

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 040**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04762301 .2**  
96 Fecha de presentación: **23.08.2004**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1663924**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.06.2006**

54 Título: **MÉTODO DE PREPARACIÓN DE DICLOROPROPANOLAS A PARTIR DE GLICERINA.**

30 Prioridad:  
**01.09.2003 CZ 20032346**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**30.01.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**30.01.2012**

73 Titular/es:  
**SPOLEK PRO CHEMICKOU A HUTNI VYROBU,  
AKCIOVA SPOLECNOST  
REVOLUCNI 86  
400 32 USTI NAD LABEM, CZ**

72 Inventor/es:  
**KUBICEK, Pavel;  
SLADEK, Petr y  
BURICOVA, Ivana**

74 Agente: **Durán Moya, Luis Alfonso**

**ES 2 373 040 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

Método de preparación de dicloropropanoles a partir de glicerina

5 Sector de la técnica

La presente invención se refiere a la tecnología de producción de epiclorhidrina, el sector de la ingeniería química. La epiclorhidrina es una materia prima importante para la producción de resinas epoxi, elastómeros sintéticos, agentes de encolado para la industria de fabricación de papel y similares.

10

Antecedentes de la técnica

En la producción industrial de epiclorhidrina, principalmente se utiliza en todo el mundo una tecnología que comprende:

15

- cloración radicalaria sustitutiva de propeno a cloruro de alilo a elevadas temperaturas;
- preparación de dicloropropanoles mediante la adición de ácido hipocloroso al cloruro de alilo; y
- deshidrocloración de dicloropropanoles a epiclorhidrina con una solución acuosa alcalina.

20

Las características básicas de esta tecnología son, por encima de todo:

- rendimiento total de la síntesis relativamente mediocre en base al propileno de partida, aproximadamente, de un 73%;
- rendimiento de la síntesis bajo, en base al cloro, aproximadamente, de un 38%;
- 25 - consumo unitario de energía elevado;
- volumen unitario elevado de aguas residuales, aproximadamente, de 35 m<sup>3</sup>/t de epiclorhidrina, contaminación de HAO (Haluros Orgánicos Adsorbibles), SID (Sales Inorgánicas Disueltas) y DQO (Demanda Química de Oxígeno); y
- utilización en el proceso de los peligrosos propeno y cloro evaporado.

30

La tecnología de Showa Denko, (por ejemplo, documentos US 5.011.980, US 5.227.541 o US 4.634.784), comprende:

- oxidación catalizada por paladio de propeno con ácido acético a acetato de alilo;
- 35 - hidrólisis catalizada por catex de acetato de alilo a alcohol alílico;
- cloración catalítica del alcohol alílico a dicloropropanol; y
- dehidrocloración alcalina de dicloropropanol a epiclorhidrina

40

se utiliza mundialmente sólo en cantidades menores.

En ambos casos, los materiales básicos de partida son propeno, cloro y un álcali, por ejemplo hidróxido cálcico o hidróxido sódico.

45 Por consiguiente, por razones económicas, ambientales y de seguridad, se están buscando en todo el mundo nuevas rutas de síntesis. Desde hace varios años, se han realizado intentos para controlar un proceso de oxidación catalítica directa de cloruro de alilo a epiclorhidrina con peróxido de hidrógeno, o hidroperóxidos orgánicos, con la utilización de catalizadores basados en silicalitos de titanio (por ejemplo, documentos US 5.466.835, US 6.187.935, US 6.288.248, o US 6.103.915), pero sin ninguna aplicación comercial hasta la fecha.

50 Una de las rutas sintéticas adicionales posibles es conocida desde el comienzo del siglo XX, y su principio reside en la hidrocloración catalítica de la glicerina por medio de cloruro de hidrógeno anhidro, de acuerdo con la patente alemana de Boehringer, C.F. und Söhne, Waldhof b. Mannheim: Verfahren zur Darstellung von Mono- und Diclorhydrin aus Glycerin und gasformiger Salzsäure ("Procedimiento para la obtención de mono y diclorhidrina a partir de glicerina y cloruro de hidrógeno en fase gas"), patente alemana No. 197308, 1906.

55

El principio es una reacción de la glicerina con cloruro de hidrógeno en presencia de ácidos carboxílicos como

5 catalizadores, proporcionando 1,3-dicloro-2-propanol y agua. Dicha reacción se lleva a cabo en fase líquida a temperaturas de 100°C, aproximadamente. La presión puede ser atmosférica o elevada, para aumentar la solubilidad del HCl gaseoso en la mezcla de reacción. Una concentración óptima de ácido acético catalizador homogéneo es, aproximadamente del 1 - 2% en peso; en concentraciones más elevadas se forman en mayor medida productos no deseados, los cuales reducen el rendimiento. Además de ácido acético, la patente menciona otros ácidos carboxílicos, habiéndose evaluado el ácido propiónico. El rendimiento publicado de la disposición en lotes sin separación de agua asciende, en un nuevo cálculo de control, al 75%, aproximadamente. A efectos de aumentar el rendimiento y reducir la pérdida de cloruro de hidrógeno, un problema básico es la eliminación del agua de reacción para desplazar el equilibrio hacia el dicloropropanol que se forma.

10 La patente de EE.UU. No. 2.144.612 ha tratado de resolver el problema de una eliminación suficiente del agua de reacción a una temperatura de reacción adecuada mediante la utilización de distintos tipos de disolventes inertes, no miscibles en agua, tales como di-n-butil éter, dicloruro de etileno, dicloruro de propileno o clorobenzol, que permiten eliminar el agua de reacción como un destilado ácido. La patente menciona que sólo se forma una cantidad pequeña de residuos, la reacción puede llevarse a cabo completamente de forma fácil, la solución de glicerol-diclorohidrina obtenida como producto de reacción está sustancialmente libre de agua y se reduce al mínimo la pérdida de glicerol-diclorohidrina en la solución acuosa ácida difícilmente separable. Además se menciona el mayor contenido de catalizador, en el intervalo del 5% en base a la glicerina de partida.

15 La patente de EE.UU. No. 2.198.600 ha tratado de resolver el problema de la purificación y la recuperación del dicloropropanol a partir del destilado ácido por extracción con un disolvente orgánico adecuado para el dicloropropanol, preferentemente di-n-butil éter.

20 Todos los métodos descritos mencionados anteriormente en las respectivas patentes se han desarrollado como procesos en lotes discontinuos.

25 A escala industrial, estos métodos no son factibles por las elevadas pérdidas de cloruro de hidrógeno, la necesidad de varias etapas de reacción en lotes con tiempos de residencia largos, del orden de horas a decenas de horas y, por lo tanto, las demandas elevadas en el tamaño de los aparatos, la logística de materias primas y productos, el tratamiento de los flujos de residuos, higiene en el trabajo y similares. Asimismo, la utilización de una parte importante de disolventes inertes necesarios para los resultados adecuados aceptables a escala industrial aumenta significativamente el volumen del reactor y necesita de una gran cantidad de equipos adicionales para la manipulación, tratamiento, recuperación, etc. de los disolventes.

30 La solicitud de patente alemana publicada No. 1075103 describe un método de preparación continua de epiclorhidrina a partir de glicerina mediante la reacción con cloruro de hidrógeno a diclorohidrina en un vacío débil seguida de saponificación alcalina, en la que la diclorohidrina resultante se separa por destilación como un azeótropo con el agua de reacción y el cloruro de hidrógeno no reaccionado.

35 Por estas razones, se ha desarrollado un método de preparación continua de una mezcla de 1,3-dicloro-2-propanol y/o 2,3-dicloro-1-propanol, que se caracteriza por una conversión elevada de las materias primas, rendimientos elevados de los productos y una selectividad elevada de reacción.

#### 40 Características de la invención

45 La presente invención comprende un método de preparación de los dicloropropanoles 1,3-dicloro-2-propanol y 2,3-dicloro-1-propanol por hidrocloración de glicerina y/o monocloropropanodiolos con cloruro de hidrógeno gaseoso, con catálisis de un ácido carboxílico a temperaturas de reacción en el intervalo de 70-140°C, método que se caracteriza porque dicha hidrocloración se lleva a cabo libre de disolvente en, como mínimo, una zona de reacción continua a presión atmosférica o presión elevada con eliminación continua del agua de reacción por destilación a presión reducida en una zona de destilación unida a la zona de reacción, conteniendo la alimentación líquida, como mínimo, un 50% en peso de glicerina y/o monocloropropanodiolos.

50 Este método no necesita componentes adicionales, tales como disolventes, para alcanzar rendimientos aceptables industrialmente. La mezcla de productos, que aparte de dicloropropanoles contiene además agua de reacción y la pequeña cantidad de ácido acético catalizador y cloruro de hidrógeno no reaccionado, puede utilizarse favorablemente sin ningún tipo de tratamiento para la siguiente etapa de la reacción en la síntesis de la epiclorhidrina, por ejemplo, para la deshidrocloración alcalina.

55 Preferentemente, la alimentación líquida contiene un 80-100% en peso de glicerina, y el ácido carboxílico catalizador es preferentemente ácido acético.

60 Preferentemente, la temperatura de reacción es de 100-110°C.

La hidroclicloración puede llevarse a cabo en un reactor de circulación de una sola etapa que funciona de forma continua o en una cascada de reactores de flujo continuo de tipo líquido-gas.

- 5 Aparte de la presencia de un catalizador, para conseguir conversiones favorables de la glicerina de partida al dicloropropanol producto es necesario además, por razones de equilibrio químico, eliminar el agua de reacción del medio de reacción, preferentemente por destilación a presión reducida.

10 En el caso de un reactor de circulación, las materias primas glicerina, cloruro de hidrógeno y el ácido acético catalizador se pueden introducir en la circulación externa aguas arriba del reactor y, para la recogida primaria del dicloropropanol producto y el agua de reacción, puede disponerse en la circulación un dispositivo de destilación, preferentemente una columna de destilación que funciona a presión reducida. La parte restante de la mezcla de reacción puede además recogerse de la circulación una segunda vez y, después de la recuperación del dicloropropanol producto y el intermedio reactivo monocloropropanodiol, que se retornan a la reacción, se procesa el residuo que contiene una mezcla de productos no deseados. La recuperación puede llevarse a cabo de forma ventajosa, por destilación a presión reducida, en la que los productos de desecho no deseados de punto de ebullición elevado se quedan como residuo de destilación.

20 Al equilibrar el conjunto de parámetros del reactor de circulación, tales como la relación entre la cantidad de circulación en el reactor y la entrada de glicerina, la relación entre la cantidad de recogida secundaria y la entrada de la glicerina, la temperatura del reactor o el valor de la presión reducida en la destilación primaria continua en la circulación del reactor, se puede conseguir la optimización del proceso y su rendimiento.

25 En el caso de una cascada de reactores de flujo continuo, el número de miembros de la cascada puede variar de uno a cinco, preferentemente tres. Las materias primas glicerina, cloruro de hidrógeno y el ácido acético catalizador se introducen en el primer miembro de la cascada; el cloruro de hidrógeno y un suplemento para la pérdida del catalizador se alimentan a su vez a los otros miembros. La destilación del agua de reacción siempre se encuentra entre los miembros individuales de la cascada. Después de destilar el agua de reacción y una parte del dicloropropanol producto, el residuo de destilación se somete a hidroclicloración en el siguiente miembro de la cascada. Es aconsejable, para aumentar el rendimiento total, recuperar los dicloropropanoles y los monocloropropanodios intermedios reactivos del residuo de destilación después de destilar el agua de reacción y el dicloropropanol del último miembro de la cascada. Preferentemente, la recuperación puede llevarse a cabo por destilación a presión reducida, en la que la que los productos de desecho de punto de ebullición más elevado se separan como el residuo de destilación y el destilado, que son dicloropropanoles y monocloropropanodios, se recicla al reactor, preferentemente al primer miembro de la cascada.

40 En general, puede elegirse para la reacción cualquier reactor de tipo líquido-gas para la reacción en sí, tal como un reactor de agitación, una torre (columna) de burbujeo, columnas rellenas de varias formas para el contacto líquido-gas o reactores de eyección.

Para dispersar el cloruro de hidrógeno gaseoso, se puede utilizar cualquier medio de dispersión, tal como toberas, placas o tuberías perforadas, placas microporosas o eyectores.

45 Las presiones en los reactores pueden ser atmosféricas o elevadas para una mejor solubilidad del cloruro de hidrógeno en la mezcla de reacción. Las temperaturas en los reactores pueden oscilar entre 70 y 140°C, preferentemente de 100-110°C.

50 El tiempo medio de residencia total del sistema se puede seleccionar en el intervalo de 5-40 horas, según la necesidad de conversión total de la glicerina y el rendimiento total de dicloropropanol producto.

55 Para la destilación a presión reducida para separar el agua de reacción, puede ser utilizado cualquier dispositivo para destilación, tal como evaporadores de diversas construcciones con una fuente de calor o sin la misma, columnas de rectificación con diferentes disposiciones internas, tales como placas, empaquetamiento estructurado o empaquetamiento aleatorio.

Como dispositivos para la destilación de recuperación, se pueden utilizar aparatos para destilación de conocimiento general, tales como varios tipos de evaporadores o sistemas de destilación.

60 La glicerina material de partida puede ser de diferentes calidades con diferentes contenidos de glicerina y tipos diferentes de impurezas. Puede ser utilizada glicerina destilada con diversos contenidos de glicerina, siendo preferente un contenido del 90,0-99,9%. Se puede utilizar también glicerina cruda con contenidos diversos de glicerina, siendo preferente un contenido del 80,0-90,0%.

Alternativamente, la alimentación de glicerina puede reemplazarse parcial o totalmente, por monocloropropanodiol (especialmente 3-cloro-1,2-propanodiol, y/o 2-cloro-1,3-propanodiol), preparados opcionalmente por otros métodos, tales como hidroclicación de glicerina con una solución de ácido clorhídrico.

## 5 Ejemplos

### Ejemplo 1

Se llevó a cabo el siguiente experimento según la memoria descriptiva de la presente invención. En un reactor de circulación en columna, que comprende un cilindro vertical con circulación externa de la mezcla de reacción, una alimentación de glicerina, que contiene 97,5% de glicerina, 2% de ácido acético y 0,5% de agua, se alimentó a la circulación externa aguas arriba del reactor en sí en la cantidad de 5,0 Kg/h. El cloruro de hidrógeno gaseoso se alimentó directamente en la parte inferior del reactor a través de dispositivos de dispersión clásicos en la cantidad de 4,6 Kg/h. En la circulación externa se insertó una columna de rectificación de vacío aguas abajo del reactor, se recogió como el destilado una mezcla de dicloropropanol producto, agua de reacción y cloruro de hidrógeno residual en la cantidad de 9,3 Kg/h. El residuo de destilación se bombeó de nuevo al reactor. Además, el remanente de la mezcla de reacción se recogió de la circulación aguas abajo de la columna de rectificación en la cantidad de 1,4 Kg/h, y éste se sometió a destilación al vacío en un evaporador a efectos de recuperar el dicloropropanol producto y el monocloropropanodiol intermedio reactivo, que se retornaron de nuevo a la reacción en la cantidad de 1,2 Kg/h, junto con la alimentación de glicerina. El residuo de destilación de la recuperación, que contiene una mezcla de productos no deseados, se recogió como residuo en un tanque. Los parámetros básicos y los resultados se muestran en la siguiente tabla:

Parámetro	
Temperatura de reacción	106°C
Presión en el reactor	101 kPa
Conversión de glicerina	99,8%
Rendimiento de 1,3-dicloro-2-propanol + 2,3-dicloro-1-propanol	95,6%

### 25 Ejemplo 2

Se llevó a cabo el siguiente experimento según la memoria descriptiva de la presente invención. Se modeló de forma secuencial una cascada de reactores de flujo continuo con tres reactores en cascada sin recuperación final del intermedio reactivo monocloropropanodiol. Una alimentación de glicerina, que contiene 97,5% de glicerina, 2% de ácido acético y 0,5% de agua, se alimentó de forma continua en el primer miembro de la cascada, un reactor de torre de tipo líquido-gas, al igual que el cloruro de hidrógeno a través de dispositivos de dispersión clásicos. El producto, que contiene una mezcla de dicloropropanoles, monocloropropanodiol y otros productos secundarios, se recogió en un tanque. Después del tiempo seleccionado de funcionamiento continuo se interrumpió la reacción, el producto se sometió a una destilación al vacío de una etapa de equilibrio, para destilar el agua de reacción, una parte del dicloropropanol y el exceso de cloruro de hidrógeno. El residuo de destilación se utilizó a continuación como una inyección en el próximo miembro de la cascada diseñada de forma secuencial. Los destilados junto con la mezcla de reacción del último miembro de la cascada fueron la salida total del sistema. Los parámetros básicos y los resultados de la cascada de tres miembros se ilustran en la siguiente tabla:

Parámetro	
Temperatura de reacción	95°C
Presión	101 kPa
Conversión de glicerina	99,9%
Rendimiento de 1,3-dicloro-2-propanol + 2,3-dicloro-1-propanol	83,1%

### 40 Ejemplo 3

Se llevó a cabo el siguiente experimento según la memoria descriptiva de la presente invención. En un reactor de circulación en columna, que comprende un cilindro vertical con circulación externa de la mezcla de reacción, una alimentación de glicerina, que contiene 88,7% de glicerina, 2% de ácido acético y 9,3% de agua, se alimentó a la circulación externa aguas arriba del reactor en sí en la cantidad de 5,4 Kg/h. El cloruro de hidrógeno gaseoso se alimentó directamente en la parte inferior del reactor a través de dispositivos de dispersión clásicos en la cantidad de 4,3 Kg/h. En la circulación externa se insertó una columna de rectificación de vacío aguas abajo del reactor, se recogió como el destilado una mezcla de dicloropropanol producto, agua de reacción y cloruro de hidrógeno residual en la cantidad de 9,3 Kg/h. El residuo de destilación se bombeó de nuevo al reactor. Además, el remanente de la mezcla de reacción se recogió de la circulación aguas abajo de la columna de rectificación en la cantidad de 1,4 Kg/h, y éste se sometió a destilación al vacío en un evaporador a efectos de recuperar el dicloropropanol producto y el monocloropropanodiol intermedio reactivo, que se retornaron de nuevo a la reacción en la cantidad de 1,1 Kg/h,

junto con la alimentación de glicerina. El residuo de destilación de la recuperación, que contiene una mezcla de productos no deseados, se recogió como residuo en un tanque. Los parámetros básicos y los resultados se muestran en la siguiente tabla:

Parámetro	
Temperatura de reacción	107°C
Presión en el reactor	101 kPa
Conversión de glicerina	99,6%
Rendimiento de 1,3-dicloro-2-propanol + 2,3-dicloro-1-propanol	90,9%

5

Ejemplo 4

Se llevó a cabo el siguiente experimento según la memoria descriptiva de la presente invención. En un reactor de circulación en columna, que comprende un cilindro vertical con circulación externa de la mezcla de reacción, una alimentación de glicerina cruda, que contiene 84,9% de glicerina, 2% de ácido acético, 4,7% de agua y 8,4% de compuestos no volátiles, se alimentó a la circulación externa aguas arriba del reactor en sí en la cantidad de 5,5 Kg/h. El cloruro de hidrógeno gaseoso se alimentó directamente en la parte inferior del reactor a través de dispositivos de dispersión clásicos en la cantidad de 4,5 Kg/h. En la circulación externa se insertó una columna de rectificación de vacío aguas abajo del reactor, se recogió como el destilado una mezcla de dicloropropanol producto, agua de reacción y cloruro de hidrógeno residual en la cantidad de 8,9 Kg/h. El residuo de destilación se bombeó de nuevo al reactor. Además, el remanente de la mezcla de reacción se recogió de la circulación aguas abajo de la columna de rectificación en la cantidad de 2,0 Kg/h, y éste se sometió a destilación al vacío en un evaporador a efectos de recuperar el dicloropropanol producto y el monocloropropanodiol intermedio reactivo, que se retornaron de nuevo a la reacción en la cantidad de 1,0 Kg/h, junto con la alimentación de glicerina. El residuo de destilación de la recuperación, que contiene una mezcla de productos no deseados, se recogió como residuo en un tanque. Los parámetros básicos y los resultados se muestran en la siguiente tabla:

10

15

20

Parámetro	
Temperatura de reacción	103°C
Presión en el reactor	101 KPa
Conversión de glicerina	99,5%
Rendimiento de 1,3-dicloro-2-propanol + 2,3-dicloro-1-propanol	89,3%

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Método de preparación de los dicloropropanoles 1,3-dicloro-2-propanol y 2,3-dicloro-1-propanol por hidrocloración de glicerina y/o monocloropropanodiolos, con cloruro de hidrógeno gaseoso con catálisis de un ácido carboxílico a temperaturas de reacción en el intervalo de 70-140°C, caracterizado porque dicha hidrocloración se lleva a cabo libre de disolvente en, como mínimo, una zona de reacción continua a presión atmosférica o presión elevada con eliminación continua del agua de reacción por destilación a presión reducida en una zona de destilación unida a la zona de reacción, conteniendo la alimentación líquida, como mínimo, un 50% en peso de glicerina y/o monocloropropanodiolos.
- 10 2. Método, según la reivindicación 1, caracterizado porque la alimentación líquida contiene un 80-100% en peso de glicerina.
- 15 3. Método, según la reivindicación 1, caracterizado porque la alimentación líquida contiene como los monocloropropanodiolos, 3-cloro-1,2-propanodiol y/o 2-cloro-1,3-propanodiol.
- 20 4. Método, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la catálisis se realiza con ácido acético.
- 25 5. Método, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a una temperatura de 100-110°C.
6. Método, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la destilación a presión reducida se lleva a cabo en una zona de rectificación unida a la zona de reacción.
7. Método, según la reivindicación 6, caracterizado porque junto con la eliminación del agua de reacción por destilación se realiza, como mínimo, parcialmente, la recogida primaria de los dicloropropanoles producto.
- 30 8. Método, según la reivindicación 6 ó 7, caracterizado porque se realiza una recogida secundaria, de la que los dicloropropanoles y monocloropropanodiolos se reciclan al proceso.
- 35 9. Método, según la reivindicación 8, caracterizado porque el remanente residual recogido de forma secundaria de la mezcla de reacción se somete a destilación a presión reducida a efectos de separar los productos residuales de punto de ebullición más elevado como el residuo de destilación y los dicloropropanoles y monocloropropanodiolos, reciclados al reactor como el destilado.
- 40 10. Método, según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizado porque se lleva a cabo en una cascada de zonas de reacción de flujo continuo en las que el agua de reacción se recoge por destilación a presión reducida, junto con la recogida parcial de los dicloropropanoles producto, que se encuentra siempre aguas abajo de las zonas individuales de reacción de la cascada, y el residuo de la destilación se introduce en la siguiente zona de la cascada.
- 45 11. Método, según la reivindicación 10, caracterizado porque la mezcla de reacción que sale de la última etapa de la cascada se somete a una destilación en dos etapas, en la que en la primera etapa se separa como el destilado el agua de reacción junto con el producto de reacción dicloropropanol y, en la segunda etapa, los productos de desecho de punto de ebullición más elevado se separan como el residuo de destilación y los dicloropropanoles monocloropropanodiolos se separan como el destilado y se reciclan en el proceso, preferentemente en la primera etapa de la cascada.