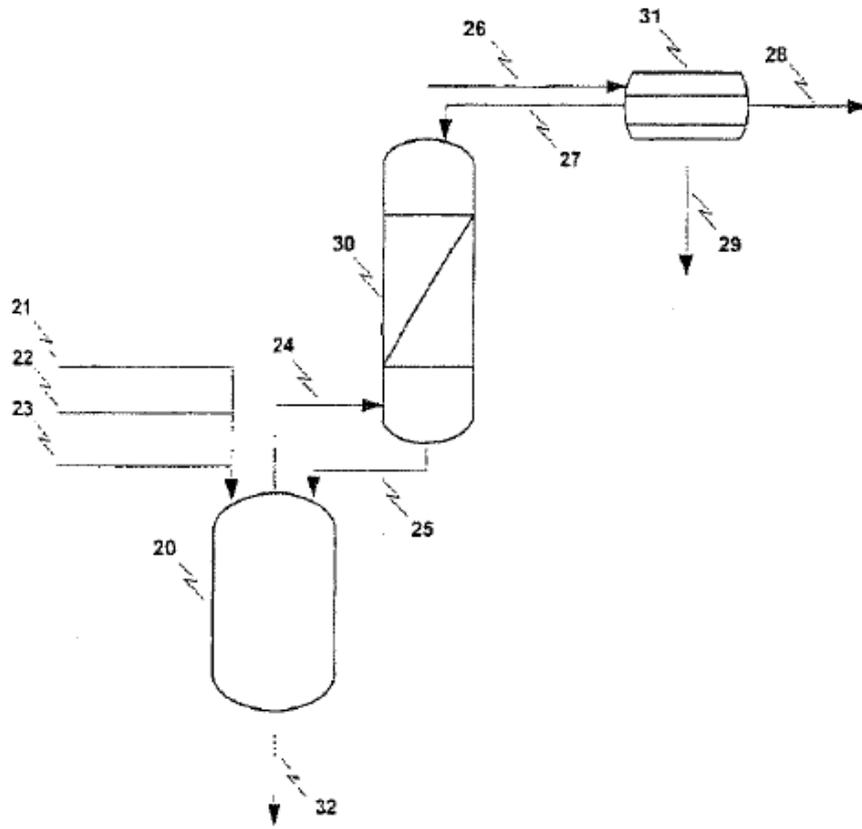


Figura 3

