

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 604 204**

51 Int. Cl.:

C07D 301/24 (2006.01)

C07D 301/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.10.2013 PCT/EP2013/072110**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.05.2014 WO14064127**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.10.2013 E 13779870 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.08.2016 EP 2912026**

54 Título: **Procedimiento para preparar epiclorhidrina a partir de diclorhidrina**

30 Prioridad:

26.10.2012 EP 12190182
02.11.2012 US 201261721643 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.03.2017

73 Titular/es:

AKZO NOBEL CHEMICALS INTERNATIONAL B.V.
(100.0%)
Velperweg 76
6824 BM Arnhem, NL

72 Inventor/es:

DIRIX, CAROLINA, ANNA, MARIA, CHRISTINA;
KOOLAARD, ANDRÉ, MICHIEL;
TEN KATE, ANTOON, JACOB, BEREND y
RENKEMA, EILERTDINA, HENDERIKA

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 604 204 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para preparar epíclorhidrina a partir de diclorhidrina

La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar epíclorhidrina a partir de diclorhidrina. Más particularmente, la invención se refiere a un procedimiento para preparar epíclorhidrina a partir de diclorhidrina y una base a bajas temperaturas.

La epíclorhidrina es un producto intermedio en la fabricación de muchos productos industriales, por ejemplo, resinas epoxi, elastómeros y resinas de poliamida.

Los procedimientos para la preparación de epíclorhidrina a partir de diclorhidrina y una base a bajas temperaturas son conocidos en la técnica. Por ejemplo, *Organic Synthesis, Coll.* Vol. 2, p. 256, Vol. 16, p. 30 y *Organic Synthesis, Coll.* Vol. 1, p. 233, Vol. 3, p. 47 describen realizaciones del procedimiento para la preparación de epíclorhidrina a partir de diclorhidrina por reacción con una base inorgánica tal como NaOH o Ca(OH)₂ a bajas temperaturas, con lo cual la epíclorhidrina formada se recupera de la mezcla de reacción inicial por destilación. Estas referencias describen el procedimiento a escala de laboratorio.

Los procedimientos para la síntesis industrial de epíclorhidrina o de otros óxidos de alqueno se describen en, por ejemplo, los documentos de patente WO 2011/092270, JP 2009 184943, WO 2009/026209 y WO 95/14635.

Un producto secundario de este procedimiento es una fracción sustancial de salmuera que contiene el cloro retirado de la diclorhidrina y el catión que queda de la base. Cuando el procedimiento se lleva a cabo a escala industrial, esta fracción sustancial de salmuera necesita ser procesada adicionalmente. Si bien existen numerosas formas de procesar fracciones de salmuera, se ha encontrado que todas ellas requieren que la salmuera se encuentre relativamente libre de componentes orgánicos, como se evidencia a partir de un bajo contenido de carbono total. Una forma particularmente atractiva de procesar una fracción de salmuera es someténdola a electrólisis con membrana, pero especialmente por este procedimiento se requiere un contenido muy bajo de carbono, a saber, por debajo de 20 mg/kg, en particular por debajo de 10 mg/kg.

Se ha encontrado que es difícil la provisión de una fracción de salmuera como producto secundario de la fabricación de epíclorhidrina con un contenido de carbono en este intervalo, y a menudo requiere un procesamiento extenso y, por lo tanto, costoso.

Por lo tanto, sería deseable tener un procedimiento mejorado para la preparación de epíclorhidrina a partir de diclorhidrina y una base, que no tenga las desventajas mencionadas anteriormente y que proporcionaría epíclorhidrina a bajos costes de producción acompañado de una fracción de salmuera relativamente pura. Un objeto de la presente invención es proporcionar un tal procedimiento mejorado deseado.

Como resultado de una amplia investigación y experimentación se ha encontrado ahora, sorprendentemente tal un procedimiento mejorado.

De acuerdo con esot, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar un producto rico en epíclorhidrina, que comprende las etapas de:

a) hacer reaccionar una mezcla de diclorhidrina y una base a una temperatura en el intervalo de 0-40°C durante un período de tiempo en el intervalo de 1 segundo a 180 minutos, en donde la base está presente en una cantidad menor que la estequiométrica, para obtener una mezcla de reacción que comprende epíclorhidrina y salmuera;

b) someter al menos parte de la mezcla de reacción a una etapa de separación para formar una fracción de producto que es rica en epíclorhidrina y una fracción de salmuera que es pobre de epíclorhidrina;

c) someter al menos parte de la fracción de salmuera a una etapa de purificación para producir una salmuera purificada.

Se ha encontrado que el procedimiento según la invención permite la fabricación de epíclorhidrina a partir de diclorhidrina a escala industrial con un alto rendimiento, proporcionando al mismo tiempo una salmuera con un bajo contenido de carbono orgánico total sin que sea necesaria una separación exhaustiva. Otros objetivos y ventajas de la presente invención se desprenderán de la memoria descriptiva adicional.

El procedimiento según la invención se lleva a cabo a escala industrial. En una realización, el caudal de la mezcla de reacción que comprende epíclorhidrina y salmuera a la etapa de separación es al menos 0,25 m³/h, en particular al menos 1 m³/h.

Un primer rasgo característico importante en el presente procedimiento está formado por una combinación de bajas temperaturas de reacción y, preferiblemente, tiempos de permanencia cortos. Como se reconoce generalmente, mientras que una temperatura baja normalmente dará lugar a una velocidad baja de reacción, mediante el uso de reactores muy grandes es posible aún alcanzar la productividad requerida. Esto, sin embargo,

- 5 requiere grandes inversiones de capital, lo que es indeseado. Por lo tanto, una persona experta en la técnica se alejará principalmente de tales temperaturas bajas cuando esté encargada de proporcionar el procedimiento mejorado deseado. Se ha encontrado, sin embargo, que se requiere la selección de una temperatura de reacción en el intervalo especificado para obtener el efecto de la invención, y que el procesamiento se mejora aún más por la selección de tiempos de reacción cortos, tal como se explicará a continuación.
- 10 La temperatura en la etapa (a) de reacción del presente procedimiento es como máximo 40°C. Se ha encontrado que a temperaturas más altas no se obtendrá el efecto de la presente invención. Debería tenerse en cuenta que puede ser necesario aplicar enfriamiento al sistema de reacción para mantener la temperatura dentro de los intervalos requeridos. Esto puede ser de particular relevancia cuando la diclorhidrina contiene HCl como producto contaminante, ya que la reacción entre HCl y la base es altamente exotérmica. En realizaciones particulares de la invención, la temperatura es como máximo 35°C, en particular como máximo 30°C, más en particular como máximo 28°C, preferiblemente como máximo 25°C, más preferiblemente como máximo 23°C. Por otro lado, el límite inferior para la temperatura en la etapa (a) no es crítica. En general, es al menos 0°C, preferiblemente al menos 10°C, y más preferiblemente al menos 15°C. Según una realización preferida, la temperatura debida en la etapa (a) de reacción está en el intervalo de 10-28°C, más preferiblemente en el intervalo de 15-23°C.
- 15 Otro rasgo característico importante en el presente procedimiento es el uso de una cantidad de base menor que la estequiométrica. Esto significa que no se puede alcanzar la conversión total de la diclorhidrina en epiclorhidrina. Esto, por supuesto, es contradictorio para el experto en la materia que busca la fabricación de epiclorhidrina a partir de diclorhidrina. Se ha encontrado, sin embargo, que se requiere el uso de una cantidad de una base menor que la estequiométrica para obtener el efecto de la invención.
- 20 En una realización, se aplica una cantidad de base que es como máximo 99,5% de la cantidad estequiométrica, en particular como máximo 99,0%, más en particular como máximo 98,5%, aún más en particular como máximo 97,5%. Si bien esto puede parecer ser solo un poco menos que la estequiométrica, se ha encontrado que estos valores son importantes para obtener el efecto de la presente invención.
- 25 En una realización, se aplica una cantidad de base que es al menos 50% de la cantidad estequiométrica, en particular al menos 60%, más en particular al menos 70%, aún más en particular al menos 80%, teniendo en cuenta los valores máximos anteriores. Puede ser ventajoso usar una cantidad relativamente grande de base, por ejemplo, al menos 90% de la cantidad estequiométrica, en particular al menos 93%, teniendo en cuenta los valores máximos anteriores.
- 30 La reacción en la etapa (a) se lleva a cabo generalmente a un pH en el intervalo de 7 a 16. De acuerdo con una realización preferida de esta invención, la reacción (a) en el procedimiento se lleva a cabo a un pH de como máximo 15,5, más preferiblemente como máximo 15. Preferiblemente, el pH durante dicha etapa de reacción (a) es al menos 8. El pH durante dicha etapa de reacción (a) está preferiblemente en el intervalo de 8-16, más preferiblemente en el intervalo de 8-15,5, y aún más preferiblemente en el intervalo de 8-15.
- 35 En la etapa de reacción (a) de la presente invención, el período de tiempo para la reacción de la diclorhidrina, también indicado como el tiempo de permanencia, puede variar de 1 segundo a 180 minutos. Preferiblemente, este tiempo de permanencia es al menos 5 segundos y más preferiblemente al menos 15 segundos. Por otro lado, el tiempo de permanencia en la etapa de reacción (a) es, preferiblemente, como máximo de 60 minutos, y más preferiblemente como máximo 30 minutos. De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el tiempo de permanencia está en el intervalo de 5 segundos a 60 minutos, y más preferiblemente en el intervalo de 15 segundos a 30 minutos.
- 40 Si se utilizan períodos de reacción/permanencia que son relativamente largos dentro de los intervalos indicados anteriormente, se considera preferible combinarlos con temperaturas que son relativamente bajas dentro de los intervalos indicados anteriormente. En una realización en la que se utiliza una temperatura de reacción de más de 30°C, se usa preferiblemente un tiempo de reacción por debajo de 10 minutos, más preferiblemente por debajo de 5 minutos. En otra realización en la que se utiliza una temperatura de reacción en el intervalo de 15-25°C, se puede preferir usar un tiempo de reacción de 15-60 minutos, en particular 20-40 minutos. Las temperaturas más bajas requerirán generalmente un tiempo de reacción mayor.
- 45 Se prefiere que la etapa de separación se inicie tan pronto como sea posible después de la etapa de reacción. Por lo tanto, preferiblemente, la mezcla de reacción retirada del reactor se suministra directamente a la etapa de separación. En una realización, el tiempo de permanencia en las líneas de conexión y, cuando esté presente, los vasos de amortiguación entre la unidad de reacción y la unidad de separación es como máximo 180 minutos, de preferencia como máximo 60 minutos, más preferiblemente como máximo 15 minutos, y en una realización como máximo 10 minutos.
- 50 La presión en la etapa de reacción no es crítica para la presente invención. En una realización, la reacción se lleva a cabo a una presión en el intervalo de 0,1 a 10 bar. La presión atmosférica es conveniente.
- 55 En una realización, la etapa de reacción (a) se lleva a cabo en condiciones de mezcla, en particular, usando agitación mecánica o mezcla estática.

Se apreciará que la diclorhidrina de partida puede ser de 1,2-diclorhidrina, 1,3-diclorhidrina, o mezclas de las mismas. Preferiblemente, se utiliza diclorhidrina que consiste en al menos 50% de 1,3-diclorhidrina, en particular al menos 70%, más en particular al menos 80%.

5 La base aplicada se puede seleccionar de una variedad de bases inorgánicas u orgánicas. Preferiblemente, dicha base se seleccionará del grupo que consiste en hidróxidos de metales alcalinos e hidróxidos de metales alcalinos. Más preferiblemente, se usan hidróxido de sodio y/o hidróxido de calcio. En una realización, la base se disuelve o suspende en un medio acuoso.

10 Cuando la base se disuelve en un medio acuoso, su concentración está gobernada por diversos parámetros. Si la concentración es baja, se añade una gran cantidad de agua al sistema sin generar beneficio. Por otro lado, se prefiere que la cantidad de agua presente en el sistema sea tal que la fracción de salmuera producida después de la etapa de destilación se encuentre en o por debajo de su concentración de saturación. En esto debería tenerse en cuenta que algo de agua puede terminar en la fracción del producto de epíclorhidrina, y que las reacciones secundarias pueden generar o consumir agua. En una realización, la base es NaOH suministrada en una solución acuosa con una concentración de 10-25% en peso, en particular 15-20% en peso. Está dentro del alcance del experto en la materia determinar una concentración adecuada de base.

15 Cuando el tiempo de reacción o tiempo de permanencia deseado ha pasado, al menos parte de la mezcla de reacción se somete a una etapa de separación (b) para formar una fracción de producto que es rica en epíclorhidrina y una fracción de salmuera que es pobre en epíclorhidrina. Para obtener la mejor eficiencia del procesamiento, se prefiere suministrar toda la mezcla de reacción obtenida en la etapa (a) a la etapa (b) de separación.

20 La mezcla de reacción que se somete a la etapa de separación comprende una fracción orgánica y una fracción acuosa. La fracción orgánica, que se define como la cantidad total de compuestos orgánicos, puede, por ejemplo, constituir entre 5 y 50% en peso de la mezcla total de reacción, en particular entre 10 y 45% en peso, más en particular entre 15 y 40% en peso. El contenido exacto dependerá de la naturaleza de la base y la cantidad de agua en el sistema, como será evidente para la persona experta. La fracción acuosa se define como la mezcla de reacción menos la fracción orgánica, es decir, la cantidad total de agua, base y sal, que puede, por ejemplo, constituir entre 50 y 95% en peso de la mezcla de reacción total.

25 La fracción orgánica comprende generalmente al menos 85% en peso de epíclorhidrina, preferiblemente al menos 90% en peso, más preferiblemente al menos 95% en peso, calculado sobre la cantidad total de compuestos orgánicos.

30 La fracción orgánica comprende generalmente como máximo 15% en peso de diclorhidrina, preferiblemente como máximo 10% en peso, más preferiblemente como máximo 5% en peso, calculado sobre la cantidad total de compuestos orgánicos.

35 La fracción orgánica puede contener contaminantes, en particular glicidol y glicerol. Se prefiere que la cantidad de contaminantes sea tan baja como sea posible. Por lo tanto, la fracción orgánica comprende generalmente como máximo 1% en peso de glicidol, preferiblemente como máximo 0,5% en peso, más preferiblemente como máximo 0,2% en peso, calculado sobre la cantidad total de compuestos orgánicos.

40 La fracción orgánica comprende generalmente como máximo 0,2% en peso de glicerol, preferiblemente como máximo 0,1% en peso, más preferiblemente como máximo 0,01% en peso, calculado sobre la cantidad total de compuestos orgánicos. Es una particularidad de la presente invención, debido a la selección particular de la temperatura de reacción y la cantidad de base, que la concentración de glicerol en la mezcla de reacción sea muy baja. No deseando estar limitado por la teoría, se cree que esta característica es en parte responsable del hecho de que en el procedimiento según la invención se puede obtener una fracción de la salmuera con un muy bajo contenido de carbono.

45 La mezcla de reacción puede mostrar la separación de fases líquido-líquido. Como se ha indicado anteriormente, para la mejor eficiencia del procesamiento se prefiere suministrar toda la mezcla de reacción obtenida en la etapa (a) a la etapa (b) de separación.

50 La etapa (b) de separación puede llevarse a cabo de varias maneras. La etapa (b) de separación da como resultado la formación de una fracción rica en epíclorhidrina y una fracción de salmuera pobre en epíclorhidrina, en donde la concentración de epíclorhidrina en la fracción de rica en epíclorhidrina es mayor que la concentración de epíclorhidrina en la fracción de salmuera pobre en epíclorhidrina.

55 En una primera realización, la etapa de separación es una etapa de destilación que se lleva a cabo en condiciones subatmosféricas. En la etapa de destilación el producto de epíclorhidrina se retira de la parte superior de la destilación. La fracción del fondo es la fracción de salmuera. Las condiciones subatmosféricas se utilizan para mantener la temperatura en la columna en un intervalo razonable, mientras que al mismo tiempo se asegura una adecuada eficacia de destilación. En una realización, la presión se selecciona por debajo de 500 mbar. En una realización, la presión está en el intervalo de 100-300 mbar. Esto permite el rendimiento de la etapa de destilación a temperaturas aceptables en un aparato comercialmente disponible.

En una realización de la presente invención, la etapa(a) de reacción y la etapa (b) de destilación se combinan y la presión se selecciona de manera que la temperatura de la fracción del fondo de la columna de destilación es como máximo 40°C, en particular como máximo 35°C, más en particular como máximo 28°C, preferiblemente como máximo 25°C, más preferiblemente como máximo 23°C.

- 5 En una realización, la etapa de separación comprende una etapa de separación líquido-líquido, seguida de una etapa de destilación. Esta realización tiene la ventaja de que el volumen que debe suministrarse a la etapa de destilación se reduce, dando como resultado ahorros sustanciales de energía. Además, debido a las condiciones relativamente suaves que prevalecen durante la etapa de separación líquido-líquido, se reduce la formación de subproductos. Y además, las condiciones relativamente suaves establecen requisitos menos estrictos sobre las propiedades del aparato, lo que permite el uso de un diseño de procedimiento más económico.

10 En esta realización al menos parte de la mezcla de reacción tal como se obtiene en la etapa (a) se introduce en un separador de líquido-líquido en donde la mezcla se separa en un primer producto que es rico en epíclorhidrina y un segundo producto, que es pobre en epíclorhidrina. Por razones de eficiencia del procedimiento se puede preferir que toda la mezcla de reacción que contiene epíclorhidrina tal como se obtiene en la etapa (a) sea introducida en el separador líquido-líquido en la etapa (b).

15 La etapa de separación líquido-líquido se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura como máximo de 65°C, preferiblemente como máximo de 55°C, más preferiblemente como máximo de 45°C, y aún más preferiblemente como máximo de 35°C. Por otro lado, esta etapa se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura al menos de 0°C, preferiblemente al menos de 10°C, y más preferiblemente al menos de 20°C. En una realización preferida, la temperatura en la etapa de separación líquido-líquido está en el intervalo de 0-65°C, más preferiblemente en el intervalo de 10-55°C, incluso más preferiblemente en el intervalo de 20-45°C, y aún más preferiblemente en el intervalo de 20-35°C.

20 El tiempo de permanencia en la etapa de separación líquido-líquido es preferiblemente al menos de 1 minuto, más preferiblemente al menos de 5 minutos. Por otro lado, el tiempo de permanencia en la etapa de separación líquido-líquido es preferiblemente como máximo 240 minutos, preferiblemente como máximo 30 minutos. De acuerdo con una realización preferida de esta etapa, el tiempo de permanencia está en el intervalo de 1-240 minutos, más preferiblemente en el intervalo de 1-120 minutos, y lo más preferiblemente en el intervalo de 5-30 minutos.

25 Si se desea, se puede añadir un disolvente a la mezcla de reacción obtenida en la etapa (a) antes o durante la etapa de separación líquido-líquido, con el fin de alcanzar una eficiencia de separación mejorada. Si se desea, puede incluso estar presente un disolvente durante la etapa de reacción, en tanto en cuanto no interfiera con la reacción. Si está presente un disolvente durante la etapa de separación de líquido, preferiblemente se añade después de que se complete la etapa de reacción y antes de que se inicie la separación líquido-líquido. Los disolventes adecuados son inmiscibles con agua. Preferiblemente, tienen un punto de ebullición por debajo de los 100°C. Convenientemente, se puede usar un disolvente orgánico, por ejemplo, un disolvente seleccionado del grupo de n-butilcloruro, 3-metilhexano, 2-metilhexano, 3-etilpentano, diisopropil-éter, 2,2,3-trimetilbutano, 1,1-dicloropropano, 1,1,1-tricloroetano. El disolvente, si se usa, preferiblemente es inerte respecto a los componentes de la mezcla de reacción en condiciones de reacción.

30 Los separadores líquido-líquido adecuados son conocidos en la técnica, y se pueden seleccionar de una gran variedad de equipos industriales comercialmente disponibles. Se pueden mencionar como ejemplos los separadores de tanque o centrífugas. Otro equipamiento adecuado será evidente para la persona experta.

35 La etapa de separación líquido-líquido da como resultado la formación de una fracción rica en epíclorhidrina y una fracción de salmuera pobre en epíclorhidrina, en donde la concentración de epíclorhidrina en la fracción rica en epíclorhidrina es mayor que la concentración de epíclorhidrina en la fracción de salmuera pobre en epíclorhidrina.

40 La fracción de salmuera pobre en epíclorhidrina obtenida de la etapa de separación líquido-líquido se somete a una etapa de destilación a presión reducida, como se describe anteriormente, para formar de nuevo una fracción de producto rica en epíclorhidrina y una fracción de salmuera pobre en epíclorhidrina. Para una descripción de la etapa de destilación a presión reducida se hace referencia a lo expuesto anteriormente.

45 La etapa de separación (b) proporciona una fracción de producto rica en epíclorhidrina y una fracción de salmuera pobre en epíclorhidrina.

50 La fracción de producto rica en epíclorhidrina consiste en una fracción orgánica y una fracción de agua. En general, la fracción de producto rica en epíclorhidrina comprende 10-90% en peso de la fracción orgánica y 90-0% en peso de agua. Preferiblemente, la fracción de producto rica en epíclorhidrina comprende al menos 20% en peso de compuestos orgánicos, más preferiblemente al menos 40% en peso.

55 La fracción orgánica de la fracción de producto rica en epíclorhidrina comprende generalmente al menos 85% en peso de epíclorhidrina, preferiblemente al menos 90% en peso, más preferiblemente al menos 95% en peso. La fracción orgánica de la fracción de producto rica en epíclorhidrina comprende generalmente como máximo 15% en peso de diclorhidrina, preferiblemente como máximo 10% en peso, más preferiblemente como máximo 5% en peso.

Preferiblemente, la fracción orgánica de la fracción de producto rica en epíclorhidrina contiene menos de 1% en peso del total de glicidol y glicerol, preferiblemente menos de 0,5% en peso, más preferiblemente menos de 0,1% en peso.

5 La fracción de salmuera epíclorhidrina pobre en epíclorhidrina generalmente comprende agua, una sal, y una pequeña cantidad de compuesto orgánico, en particular menos de 1% en peso. Preferiblemente, la cantidad de compuesto orgánico en la fracción de salmuera pobre en epíclorhidrina es inferior a 0,5% en peso. La cantidad de epíclorhidrina en la fracción de salmuera pobre en epíclorhidrina preferiblemente está por debajo de 2000 ppm, más preferiblemente por debajo de 1000 ppm. La cantidad de diclorhidrina en la fracción pobre en epíclorhidrina preferiblemente está por debajo de 4000 ppm, más preferiblemente por debajo de 2000 ppm. La cantidad de glicidol preferiblemente está por debajo de 2000 ppm, más preferiblemente por debajo de 1000 ppm. La cantidad del glicerol preferiblemente está por debajo de 200 ppm, más preferiblemente por debajo de 100 ppm. La cantidad de monoclorhidrina preferiblemente está por debajo de 2000 ppm, más preferiblemente por debajo de 1000 ppm.

15 El contenido de sal de la fracción de salmuera pobre en epíclorhidrina dependerá de la cantidad de agua y base añadida al sistema. La sal es una sal de cloruro, dependiendo la naturaleza del catión de la naturaleza del catión en la base. Se prefiere que la cantidad de sal de cloruro esté en o por debajo del valor de saturación de la solución. Por ejemplo, cuando la sal es NaCl, la salmuera contiene preferiblemente entre 100 y 320 g/litro.

20 Al menos parte, y preferiblemente todo, de la fracción de salmuera pobre en epíclorhidrina resultante de la etapa (b) de separación se somete a una etapa (c) de purificación para eliminar los compuestos orgánicos y producir una salmuera purificada. La salmuera obtenida en esta etapa tiene un contenido total de carbono orgánico por debajo de 50 mg/kg, en particular por debajo de 20 mg/kg, preferiblemente por debajo de 10 mg/kg, en algunas realizaciones por debajo de 5 mg/kg. Se ha encontrado que la combinación de la temperatura de reacción relativamente baja y una cantidad menor que la estequiométrica de base en la etapa (a) en combinación con la etapa (b) de separación da como resultado una fracción de salmuera que se puede purificar de manera relativamente fácil para formar una fracción de salmuera con dicho contenido bajo de carbono orgánico total.

25 Aunque la etapa (c) de purificación puede llevarse a cabo en más de una etapa secuencial, se prefiere que la etapa (c) de purificación abarque una única etapa de purificación. En una realización, la etapa (c) de purificación comprende, preferiblemente consiste en, una etapa de adsorción, en donde la fracción de salmuera obtenida de la etapa (b) de separación se pone en contacto con un adsorbente, en donde el adsorbente adsorbe moléculas orgánicas de la fracción de salmuera. Los materiales adsorbentes adecuados comprenden arcillas catiónicas, tamices moleculares, tales como ZSM-5, y carbón activado. Se prefiere particularmente el uso de carbón activado y tamices moleculares, zeolitas en particular, ya que se ha encontrado que proporcionan un producto de salmuera con un contenido de carbono orgánico total particularmente bajo. El carbón activado y los tamices moleculares están disponibles comercialmente. Los tipos adecuados incluyen Norit ROX, Norit SX-1G, zeolita ZSM, Lewatit VP, Zeolita EZ07.

35 Otros métodos de purificación también se pueden utilizar en la etapa (c) de purificación. Los ejemplos incluyen la oxidación de compuestos orgánicos, por ejemplo, usando hipoclorito, ozono, o peróxidos, solos o en combinación, donde se puede mencionar especialmente la combinación de ozono y peróxido, el tratamiento con el reactivo de Fenton (catalizador de peróxido + Fe(II)), la extracción con disolventes orgánicos, cristalización, procedimientos electroquímicos, y tratamientos biológicos.

40 El procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo en modo discontinuo, semi-discontinuo o continuo. En una realización, al menos las etapas (a) y (b) se llevan a cabo en un modo de operación semi-discontinuo o continuo. Más preferiblemente, el procedimiento de las etapas (a) y (b), y en particular también abarcando la etapa (c) se lleva a cabo en un modo de operación continuo.

45 En lo anterior, la etapa (a) de reacción, la etapa (b) de separación, y la etapa (c) de purificación se han descrito como etapas separadas. Es posible, sin embargo, llevar a cabo dos o más de estas etapas de una manera integrada. Por ejemplo, en una realización, la etapa (a) de reacción y la etapa (b) de separación se combinan para formar una etapa de destilación reactiva. En esta realización debe tenerse cuidado para asegurar que la relación entre la diclorhidrina y la base está dentro del intervalo estipulado. Además, también se debe tener cuidado de garantizar que la temperatura de reacción está en el intervalo estipulado.

50 La presente invención se ilustra mediante las Figuras 1 y 2, sin limitarse a las mismas o por las mismas.

55 En la Figura 1, se suministran la diclorhidrina y la base a través de la entrada de alimentación (4) al reactor (1). La entrada de alimentación (4) puede ser una corriente única o corrientes múltiples, como será evidente para la persona experta. El reactor (1) puede ser un reactor convencional, preferiblemente equipado con medios de agitación, tales como un reactor de tanque agitado o un mezclador estático. En el reactor tiene lugar la reacción y, cuando se completa la reacción, la mezcla de reacción se retira del reactor (1) a través de la línea (5), y al menos parte, y preferiblemente el total, de la mezcla de reacción se suministra a la unidad de separación (2), que es, por ejemplo, una unidad de destilación. En la unidad de destilación, la destilación se efectúa, obteniéndose una fracción rica en epíclorhidrina, que se retira de la parte superior de la unidad de destilación a través de la línea (7), y una fracción de

salmuera, que se retira de la parte inferior de la unidad de destilación a través de la línea (6). Al menos parte, y preferiblemente el total, de la fracción de salmuera se suministra a una unidad de purificación de la salmuera (3), donde se purifica para reducir el nivel de compuestos orgánicos, por ejemplo, a través de adsorción. La salmuera purificada así formada se retira a través de la línea (8).

- 5 En la Figura 2, se presenta una variación en el procedimiento anterior. La diclorhidrina y la base se suministran a través de la entrada de alimentación (4) al reactor (1). La mezcla de reacción se retira del reactor (1) a través de la línea (5), y al menos parte de la mezcla de reacción se suministra a la unidad de separación líquido-líquido (21). Desde la unidad de separación líquido-líquido (21) se retira una corriente rica en epiclorhidrina a través de la línea (71). La fracción de salmuera, que todavía contiene epiclorhidrina, se retira de la unidad de separación líquido-líquido (21) a través de la línea (61) y se suministra a la unidad de destilación (22). Desde la parte superior de la unidad de destilación (22) se obtiene una fracción rica en epiclorhidrina a través de la línea (72) y se extrae una fracción de salmuera de la parte inferior de la unidad de destilación a través de la línea (62). Al menos parte, y preferiblemente el total, de la fracción de salmuera se suministra a una unidad de purificación de salmuera (3) para formar una salmuera purificada, que se retira a través de la línea (8).
- 10
- 15 La presente invención se aclara mediante los siguientes ejemplos, sin limitarse a los mismos o por los mismos.

Ejemplo 1 de acuerdo con la invención

Etapa (a) - etapa de reacción

Se proporcionó un reactor discontinuo que consiste en un recipiente de doble pared de 4 litros equipado con cuatro deflectores, un fondo Klöpper, una válvula de salida en la parte inferior, y un agitador (aspas posicionadas para obtener un movimiento fluido hacia arriba) con 1,064 g de 1,3-dicloro-2-propanol (8,25 mol) obtenido de Acros Organics (Geel, Bélgica). Posteriormente, se añadieron 1,752 g de hidróxido de sodio al 18% p/p (7,9. Mol). La solución de hidróxido de sodio al 18% en peso se preparó diluyendo hidróxido de sodio al 50% en peso obtenida de Sigma-Aldrich Chemie B.V. (Zwijndrecht, Países Bajos). Los contenidos del reactor se enfriaron y se mantuvieron a presión atmosférica. Debido al exceso de 1,3-dicloro-2-propanol, la conversión teórica se limitó al 96%. Después de la adición de hidróxido de sodio, se inició la agitación (200 rpm) y se monitorizaron el pH, la temperatura, y la velocidad del agitador durante la reacción que continuó durante 25 minutos. La temperatura permaneció a $16,4 \pm 0,8^\circ\text{C}$ durante toda la reacción. Después de 25 minutos se detuvo el agitador y se llevó a cabo la fase de separación líquido-líquido. El producto de reacción consistió en una fase orgánica y una fase acuosa. Se tomaron muestras de cada fase para determinar la composición tanto de la fase orgánica como de la fase acuosa. Los resultados se presentan en la Tabla 1. La conversión total a epiclorhidrina fue del 93,5%.

20

25

30

Etapa (b) - etapa de separación

Todo el producto de la etapa de reacción, que abarca tanto la fase orgánica y la fase acuosa, se sometió a una etapa de separación de la siguiente manera: El recipiente de alimentación de la columna de destilación se rellenó con 2.750 g del producto. Se utilizó agitación para obtener una alimentación bien mezclada. La alimentación se bombeó en la columna de destilación y se introdujo en el nivel superior de la columna. La columna de destilación era una columna térmicamente aislada con 10 niveles equipados con copas invertidas. La destilación se realizó a 200 mbar. Se obtuvo una fracción de salmuera pobre en epiclorhidrina de la salida del calderín y la fracción del producto rico en epiclorhidrina se condensó con un refrigerador intensivo. Se tomaron muestras de la sección inferior (calderín) y del producto destilado. El producto destilado nuevamente consistió en dos fases, una fase orgánica y una fase acuosa. Se determinó la composición para todas las fases (véase la Tabla 1).

35

40

Tabla 1 Composición de diversas fracciones

	1,3-dicloro-2-propanol [% en peso]	2,3-dicloro-2-propanol [% en peso]	Epiclorhidrina [% en peso]	glicerol [% en peso]	glicidol [% en peso]	agua/salmuera [% en peso]
Material de partida de diclorhidrina	99,8	0,2	-	-	-	-
Producto de la etapa (a) - fase orgánica	5,7	0,7	92,2	<0,01	0,02	1,4
Producto de la etapa (a) - fase acuosa	0,24	0,02	2,2	<0,01	0,03	97,6
Producto de la etapa (b) - fracción de producto - fase	5,6	0,7	91,9	<0,01	<0,01	1,9

orgánica						
Producto de la etapa (b) - fracción de producto - fase acuosa	0,77	0,07	5,97	<0,01	0,02	93,2
Producto de la etapa (b) fracción de salmuera	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	0,03	100

Como puede verse en la Tabla 1, el producto de salmuera procedente de la etapa(b) de separación tiene un contenido orgánico de 0,03% en peso de glicidol y 0,01% en peso de diclorhidrina . Esta salmuera se puede purificar adicionalmente en una etapa (c)de purificación.

5 Etapa (c) etapa de purificación

La fracción de salmuera de la etapa (b) se suministró como alimento a una etapa de purificación poniéndola en contacto con carbón activo Norit ROX 0,8 granular en una cantidad de 10 gramos de carbono por cada 100 gramos de la fracción de salmuera, La mezcla se agitó durante la noche a temperatura ambiente. La concentración de componentes orgánicos en la alimentación y en el producto de salmuera purificada se da en la Tabla 2. El contenido orgánico se define como TOC (carbono orgánico total, del inglés total organic carbón, en mg C/kg).

10

Tabla 2: Contenido de componente orgánico en la fracción de salmuera antes y después de la purificación

	% en peso de concentración de alimentación	alimentación de TOC medida en mg C/kg	salmuera purificada con TOC en mg C/kg
Producto de salmuera de la etapa (b) de separación Glicidol + Diclorhidrina	0,03 + 0,02	179	5

Como puede verse en la Tabla 2, el producto de salmuera final procedente de la etapa(c) de purificación tiene un contenido de carbono orgánico total (TOC) de 5 mg C/kg. Una fracción de salmuera con este bajo contenido de carbono se puede procesar de muchas maneras, incluyendo la provisión a unidades de electrodiálisis.

15

Ejemplo Comparativo A

Ejemplo 1 se repitió, excepto que en la etapa a) la temperatura se elevó a 32°C. Sin embargo, el tiempo de reacción se mantuvo a 25 minutos. Todas las demás etapas se llevaron a cabo de la misma manera. La Tabla 3 a continuación proporciona la composición de las diversas fracciones.

20 Tabla 3 Composición de diversas fracciones

	1,3-dicloro-2-propanol [% en peso]	2,3-dicloro-2-propanol [% en peso]	Epiclorhidrina [% en peso]	glicerol [% en peso]	glicidol [% en peso]	agua/salmuera [% en peso]
Material de partida de diclorhidrina	99,8	0,2	-	-	-	-
Producto de la etapa (a) - fase orgánica	6,1	0,7	91,6	<0,01	0,17	1,5
Producto de la etapa (a) - fase acuosa	0,21	0,02	2,1	0,01	0,63	97,0
Producto de la etapa (b) - fracción de producto - fase orgánica	5,9	0,7	91,5	<0,01	0,01	1,8
Producto de la etapa (b) - fracción de producto - fase	0,85	0,06	5,7	<0,01	0,03	93,4

ES 2 604 204 T3

acuosa						
Producto de la etapa (b) fracción de salmuera	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,68	99,3

5 Como puede verse en la Tabla 3, el producto de salmuera de la etapa (b) de separación ahora tiene un contenido orgánico del 0,68% en peso de glicidol y 0,01% en peso de glicerol. Cuando esta salmuera se sometió a la etapa (c) de purificación, llevada a cabo tal como se describe anteriormente, se obtuvo un contenido de carbono orgánico total (TOC) de 77 mg C/kg. Una fracción de salmuera con este contenido de carbono no es adecuada para procesamiento directo, y requiere purificación adicional.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un producto rico en epíclorhidrina, que comprende las etapas de:
 - a) hacer reaccionar una mezcla de diclorhidrina y una base a una temperatura en el intervalo de 0-40°C durante un período de tiempo en el intervalo de 1 segundo a 180 minutos, en donde la base está presente en una cantidad menor que la estequiométrica, para obtener una mezcla de reacción que comprende epíclorhidrina y salmuera;
 - b) someter al menos parte de la mezcla de reacción a una etapa de separación para formar una fracción de producto que es rica en epíclorhidrina y una fracción de salmuera que es pobre en epíclorhidrina;
 - c) someter al menos parte de la fracción de salmuera a una etapa de purificación para producir una salmuera purificada.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde la temperatura de la mezcla de reacción en la etapa (a) es como máximo 35°C, en particular como máximo 30°C, más en particular como máximo 28°C, preferiblemente como máximo 25°C, más preferiblemente como máximo 23°C.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en donde en la etapa (a) la base está presente en una cantidad de como máximo 99,5% de la cantidad estequiométrica, en particular como máximo 99,0%, más en particular, como máximo 98,5%, aún más en particular como máximo 97,5%.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la etapa (b) de separación es una etapa de destilación subatmosférica.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 3, en donde la etapa(b) de separación comprende una etapa de separación líquido-líquido, seguida de una etapa de destilación subatmosférica.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, en donde la etapa de separación líquido-líquido se lleva a cabo a una temperatura de como máximo 65°C, preferiblemente como máximo 55°C, más preferiblemente como máximo 45°C, y aún más preferiblemente como máximo 35°C.
7. Procedimiento según la reivindicación 4, 5, o 6, en donde la etapa de destilación se lleva a cabo a una presión por debajo de 500 mbar, en particular a una presión en el intervalo de 100 a 300 mbar.
8. Procedimiento según la reivindicación 4, en donde la reacción y la separación se combinan en una etapa de destilación reactiva en la que la presión se selecciona de tal manera que la temperatura de la fracción del fondo es como máximo 30°C, en particular como máximo 28°C, preferiblemente como máximo 25°C, más preferiblemente como máximo 23°C.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la etapa de purificación consiste en una única etapa de purificación.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la etapa de purificación comprende una etapa de adsorción en donde la fracción de salmuera se pone en contacto con un adsorbente para moléculas orgánicas.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, en donde el adsorbente es carbón activo o un tamiz molecular, en particular una zeolita.

Figura 1

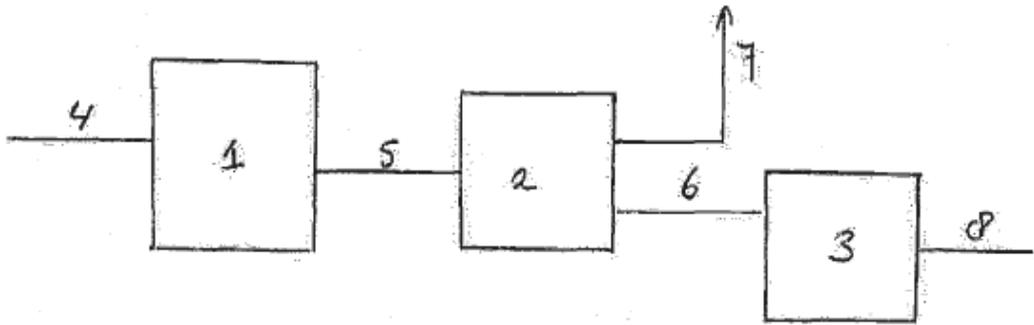


Figura 2

