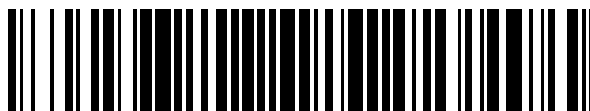


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 245**

51 Int. Cl.:
C07D 303/08 (2006.01)
C08G 59/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06121391 .4**
96 Fecha de presentación: **18.11.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1752435**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.02.2007**

54 Título: **Proceso para producir epiclohidrina**

30 Prioridad:
20.11.2003 FR 0313625
05.04.2004 FR 0403555
08.04.2004 US 560676 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.10.2012

73 Titular/es:
SOLVAY SA (100.0%)
Rue de Ransbeek, 310
1120 Bruxelles , BE

72 Inventor/es:
KRAFFT, PHILIPPE;
GILBEAU, PATRICK;
GOSELIN, BENOIT y
CLAESSENS, SARA

74 Agente/Representante:
PÉREZ BARQUÍN, Eliana

ES 2 389 245 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 producir epíclorhidrina

5 La presente invención se refiere a procesos para producir epíclorhidrina.

10 Se sabe que los recursos petroquímicos naturales, por ejemplo el petróleo o el gas natural que están disponibles en la Tierra, son limitados. Actualmente, estos recursos se usan para producir combustibles y como producto de partida para producir una gran diversidad de compuestos orgánicos útiles como tales como monómeros o reactivos para producir plásticos, por ejemplo epíclorhidrina o dicloropropanol (véase, por ejemplo, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. ed., vol. A9, p 539-540). Los documentos Chemistry and Industry, de 20 de noviembre de 1931, parte III, páginas 949 a 954, y de 27 de noviembre de 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.

15 La patente alemana DE 197308 describe un método para la síntesis de mono- y diclorhidrinas a partir de glicerol y de ácido clorhídrico gaseoso. El documento Bulletin Société Chimique France, 1888, nº 50, páginas 212-214, describe la preparación de epíclorhidrina a partir de diclorhidrina de glicerol. La diclorhidrina de glicerol se ha obtenido tratando glicerina con cloruro de hidrógeno gaseoso.

20 Según los procesos conocidos para producir dicloropropanol, el producto se obtiene generalmente en disolución muy diluida con una titulación de 5 a 15% en peso. Entonces es particularmente costoso purificarlo. Más aún, el isómero principal que se obtiene según los procesos de este tipo es 2,3-dicloropropano-1-ol.

25 Es deseable encontrar usos y procesos que hagan posible reducir el consumo de recursos petroquímicos naturales, en particular para los usos anteriormente mencionados.

También era deseable encontrar procesos para reutilizar subproductos de otros procesos de producción de modo que se minimice la cantidad total de subproductos que se tienen que eliminar o destruir.

30 Por consiguiente, la invención se refiere a un proceso para producir epíclorhidrina sometiendo dicloropropanol a una reacción de deshidrocloración en la que el dicloropropanol se obtiene haciendo reaccionar glicerol obtenido a partir de materias primas renovables al menos con un agente de cloración en un reactor hecho de materiales seleccionados entre acero esmaltado, poliolefinas, polímeros fluorados, resinas fenólicas, tántalo y plata, o revestido con ellos.

35 El proceso según la invención hace posible obtener epíclorhidrina al mismo tiempo que se minimiza el consumo de recursos naturales de petróleo. El glicerol derivado de materias primas renovables se puede usar fácil y eficazmente en reacciones para producir epíclorhidrina. Si fuera necesario, el glicerol bruto se puede purificar fácilmente con vistas a usarlo en la producción de epíclorhidrina.

40 La expresión "glicerol obtenido a partir de materias primas renovables", pretende indicar en particular glicerol obtenido en el curso de la producción de biodiésel, o también glicerol obtenido durante la conversión de grasas y aceites de origen vegetal o animal en general, tales como las reacciones de saponificación, transesterificación o hidrólisis. Un glicerol particularmente adecuado se puede obtener durante la conversión de grasas animales. Otro glicerol particularmente adecuado se puede obtener durante la producción de biodiésel.

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

50 En el proceso según la invención, el glicerol puede ser un producto bruto o un producto purificado. Cuando el glicerol es un producto bruto, puede comprender, por ejemplo, agua y una sal de metal, en particular un cloruro de metal, que se elige preferiblemente entre NaCl y KCl. La sal de metal también se puede seleccionar entre sulfatos de metal tales como sulfato de sodio y sulfato de potasio. El producto bruto también puede contener impurezas orgánicas tales como compuestos de carbonilo, en particular aldehídos, ácidos grasos, o ésteres de ácidos grasos, tales como monoglicéridos o diglicéridos en particular, opcionalmente en combinación con agua y/o cloruro de metal.

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

60 En el proceso según la invención, el producto bruto generalmente comprende al menos 5% en peso de agua o, en ausencia de otros compuestos, al menos 1% en peso de agua. En el proceso según la invención, el producto bruto generalmente comprende 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.

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

10 Cuando es apropiado, el producto bruto tiene generalmente una sal de metal, en particular un contenido en cloruro de metal de al menos 1% en peso, preferiblemente mayor o igual que aproximadamente 3% en peso. Cuando es apropiado, el producto bruto generalmente tiene una sal de metal, en particular un contenido en cloruro de metal de al menos 10% en peso, preferiblemente menor o igual que aproximadamente 5% en peso.

15 Cuando se usa glicerol purificado en el proceso según la invención, dicho glicerol se obtiene, partiendo de producto bruto, por medio de una o más operaciones de purificación tales como destilación, evaporación, extracción, o también una operación de concentración seguida por una operación de separación tal como sedimentación, filtración o centrifugación. Una operación de destilación da buenos resultados. También es posible llevar a cabo una operación que consiste en secar el producto bruto o el producto derivado de las operaciones de purificación. También es posible llevar a cabo una operación de purificación que comprende tratar el producto bruto o un producto obtenido en 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.

25 En el proceso según la invención, el producto purificado generalmente comprende al menos 80% en peso de glicerol. Preferiblemente comprende al menos 90% en peso de glicerol. A menudo, el producto purificado comprende como máximo 99,9% en peso de glicerol. Puede comprender como máximo 97% en peso de glicerol. También puede comprender como máximo 95% en peso de glicerol.

30 En el proceso según la invención, el producto purificado generalmente comprende al menos 0,1% en peso de agua. En el proceso según la invención, el producto purificado generalmente comprende como máximo 20% en peso de agua. A menudo, el producto purificado comprende como máximo 10% en peso de agua. Preferiblemente, comprende como máximo 5% en peso de agua. En una variante particular, el producto purificado comprende como máximo 3% en peso de agua.

35 En una variante preferida del proceso según la invención, el producto de glicerol purificado generalmente comprende como máximo 0,5% en peso de aldehídos. Preferiblemente comprende como máximo 0,1% en peso de aldehído. A menudo, el producto de glicerol purificado generalmente comprende al menos 1 mg/kg en peso de aldehídos.

40 Se ha encontrado particularmente ventajoso reducir el contenido o retirar totalmente los aldehídos posiblemente presentes en el producto bruto, durante una etapa de evaporación, por ejemplo. Esto permite obtener productos menos coloreados con el proceso de la invención.

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

El proceso según la invención se aplica a compuestos diclorados, dicloropropanol y epiclorhidrina. Sorprendentemente, el proceso según la invención hace posible obtener económicamente estos compuestos partiendo de recursos renovables.

50 Por consiguiente, la invención se refiere en particular a un método para producir epiclorhidrina, según el cual se pone en contacto glicerol obtenido de materias primas renovables al menos con un agente de cloración, en un reactor hecho de materiales seleccionados entre acero esmaltado, poliolefinas, polímeros fluorados, resinas fenólicas, tántalo y plata, o revestido con ellos, para obtener dicloropropanol, y sometiendo dicloropropanol a una reacción de deshidrocloración.

55 En el proceso según la invención, el agente de cloración puede ser un agente para cloración oxidativa o para cloración sustitutiva. Se prefiere un agente para cloración sustitutiva.

Entre los agentes para cloración oxidativa, se puede hacer particular mención de cloro.

60 Entre los agentes para cloración sustitutiva, se puede hacer particular mención de un agente de cloración que comprenda cloruro de hidrógeno.

Este agente de cloración es particularmente ventajoso, puesto que se obtiene a menudo como subproducto en reacciones orgánicas de cloración, eliminación o sustitución, o también por combustión. La presente invención hace posible valorizar este subproducto.

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

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

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

15 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 usado para decapado de metales.

20 En particular, es posible usar ácido clorhídrico cargado con dicloropropanol que se origina, por ejemplo, de una reacción para producir dicloropropanol mediante hipocloración del cloruro de alilo, según el proceso habitual para sintetizar este producto.

25 En un aspecto particular, se usa ácido clorhídrico concentrado, que generalmente comprende de 28 a 37% en peso de cloruro de hidrógeno, como fuente primaria del agente de cloración, y dicho ácido clorhídrico concentrado se separa, por ejemplo mediante evaporación, al menos en dos fracciones, estando la primera constituida esencialmente por cloruro de hidrógeno anhidro y comprendiendo la segunda cloruro de hidrógeno y agua en proporciones en las que 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 por aproximadamente 20% en peso de cloruro de hidrógeno y aproximadamente 80% de agua.

30 Este aspecto particular hace posible usar 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 varias etapas.

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

40 Estas distintas variantes se pueden combinar; así, por ejemplo, se puede completar suministro de HCl acuoso con suministro de HCl gaseoso y/o anhidro.

45 El proceso según la invención se lleva a cabo en un reactor hecho de un material, o revestido con el mismo, que se selecciona entre acero esmaltado, poliolefinas tales como polipropileno, polímeros fluorados tales como politetrafluoretileno, poli(fluoruro de vinilideno) y poli(perfluorpropilviniléter), resinas fenólicas, tántalo y plata. Se pueden usar dentro de la masa o en la forma de chapado, o también por medio de cualquier proceso de revestimiento.

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

50 En este proceso según la invención, la reacción entre el glicerol y el agente de cloración se puede llevar a cabo en presencia o en ausencia de catalizador. Se prefiere llevar a cabo la reacción en presencia de un catalizador adecuado.

55 En este caso, se usa ventajosamente un catalizador a base de ácido carboxílico o de derivados de ácido carboxílico, tales como anhídrido de ácido carboxílico, cloruro de ácido carboxílico, sal de ácido carboxílico o éster de ácido carboxílico. El ácido carboxílico en el catalizador generalmente comprende de 1 a 20 átomos de carbono. Preferiblemente, comprende 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8 átomos de carbono. El ácido carboxílico preferiblemente contiene más de 4 átomos de carbono. Es muy adecuado un ácido o derivado de ácido que tiene un punto de ebullición atmosférica mayor o igual que 200°C, preferiblemente mayor o igual que 220°C. Generalmente el ácido o derivado de ácido es soluble en el medio de reacción a la temperatura de reacción. Preferiblemente, este ácido o derivado de ácido
60 no forma azeótropo con agua.

ES 2 389 245 T3

La constante de Henry del catalizador, en particular el ácido o derivado de ácido a 25°C es generalmente menor o igual que $10^{-6} \text{ atm}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$, preferiblemente menor o igual que $10^{-8} \text{ atm}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$.

5 Ejemplos particulares de catalizadores se basan al menos en un ácido carboxílico que se elige entre ácido acético, ácido fórmico, ácido propiónico, ácido butírico, ácidos grasos y ácidos carboxílicos aromáticos tales como ácido benzoico, que están opcionalmente sustituidos.

10 Otro ejemplo particular de ácidos carboxílicos son los poli(ácidos carboxílicos) tales como los ácidos di-, tri- o tetracarboxílicos. Se prefieren ácidos dicarboxílicos.

En una primera realización, el catalizador se basa en ácido acético.

15 En una segunda realización preferida, el catalizador se basa en ácido benzoico sustituido. En esta realización, el anillo aromático a menudo lleva al menos un sustituyente en la posición 2 o en la 4. Este sustituyente está ventajosamente entre los grupos captadores inductivos y mesoméricos tales como grupo nitro, o entre los grupos dadores mesoméricos o captadores inductivos tales como el grupo hidroxilo, un grupo alcoxi, tal como grupo metoxi, o halógenos tales como cloro y flúor, o un grupo amino opcionalmente alquilado, y entre estos, en particular un grupo di- o trialkilamino.

20 Ejemplos específicos de catalizadores se eligen entre ácido salicílico, ácido 4-clorobenzoico, ácido 2,4-diclorobenzoico, ácido 4-nitrobenzoico, y ácido 2,4-dinitrobenzoico.

25 En una tercera realización preferida, el catalizador se basa en un ácido graso. Ejemplos preferidos se eligen entre ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido heptanoico, ácido octanoico (caprílico), ácido láurico, ácido decanoico o mezclas de los mismos. Un ejemplo particularmente preferido de un ácido de este tipo es ácido octanoico (caprílico).

En una cuarta realización preferida, el catalizador se basa en un poli(ácido carboxílico). Ejemplos preferidos se eligen entre ácido succínico, ácido glutárico y ácido adípico. Se prefiere ácido adípico.

30 Se puede introducir en el reactor catalizador puro o purificado como tal o en disolución en uno de los reaccionantes tales como por ejemplo glicerol o ácido clorhídrico acuoso o en un disolvente apropiado que se selecciona por ejemplo entre agua monoclorhidrina de glicerol y dicloropropanol. La adición del catalizador se puede realizar de manera continua o discontinua.

35 La concentración de catalizador en el medio de reacción se puede optimizar convenientemente con el fin de minimizar el volumen del medio de reacción. La expresión "concentración de catalizador" pretende indicar la concentración del ácido y de sus derivados (ésteres por ejemplo). La concentración de catalizador se expresa en mol de ácido y derivado de ácido, en particular restos éster por kg de medio líquido de reacción. Esta concentración generalmente es mayor o igual que 0,1 mol/kg, preferiblemente mayor o igual que 1 mol/kg y lo más preferiblemente mayor o igual que 2 mol/kg.
40 La concentración de catalizador como se define anteriormente es habitualmente menor o igual que 10 mol/kg, específicamente menor o igual que 8 mol/kg y más específicamente menor o igual que 4 mol/kg.

45 En particular la segunda, tercera y cuarta realizaciones preferidas hacen posible obtener un buen rendimiento del 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, un dicloropropanol de pureza muy alta, opcionalmente como una mezcla con agua. A menudo es posible introducir dicloropropanol, sin purificación previa, en una etapa de reacción posterior, para producir epíclorhidrina.

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

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

60 Esta realización se prefiere particularmente cuando la reacción se lleva a cabo continuamente.

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

5 En el proceso según la invención, la reacción generalmente se lleva a cabo a una presión de al menos 30 kPa. Esta reacción a menudo se lleva a cabo a una presión de al menos 5 kPa. Esta presión es preferiblemente mayor o igual que aproximadamente 100 kPa (presión atmosférica). En el proceso según la invención, la reacción generalmente se lleva a cabo a una presión como máximo de 1000 kPa. Esta presión es a menudo como máximo 2000 kPa. Es preferiblemente como máximo 1500 kPa y lo más preferiblemente como máximo 1000 kPa.

10 En particular cuando se usa cloruro de hidrógeno como agente de cloración, los productos de reacción en el proceso para producir un compuesto orgánico clorado son suficientemente estables para permitir la combinación de presión de reacción alta y temperatura de reacción alta, permitiendo con ello reducir el volumen de las instalaciones.

15 En un primer aspecto preferido del proceso según la invención, la reacción se lleva a cabo bajo un ligero vacío como se ha descrito anteriormente. Esto hace posible en particular retirar el agua del medio de reacción cuando se forma o cuando progresa la reacción.

20 En un segundo aspecto preferido del proceso según la invención, la reacción se lleva a cabo a presión aumentada como se ha descrito anteriormente. Esto hace posible en particular mantener, cuando es apropiado, una concentración alta de HCl en el reactor y aumentar así la velocidad de reacción.

El proceso según la invención se lleva a cabo preferiblemente en fase líquida.

25 En un proceso continuo, el tiempo de residencia, que es la relación del volumen del medio líquido en el reactor al caudal en volumen de los reaccionantes, generalmente es mayor o igual que 1 hora. Ventajosamente el tiempo de residencia es mayor o igual que 5 horas. En un proceso continuo, el tiempo de residencia, que es la relación del volumen del medio líquido en el reactor al caudal en volumen de los reaccionantes, generalmente es menor o igual que 50 horas. También se obtienen buenos resultados con un tiempo de residencia, como se ha definido anteriormente, de 2 a 4 horas.

30 Como alternativa, el tiempo de residencia se puede definir como la relación del volumen del medio líquido en el reactor al caudal en volumen de glicerol. En este caso, el tiempo de residencia es generalmente mayor o igual que 1 hora, preferiblemente mayor o igual que 5 horas. Ventajosamente, el tiempo de residencia es mayor o igual que 10 horas. En este caso, el tiempo de residencia definido como la relación del volumen del medio líquido en el reactor al caudal en volumen de glicerol generalmente es menor o igual que 100 horas, preferiblemente menor o igual que 50 horas, y lo más preferiblemente menor o igual que 30 horas. Un tiempo de residencia igual o menor que 20 horas es particularmente muy adecuado.

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

El término "dicloropropanol" generalmente pretende significar una mezcla de isómeros que está constituida esencialmente de 1,3-dicloropropano-2-ol y 2,3-dicloropropano-1-ol.

45 En el proceso según la invención, se obtiene sorprendentemente una alta selectividad para 1,3-dicloropropano-2-ol, isómero que es particularmente adecuado como producto de partida para dehidrocloración con vistas a producir epiclorhidrina. En este aspecto del proceso según la invención, el medio de reacción generalmente comprende de 10 a 95% en peso de dicloropropanol. Preferiblemente comprende de 50 a 90% en peso de dicloropropanol.

50 En una variante, que se prefiere particularmente en un proceso continuo, el medio líquido de reacción comprende de 1 a 10% en peso de dicloropropanol con relación al peso total del medio líquido de reacción.

En otra variante, que es particularmente preferida en un proceso continuo, el medio líquido de reacción comprende de 10 a 50% de dicloropropanol en peso con relación al peso total del medio líquido de reacción.

55 En el proceso según la invención, el medio de reacción generalmente comprende de 1 a 50% en peso de agua. A menudo comprende de 1 a 15% en peso de agua. Preferiblemente comprende como máximo 10% en peso de agua. Se prefiere más particularmente un contenido en agua menor o igual que aproximadamente 5% en peso.

60 En un aspecto particular, el proceso para producir un compuesto orgánico clorado según la invención se lleva a cabo continuamente en un medio líquido de reacción en el que se mantiene una concentración de agua mayor o igual que 1% en peso con relación al peso total de medio líquido de reacción, preferiblemente mayor o igual que 2% en peso. En

este aspecto particular, la concentración de agua en el medio líquido de reacción se mantiene menor o igual que 15% en peso con relación al peso total del medio líquido de reacción, preferiblemente se mantiene menor o igual que 10% en peso. También es posible mantener una concentración de agua menor o igual que 8% en peso.

- 5 En una primera variante, el proceso para producir el compuesto orgánico clorado 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.

10 La cantidad de compuestos pesados que se producen al sintetizar clorodihidroxiopropano y dicloropropanol partiendo de glicerol y de cloruro de hidrógeno se puede reducir notablemente usando un disolvente no acuoso que sea miscible en glicerol y en los diversos productos de reacción. Ejemplos particulares de disolventes no reactivos de este tipo son dicloropropanol, dioxano, fenol y cresol. También es adecuado clorodisopropano como diluyente de glicerol con el objetivo de producir dicloropropanol. También es adecuada una mezcla de dichos disolventes y se prefieren particularmente mezclas de clorodihidroxiopropano y dicloropropanol para la producción de dicloropropanol partiendo de glicerol. El efecto del disolvente es particularmente ventajoso si el contenido de glicerol en el medio de reacción es menor o igual que 50% en masa con relación a la masa total de medio de reacción, y particularmente bueno si esta concentración es menor de 30%. Ventajosamente es menos de 10% en peso.

20 En esta variante, el contenido de disolvente en el medio de reacción generalmente es de 10 a 95% en peso, preferiblemente de 30 a 80% en peso.

25 En una segunda variante, el proceso para producir el compuesto orgánico clorado se lleva a cabo en presencia de un disolvente orgánico que comprende o que está constituido por subproductos pesados de la reacción. Mediante "subproductos pesados de la reacción", se pretende indicar, por ejemplo, oligómeros de glicerol, que se pueden clorar y/o esterificar al menos parcialmente. Es particularmente adecuada una mezcla de subproductos pesados con al menos un disolvente orgánico adicional tal como alguno de los citados anteriormente.

30 En otra variante del proceso según la invención, se lleva a cabo arrastre con vapor, en particular arrastre con vapor de agua del medio de reacción. 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 arrastrada con vapor está compuesta principalmente de agua y dicloropropanol.

35 En una variante preferida, se lleva a cabo extracción continua o periódica de una fracción que comprende al menos agua y dicloropropanol. Dicha fracción también puede contener cloruro de hidrógeno. Preferiblemente, la fracción se extrae continuamente cuando se forman sus constituyentes. La fracción obtenida se puede someter posteriormente a una operación de separación mediante sedimentación.

40 En una variante particular, que se prefiere cuando la reacción se lleva a cabo continuamente y se lleva a cabo extracción continua o periódica de una fracción de la reacción que comprende al menos agua y dicloropropanol, el medio de reacción se alimenta continuamente con agua, en particular con vapor de agua. La alimentación se puede efectuar con agua extrínseca que tiene su origen en una tubería de alimentación adecuada u, opcionalmente, con agua residual que se recupera de otra reacción u operación unitaria.

45 Esta alimentación generalmente se efectúa de tal manera que la concentración de agua se mantenga en el medio de reacción dentro de los intervalos anteriormente indicados.

50 Las variantes que implican extracción continua o periódica se pueden efectuar introduciendo en una etapa de destilación una extracción de fase gaseosa que parte del medio de reacción, en particular extrayendo e introduciendo en una etapa de destilación una fase de gas que está en equilibrio con un medio líquido de reacción. Cuando es apropiado, esta realización se puede llevar a cabo en un reactor por encima del cual se monta una columna de destilación adecuada. Esta realización es particularmente adecuada cuando se usa ácido clorhídrico acuoso como agente de cloración. También es posible instalar una columna de destilación separada del reactor, de modo que el líquido de fondo de la misma se pueda enviar al medio de reacción. Esta realización es particularmente adecuada cuando se usa cloruro de hidrógeno, por ejemplo cloruro de hidrógeno gaseoso o esencialmente anhidro como agente de cloración.

60 En esta realización, las condiciones de trabajo del reactor tales como los caudales de alimentación de reaccionantes, en particular cloruro de hidrógeno y glicerol, caudal de alimentación de catalizador, temperatura, volumen y presión del reactor se ajustan preferiblemente de tal manera que la concentración de cloruro de hidrógeno en la mezcla que se alimenta a destilación queda por debajo de la concentración de cloruro de hidrógeno en la mezcla azeotrópica binaria cloruro de hidrógeno-agua a la presión de la reacción. Un medio eficaz de ajustar esta concentración es controlar el suministro de cloruro de hidrógeno al medio líquido de reacción.

Esta realización del proceso preferiblemente se lleva a cabo continuamente.

5 En un aspecto, la fracción que se ha de introducir en la columna de destilación separada del reactor extrae continua o periódicamente, preferiblemente continuamente, del medio líquido de reacción y se separa al menos agua y dicloropropanol. En la etapa de destilación, también se puede separar una fracción que contiene dicloropropanol. Además, también se puede separar en esta etapa de destilación una o más fracciones que contienen productos orgánicos tales como subproductos pesados y en particular catalizador y/o cloruro de hidrógeno y generalmente se pueden reciclar al medio de reacción. Seleccionado una relación de reflujo apropiada, es posible separar en este aspecto una fracción que contiene al menos agua que está sustancialmente exenta de cloruro de hidrógeno.

10 Se entiende que "sustancialmente exenta de cloruro de hidrógeno" indica en particular un contenido de cloruro de hidrógeno en la fracción que comprende agua igual 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 o menor que 1% en peso y más preferiblemente igual o menor que 0,3% en peso. Generalmente, se entiende que "sustancialmente exenta de cloruro de hidrógeno" indica en particular un contenido de cloruro de hidrógeno en la fracción que comprende agua igual o mayor que 1 mg/kg, a menudo igual 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 la introducida con los reaccionantes del medio de reacción mientras que se mantienen sustancialmente todo el cloruro de hidrógeno y el catalizador en el medio de reacción.

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

25 Fundamentalmente, el estado termodinámico de un fluido se define mediante cuatro variables interdependientes: 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 2 o más componentes, para el que, a una temperatura dada y una presión dada, 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 2 o más componentes, para el que, a una temperatura dada y una presión dada, X es sustancialmente igual que Y. En la práctica, esto significa que los constituyentes de dichos sistemas pseudoazeotrópicos no se pueden separar fácilmente por destilación.

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

40 Generalmente, la composición pseudoazeotrópica según la invención comprende de 43 a 63% en peso de agua, de 23 a 43% en peso de 1,3-dicloropropano-2-ol y de 4 a 24% en peso de cloruro de hidrógeno. Una composición pseudoazeotrópica particular que es particularmente difícil de separar por destilación se puede caracterizar por su temperatura de ebullición que es 106°C a 101,1 kPa. Está constituida, a esta temperatura y esta presión, por 53% en peso de agua, 33% en peso de 1,3-dicloropropano-2-ol y por 14% de cloruro de hidrógeno. Se observó que esta composición pseudoazeotrópica se separa, a temperaturas menores que aproximadamente 40°C, o incluso menores o iguales que 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 además 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, preferiblemente como máximo 30% en peso. Una operación de decantación permite separar la fase orgánica que contiene el dicloropropanol de la fase acuosa, siendo reciclada esta última al reflujo de la destilación.

50 Se ha encontrado que la explotación de las propiedades del equilibrio líquido-vapor de la composición ternaria agua-cloruro de hidrógeno-dicloropropanol hace posible extraer 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 catalizador (o catalizadores) y los reaccionantes (incluso el cloruro de hidrógeno) se reciclen al reactor.

55 En una realización preferida, se lleva a cabo una separación de una fracción del medio de reacción mediante una etapa de destilación y la suma de materiales que se alimentan a esta etapa de destilación tiene una concentración de cloruro de hidrógeno que es más baja que la concentración de cloruro de hidrógeno en la composición azeotrópica binaria cloruro de hidrógeno/agua a la presión de la destilación.

60 En consecuencia, una mezcla que contiene al menos agua, dicloropropano y cloruro de hidrógeno se separa en una etapa de destilación en la que la suma de materiales que se alimentan a dicha etapa de destilación tiene una

concentración de cloruro de hidrógeno que es más baja que la concentración de cloruro de hidrógeno en la composición azeotrópica binaria cloruro de hidrógeno/agua a la presión de la destilación.

- 5 Es posible por ejemplo controlar el contenido de cloruro de hidrógeno en la suma de materiales que se alimentan a la etapa de destilación añadiendo agua. Dicha adición se puede llevar a cabo por ejemplo mediante inyección de vapor al hervidor de la columna de destilación que se usa en la etapa de destilación o reciclando a la etapa de destilación una fase acuosa que se puede obtener por ejemplo por decantación de una fracción extraída de lo alto de una columna de destilación.
- 10 La concentración máxima adecuada de cloruro de hidrógeno disminuye ligeramente cuando la presión de trabajo es más alta de acuerdo con los datos del equilibrio líquido-vapor para cloruro de hidrógeno azeotrópico publicados por Bonner y Titus (J. Amer. Chem. Soc. 52, 633 (1930)) y que se reproducen parcialmente en la siguiente Tabla:

Presión (kPa)	Temperatura (°C)	HCl en azeótropo (% en peso)
6,7	48,74	23,42
33,3	85,21	21,88
49,3	90,24	21,37
72,0	99,65	20,92
101,3	108,58	20,22
133,3	116,19	19,73
162,6	122,98	19,36

- 15 En tales condiciones, se puede recuperar, por destilación de la mezcla de reacción o de la fase de gas por encima de la mezcla líquida de reacción, una fracción que comprende agua, fracción que está sustancialmente exenta de cloruro de hidrógeno como se ha definido anteriormente, por ejemplo, destilando material extraído de dicha fase de gas y obteniendo la fracción que comprende agua preferiblemente en lo alto de la columna de destilación.
- 20 Por ejemplo, a presión atmosférica (101,3 kPa) es posible obtener por destilación de la fase gas del reactor una mezcla azeotrópica binaria de agua y dicloropropanol que contiene 23% en peso de dicloropropanol si la concentración de cloruro de hidrógeno en esa fase de gas en contacto con el medio de reacción es menor que aproximadamente 20,22% en peso.
- 25 Cuando no se retira dicloropropanol completamente del medio de reacción mediante extracción de la fracción que contiene agua, es posible recuperar al menos una fracción del medio de reacción que contiene dicloropropanol.

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

35 La recuperación se lleva a cabo preferiblemente por destilación o evaporación. Otras fracciones que se obtienen durante esta etapa, que comprenden, por ejemplo, monocloropropanodiol y, opcionalmente glicerol y catalizador, se pueden reciclar a la reacción con el agente de cloración. También es posible separar al menos una fracción que contiene subproductos pesados de la reacción, tales como los que se han descrito anteriormente, en particular poligliceroles clorados que se pueden destruir o que se pueden usar opcionalmente en un proceso para producir poligliceroles, por ejemplo mediante descloración.

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

45 La destilación o la evaporación generalmente se lleva a cabo a una presión de 0,1 kPa. Esta presión es preferiblemente mayor o igual que aproximadamente 0,3 kPa. La destilación o la evaporación generalmente se lleva a cabo a una presión como máximo de 100 kPa. Esta presión es a menudo como máximo de 50 kPa. Es preferiblemente como máximo de 20 kPa.

La operación de destilación o de evaporación se puede llevar a cabo por medio de columnas de destilación o por medio de evaporadores, de evaporadores de película o como alternativa de evaporadores de película delgada barrida. Las fracciones recuperables de los residuos se pueden separar ventajosamente de los mismos por medio de un evaporador de película delgada barrida con un condensador interior o exterior.

5 En una variante particular, el dicloropropanol se produce según un proceso que comprende:
(a) una primera etapa de reacción en la que se pone en contacto glicerol con el agente de cloración de modo que obtiene una fracción de productos que comprende al menos cloropropanodiol;

10 (b) opcionalmente al menos parte de la fracción de productos se somete a una operación de secado;
(c) al menos parte de la fracción de productos opcionalmente secados se introduce en una segunda etapa de reacción en la que al menos parte del cloropropanodiol se hace reaccionar con el agente de cloración.

15 Las etapas (a) y (c) en esta variante se llevan a cabo preferiblemente en las condiciones y con las preferencias anteriormente descritas para el proceso según la invención. Sin embargo, se prefiere llevar a cabo la reacción de la etapa (a) en presencia de agua a una concentración que oscila preferiblemente de 20 a 80% en peso con relación al peso total del medio de reacción.

20 La etapa (b) se puede llevar a cabo, por ejemplo, mediante una operación de arrastre con vapor al menos en uno de los reactores de las etapas (a) o (c) o por medio de un evaporador colocado en una tubería de recirculación exterior al reactor. Según otra variante preferida, se retira el agua por medio de una técnica de membrana.

25 El proceso para producir dicloropropanol se puede llevar a cabo, por ejemplo, en reactores en cascada, en al menos una columna de platos o en al menos una columna de burbujeo, o una combinación de reactores de estos tipos.

Los reactores pueden ser efectivamente del tipo que se agita por medio de agitación interna o por medio de una tubería de recirculación exterior al reactor.

30 Cuando se calienta el medio de reacción, en el proceso según la invención, el calentamiento se puede conseguir, por ejemplo, por medio de una camisa o por medio de un intercambiador de calor interno. El calentamiento también se puede conseguir por medio de un intercambiador de calor sobre una tubería de recirculación exterior al reactor. Opcionalmente, el calentamiento se consigue mediante uso combinado de una camisa y de un intercambiador de calor sobre una tubería de recirculación exterior al reactor.

35 En particular cuando el proceso según la invención funciona en modo continuo o alimentado por lotes, las reacciones secundarias pueden conducir a la acumulación en el reactor de subproductos de baja volatilidad, entre ellos oligómeros de glicerol más o menos clorados. Esta acumulación puede conducir a un aumento progresivo del volumen del medio de reacción y puede requerir una purga continua o discontinua del reactor para mantener el volumen a un nivel adecuado.

40 Si es apropiado, la cantidad de catalizador que se retira durante dicha operación de purga se puede compensar mediante la introducción de la cantidad equivalente de catalizador puro o purificado.

45 El catalizador contenido en la purga de la mezcla de reacción se puede reciclar económicamente al reactor tras un tratamiento de purificación. Por ejemplo, los catalizadores con baja solubilidad en agua se pueden someter a un tratamiento de hidrólisis ácida, que se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura mayor de 30°C, preferiblemente al menos a 50°C, al que sigue una etapa de separación, por ejemplo decantación, filtración o extracción. Se ha encontrado que en el caso de ácido adípico, la hidrólisis ácida de la purga conduce, tras enfriamiento y filtración, a la recuperación de ácido adípico cristalizado de alta pureza con buen rendimiento.

50 Cuando se usa 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 mediante absorción sobre un sólido adecuado, tal como un tamiz molecular, o mediante ósmosis inversa a través de una membrana adecuada.

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

60

En una realización particular de la presente invención, parte del dicloropropanol se puede someter a una operación de deshidrocloración en presencia de al menos otro alcohol, más particularmente en presencia de polioles, tales como, por ejemplo, bisfenol A, de modo que se obtienen resinas "epoxi" o monómeros utilizables de las mismas. El 1,3-dicloropropanol, es particularmente adecuado para esta operación porque hace posible conservar una estructura lineal del polímero o monómero así obtenido. Este no es el caso del isómero 2,3 obtenido como producto mayoritario mediante los procesos industriales actuales.

Se puede usar dicloropropanol, que contiene al menos 50% en peso de 1,3-dicloropropano-2-ol con relación al dicloropropanol total, como producto de partida para producir compuestos orgánicos tales como epiclorhidrina o resinas epoxi, en particular. En este uso, el contenido de 1,3-dicloropropano-2-ol a menudo es mayor o igual que 75% en peso con relación al dicloropropanol total. Preferiblemente, este contenido es mayor o igual que 80% en peso. Se han obtenido buenos resultados 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. También es posible usar dicloropropanol que está constituido esencialmente por 1,3-dicloropropano-2-ol.

Los procesos para producir epiclorhidrina que se usan generalmente, por ejemplo partiendo 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 tienen inconvenientes cuando se usa la epiclorhidrina en ciertas calidades de resinas epoxi. Este tipo de impurezas está presente, cuando es apropiado, en una concentración muy reducida en la epiclorhidrina que se obtiene según la invención. Por lo tanto, el proceso según la presente invención hace posible producir epiclorhidrina de alta pureza que contiene pocas impurezas perturbadoras.

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

Se ha destacado que el 1,3-dicloropropano-2-ol que se puede obtener como producto mayoritario presenta reactividad en una reacción de deshidrocloración, en particular en una deshidrocloración básica, que es mayor que la de su isómero 2,3-dicloropropano-1-ol que se obtiene como producto mayoritario por los procesos industriales actuales. Este aspecto hace posible mejorar la selectividad de la operación de deshidrocloración reduciendo el tiempo de residencia de los reaccionantes en el medio de síntesis.

Más aún, el proceso según la invención hace posible reducir el volumen de efluentes acuosos de la producción de epiclorhidrina y también minimizar el contenido de estos efluentes en subproductos organoclorados tales como, por ejemplo, éteres clorados.

Sorprendentemente, el 1,3-dicloropropano-2-ol es relativamente no reactivo con epiclorhidrina y no da origen a la formación de una cantidad significativa de subproductos organoclorados durante la síntesis de epiclorhidrina.

El uso de 1,3-dicloropropano-2-ol purificado, que tiene en particular los contenidos de 1,3-dicloropropano-2-ol especificados anteriormente, en la síntesis de epiclorhidrina hace posible mejorar adicionalmente la calidad de los efluentes de producción reduciendo drásticamente la formación de impurezas cloradas.

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

Según otra realización particular, que se prefiere, se alimenta el medio de reacción del proceso para producir epiclorhidrina según la invención con 30 a 90% en peso de dicloropropanol con relación a la alimentación total. En esta última variante, el medio de reacción se alimenta a menudo con 60 a 90% en peso de dicloropropanol, preferiblemente de 65 a 80% en peso. También es posible llevar a cabo 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 el desperdicio de agua del proceso.

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

Todavía en otra variante particular del proceso para producir epiclorhidrina según la invención, se usa el dicloropropanol en exceso con relación a la base, lo que hace posible mejorar el rendimiento. En este caso, generalmente se usan al menos 1,1 equivalentes de dicloropropanol por equivalente de base. A menudo se usan al menos 1,5 equivalentes de dicloropropanol por equivalente de base. Preferiblemente se usan al menos 2 equivalentes

de dicloropropanol por equivalente de base. En este caso, generalmente se usan como máximo 5 equivalentes de dicloropropanol por equivalente de base.

5 Otros reaccionantes que se alimentan al proceso para producir epíclorhidrina según la invención se eligen preferiblemente entre disoluciones acuosas, en particular disoluciones concentradas de al menos una base que se elige preferiblemente entre NaOH, Ca(OH)₂ y salmuera cáustica purificada. La expresión "salmuera cáustica purificada" pretende indicar sosa cáustica que puede contener NaCl tal como se produce por un proceso de electrolisis basado en diafragma. El contenido de base en la disolución o la suspensión, en este caso generalmente es al menos 5% en peso, preferiblemente al menos 10% en peso y lo más preferiblemente igual o mayor que aproximadamente 20% en peso. Este contenido generalmente es menor o igual que 60% en peso. Un contenido de aproximadamente 50% en peso es muy adecuado.

15 La alimentación también puede contener un disolvente orgánico tal como una cetona o un éter, por ejemplo metil etil cetona.

Se puede llevar a cabo una alimentación única o, preferiblemente, una alimentación en etapas, por ejemplo con dos o tres puntos de alimentación.

20 El medio en la realización de esta reacción puede ser un medio de fase única o, en particular cuando se usa un disolvente orgánico, un medio de dos fases.

En una variante particular, se lleva a cabo una alimentación al menos parcial de agua recuperada opcionalmente del proceso para producir dicloropropanol anteriormente descrito. Esta agua se puede usar, por ejemplo, para generar disolución básica o suspensión.

25 En el proceso para producir epíclorhidrina según la invención, la reacción generalmente se lleva a cabo a una temperatura de al menos 0°C. Esta temperatura es a menudo al menos 20°C. Preferiblemente es al menos 30°C. En el proceso para producir epíclorhidrina según la invención, la reacción generalmente se lleva a cabo a una temperatura como máximo de 140°C. Preferiblemente es como máximo 120°C. 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 producir epíclorhidrina según la invención, es particularmente ventajoso recuperar al menos parcialmente el agua posiblemente presente al final de la deshidrocloración, por ejemplo por evaporación u ósmosis inversa. Esta recuperación, que se describe más adelante, también se puede usar en otros procesos de deshidrocloración, en particular en procesos que usan una disolución básica o suspensión.

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 se puede recuperar y se puede usar, opcionalmente después de una etapa de purificación adecuada, por ejemplo en una planta de electrolisis para producir cloro, o se puede introducir en un tratamiento oxidativo opcionalmente diseñado para reducir su contenido de compuestos orgánicos posiblemente presentes, y eliminarlos de la planta. También es posible llevar a cabo una evaporación a sequedad y, preferiblemente, eliminar la sal recuperada en forma sólida. La fracción rica en agua se puede usar ventajosamente para producir, cuando sea apropiado, la disolución o suspensión acuosa básica para uso en el proceso para producir epíclorhidrina según la invención.

40 En un aspecto particular, se elimina o se recupera sal, en particular NaCl, durante la operación de deshidrocloración, en una cantidad que no excede de 5, a menudo que no excede de 2, preferiblemente que no excede de 1,2, pero generalmente de al menos 1 mol de NaCl por mol de epíclorhidrina producida. El NaCl a menudo se elimina sustancialmente de modo exclusivo durante la etapa de deshidrocloración.

45 Epíclorhidrina derivada del proceso anteriormente descrito para producir epíclorhidrina según la invención se hace reaccionar con un alcohol y/o un poliol para producir resinas epoxi. La producción de resinas epoxi se describe, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. ed., Vol. A9, p. 547-562.

50 La figura 1 muestra un esquema particular para una planta que se puede usar para llevar a cabo el proceso según la invención. Esta planta comprende 3 reactores. El primer reactor (11) se alimenta a través de la tubería (1) con glicerol y con un catalizador. El líquido del fondo de este primer reactor alimenta al segundo reactor (12) por vía de la tubería (8), y el segundo alimenta al tercero (13) por vía de la tubería (9). El HCl gaseoso se alimenta a través de la tubería (5) al tercer reactor, la desgasificación de este último alimenta, en fase líquida, al segundo reactor por vía de la tubería (14), la desgasificación del cual alimenta a su vez al primer reactor por vía de la tubería (15). En cada reactor, el agua formada por la reacción se elimina a medida que se produce, con la desgasificación de los reactores. Por lo tanto, toda el agua se va por medio de la desgasificación del primer reactor.

Temperaturas y tiempos de residencia particularmente preferidos son 100°C y 3 horas para el reactor (11), y 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.

5 La desgasificación del primer reactor implica una columna (16), cuyo residuo se devuelve a este reactor. El agua cuyo ácido se ha retirado 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 vía de la tubería (2).

10 El dicloropropanol, el catalizador y los productos pesados que abandonan el tercer reactor se separan a continuación por destilación en la columna (18), el dicloropropanol se puede extraer en lo alto por vía de la tubería (7), el catalizador y los productos pesados se pueden extraer en el fondo por vía de la tubería (8). La columna preferiblemente funciona a un vacío de 10 kPa.

15 La alimentación de la columna se puede filtrar por vía del filtro (19) de modo que se retiren las partículas sólidas posiblemente presentes en el glicerol bruto.

Los productos pesados de la columna (18) se pueden reciclar o no al reactor (11).

20 La figura 2 muestra un esquema particular preferido para una planta que se puede usar para llevar a cabo el proceso para producir dicloropropanol según la invención: Se alimenta un reactor (20), de modo continuo o por lotes, con glicerol por vía de la tubería (21) y catalizador por vía de la tubería (22), se lleva a cabo la alimentación de cloruro de hidrógeno, anhídrido o en disolución acuosa, continuamente o en modo por lotes por vía de la tubería (23). Se alimenta una columna de destilación (30) por vía de la tubería (24) con vapor producido en el reactor (20). Se extrae una corriente de la columna (30) por vía de la tubería (26) y se alimenta al decantador (31) en el que se separan las fases acuosa y orgánica. Una fracción de la fase acuosa separada se recicla opcionalmente por vía de la tubería (27) a lo alto de la columna para mantener el reflujo. La producción de dicloropropanol se distribuye entre la fase orgánica extraída a través de la tubería (29) y la fase acuosa extraída a través de la tubería (28). El residuo de la columna (30) se puede reciclar al reactor por vía de la tubería (25). Opcionalmente, se pueden retirar del reactor subproductos pesados por medio de una purga (32) situada en el fondo líquido del reactor.

30 Los resultados obtenidos según este esquema se detallan en el ejemplo 12.

35 Esta variante del proceso permite retirar en lo alto por azeotropía casi toda el agua que surge de la reacción, de los materiales de partida y/o posiblemente alimentada en el fondo del reactor o de la columna y obtener una mezcla de dicloropropanoles de pureza muy alta, por encima de 99,5% en peso para la suma de los dos isómeros, con una selectividad referida a la cadena de hidrocarburo y cloruro de hidrógeno mayor que 99% en peso.

40 La figura 3 muestra un esquema más preferido para una planta que se puede usar para llevar a cabo el proceso para producir dicloropropanol según la invención. Se alimenta un reactor (33) continuamente o por lotes con glicerol por vía de la tubería (41) y catalizador por vía de la tubería (42), se lleva a cabo la alimentación de cloruro de hidrógeno, anhídrido o en disolución acuosa, continuamente o en modo por lotes a través de la tubería (43). Se alimenta una columna de destilación (42) por vía de la tubería (34) con vapor producido en el reactor (33), el residuo de la columna (42) se recicla por vía de la tubería (35) al reactor (33), se alimenta una purga del fondo del reactor por vía de la tubería (37) a un aparato de arrastre con vapor (44) en el que se lleva a cabo una operación de arrastre parcial con vapor, por ejemplo mediante calentamiento o mediante barrido con nitrógeno o vapor de agua, se recicla la fase de gas que contiene la mayor parte del cloruro de hidrógeno de la corriente (37) por vía de la tubería (38) a la columna (42) o por vía de la tubería (45) al reactor (33), se alimenta una columna de destilación o de arrastre con vapor (43) con la fase líquida que surge del aparato de arrastre con vapor (44) por vía de la tubería (39), se recoge la fracción principal de dicloropropanoles de lo alto de la columna a través de la tubería (40) y se recicla el residuo de la columna por vía de la tubería (41) al reactor (33). Se puede llevar a cabo arrastre con nitrógeno o vapor de agua o mediante calor. Opcionalmente, se pueden retirar del reactor subproductos pesados por medio de una purga (46) situada en el fondo líquido del reactor.

55 Esta variante del proceso permite retirar en lo alto por azeotropía casi toda el agua que surge de la reacción, de los materiales de partida y/o posiblemente alimentada en el fondo del reactor o de la columna. Además de las ventajas presentadas en el esquema previo, este esquema más preferido con relación al previo, permite un consumo limitado de vapor de agua.

Los ejemplos siguientes pretenden ilustrar la invención, pero sin limitarla.

60 **Ejemplo 1**

Se calentó una mezcla de 453 g de glicerol (4,92 mol) y 29,5 g de ácido acético glacial (0,49 mol) a 110°C con agitación durante 20 minutos. A continuación, se burbujeó cloruro de hidrógeno anhidro en esta mezcla según un caudal programado de 5,2 mol/h durante 2h, 3,8 mol/h durante 100 min y finalmente 1,3 mol/h durante 317 min. En total, se introdujeron 23,6 mol de cloruro de hidrógeno. El análisis de la mezcla de reacción al final de las pruebas aparece en la Tabla 1. La tasa de conversión del glicerol fue de 99,1% y la selectividad en términos de productos pesados referidos a glicerol (diglicerol y diglicerol clorado) fue de 0,4%.

Ejemplo 2

Se calentó una mezcla de 110 g de glicerol (1,20 mol), 257 g de 1-cloro-2,3-dihidroxiopropano (2,32 mol) y 21 g de ácido acético glacial (0,35 mol) a 110°C con agitación durante 20 minutos. A continuación, se burbujeó cloruro de hidrógeno anhidro en esta mezcla según un caudal sucesivamente ajustado a 4,76 mol/h durante 26 min, 2,04 mol/h durante 71 min, 0,62 mol/h durante 4h y, finalmente, 0,3 mol/h durante 10h. En total, se introdujeron 10,0 mol de cloruro de hidrógeno. El análisis de la mezcla de reacción al final de los ensayos aparece en la Tabla 1. La tasa de conversión del glicerol fue de 99,5% y la selectividad en términos de productos pesados (diglicerol y diglicerol clorado) fue de 0,03%.

Tabla 1

	Ensayo 1 (g/kg)	Ensayo 2 (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

Se introdujeron ácido clorhídrico acuoso, glicerol, un ácido orgánico y dicloropropanol a caudal constante en un reactor de vidrio de 350 ml termostatzado a la temperatura del ensayo. El reactor, que funcionaba a presión atmosférica, estaba provisto de un sistema de rebosadero para mantener un volumen de líquido constante. Se evacuó del reactor la fracción de mezcla de reacción que se vaporizaba y se condensó a 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 mezcla líquida recogida a la salida del rebosadero contenía el resto de la producción de dicloropropanol.

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

El ejemplo 4 ilustra la mejora que se proporciona sustituyendo el ácido acético con ácido caprílico. En este caso se encontró que se había evaporado del reactor una fracción del ácido más limitada (10%).

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

Ejemplos 8 a 11

Se modificó el reactor que se describe en los ejemplos 3 a 7 de manera que tuviera montada por encima del mismo una columna de destilación para rectificar la fracción vaporizada de medio de reacción. Se introdujeron en el reactor solamente el ácido clorhídrico, el glicerol y el catalizador a caudal constante. Se fijó la tasa de reflujo de la columna en el 50%. Los resultados obtenidos usando ácido clorhídrico azeotrópico diluido con una cantidad de agua suficiente para producir el atrapamiento azeotrópico del dicloropropanol formado se dan con detalle en la Tabla, bajo los ejemplos 8 a

10. Se observaron conversión de ácido clorhídrico y selectividad de dicloropropanol óptimas alrededor de 130°C. El análisis de las fracciones destiladas indica apenas más que una contaminación del dicloropropanol con una cantidad limitada de ácido carboxílico.

5 El ejemplo 11 ilustra los excelentes resultados que se obtienen con ácido adípico.

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

Nº de ensayo continuo		3	4	5	6	7	8	9	10	11
Temperatura del hervidor	°C	123	121	123,1	130	117,6	146,4	130	119,4	131,6
HCl concentrado acuoso	mol/kg	9,59	9,59	5,29	5,29	5,29	3,95	3,95	3,95	3,95
Naturaleza del ácido orgánico		acético	caprílico	caprílico	caprílico	caprílico	caprílico	caprílico	caprílico	adípico
Caudales de alimentación										
Glicerol	g/h	30	30	30	30	30	22	22	22	25,6
1,3-dicloropropano-2-ol	g/h	42	42	42	42	42	0	0	0	0
Ácido orgánico	g/h	3,9	9,41	9,41	9,41	9,41	6,21	6,21	6,21	3,6
HCl Aq.	g/h	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
Ác. Org. en destilado / Ác. Org. usado	mol/mol	0,55	0,02	0,11	0,13	0,16	0,11	0,14	0,20	<0,0005
Selectividad monocloropropanodiol	(%)	61,9	56,0	51,0	57,2	47,0	27,8	29,6	25,1	7,4
Selectividad dicloropropanodiol	(%)	29,7	27,1	29,5	39,7	20,4	42,8	60,3	55,2	82,3
Selectividad oligómero	(%)	0,9	0,4	0,6	0,8	0,6	1,2	1,6	1,1	

10

Ejemplo 12 (figura 2)

Se alimentó continuamente el reactor (20) con glicerol y disolución de ácido clorhídrico al 33% en peso con respectivos caudales a una relación en masa de 1/2,36. El tiempo de residencia fue de 20 horas, la concentración de ácido adípico en el medio de reacción fue de 3 mol de funcionalidades ácidas/kg. El reactor funcionaba a presión atmosférica y a 130°C. Se generó una fase de vapor que contenía 55,3% de agua, 9,1% de cloruro de hidrógeno, 9,4% de dicloropropanol y 25,1% de monoclorhidrina de glicerol. La fase líquida de la mezcla de reacción contenía 7,7% de agua, y 1,24% de cloruro de hidrógeno. La fase de gas retirada de la columna (30) se condensó a 25°C y se decantó en un decantador (31). Se ajustó la relación de reflujo para extraer la producción entera de dicloropropanol en lo alto de la columna reciclando una cantidad apropiada de fase acuosa desde el decantador.

15

20

En la salida del decantador se recuperó una fase acuosa que contenía 15,0% de dicloropropanol y una fase orgánica que contenía 88% de dicloropropanol. El rendimiento de dicloropropanol fue 93%. El análisis de ambas fases no reveló

contaminante orgánico con un contenido que fuera mayor que 0,1% El contenido de ácido clorhídrico de la fase acuosa fue 0,037% y el contenido de ácido adípico fue 18 mg/kg.

Ejemplo 13 (purificación de ácido adípico de la purga de la mezcla de reacción)

5 Una mezcla de reacción que se ha tomado como muestra del proceso continuo y cuya composición se reproduce 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
diclorhidrina de diglicerol	(g/kg)	0,9
diglicerol	(g/kg)	<1
monoéster de adipato de dicloropropanol	(g/kg)	96
monoéster de adipato de monoclorhidrina de glicerol	(g/kg)	108
monoéster de adipato de glicerol	(g/kg)	6,7
monoéster de adipato de diclorhidrina de diglicerol	(g/kg)	64
monoéster de adipato de monoclorhidrina de diglicerol	(g/kg)	8,8
ácido carboxílico + ésteres carboxílicos (grupos)	(mol/kg)	4,54

10 Se colocaron 250 g de esta muestra en un matraz de fondo redondeado provisto de un separador de Dean-Stark. Se añadieron al matraz cloruro de hidrógeno azeotrópico (100,2 g) y agua (36,26 g). Se sometió a reflujo la mezcla durante 10 h. Después de este tratamiento, se obtuvieron en el Dean-Stark 79,2 g de fase orgánica que contenían 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 mezcla que se fraccionó a 100°C.

15 Una primera fracción de la mezcla hidrolizada (134,3 g) se enfrió a temperatura ambiente bajo agitación. Después de 1,5 horas se aislaron por filtración 41,9 g de un sólido blanco cristalino. Después de 20 horas más, se aisló una nueva cosecha de 6,7 g de cristales del primer filtrado. En la siguiente Tabla se detallan las composiciones de ambos sólidos y del segundo filtrado. Se obtuvieron cristales adípicos de 80 a 84% de pureza con un rendimiento de recuperación de 87%.

	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
diclorhidrina de diglicerol	(g/kg)			2,4
diglicerol	(g/kg)	1,2	0,8	1,8

ES 2 389 245 T3

monoéster de adipato de dicloropropanol	(g/kg)	0,8	1	4,2
monoéster de adipato de monoclorhidrina de glicerol	(g/kg)	9,7	14	38
monoéster de adipato de glicerol	(g/kg)	2,7	3,7	14
monoéster de adipato de diclorohidrina de diglicerol	(g/kg)	1,5	2,3	6
monoéster de adipato de monoclorohidrina de diglicerol	(g/kg)	1,1	1,6	4,3
ácido carboxílico + ésteres carboxílicos (grupos)	(mol/kg)	11,27	10,59	1,12

5 Se enfrió una segunda fracción de la mezcla hidrolizada (114,7 g) a temperatura ambiente bajo agitación después de que se añadieran 28,2 g de agua. Después de 1,5 horas se aislaron por filtración 27,7 g de un sólido blanco cristalino. Después de 20 horas más, se aisló una nueva cosecha de 7 g de cristales del primer filtrado. La 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 subproductos pesados.

	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
glicerol	(g/kg)	5,1	5,6	28
ácido adípico	(g/kg)	912	928	62
diclorhidrina de diglicerol	(g/kg)	0	0	2,1
diglicerol	(g/kg)	<0,5	0	0,5
monoéster de adipato de dicloropropanol	(g/kg)	0	0	1,7
monoéster de adipato de monoclorhidrina de glicerol	(g/kg)	0	0	18
monoéster de adipato de glicerol	(g/kg)	0	0	6,9
monoéster de adipato de diclorohidrina de diglicerol	(g/kg)	<0,5	0	0,5
monoéster de adipato de monoclorohidrina de diglicerol	(g/kg)	0	0	0,5
ácido carboxílico + ésteres carboxílicos (grupos)	(mol/kg)	12,38	13,46	1,16

REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso para producir epíclorhidrina sometiendo dicloropropanol a una reacción de deshidrocloración, en el que se obtiene el dicloropropanol haciendo reaccionar glicerol obtenido de materias primas renovables al menos con un agente de cloración y en un reactor hecho de materiales seleccionados entre acero esmaltado, poliolefinas, polímeros fluorados, resinas fenólicas, tántalo y plata, o revestido con ellos.
2. Proceso según la reivindicación 1, en el que el material es acero esmaltado.
- 10 3. Proceso según la reivindicación 1, en el que el material es un polímero fluorado seleccionado entre politetrafluoretileno, poli(fluoruro de vinilideno) y poli(perfluoropropilviniléter).
4. Proceso según la reivindicación 1, en el que el material es tántalo.
- 15 5. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el agente de cloración comprende cloruro de hidrógeno sustancialmente anhidro o en el que el agente de cloración es una disolución acuosa de cloruro de hidrógeno con un contenido en cloruro de hidrógeno mayor o igual que 4% en peso, preferiblemente mayor o igual que 20% en peso y lo más preferiblemente mayor o igual que 30% en peso.
- 20 6. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la reacción entre glicerol y el agente de cloración se lleva a cabo en la fase líquida.
- 25 7. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la reacción entre glicerol y el agente de cloración se lleva a cabo en presencia de un catalizador seleccionado entre ácido adípico, anhídrido de ácido adípico, cloruro de ácido adípico, sal de ácido adípico o éster de ácido adípico.
- 30 8. Proceso según la reivindicación 7, en el que la concentración en el medio de reacción expresada en moles de ácido y de derivados de ésteres de ácido por kg de medio líquido de reacción es mayor o igual que 0,1 y menor o igual que 10.
- 35 9. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la reacción entre glicerol y el agente de cloración se lleva a cabo en presencia de al menos un disolvente orgánico, que comprende cloropropanodiol y/o dicloropropanodiol y/o subproductos pesados de la reacción.
- 40 10. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la concentración de agua en la mezcla de reacción es menor o igual que 15% en peso.
11. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el glicerol es un producto bruto que comprende además, agua y una sal de metal, que se selecciona preferiblemente entre NaCl, KCl, sulfato de sodio y sulfato de potasio.
- 45 12. Proceso según la reivindicación 11, en el que el producto bruto comprende de 40 a 95% en peso de glicerol, de 5 a 50% en peso de agua y de 0 a 10% en peso de sal de metal.
13. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el glicerol es un producto purificado.
14. Proceso según la reivindicación 13, en el que el producto purificado contiene de 80 a 99,9% en peso de glicerol y de 0,1 a 20% en peso de agua.
- 50 15. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el glicerol se obtiene por conversión de grasas animales o se ha obtenido durante la fabricación de biodiésel.
16. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, que comprende adicionalmente la etapa de hacer que reaccione la epíclorhidrina obtenida con un alcohol y/o un poliol para producir resinas epoxi.

Fig. 1

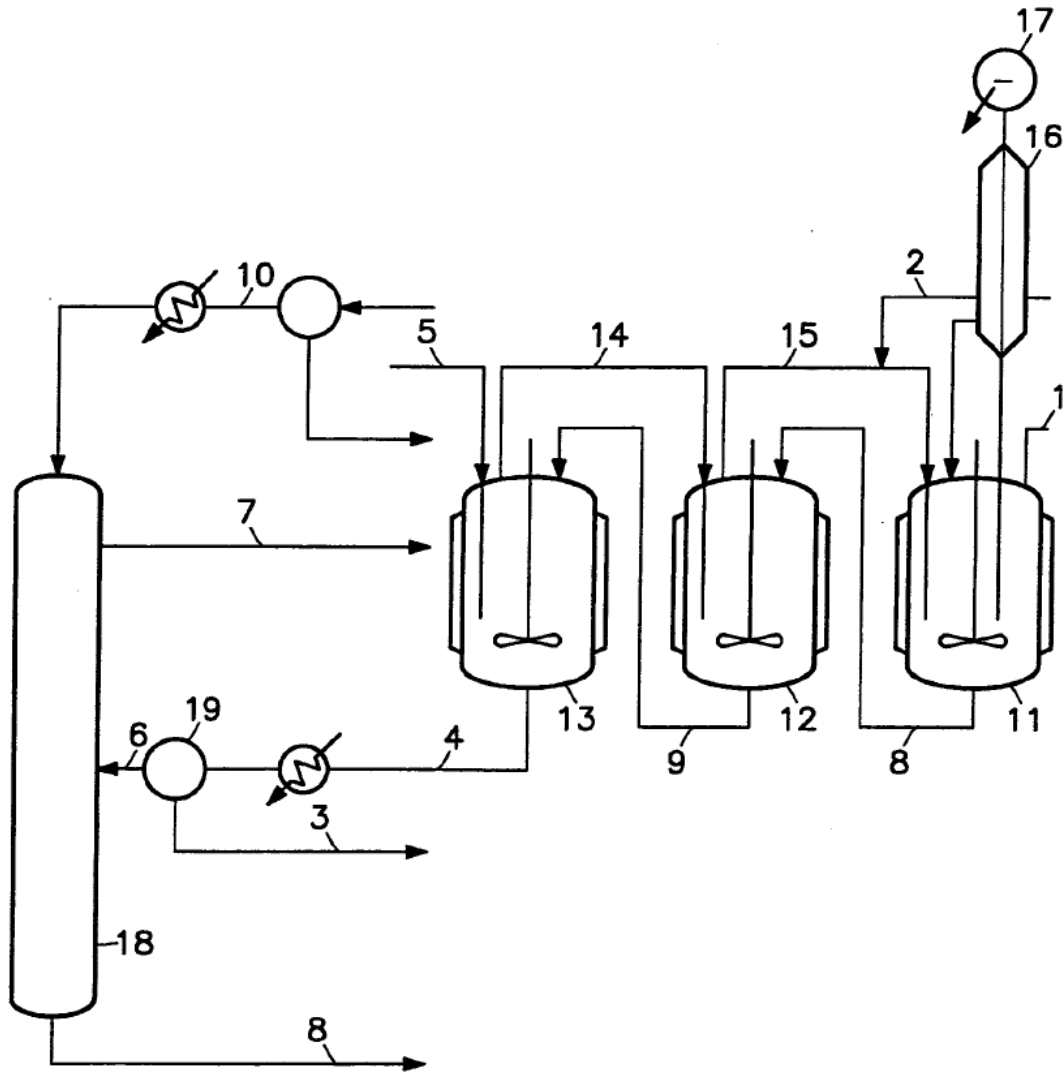


Fig. 2

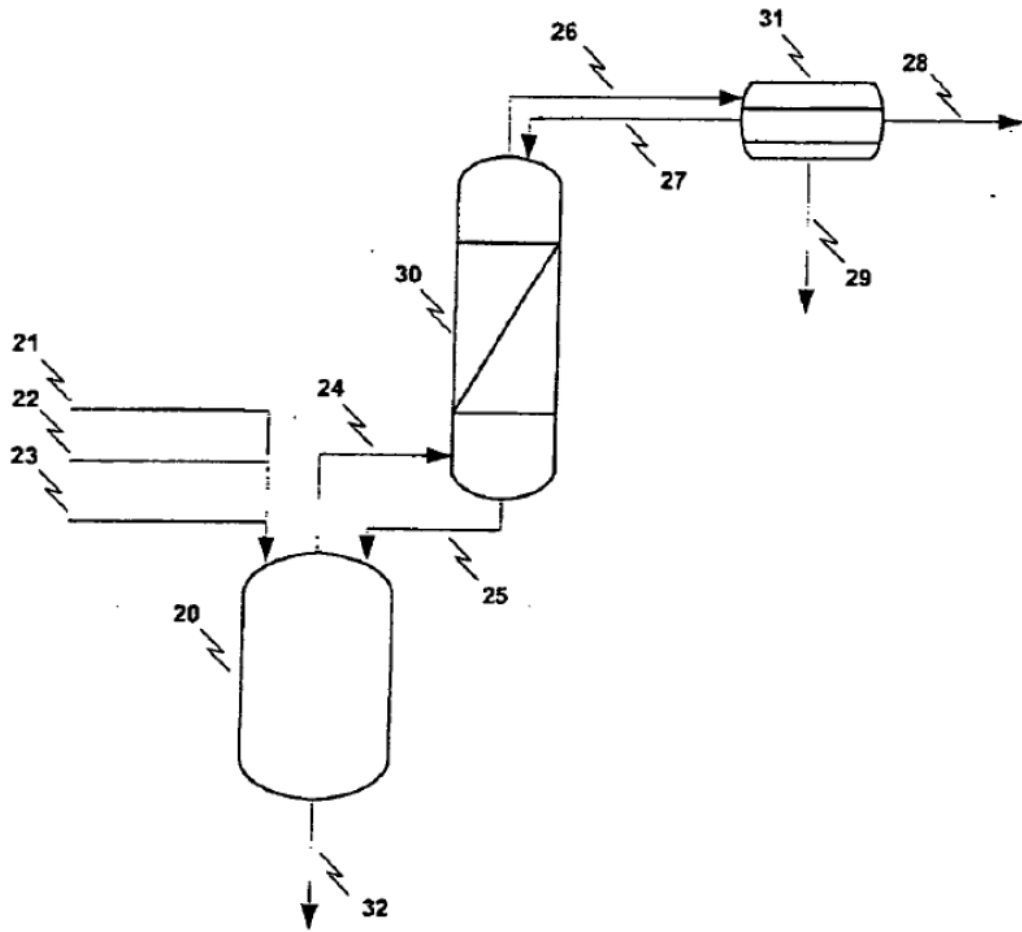


Fig. 3

