

3452

P.- 35.866

345221

P 1603 Sp.

20 SEP 1960



## Memoria descriptiva

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ, N.V.

entidad / ~~de nacionalidad~~ holandesa

con domicilio en Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE ACIDO MONOCLO-  
ROPIVALICO" (Clase Internacional CO7b)

---



El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de ácido monocloropiválico (ácido alfa, - alfa-dimetil-beta-cloropropiónico).

5 El ácido monocloropiválico es, entre otras - cosas, un importante material de base para la prepara - ción de la lactona de ácido piválico (alfa, alfa-dimetil-beta-propiolactona = pivalolactona), la cual, por poli - merización, produce productos muy valiosos.

10 La firma solicitante ha encontrado ahora que - se puede preparar el ácido monocloropiválico de manera - muy atractiva o interesante por cloración directa de -- ácido piválico, si se adoptan ciertas medidas para con - trarrestar la formación de subproductos indeseables.

15 Se ha encontrado un procedimiento para la pre - paración de ácido monocloropiválico, caracterizado porque se pone en contacto cloro gaseoso con ácido piválico lí - quido a la temperatura de ebullición del ácido piválico - o cerca de la misma, bajo las condiciones reinantes, o al menos a una temperatura menor en no más de 80°C, porque - 20 se retira de la zona de cloración una mezcla de reacción que todavía contiene al menos 0,25 moles de ácido pivá - lico que no se ha convertido por cada mol del ácido mono - cloropiválico formado, y porque esta mezcla es sometida - a una rectificación en que el ácido monocloropiválico ob - 25 tenido como producto de colas es descargado de manera con - tinua o intermitente, mientras que el ácido piválico, si - se desea, es reciclado a la zona de cloración.

345221



De acuerdo con el invento, se hace que la -  
cloración del ácido piválico tenga lugar en una zona -  
de cloración, después de lo cual el ácido piválico que -  
no se ha convertido es separado del producto de reacción,  
5 en una zona de rectificación. Es esencial que la mezcla -  
de cloración sometida a la rectificación contenga al menos  
0,25 moles de ácido piválico por mol de ácido monoclora -  
piválico, y que el producto que abandona la zona de recti -  
ficación. Es esencial que la mezcla de cloración sometida -  
10 a la rectificación contenga al menos 0,25 moles de ácido -  
piválico por mol de ácido monoclora -  
piválico, y que el pro -  
ducto que abandona la zona de rectificación sea descargado  
de manera continua, o al menos de manera intermitente, con  
el fin de evitar lo más posible la descomposición térmica  
15 del ácido monoclora -  
piválico formado.

Es particularmente importante el que la mezcla  
de reacción ya sea retirada de la zona de cloración des -  
pués de que solo parte del ácido piválico haya sido conver -  
tido en ácido monoclora -  
20 piválico. La proporción molar de -  
ácido piválico a ácido monoclora -  
piválico de esta mezcla -  
no deberá ser entonces menor de 0,25:1. En efecto, se ha -  
encontrado que un grado de conversión o grado de transfor -  
mación demasiado alto del ácido piválico da lugar a la -  
formación de cantidades considerables de productos inde -  
25 seables, en particular derivados más clorados, tales como  
ácido dicloropiválico. Proporciones favorables de ácido -  
piválico a ácido monoclora -  
piválico se encuentran en general  
por encima de 1 mol por mol, preferiblemente entre 1 mol -  
30 y 10 moles por mol, y en particular entre 3 y 6 moles por -

345221



mol. Subsiguientemente, en una zona de rectificación, el -  
ácido piválico que no se ha convertido es separado por -  
destilación de dicha mezcla de cloración, el cual ácido -  
piválico puede ser puesto en contacto de nuevo con cloro -  
5 en la zona de cloración.

Una exigencia de acuerdo con el invento -  
consiste en que el producto de colas, obtenido en la rec-  
tificación, es descargado juntamente con el ácido monoclo-  
ropiválico que ya se ha formado durante la rectificación,  
10 como resultado de lo cual se evita un calentamiento inde-  
bidamente largo en el evaporador. En efecto, la firma so-  
licitante ha encontrado que en el caso contrario se obtiene  
un producto contaminado con un contenido considerablemente  
menor de ácido monocloropiválico, presumiblemente como re-  
sultado de una descomposición. Por lo tanto, es necesario  
15 que el ácido monocloropiválico formado sea descargado de  
manera continua, o al menos de manera intermitente. Es -  
particularmente ventajoso emplear un procedimiento conti-  
nuo para esta finalidad. Si se desea, la rectificación -  
puede conducirse a presión reducida.  
20

Se recomienda que la mezcla de cloración, -  
la cual, de acuerdo con la presente solicitud, deberá -  
contener al menos 0,25 moles de ácido piválico por mol de  
ácido monocloropiválico, sea descargada de manera conti-  
25 nuada de la zona de cloración y sea hecha pasar a la zona de  
rectificación. Aquí se recupera ácido piválico que no se  
ha convertido, el cual es reciclado preferiblemente de -  
manera continua a la zona de cloración, siendo ácido mono-  
cloropiválico el producto de colas. La rectificación tiene  
30 lugar generalmente en una columna de destilación del tipo



usual o en una columna rellena. Si se desea, la rectificación puede conducirse también de manera discontinua o escalonada, con varias columnas.

5 Se obtienen resultados muy favorables cuando se hace que la cloración tenga lugar a la temperatura de ebullición, o cerca de la misma. Dependiendo de la composición de la mezcla, esta temperatura puede variar, por ejemplo, entre 145 y 180°C, a la presión atmosférica. Si se desea, el procedimiento puede realizarse también a presión reducida. Tampoco están excluidas presiones superiores a la atmosférica. Es verdad que la cloración puede conducirse también a temperaturas más bajas, que pueden ser hasta de 80°C inferiores a la temperatura de ebullición, pero en este caso la reacción es usualmente menos rápida, salvo que el procedimiento se realice bajo la influencia de catalizadores o de radiación de alta energía. Sorprendentemente, sin embargo, se ha encontrado que, de acuerdo con el nuevo procedimiento, el ácido piválico puede ser convertido en ácido monocloropiválico muy fácilmente y con altos rendimientos, sin que sea necesaria la utilización de catalizadores y/o de irradiación. Por lo tanto, entre otras cosas, es posible la elección de una gran variedad de aparatos de cloración. Es particularmente atractiva la utilización de una columna tal como se describe seguidamente, en la cual, por ejemplo, la irradiación con luz ultravioleta a escala técnica sería costosa y además implicaría dificultades de construcción. Sin embargo, no está excluida la utilización de radiación de alta energía y/o de catalizadores.



en un recipiente de reacción lleno de ácido piválico -  
haciendo pasar cloro gaseoso por el líquido. Si es nece-  
sario, se pueden utilizar también varios reactores, pre-  
feriblemente conectados en serie. La mezcla de cloración  
5 puede ser sometida subsiguientemente a una rectificación  
en una columna de destilación, en la que el ácido mono -  
cloropiválico es descargado por el fondo, mientras que -  
el ácido piválico separado por destilación - completado  
o repuesto con ácido piválico de nueva aportación - pue-  
de ser reciclado a la zona o zonas de cloración.  
10

De acuerdo con una realización muy favorable  
del procedimiento, se hace que la cloración tenga lugar -  
en un reactor escalonado, preferiblemente en una columna -  
que, para activar el contacto entre el líquido y el gas,-  
15 está provista de materiales de relleno, tales como anillos  
Raschig, sillas de montar de Berl, y similares. También -  
son muy apropiadas las columnas - usuales en la práctica  
de destilación - que están provistas de platos. Por ejem -  
plo, se hace que una corriente ascendente de cloro, ali -  
20 mentada por el fondo de la columna, reaccione con ácido -  
piválico líquido introducido por la parte superior de la  
columna, y la mezcla de reacción que abandona la columna-  
por el fondo es hecha pasar a una columna de rectifica -  
ción. Es frecuentemente ventajoso introducir el cloro -  
25 simultáneamente a diferentes niveles de la columna, sien-  
do posible emplear diferentes dosis. Evidentemente, el -  
ácido piválico puede ser alimentado también en diferentes  
lugares de la columna.

30 El ácido piválico que se separa por destila -



ción de la columna de rectificación es reciclado usualmente a la zona de cloración junto con ácido piválico de re - puesto de nueva aportación.

5 De acuerdo con una realización particularmente preferida del invento, se utiliza una única columna - cuya parte superior sirve como zona de cloración, y cuya parte inferior, es decir, la situada debajo del lugar por el que es introducido el cloro, sirve como zona de recti -  
10 ficación. En este caso, el ácido piválico recuperado en la rectificación pasa directamente por destilación a la - zona de cloración, mientras que del fondo de la columna se puede retirar ácido monocloropiválico que no contiene áci - do piválico o que apenas contiene algo de ácido piválico.

15 Se recomienda usualmente que la cloración de - be realizarse a la temperatura de ebullición y que el ácido piválico que se evapora sea recogido por medio de un - condensador de reflujo y sea devuelto a la zona de clora - ción. Se ha mostrado como muy ventajoso controlar el reflujo de ácido piválico de una manera tal que por cada mol -  
20 de cloro introducido se devuelvan al menos 2 moles de ácido piválico, sobreentendiéndose que, si el producto de reacción es rectificado en una columna separada, éste incluye - una cantidad de ácido piválico igual a la cantidad recuperada en la rectificación. Preferentemente, la proporción -  
25 antes mencionada es de 3 a 8 moles de ácido piválico por mol de cloro. Además de esto, en cualquier caso, se debe - añadir una cantidad de ácido piválico que corresponde a la cantidad consumida durante la cloración, es decir, aproximadamente 0,9 a 1 mol de cloro.

30 El producto obtenido de la forma antes mencio -



nada todavía contiene generalmente pequeñas cantidades -  
de ácido dicloropiválico, las cuales, sin embargo, pueden  
ser despreciadas en general. El producto es extremada -  
mente apropiado, entre otros usos sin purificación adi-  
cional-, como material de base para la preparación de pi-  
valolactona.

Ejemplo.- La preparación de ácido monocloropivá-  
lico se condujo en una columna de vidrio de 3 m. de lon -  
gitud con un diámetro de 2,5 cm, que estaba rellena de -  
sillas de montar de Berl de 6 mm. de diámetro, dejando -  
de esta manera un volumen libre de aproximadamente 60%. -  
La columna estaba aislada contra las pérdidas de calor por  
una segunda columna con filamentos enrollados, como re -  
sultado de lo cual se formó una envolvente de aire que -  
podía ser mantenida fácilmente a la temperatura deseada.

La entrada para la introducción del cloro alimentado  
estaba situada hacia la mitad de la columna, como -  
resultado de lo cual la columna estaba dividida en una -  
parte superior para la reacción de cloración y una parte  
inferior que servía como zona de rectificación. Además, -  
la columna estaba provista de un condensador para conden-  
sar el ácido piválico que se evaporaba por la parte supe-  
rior, el cual fué reciclado subsiguientemente a la colum-  
na a través de un recipiente de medición calibrado y un -  
rotámetro, mientras que los gases residuales (principal -  
mente HCl) fueron descargados por la parte superior. El -  
evaporador del fondo de la columna consistía en un matraz  
de 200 ml. de capacidad, el cual por medio de una envol-  
vente de caldeo estaba mantenido a la temperatura deseada,  
y estaba provisto de una conducción de descarga para reti-



rar el producto de reacción por bombeo.

Se puso en marcha la reacción de la siguiente manera. El ácido piválico fué llevado hasta la temperatura de ebullición en el evaporador, y el suministro de calor al fondo fué ajustado de manera tal que se evaporó -  
5 la cantidad deseada de ácido piválico y fué por reflujo -  
reciclado a través del condensador hacia el fondo de la -  
columna. Seguidamente, el rotámetro fué ajustado al valor  
antes mencionado, después de lo cual la cantidad deseada -  
10 de cloro fué introducida de forma continua en la columna -  
a una velocidad constante. Finalmente, la alimentación de  
ácido piválico de nueva aportación, precalentada a 160°C,  
fué introducida por la parte superior de la columna a una  
velocidad que correspondía a una cantidad de aproximada-  
15 mente 1 mol por cada mol de cloro. Según avanzaba la reac-  
ción, aumentaba el contenido en ácido monocloropiválico del  
producto de colas, y por lo tanto la temperatura de ebulli-  
ción. Entonces se ajustó el calentamiento del fondo de ma-  
nera tal que la temperatura del producto de colas era de -  
20 aproximadamente 222°C. El producto de colas saliente con -  
tenía entonces solo vestigios de ácido piválico. La ali -  
mentación de ácido piválico de nueva aportación fué ajusta-  
da finalmente de manera que el nivel del recipiente de me-  
dición calibrado permanecía constante.

25 Un experimento representativo se realizó bajo -  
las siguientes condiciones. Se introdujo cloro a una velo-  
cidad de 107 g. (1,51 moles) de cloro por hora y el ácido-  
piválico de nueva aportación a una velocidad de 141 g (1,38  
moles) por hora. La cantidad de ácido piválico reciclado -  
por reflujo a través del condensador era de 714 g (7 moles)



por hora, lo que corresponde a 4,67 moles por mol de cloro introducido. Se retiraron por bombeo 191 g por hora de producto de colas.

5 El producto obtenido tenía la siguiente composición: 93% en peso de ácido monocloropiválico, 6% en peso de ácido dicloropiválico, 1% en peso de productos neutros, 0,2% en peso de ácido piválico. Por lo tanto, la conversión del ácido piválico ascendió a 99,7% en moles, con una selectividad para el ácido monocloropiválico de aproximadamente 10 94,5% en moles. Tal como se desprende del análisis del gas de escape, se había convertido 97% en moles del cloro.

15 Esta Solicitud, que corresponde a la presentada en Holanda el 22 de Septiembre de 1.966, bajo el número 66-13388, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

#### N O T A

20 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

25 1). Un procedimiento para la preparación de ácido monocloropiválico, caracterizado porque se pone en contacto cloro gaseoso con ácido piválico líquido a la temperatura de ebullición del ácido piválico, o cerca de la misma, bajo las condiciones reinantes, o al menos a una temperatura que es inferior en no más de 80°C, porque se retira de la zona de cloración una mezcla de reacción que contiene todavía al menos 0,25 moles de ácido piválico que no se ha convertido



por mol del ácido monocloropiválico formado, y porque esta mezcla es sometida a una rectificación en la cual el ácido monocloropiválico obtenido como producto de colas es descargado de forma continua o intermitente, mientras que el ácido piválico, si se desea, es reciclado a la zona de cloración.

2). Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla que es retirada de la zona de cloración contiene de 1 a 10 moles de ácido piválico, en particular de 3 a 6 moles de ácido piválico, por mol de ácido monocloropiválico.

3). Un procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque la mezcla de cloración es transferida de forma continua desde la zona de cloración a la zona de rectificación.

4). Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque el producto de colas obtenido en la rectificación es descargado de manera continua del evaporador.

5). Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque el ácido piválico que no se ha convertido, que es recuperado en la rectificación, es reciclado de forma continua a la zona de cloración.

6). Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque se hace que la cloración tenga lugar a la temperatura de ebullición, o cerca de la misma.

7). Un procedimiento según una cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque



se hace que la cloración tenga lugar en una columna pro -  
vista de materiales de relleno o de platos de destilación.

8). Un procedimiento según una cualquiera de -  
las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque se -  
5 utiliza una columna en que la parte situada por encima del  
lugar en que es introducida la alimentación de cloro sirve  
como zona de cloración, y la parte situada por debajo de -  
este lugar sirve como zona de rectificación.

9). Un procedimiento según una cualquiera de -  
10 las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque la  
cloración es conducida bajo condiciones de reflujo, contro-  
lándose el reflujo de ácido piválico de manera tal que por  
cada mol de cloro introducido se devuelven al menos dos mo-  
les de ácido piválico, sobreentendiéndose que esta cantidad  
15 incluye también la cantidad que puede ser regenerada por -  
rectificación en una columna separada.

10). Un procedimiento según la reivindicación  
9, caracterizado porque por cada mol de cloro se reciclan  
a la zona de cloración de 3 a 8 moles de ácido piválico.

11). Un procedimiento para la preparación de -  
20 ácido monocloropiválico.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que -  
antecede, y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de doce hojas escritas a -  
25 máquina por una sola de sus caras.

26 SEP. 1964

Madrid,

P.A. Alberto de Elzaburu  
Por/Foro

345221

24.8.67.-ln.ln.