

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 518**

51 Int. Cl.:
C07D 301/26 (2006.01)
C07C 29/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09775608 .4**
96 Fecha de presentación: **24.08.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2318384**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.05.2011**

54 Título: **Procedimiento para la producción de epiclorohidrina mediante la cloración de glicerina**

30 Prioridad:
25.08.2008 AT 13092008

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.06.2012

73 Titular/es:
Walter Kanzler
Stiftingtalstrasse 165 d
8010 Graz, AT

72 Inventor/es:
Kanzler, Walter

74 Agente/Representante:
Sanz-Bermell Martínez, Alejandro

ES 2 382 518 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

5 La invención tiene por objeto, conforme al concepto general de la **reivindicación 1**, un nuevo procedimiento técnico para la producción de epiclorohidrina mediante la cloración de glicerina con cloruro de hidrógeno en un reactor y mediante la separación por destilación de los productos deseados en al menos una unidad de destilación conectada a continuación del reactor y realizándose a continuación la saponificación mediante hidróxido de sodio del dicloropropanol formado.

10 Con la disociación y transesterificación de los triglicéridos, se forma glicerina en una cantidad aproximada del 10 % de los triglicéridos empleados, que presenta una aptitud excelente para las síntesis químicas de distinto tipo debido a la alta reactividad de sus tres grupos hidroxilo.

10 La DE 197308 B describe un procedimiento en cuyo transcurso la glicerina se convierte en dicloropropanol con cloruro de hidrógeno en estado gaseoso bajo sobrepresión, usándose como catalizador ácido acético o ácido propiónico, generándose un equilibrio con una tasa de conversión de aproximadamente el 75%.

15 En la DE 1 075 103 B se describe un procedimiento en el que, dado el caso con la presencia de ácido sulfuroso en una destilación de una etapa, se separa por destilación un azeótropo de agua y dicloropropanol y, a continuación, se saponifica con lechada de cal y después se extrae un azeótropo de epiclorohidrina y agua en un tubo de destilación horizontal. En este procedimiento, únicamente se puede obtener dicloropropanol con un rendimiento químico de aproximadamente el 10 % de la glicerina empleada, y en la saponificación se producen grandes cantidades de cloruro de calcio en estado impuro como residuo nocivo para el medio ambiente.

20 En la WO 2005/021476 A1 se describe la cloración de glicerina y monocloropropanol en una cascada de reactores, con catalización mediante ácido acético y separación de un azeótropo compuesto de agua de reacción y una parte del dicloropropanol producido. La mayor parte del dicloropropanol se reconduce al reactor tras otra destilación y únicamente se extrae el producto de fondo, compuesto de residuos.

25 Este procedimiento tiene la desventaja de que el producto de cabeza de la destilación aún contiene cantidades más elevadas de cloruro de hidrógeno y o bien que únicamente se puede condensar el agua separada por destilación con el cloruro de hidrógeno bajo una fuerte presión negativa y a baja temperatura en una instalación de refrigeración o que el dicloropropanol formado en el reactor únicamente se puede obtener con un elevado reflujo de agua en la cabeza de la columna de rectificación a modo de azeótropo con un contenido aproximado de dicloropropanol de tan solo el 23 %, lo que produce un enorme consumo energético durante la rectificación.

30 El ácido acético empleado como catalizador se descarga de la mezcla de reacción debido a su elevada presión de vapor en la rectificación, aumenta el consumo de álcali en la saponificación realizada a continuación e impurifica la solución salina.

35 En la WO 2005/054167 A1 se describen procedimientos para la cloración de gliceras de distintas calidades, con impurezas provenientes del proceso de fabricación de la glicerina. Se propone el uso de ácido acético como catalizador o de otros ácidos carboxílicos como el ácido adípico o sus derivados. El uso de gliceras con impurezas por lo general conlleva un empeoramiento del rendimiento químico y la formación de grandes cantidades de residuos de destilación que, junto con componentes clorados, resultan costosos de eliminar y que, por lo tanto, es mejor separarlos antes de la cloración.

40 El cometido de la presente invención es evitar en la mayor medida posible las desventajas de los procedimientos conocidos del estado actual de la técnica y reducir a un grado mínimo la aplicación de energía así como la cantidad de residuos a eliminar.

El cometido según la invención es, por lo tanto, crear un procedimiento para la producción de epiclorohidrina mediante la cloración de la glicerina con cloruro de hidrógeno y una saponificación realizada a continuación.

45 Para evitar las desventajas arriba mencionadas, el nuevo procedimiento se caracteriza, conforme al concepto general de la **reivindicación 1** mencionada al principio, por que la glicerina se somete a cloración con cloruro de hidrógeno en estado gaseoso en flujo paralelo en una columna de burbujeo, alimentándose el cloruro de hidrógeno, la glicerina y la mezcla reconducida desde una unidad de destilación, conectada a continuación, de cloropropanol y restos de glicerina, dicloropropanol y residuos a la zona del fondo de la columna de burbujeo y extrayéndose en la cabeza de la columna de burbujeo una mezcla compuesta básicamente de monocloropropanol, dicloropropanol, agua, restos de glicerina y residuos y conduciéndose a una unidad de destilación, después de lo cual se saponifican el dicloropropanol y agua separados por destilación, mientras que el resto de cloruro de hidrógeno aún no convertido es absorbido por la glicerina incorporada fresca en un aparato lavador.

50 La saponificación del dicloropropanol se efectúa ventajosamente, conforme a la **reivindicación 2**, en dos etapas con hidróxido de sodio acuoso: en la primera etapa se añade el hidróxido de sodio en una proporción

estequiométrica y la mayor parte de la epiclorohidrina formada con ello se separa por destilación en una columna de rectificación; en la segunda etapa, mediante la adición suplementaria de hidróxido de sodio, se convierte prácticamente la totalidad del resto de dicloropropanol en epiclorohidrina y se destila en una columna de "stripping", preferentemente en una columna de rectificación, empleándose la solución acuosa de cloruro de sodio generada, dado el caso tras someterse a una etapa de depuración posterior necesaria, a modo de materia prima para la electrólisis cloro-álcali para la recuperación de hidróxido de sodio.

Sorprendentemente, se comprobó que, como se indica en la **reivindicación 3**, con la utilización de ácido oxálico como catalizador en la columna de burbujeo se consiguen las velocidades de reacción más elevadas para la conversión de cloropropanol en dicloropropanol, con lo que el rendimiento químico por unidad de tiempo aumenta considerablemente en comparación y, al mismo tiempo, la cantidad de residuos y subproductos generados es considerablemente menor que en los procedimientos de producción de epiclorohidrina conocidos hasta ahora.

En la **reivindicación 5** [sic] se indican las concentraciones de ácido oxálico más ventajosas para el procedimiento en la columna de burbujeo, cuya gama va del 0,5 al 10 % en peso.

El uso de una columna de burbujeo como reactor para la cloración resulta especialmente ventajoso, ya que la presión estática del fondo de la columna de burbujeo, que por ejemplo es de entre 5 y 15 m, aumenta la presión parcial del cloruro de hidrógeno, al tiempo que la elevada solubilidad del mismo conseguida de este modo en el líquido del reactor incrementa considerablemente la velocidad de reacción.

También se ha comprobado que con una presión de 1 bar absoluto en la cabeza de la columna y una altura de líquido de más de 5 m a una temperatura de reacción de entre 100 y 130° en la cabeza de la columna de burbujeo prácticamente ya no se volatiliza cloruro de hidrógeno.

También ha demostrado ser ventajoso en el marco de la invención transferir la pequeña cantidad remanente de cloruro de hidrógeno de la cabeza de la columna de burbujeo a una columna de lavado conectada a continuación y lixiviarlo allí con glicerina incorporada fresca, con plena capacidad de carga (véase al respecto la reivindicación 5), a fin de mantener el contenido de cloruro de hidrógeno en la cabeza y el contenido de compuestos orgánicos (de cloro) lo más bajos posible.

Al mismo tiempo, para una conversión rápida es importante extraer líquido en la cabeza de la columna de burbujeo en tal cantidad y a tal velocidad, e introducirlo en la siguiente unidad de destilación, que el equilibrio de la reacción se desplace lo máximo posible a la derecha hacia el dicloropropanol. Puesto que la cloración a monocloropropanol se produce aproximadamente 20 veces más rápido que la reacción a dicloropropanol, también es importante mantener lo más baja posible la concentración de agua en la columna de burbujeo y separar del reactor, preferiblemente mediante una columna de rectificación al vacío, los productos de reacción formados a entre 100 y 200 mbar absolutos.

Es ventajoso, o bien puede ser necesario, someter a otra rectificación al vacío una pequeña parte del producto de fondo de esta columna de rectificación para extraer los polímeros y subproductos del fondo.

Con este modo de realizar la reacción, se obtiene un dicloropropanol de una elevada pureza, que no forma subproductos en la subsiguiente saponificación. Esto permite realizar la saponificación completamente, y el azeótropo compuesto de epiclorohidrina y agua se puede separar completamente en las dos columnas de "stripping" siguientes, previstas ventajosamente según la invención, de modo que la solución de cloruro de sodio remanente presenta una alta pureza y una concentración >30 % en peso, dependiendo de la concentración del hidróxido de sodio empleado para la saponificación.

Conforme a la **reivindicación 6**, está previsto que las sustancias añadidas glicerina y ácido clorhídrico, así como la glicerina, el dicloropropanol y el monocloropropanol extraídos de la columna de rectificación, se añadan a la columna de burbujeo desde la base, con lo que se consigue un flujo paralelo de los reactantes.

Conforme a la **reivindicación 7**, está previsto que el flujo parcial del producto de fondo de la columna de rectificación que le sigue a la columna de burbujeo se conduzca, para la separación del dicloropropanol, a otra columna de rectificación (al vacío), en la que se separa el cloropropanol de los elementos de elevado punto de ebullición, en particular polímeros, diglicéridos, etc., separándose por destilación por la cabeza, y en la que los elementos de elevado punto de ebullición se depositan en el fondo a modo de residuos de destilación.

Ejemplo:

Se introduce glicerina con una concentración del 99,5 % en peso, con 0,4 % en peso de agua y 0,1 % en peso de restos de ácidos grasos y con un flujo másico de 2.000 kg/h en la columna de burbujeo K10 por la zona del fondo, junto con 1.560 kg/h de cloruro de hidrógeno y el reflujo de las columnas de destilación o de rectificación K14 y K18. La columna de burbujeo K10 tiene, por ejemplo, una altura de unos 15 m y el nivel de llenado de líquido en la misma está

ES 2 382 518 T3

en torno a los 10 m. La presión de trabajo en la columna de burbujeo es de 1 bar abs. y la temperatura se mantiene allí entre 120° y 130° C. El cloruro de hidrógeno introducido se convierte prácticamente al 100 %, la glicerina se convierte al 99 % en monocloropropanol y la concentración del dicloropropanol ronda en el fondo el 12 % en peso.

5 De la cabeza de la columna de burbujeo K10 se extraen aproximadamente 25.000 kg/h de líquido y en el “stripper” K14 conectado a continuación se extraen 1.160 kg/h de agua y aproximadamente 2.346 kg/h de dicloropropanol por la cabeza, y su producto de fondo se reintroduce en más del 90 % en la columna de burbujeo K10, mientras que el 10 % restante del producto de fondo se introduce en la columna de rectificación al vacío K18, en cuya cabeza se extraen monocloropropanol no convertido y dicloropropanol residual, mientras que del fondo se extraen unos 45 kg/h de subproductos mezclados con unos 25 kg de monocloropropanol.

10 De este modo se extrae aproximadamente el 98 % del rendimiento químico teórico de dicloropropanol de la etapa de cloración y se conduce a la saponificación.

15 La saponificación del dicloropropanol se efectúa con aproximadamente 2.750 kg/h de hidróxido de sodio al 30 % en peso, y en la columna de rectificación K20 se extraen, en la cabeza de la columna, unos 1.900 kg/h de epiclorohidrina en forma de un azeótropo acuoso con un contenido de agua de aproximadamente el 26 % en peso, el cual se disocia en una fase acuosa y en una fase de epiclorohidrina, alimentándose de nuevo la fase acuosa a modo de reflujo.

20 En el fondo de la columna K20 se extrae la solución de cloruro de sodio de un concentración superior al 30 % en peso con unos 50 kg/h de dicloropropanol y restos de epiclorohidrina y, con la adición de otros 43 kg/h de hidróxido de sodio al 30 % en peso, se completa la saponificación en la etapa de mezcla B26, y la solución salina allí formada se alimenta a otra columna de “stripping” K30.

25 En la cabeza de esta columna K30 también se extrae un azeótropo de la epiclorohidrina restante y agua, y del fondo se extraen unos 4.350 kg/h de una solución de cloruro de sodio al 28 % en peso aproximadamente, con menos de 5 kg/h de contenido de hidrocarburos clorados, que después se someten aún a un tratamiento con ozono o peróxido de hidrógeno en sí conocido y, finalmente, se emplean como materia prima en la electrólisis cloro-álcali para obtener de ahí el hidróxido de sodio (NaOH) previsto para la saponificación.

El procedimiento según la invención se detalla a continuación sobre la base del dibujo:

30 A través del aparato lavador K16, alimentado con cantidades reducidas de cloro residual desde la cabeza de la columna K10, se conduce glicerina cargada con pequeñas cantidades de cloruro de hidrógeno, introducida por primera vez fresca a través del conducto 1 en el aparato lavador K16, a través del conducto 2 a la base del reactor de burbujeo K10 y se introduce en dicho reactor junto con cloruro de hidrógeno fresco alimentado a través del conducto 3. Además, a través del conducto 5, se introducen allí el dicloropropano, glicerina y similares generados en el fondo de la columna de destilación K14 que le sigue a la columna de burbujeo K10 y además también se introduce a través del conducto 16 el producto de cabeza que contiene dicloropropanol de la columna de destilación K18 conectada a continuación, alimentada de un flujo parcial del producto de fondo de la columna de destilación K14 a través del conducto 17, para el reprocesamiento de cantidades residuales y remanentes existentes.

40 El producto de cabeza de la columna de burbujeo K10 se introduce a través del conducto 4 en la primera columna de destilación al vacío K14 ya mencionada arriba y, de su cabeza, la mezcla que contiene dicloropropanol como producto deseado se introduce a través del conducto 6, tras la adición de hidróxido de sodio (NaOH) al 30 % en peso a través de los conductos 7, 7a, en el fondo de otra columna de rectificación al vacío K20. Por su cabeza se extrae, a través del conducto 9, la mezcla de epiclorohidrina y agua allí formada.

Del fondo de la columna de rectificación K20 se descarga solución de cloruro de sodio y dicloropropano residual no convertido y, después de pasar por el conducto 8, se mezcla en una unidad de mezcla G26 [sic] con una cantidad - molar que se corresponde con el contenido actual de dicloropropano - de NaOH acuosa al 30 % y se convierte.

45 A continuación se efectúa, a través del conducto 11, la alimentación de la mezcla allí formada a una primera columna de “stripping” K30, de la que, de su zona del fondo, se extrae solución acuosa de cloruro de sodio a través del conducto 12, la cual se conduce a un tratamiento posterior NB de agua salina con electrólisis cloro-álcali.

50 De la cabeza de la columna de “stripping” al vacío K30, se extrae epiclorohidrina cruda a través del conducto 13 y se acumula en un recipiente B36, en el que también se introduce a través del conducto 9a un flujo parcial de la mezcla ya extraída en la cabeza de la columna anterior K20, que contiene epiclorohidrina. De allí, la epiclorohidrina cruda va a parar a través del conducto 13 a una columna de destilación al vacío K40, por cuya cabeza se extrae finalmente, a través del conducto 14, la epiclorohidrina pura deseada.

ES 2 382 518 T3

Finalmente, del fondo de la columna de destilación al vacío K40 recién mencionada se conducen, a través del conducto 15, los productos de fondo que han quedado allí a la columna de destilación al vacío K18 ya mencionada al principio, desde cuya cabeza se alimenta con la mezcla allí extraída el fondo de la columna de burbujeo K10 a través del conducto 16, con lo que el circuito se cierra.

- 5 Las ventajas fundamentales del nuevo procedimiento, que funciona básicamente con un reactor de burbujeo y una destilación separada de él a modo de conjunto de aparatos clave, residen en particular en la alimentación en flujo paralelo de glicerina y cloruro de hidrógeno al reactor de burbujeo, así como en el equilibrio desplazado hacia el lado del producto, en particular mediante la extracción continua del dicloropropano formado y después de la epíclorohidrina a destilar.
- 10 A esto hay que añadir el considerable y sorprendente aumento de la velocidad de reacción, en concreto en al menos el 20 % en comparación con cualquiera de los "mejores" procedimientos conocidos hasta ahora, que se debe en particular a la aplicación de ácido oxálico a modo de ácido carboxílico dibásico en vez de los ácidos orgánicos empleados hasta ahora como catalizador, tales como el ácido acético, ácido adípico y sus derivados.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de epiclorohidrina mediante la cloración de glicerina con cloruro de hidrógeno, que se cataliza mediante al menos un ácido carboxílico en un reactor y al menos una unidad de destilación, saponificándose a continuación mediante hidróxido de sodio el dicloropropanol formado, **caracterizado por que** la glicerina se somete a cloración con cloruro de hidrógeno en estado gaseoso en una columna de burbujeo (K10), alimentándose el cloruro de hidrógeno, la glicerina y una mezcla de monocloropropanol y restos de glicerina, dicloropropanol y residuos reconducida desde las unidades de destilación (K14, K18), conectadas a continuación de la columna de burbujeo, al fondo de la columna de burbujeo (K10) y extrayéndose cerca de la cabeza de la columna de burbujeo (K10) la mezcla formada en ella, compuesta de monocloropropanol, dicloropropanol, agua, restos de glicerina y residuos, e introduciéndose en al menos una unidad de destilación (K14), tras lo cual se saponifican con hidróxido de sodio el dicloropropanol y agua separados por destilación por la cabeza, y por que está previsto preferentemente que el cloruro de hidrógeno aún no convertido extraído de la columna de burbujeo (K10) se absorba con glicerina incorporada fresca en un aparato lavador (K16) y que la glicerina que contiene cloruro de hidrógeno se introduzca en la base de la columna de burbujeo (K10).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** la saponificación se efectúa en dos etapas: en la primera etapa, al dicloropropanol que procede de la unidad de destilación (K14) se le añade una proporción estequiométrica de hidróxido de sodio (NaOH) y la mayor parte de la epiclorohidrina allí formada se separa por destilación en una columna de rectificación (K20); en una segunda etapa, mediante la adición suplementaria (B26) de hidróxido de sodio, se convierte prácticamente la totalidad del resto de dicloropropanol extraído de la base de esta columna de rectificación (K20) en epiclorohidrina y dicha epiclorohidrina se destila en una columna de "stripping" (K30), preferentemente en una columna de rectificación, empleándose la solución acuosa de cloruro de sodio que permanece en el fondo, tras someterse a una etapa de depuración posterior (Nb) dado el caso necesaria, como materia prima para la electrólisis cloro-álcali para la recuperación de hidróxido de sodio.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** se utiliza ácido oxálico como catalizador en la columna de burbujeo (K10).
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones de la 1 a la 3, **caracterizado por que** la concentración actual de ácido oxálico en la columna de burbujeo (K10) se mantiene entre el 0,5 y 10 % en peso, preferentemente entre el 2 y 5 % en peso, en función del peso de la mezcla de glicerina y cloruro de hidrógeno que pasa a través de dicha columna.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones de la 1 a la 4, **caracterizado por que** pequeñas cantidades residuales de cloruro de hidrógeno de la cabeza de la columna de burbujeo (K10) se absorben en un aparato lavador (K16), conectado a continuación de dicha columna, mediante la glicerina introducida fresca y por que la glicerina precargada de este modo con cloruro de hidrógeno se alimenta al fondo de la columna de burbujeo (K10) junto con cloruro de hidrógeno fresco.
6. Procedimiento según las reivindicaciones de la 1 a la 5, **caracterizado por que** las sustancias añadidas glicerina y ácido clorhídrico, así como la glicerina, el dicloropropanol y el monocloropropanol extraídos de la columna de rectificación (K14), se alimentan a la columna de burbujeo (K10) desde la base.
7. Procedimiento según las reivindicaciones de la 1 a la 6, **caracterizado por que** un flujo parcial del producto de fondo de la columna de rectificación (K14) se introduce, para la separación del monocloropropanol allí contenido, en otra columna de rectificación (K18) mediante la cual se separa por la cabeza el monocloropropanol de los elementos de elevado punto de ebullición que permanecen en la zona del fondo de la misma como residuos de destilación, tales como, en particular, polímeros, diglicéridos y similares, y se introduce en el fondo de la columna de burbujeo K10.

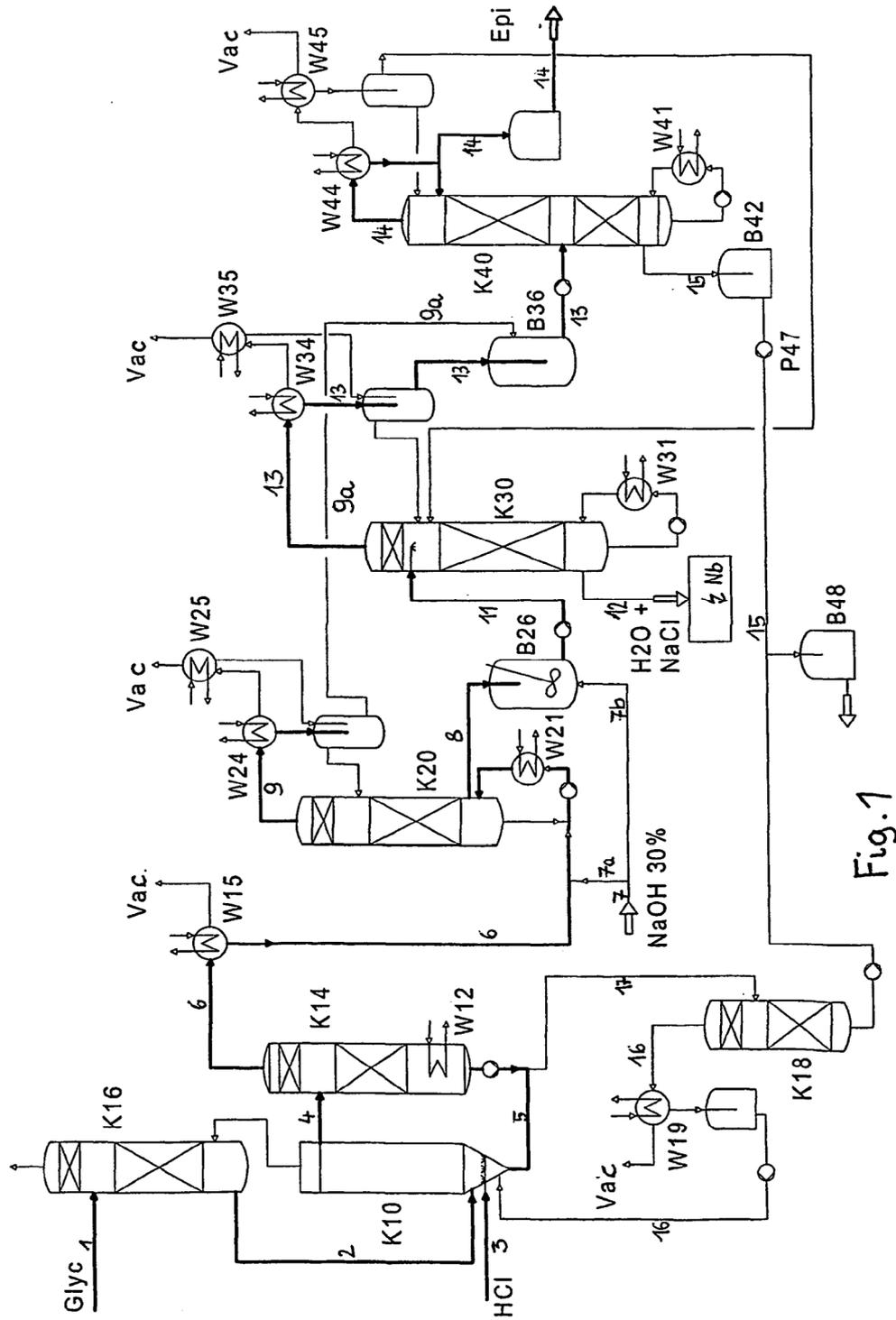


Fig. 1