

U.K. No. 27751/69
EX-GB-III



380960

SECCION
CLASIFICACION
CLASE 07
SUBCLASE e

Nº 380.960

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España, sus territorios y plazas de soberanía, a favor de:

LENNIG CHEMICALS LIMITED

entidad británica, domiciliada en 26-28 Bedford Row, Londres, Inglaterra, relativa a:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ETER DE MONOCLORODIMETILO"

=====

Inventores: Arthur Stock y Allan William Baxter

Prioridad: Solicitud de patente en Gran Bretaña nº 27751/1969 de fecha 2 Junio 1969.



30 MAR 1969

380960

MEMORIA DESCRIPTIVA

Esta invención se refiere a la producción de éter de monoclorodimetilo. - - - - -

5. La invención proporciona un procedimiento para la producción de éter de monoclorodimetilo que comprende hacer entrar en contacto, continuamente, en una primera zona, cloruro de hidrógeno con una mezcla de metanol o metilal y formaldehído, dejar que la mezcla de reacción pase bajo la influencia del calor de reacción a una zona de reflujo donde se elimina calor para condensarla, volviendo material condensado a la primera zona, eliminar material reaccionado de la primera zona y enfriarlo en presencia de cloruro de hidrógeno en exceso o en ausencia substancial de agua. - - - - -

10.

15. El procedimiento de la invención es particularmente adecuado para utilizar conjuntamente con el objeto de la patente española nº 370.976 por "Procedimiento para la producción de éter de monoclorodimetilo", presentada el 5 agosto 1969 por el mismo solicitante, que describe y reivindica un proceso continuo para la producción de éter de monoclorodimetilo a partir de ácido clorosulfónico, agua, metanol (o metilal) y formaldehído. - - - - -

20.

Desde luego, puede utilizarse, en el procedimiento de la invención, cloruro de hidrógeno producido por cualquier método adecuado. - - - - -

580 y 60 30



El procedimiento de la invención tiene la ventaja de que supera las dificultades asociadas con la eliminación de calor de la reacción exotérmica cuando se realiza en una columna rellena. - - - - -

5. Tal dificultad surge cuando los tubos de refrigeración están colocados en el centro de una zona de reacción rellena; esto crea dificultades para proporcionar una zona de reacción uniforme y un producto uniforme. Es sorprendente que la reacción pueda tolerar las condiciones de reflujo sin la formación irreversible de subproductos indeseados, tales como material diclorado. - - - - -
- 10.

15. La zona de refrigeración está preferentemente situada de tal modo con respecto a la primera zona que los efluentes de fondo (bottoms) procedentes de la primera zona pasan a la zona de refrigeración y el gas o vapor procedente de la zona de refrigeración pasa a la primera zona. Con esta disposición puede introducirse una característica particularmente preferida que consiste en hacer pasar la alimentación de HCl durante toda la reacción a través de la zona de refrigeración antes de que entre en la primera zona. Esto es un sistema particularmente conveniente y económico de proporcionar el exceso de HCl en la zona de refrigeración. Este exceso de HCl es necesario para mantener la completa saturación del componente acuoso del material reaccionado con HCl cuando se enfría. Para
20. que no haya bolsas de material reaccionado en refrigeración o ya refrigerado que no se hallen en contacto con un exceso de HCl lo más preferible es que la zona de refrigeración compren-
- 25.



da una zona de intercambio térmico y una zona de contacto, hallándose la zona de intercambio térmico entre la primera zona y la zona de contacto. - - - - -

5. Como modificación del procedimiento de la invención, en vez de refrigerar el material reaccionado en presencia de cloruro de hidrógeno en exceso, puede mantenerse la temperatura del material reaccionado mientras se saca hacia un separador en el que se separa del mismo el componente HCl acuoso. La eliminación de agua reduce la demanda potencial de HCl para la saturación, de modo que después de que se ha efectuado la separación, el material reaccionado puede dejarse enfriar. El grado requerido de compleción de la eliminación de la fase acuosa depende de la cantidad tolerable de descomposición del éter de monoclorodimetilo producto. - - - - -

10. La invención se describirá ahora más particularmente con referencia a los planos anexos que son una representación esquemática de un procedimiento para la producción de éter de monoclorodimetilo a partir de ácido clorosulfónico, metanol y formaldehído, y que utiliza el sistema preferido de la invención. - - - - -

15. Con referencia a los planos, se carga ácido clorosulfónico, a través del tubo 1 y de la válvula 2, en la parte superior de una columna 3 rellena con anillos Raschig. En parte del recorrido hacia abajo de la columna 3 se extiende un tubo 4 para la introducción de un reciclo de HCl acuoso producido como se describe posteriormente. Aún más hacia abajo de la columna 3 hay un tubo 5 de entrada de agua y de la base de la columna sale un tubo 6 a través del cual el H₂SO₄, producido

380960



por la reacción de ácido clorosulfónico y el agua, fluye como subproducto a través de un refrigerador 7 hacia el depósito 8 de ácido de desecho. El HCl producido por la reacción de ácido clorosulfónico y agua, junto con el HCl acuoso reciclado,

5. fluye de la parte superior de la columna 3, a través del tubo 9, hacia la base de una segunda columna 10. La columna 10 está provista, en el sentido de subida, de una sección rellena-
da 11, una sección 12 de intercambio térmico (refrigerante), una sección rellena-
da 13, un tubo 14 de entrada para metanol/
10. formaldehído y una sección 15 de intercambio térmico (refrige-
rante). Las secciones 12 y 15 de intercambio térmico compren-
den cada una tubos de refrigeración de grafito u otro material compatible. La zona de debajo de la sección rellena-
da 13, es decir el conjunto de la sección rellena-
da 11 y la sección 12
15. de intercambio térmico, constituye la zona de refrigeración, la sección rellena-
da 13 es dicha primera zona y la sección de encima de la sección rellena-
da 13, es decir la sección 15 de intercambio térmico, es la zona de reflujo. - - - - -

Así, entra metanol/formaldehído en la columna 10 a tra-
vés del tubo 14 y baja a través del relleno de la sección 13
20. donde entra en contacto a contracorriente con HCl. Tiene lu-
gar una reacción exotérmica alcanzando las temperaturas, en la parte superior e inferior de la sección 13, unos 49°C y unos 45°C, respectivamente. Esto provoca que parte de la mezcla de reacción pase a la sección 15 de refrigeración donde se condensa para volver a dicha primera zona. Todo el material no condensado que escapa de la zona de reflujo pasa como efluentes superiores (overheads) a través del tubo 16 a un depurador 17 por agua y de ahí al desecho. El material reaccio-

25.

380960

30



nado pasa como efluentes de fondo (bottoms) desde dicha primera zona a la zona de refrigeración donde se refrigera primero en la sección 12 de intercambio térmico, pasando entonces el material refrigerado a través de la sección rellena 11 y de ahí, a una temperatura inferior a 30°C, a través del tubo 18 y hacia el separador 19. - - - - -

10. La operación está controlada por accionamiento de la válvula 2 en respuesta a las señales que pasan por la conducción 22 desde una serie de perceptores 21 de temperatura, de modo que cualquier desviación respecto a las condiciones de funcionamiento estable indicado por movimiento de la zona de temperatura máxima hacia arriba o hacia abajo de la columna 10 puede contrarrestarse abriendo o cerrando la válvula 2 según sea apropiado para admitir más o menos ácido clorosulfónico en el sistema. - - - -

15. En la zona de refrigeración el material reaccionado se hace entrar en contacto a contracorriente con HCl entrante. Esto mantiene un exceso de HCl en contacto con el material reaccionado, siendo ello esencial para garantizar que el equilibrio de la reacción reversible entre el HCl y el metanol/formaldehído no se desplace a favor de la disociación del éter de monoclorodimetilo o su descomposición. La sección rellena 11 garantiza un contacto íntimo entre el HCl y el producto de reacción refrigerado. - - - - -

25. Como se ha mencionado anteriormente, el éter de monoclorodimetilo producto fluye, en mezcla con agua saturada de HCl, a través del tubo 18 y hacia el separador 19 que es un depósito de permanencia donde la mezcla se separa en una capa superior orgánica, que contiene el éter de monoclorodimetilo, y

380960

30 MAR



una capa inferior acuosa, que contiene HCl, la capa de éter de monoclorodimetilo producto se saca continuamente a través del tubo 20 y la capa acuosa saturada con HCl se saca continuamente de la parte inferior del depósito 19 de permanencia a través del tubo 4 y hacia la columna 3 como se ha descrito anteriormente. - - - - -

5.

Esta disposición de reciclado no sólo ahorra HCl sino que elimina además el desperdicio de todo el éter de monoclorodimetilo que, debido a una separación incompleta de fases en el separador 19, permanezca aprisionado en la capa acuosa. Desde luego, el aparato anteriormente descrito está dispuesto hidráulicamente de tal modo que el HCl gaseoso del tubo 9 se halla a una presión tal que pueda penetrar en la parte superior de la sección rellena 13. - - - - -

10.

Otras modificaciones de la realización acabada de describir serán evidentes para los entendidos en la materia. Por ejemplo, el relleno de la columna puede substituirse por bandejas de burbujeo o de tamiz u otros accesorios de contacto. - -

15.

Ejemplo

En un experimento realizado en un aparato como el descrito con referencia a los planos: - - - - -

20.

La columna 10 tenía un diámetro interior de 4" (aprox. 100 mm); - - - - -

El relleno era de anillos Raschig de 5/8" (aprox. 16 mm);

25.

El separador 19 era un recipiente de polipropileno de 40 galones (aprox. 150 l); - - - - -

380960



La relación molar metanol/formaldehído era de 1:1; - - -

El caudal de alimentación de metanol/formaldehído era de 24 lb/h (aprox. 11 kg/h); - - - - -

5. El caudal de alimentación de HCl en la columna 13 era de 13 lb/h (aprox. 5,9 kg/h); - - - - -

El caudal de alimentación de ácido clorosulfónico en la columna 3 era de 41 lb/h (aprox. 18,5 kg/h); - - - - -

El caudal de producción de éter de monoclorodimetilo era de 29 lb/h (aprox. 13,1 l); - - - - -

10. Éter de monoclorodimetilo:

densidad a 15,5°C: - 1,087,

Pureza por cloruro: -95,9% ,

Pureza por formaldehído: -99,6% ,

Aspecto: - muy bueno;

15. Caudal de producción de ácido de desecho 37 lb/h (aprox. 16,8 kg/h); - - - - -

Acido de desecho:

Densidad a 20°C: - 1,737,

% H₂SO₄: - 81,5 ,

20. % HCl : - 1,5 ,

% HCHO : - 1,45 ,

% CH₃OH: - 4,0 ,

% Desconocidos: - 3,5 ,

% Agua : - 8,0 ,

25. siendo todos los porcentajes en peso. - - - - -

380960



La temperatura del producto reaccionado en el tubo 18 era de 20°C. - - - - -

Debe observarse que en el procedimiento de la invención puede utilizarse metilal en vez de metanol. - - - - -

5.

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

10. 1.- Procedimiento para la producción de éter de monoclorodimetilo, caracterizado porque comprende hacer entrar en contacto, continuamente, en una primera zona, cloruro de hidrógeno con una mezcla de metanol o metilal y formaldehído, dejar que la mezcla de reacción pase bajo la influencia del calor de reacción a una zona de reflujo donde se elimina calor para condensarla, volviendo material condensado a la primera zona, eliminar material reaccionado de la primera zona y enfriarlo en presencia de cloruro de hidrógeno en exceso o en ausencia substancial de agua. - - - - -

20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la refrigeración se realiza en una zona de refrigeración que está situada de tal modo con respecto a la primera zona que los efluentes de fondo (bottoms) procedentes de la primera zona pasan a la zona de refrigeración y el gas o vapor procedente de la zona de refrigeración pasa a la primera zona. - - -

25. 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado

h/c

380960



porque por lo menos una parte de la carga de cloruro de hidrógeno para la reacción se hace pasar a través de la zona de refrigeración antes de que entre en la primera zona. - - - -

5. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la zona de refrigeración comprende una zona de intercambio térmico entre la primera zona y la zona de contacto e introduciéndose el cloruro de hidrógeno en la zona de contacto.

10. 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el cloruro de hidrógeno es producido, en una columna rellena de placas, por contacto de ácido clorosulfónico con agua y se recicla cloruro de hidrógeno no reaccionado eliminado del éter de monoclorodimetilo producto a la columna de producción de cloruro de hidrógeno. -

15. 6.- "PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE ETHER DE MONOCLO-RODIMETILO". - - - - -

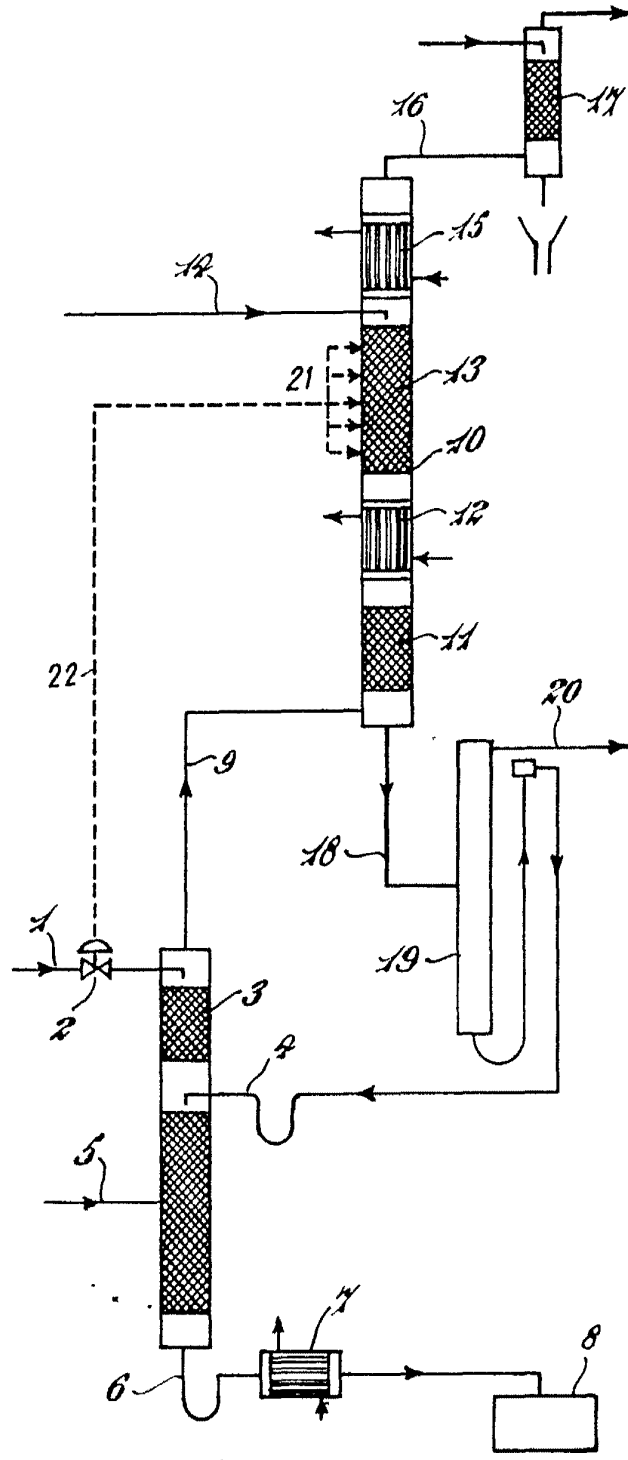
Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de diez hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras y de una lámina de dibujos que la ilustra.

BARCELONA, 30 MAYO 1970
P.A. M. CURELL SUÑOL

Man. Suñol

Handwritten mark

380 060



Man. In d. 1