

P.- 43.139

Brev. RVH/AD
Cas S.69/55

373573

15 NOV 1969

Memoria descriptiva

REGISTRACION
CLASE <u>C-07</u>
SUBCLASE <u>C</u>



para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de SOLVAY & CIE.

entidad / ~~de nacionalidad~~ belga

con domicilio en 33, Rue du Prince Albert, Ixelles,
Bruselas, Bélgica

por: "PROCEDIMIENTO PERFECCIONADO PARA LA OBTENCION DE SOLUCIONES ACUOSAS DE DICLOROPROPANOLAS"
(Clase Internacional C07c)



15

5 El presente invento concierne a un perfeccionamiento en los procedimientos para la hipocloración del cloruro de alilo para formar dicloropropanoles. El procedimiento según el invento permite mejorar el rendimiento de dicloropropanoles y aumentar el grado de transformación del cloruro de alilo.

10 La reacción de ácido hipocloroso con cloruro de alilo es bien conocida; conduce a la formación de dos isómeros: el 2,3-dicloropropanol-1 y el 1,3-dicloropropanol-2.

15 Esta reacción principal está acompañada no obstante por reacciones secundarias que conducen a la formación de 1,2,3-tricloropropano y de dicloropropoxidicloropropano. Estos productos provienen de las reacciones del cloro molecular y/o iónico presente en el medio de reacción respectivamente con cloruro de alilo y con la mezcla de cloruro de alilo-dicloropropanoles. La primera de estas reacciones puede tener lugar en la fase acuosa, en la fase orgánica y/o en la fase gaseosa.

20

Para evitar la formación de estos subproductos, es conocido añadir a la solución óxidos o hidróxidos alcalinos o alcalino-térreos, boratos, carbonatos y bicarbonatos alcalinos, fosfato disódico, carbonato básico de cobre, etc. Estos procedimientos no proporcionan grados de transformación elevados y las reacciones son frecuentemente lentas.

25

Otro modo de evitar la formación de subproductos consiste en disminuir las concentraciones de reactivos, pero con ello se disminuye la capacidad de producción.

30

ción del reactor y se obtienen líquidos muy diluidos, lo cual aumenta el costo de los tratamientos ulteriores.

5 Dado que el cloro molecular se disuelve muy -
fácilmente en la fase orgánica (cloruro de alilo y 1,2,-
3-tricloropropano) y que por esta razón se encuentra fa-
vorecida allí la formación de los subproductos, se ha -
propuesto entonces reducir la importancia de la fase or-
gánica eliminando, por ejemplo de modo continuo desde -
la solución de reacción, el 1,2,3-tricloropropano que -
10 allí se forma. Tal procedimiento no disminuye suficien-
temente la cantidad de subproductos, ya que evidentemen-
te no se puede eliminar la fase orgánica constituida por
cloruro de alilo.

15 Se ha propuesto agitar fuertemente la mezcla
de los reactivos o introducir el cloruro de alilo al es-
tado finamente dividido, de manera que se favorezca la
difusión del cloruro de alilo desde la fase orgánica ha-
cia la fase acuosa. El volumen de la fase orgánica cons-
tituida por cloruro de alilo se encuentra de esta manera
20 fuertemente disminuido; toda la dificultad consiste en
realizar una buena dispersión del cloruro de alilo.

25 En la patente polaca 50.365 del 18.10.1963 a
nombre de Jersy Myszkowski y el certificado de autor --
URSS 64.931 del 28.9.1943 a nombre de J. J. Ioffé, se -
propone suprimir completamente la fase líquida de cloru-
ro de alilo introduciendo el cloruro de alilo bajo for-
ma de vapor. Los rendimientos en dicloropropanoles son
entonces de 90-91%. Este medio constituye un progreso
importante, dado que de esta manera la fase orgánica per-
30 manece muy poco importante; además, la velocidad de reac-

373573

15



5 ción es más elevada dado que la difusión del cloruro de alilo es bastante mejor. No obstante, los procedimientos conocidos hasta ahora para la puesta en práctica de esta técnica no permiten obtener industrialmente soluciones de dicloropropanoles que estén suficientemente concentra-
das al mismo tiempo que tengan un contenido limitado de subproductos.

10 La solicitante ha comprobado que era posible - mejorar el rendimiento de dicloropropanoles haciendo al mismo tiempo al procedimiento continuo y rentable industrialmente.

15 El invento concierne a un procedimiento perfeccionado para la obtención de soluciones acuosas de dicloropropanoles por hipocloración continua del cloruro de alilo, siendo empleado el cloruro de alilo al estado gaseoso y obteniéndose el agente de hipocloración a partir -
de cloro gaseoso y de una solución acuosa con pH básico, caracterizado por que la hipocloración se efectúa en un único reactor vertical cuya parte inferior está exenta
20 de cuerpos de relleno, siendo alimentado dicho reactor simultaneamente con cloruro de alilo gaseoso, con cloro gaseoso y con una solución acuosa con pH básico, escogiéndose el caudal y el nivel de introducción del cloro, así como el caudal, la concentración y el nivel de introducción de la solución acuosa con pH básico de manera -
25 que la absorción del cloro sea completa y que el agente de hipocloración así formado "in situ" tenga un pH mantenido entre 3 y 6 cuando entra en contacto con el cloruro de alilo gaseoso, siendo mantenida a continuación
30 la mezcla de reacción homogénea obtenida en una zona de



1969

reacción distinta o no del reactor, utilizada como "acabadora" de la reacción durante un tiempo tal que el grado de transformación del cloruro de alilo llegue casi a 100%.

5 La firma solicitante ha comprobado que el llenado del catalizador aumentaba su eficacia. No obstante, si el reactor está relleno por toda su altura, la fase orgánica constituida principalmente por 1,2,3-tricloropropano se acumula sobre la parte inferior del relleno o apilamiento, lo cual entraña una reducción sensible del rendimiento. Por consiguiente, es más ventajoso realizar un apilamiento en la parte superior del reactor y favorecer también la decantación de la fase orgánica, que se puede separar en la parte inferior del reactor.

15 Los productos de la reacción comprende sobre todo dicloropropanoles pero también una fracción de los reactivos al estado disuelto; el conjunto pasa a un "acabador" en que la reacción tiene lugar en fase homogénea. Escogiendo un tiempo de permanencia suficiente, es posible obtener grados de transformación del cloruro de alilo de casi 100%.

25 La temperatura en la columna de reacción debe ser suficientemente elevada para evitar cualquier riesgo de condensación del cloruro de alilo. No obstante, la firma solicitante ha comprobado que temperaturas superiores a 70°C no son deseables ya que favorecen la formación de cloratos y eventualmente de compuestos de oxidación de dicloropropanoles. Cuando la temperatura es muy elevada, se observa igualmente una cloración en fase gaseosa del cloruro de alilo. Habitualmente, cuando se trabaja a pre

5-11-69

- 5 -

373573



sión atmosférica, se mantiene la temperatura entre 45 y 70°C. Se puede también trabajar a presión reducida, lo cual permite disminuir la temperatura.

5 La cantidad de los subproductos formados depende igualmente del pH de la solución de reacción. Si el pH es muy elevado, la velocidad de la reacción disminuye hasta hacerse nula. A fin de tener una velocidad de reacción suficientemente elevada será necesario que el pH no sea superior a 6.

10 Si el pH es bajo, se observa un aumento de los subproductos debido al hecho de que la acidez del medio aumenta la presión parcial del cloro y favorece así la cloración en fase gaseosa del cloruro de alilo para formar 1,2,3-tricloropropano. La acidez del medio aumenta
15 igualmente la concentración en cloro molecular en la fase orgánica eventual y favorece así la formación de subproductos en fase orgánica líquida. Para limitar la formación de los subproductos es conveniente tener un pH superior a 3.

20 La firma solicitante ha comprobado que era fácil mantener el pH de la solución entre 3 y 6 añadiendo, por ejemplo, una solución de hidróxido de calcio carbonatado o una solución de carbonato de sodio.

25 La recirculación de una parte de la producción es interesante ya que permite reducir la formación de diclorato.

30 La figura única aneja representa una de las realizaciones posibles del procedimiento de preparación de los dicloropropanoles según el presente invento. No obstante, la descripción que sigue no es limitativa.

373573



El cloruro de alilo líquido es introducido por 1 y atraviesa un evaporador vertical 2 calentado con vapor. Los vapores de cloruro de alilo obtenidos son introducidos en la parte inferior del reactor 3 por 4, a través de una placa fritada. El reactor 3 está relleno o equipado en los 3/4 superiores con cuerpos de relleno, está sumergido por toda su altura y es alimentado en la parte superior 5 con una solución acuosa básica, por -- ejemplo una solución de hidróxido de calcio carbonatado, mientras que el cloro, diluido o no con un material inerte, es introducido por 6 ya sea por un tubo único, ya sea a través de una placa fritada. Como medio de calentamiento se puede utilizar vapor de agua; en este caso, el vapor es inyectado por 7. Los gases residuales abandonan el reactor por 8 mientras que el 1,2,3-tricloropropano puede ser eliminado por 9 o por 10. La solución de dicloropropanoles que sale por la parte inferior del reactor pasa a un acabador 11 y después sale por 13. Una válvula de 3 vías 12 permite la recirculación eventual de una parte de la producción al reactor 3.

Tal sistema puede ser utilizado con facilidad de modo continuo y puede ser aplicado industrialmente dada su simplicidad. Permite, sin inconvenientes, el empleo de cloro diluido.

Es evidente que un montaje similar al que se representan, en el cual el acabador está situado bajo el reactor 3 entre la introducción de cloruro de alilo 4 y la válvula que permite la decantación del 1,2,3-tricloropropano 9, entra igualmente dentro del marco del invento. Se puede imaginar igualmente un montaje, según el inven-

373573

15 NOV 1969

to, diferente del descrito en la figura aneja en el que el ácido hipocloroso y el cloruro de alilo circulan paralelamente. En este caso, las introducciones de los reactivos son situadas en la parte inferior del reactor en -
5 el orden siguiente (desde abajo hacia arriba): introducciones de la solución con pH básico, de cloro, de vapor de agua y finalmente de cloruro de alilo.

Los ejemplos siguientes muestran un modo de -
realización del invento; no obstante, estos ejemplos no
10 son limitativos.

Ejemplo 1. El ensayo se ha realizado en una instalación similar a la reproducida en el esquema anejo. El reactor, con un volumen de 14 litros, está lleno de anillos Raschig en los 2/3 superiores de su altura. Se introduce por la parte superior del reactor una
15 solución acuosa de hidróxido de calcio con una concentración de aproximadamente 0,13 moles litro y que contiene 0,016 moles litro l de carbonato de calcio. El cloro, diluido con 25% de nitrógeno, es introducido a razón de
20 0,256 moles por litro de solución acuosa de manera que se obtiene una solución de hipoclorito que tiene un pH de 4,2. Se introduce a través de una placa fritada, en la parte inferior del reactor, un caudal de cloruro de alilo gaseoso que corresponde a 0,236 moles por litro -
25 de solución. La solución de hipoclorito es llevada a 50°C por inyección de vapor. La temperatura de la solución en el nivel de admisión del cloruro de alilo es de 65-68°C. El tiempo de permanencia en el reactor es de 9,7 minutos. Los productos de reacción pasan a conti--
30 nuación al acabador en el que permanecen durante 19,4 -

15 NOV 1969



minutos. Se obtiene un grado de transformación del cloruro de alilo de 99,4% y un rendimiento en dicloropropanoles de 95,3%.

5 Ejemplo 2. El ensayo se ha realizado en un reactor similar al representado esquemáticamente en la figura aneja. Las temperaturas y los tiempos de permanencia son idénticos a los del Ejemplo 1. Por cada litro de solución de hidróxido de calcio con una concentración de aproximadamente 0,17 moles litro y que contiene
10 0,016 moles litro de carbonato de calcio, se introducen 0,346 moles de cloro y 0,326 moles de cloruro de alilo. El pH de la solución de hipoclorito es de 3,9. El grado de transformación del cloruro de alilo es de 98,8% y el rendimiento de dicloropropanoles es de 94,1%.

15 Los ensayos han durado 60 horas y más. El grado de transformación del cloruro de alilo y el rendimiento en dicloropropanoles no han disminuido en el curso del tiempo. Igualmente, no se han observado obstrucciones del circuito durante los ensayos. Por lo tanto, este
20 procedimiento está particularmente indicado para ser practicado industrialmente.

25 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Bélgica, el 11 de Diciembre de 1.968, bajo el Nº 67.305, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

373573

15



NOTA

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:

5
10
15
20
25

1.- Procedimiento perfeccionado para la obtención de soluciones acuosas de dicloropropanoles por hipocloración continua del cloruro de alilo, siendo empleado el cloruro de alilo al estado gaseoso y obteniéndose el agente de hipocloración a partir de cloro gaseoso y de una solución acuosa con pH básico, caracterizado por que la hipocloración se efectúa en un único reactor vertical cuya parte inferior está exenta de cuerpos de relleno, - siendo alimentado dicho reactor simultaneamente con cloruro de alilo gaseoso, con cloro gaseoso y con una solución acuosa con pH básico, escogiéndose el caudal y el nivel de introducción del cloro, así como el caudal, la concentración y el nivel de introducción de la solución acuosa con pH básico de manera que sea completa la absorción del cloro y que el agente de hipocloración así formado "in situ" tenga un pH mantenido entre 3 y 6 cuando entra en contacto con el cloruro de alilo gaseoso, - siendo mantenida la mezcla de reacción homogénea obtenida a continuación en una zona de reacción distinta o no del reactor, utilizada como "acabadora" de la reacción, durante un tiempo tal que el grado de transformación del cloruro de alilo llegue casi a 100%.

373573



-3 08

2.- Procedimiento de preparación de dicloropropanoles según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura de la reacción está comprendida entre 45 y 70°C.

5 3.- Procedimiento de preparación de dicloropropanoles según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se trabaja a la presión atmosférica.

10 4.- Procedimiento de preparación de dicloropropanoles según la reivindicación 1, caracterizado porque se trabaja a presiones inferiores a la presión atmosférica.

15 5.- Procedimiento de preparación de dicloropropanoles según las reivindicaciones 1, 2, 3 y 4, caracterizado porque el agente básico introducido en el reactor para mantener el pH entre 3 y 6 es una solución de hidróxido de calcio carbonatado.

6.- Procedimiento perfeccionado para la obtención de soluciones acuosas de dicloropropanoles.

20 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con los fines que se han especificado.

373573

15 NOV



Esta Memoria consta de doce hojas escritas a -
máquina por una sola cara.

15 NOV. 1969

Madrid,

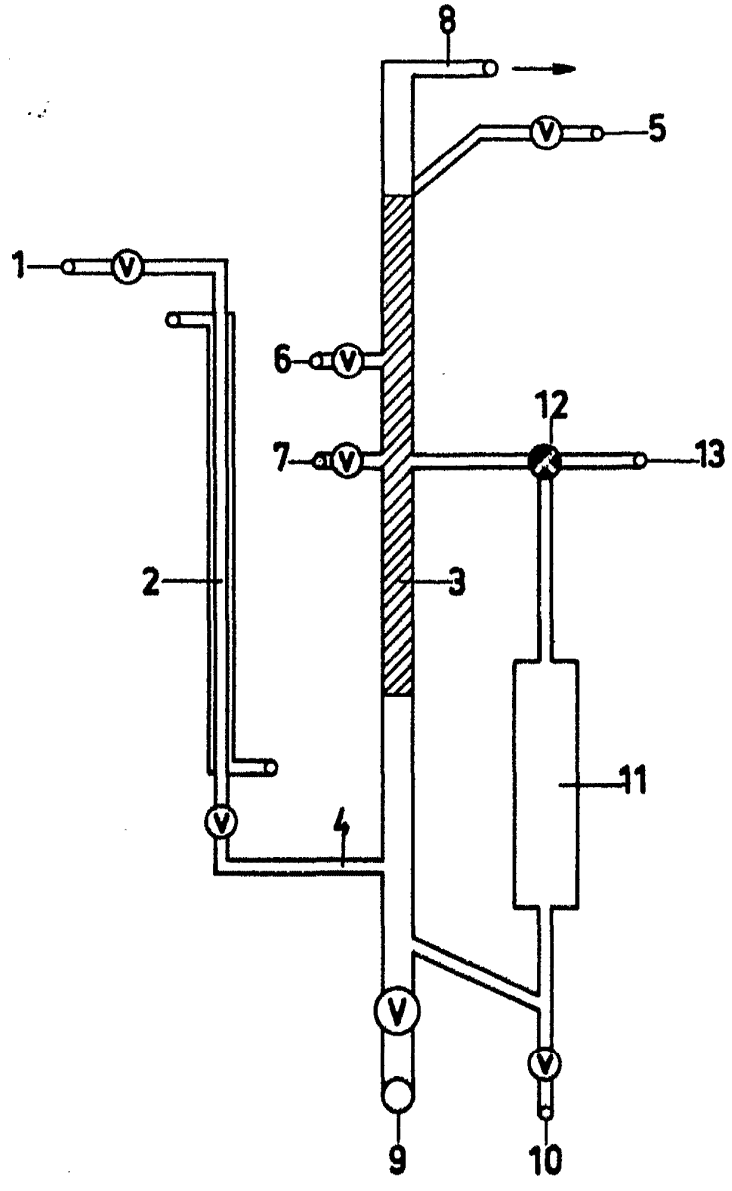
P.A.

Alberto de Lizasoain
Por Poder.

373573



37-573



Handwritten signature or initials.