

405032

Int. Cl.: C07C



SECCION TECNICA  
CLASIFICACION I. P. C.  
CLASE \_\_\_\_\_  
SUBCLASE \_\_\_\_\_

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

a favor de

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT vormals Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt/Main (Republica Federal Alemana) por: "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CLOROMETANOS POR CLORACION TERMICA"

Memoria Descriptiva

El objeto de la invención está constituido por un procedimiento para la obtención de clorometanos por cloración térmica.

5 Es sabido que se mezclan con cloro metano o mezclas gaseosas de metano y de clorometanos en una relación volumétrica de 10 hasta 2:1 y se hacen reaccionar en un reactor de lazo o en una cámara mamposteada a 400° C. Si tiene que producirse diclorometano, se enfria el gas que sale del reactor y se separan el metano no transformado y el monoclorometano



405032

10 y se devuelven a la formación de mezcla con el cloro. Si tie  
ne que producirse tetraclorometano, se renueva el gas que sa  
le del reactor, previo suficiente enfriamiento, se mezcla re-  
petidamente con cloro y se sigue clorando ulteriormente en  
reactores sucesivos. Entonces, queda suprimido el retorno. El  
15 metano es transformado también con cloro en exceso y a eleva-  
das temperaturas, aunque desde luego se forma entonces simult-  
áneamente tetracloroetileno y el exceso de cloro es gastado  
en una reacción ulterior con metano.

20 Para mejorar la conducción de la temperatura, se ha  
propuesto adicionar tetraclorometano o dejar en el gas del cir-  
cuito mucho ácido clorhídrico.

25 En todos los procedimientos empleados para la clora-  
ción térmica de metano, la presión en el reactor está limita-  
da a 4 atmósferas absolutas y el contenido de cloro del gas  
que entrá en el primer reactor está limitado aproximadamente  
al 10-20% del volumen. El bajo contenido de cloro presupone un  
precalentamiento del gas que entra, lo que se consigue por in-  
tercambio térmico entre el gas caliente del reactor y la mez-  
cla gaseosa que llega. Un bajo contenido de cloro - y por tan-  
30 to un elevado balasto de gas - del circuito tiene que ser to-  
lerado, por ejemplo, para aumentar el rendimiento en dicloro-  
metano.

Para los detalles de los procedimientos mencionados,  
se remite a la Enciclopedia Ullmann de Química Industrial, 3ª



405032

35 edición, Tomo 5, 1954, páginas 400 a 413.

Se ha tratado, además, de clorar metano en tubos en forma de U, dispuestos sucesivamente y templados en una masa fundida de sal en reposo, por inyección de cloro en cada tubo en forma de U. También se propuso un reactor en forma de cilindro hueco con caída radial de temperatura. Se propuso, además, una capa giratoria para la cloración térmica de metano.

45 Hasta aquí, no han llegado a conocerse formas de ejecución industrialmente utilizables de dichos procedimientos. Todos los reactores propuestos, naturalmente, tiene en común el fin de dominar la conducción de la temperatura de la reacción de cloración, fuertemente exotérmica.

50 Todos los procedimientos de cloración térmicos que se han dado a conocer tienen el inconveniente de que el monoclorometano no es clorable sin diluir, porque con contenidos de cloro dignos de mención, se manifiestan perturbadoras descomposiciones con gran formación de hollín.

55 Ahora bien, se ha descubierto un procedimiento para la obtención de clorometano por cloración térmica, caracterizado por mezclarse cloro con  $CH_nCl_m$  con  $n = 1$  a  $4$  y  $m = 4 - n$  y eventualmente gas inerte y/o ácido clorhídrico gaseoso a una presión de 2 hasta 25 atmósferas absolutas, en una relación cuantitativa tal que la proporción volumétrica del cloro en la mezcla gaseosa total es del 10% hasta 50%, y,

405032



60 referida a la suma de las proporciones volumétricas de los  
componentes clorables, es del 14% cuando menos, por calen-  
tarse esta mezcla gaseosa que entra en el reactor en un tu-  
bo delgado a una velocidad de paso de cuando menos 3 m/s con  
un medio transmisor de calor de 270° hasta 400° C., que pasa  
65 sobre el tubo, diferenciándose las temperaturas más alta y  
más baja de dicho medio dentro del circuito en no más de 40°  
C., y por hacerse reaccionar manteniendo una punta de tempe-  
ratura del gas de 330° C. hasta 600° C., y por conducirse la  
mezcla gaseosa que sale del reactor a una instalación de pre-  
paración y de separación.

70 Han resultado particularmente útiles los tubos del-  
gados con anchuras comprendidas entre aprox. 20 y 100 mm, que,  
con una anchura de 20 mm, tienen una longitud de 6 m, y con  
una anchura de 100 mm tienen una longitud de por lo menos 60  
75 m.

En la instalación de preparación y de separación,  
se separan del gas que sale del reactor los productos que se  
han formado en la cloración y el gas inerte introducido con  
los componentes de la reacción, y se vuelve a emplear la mez-  
80 cla restante en los mismos o en otro reactor de cloración.

Pueden también verificarse según la invención va-  
rias fases de cloración que comienzan cada vez con adición  
de cloro, en el mismo reactor o en distintos reactores dis-  
puestos sucesivamente, sin por otra parte que entre las fa-



405032

85 ses de cloración sean necesarios un enfriamiento a menos  
de 270º C. ni una instalación de preparacion o de separa-  
ción.

La idea fundamental del procedimiento de la inven-  
ción es la de un seguro dominio de la temperatura del gas  
90 mediante la creación de adecuadas condiciones de transmisión  
de calor, así como la limitación de la velocidad de la reac-  
ción, que depende de la temperatura, a un campo sin peligro  
desde el punto de vista de una descomposición explosiva, y  
se basa en el conocimiento de que las velocidades de la reac-  
95 ción en las reacciones de cloración dependen de la concentra-  
ción del cloro en la mezcla gaseosa, en medida cada vez dis-  
tinta de las concentraciones de los componentes clorables pre-  
sentes en la mezcla gaseosa, de la presión del gas, de la tem-  
peratura media del gas, de la temperatura de la capa-límite,  
100 de la superficie activada por ejemplo con hollín, grafito o  
coke, así como del grado de activación de la superficie reves-  
tida, y de que, sorprendentemente, a pesar del curso de la  
reacción, rasante como es sabido, la temperatura del gas, que  
depende del calor de la reacción que se libera y de la elimi-  
105 nación del calor, puede ser controlada dentro de límites de-  
seados mediante una correcta elección de las condiciones de  
intercambio térmico (conducción y velocidades de la corrien-  
te, temperaturas, superficie de intercambio) en un reactor tu-  
bular también con las concentraciones de cloro y en los cam-

405032



110 pos de presión que no pueden ser realizados en procedimientos conocidos, de modo que, con el procedimiento según la invención, se consigue una serie de ventajas sobre los procedimientos conocidos. También se ha hecho la sorprendente comprobación de que, por primera vez, pueden clorarse sin  
115 hollín también las mezclas de gases que contienen pocas o ninguna proporción de metano, ácido clorhídrico y gas inerte y que están constituidas prevalentemente, con preferencia, de monoclorometano, resultando así ventajas adicionales, además de las debidas a una mayor concentración de cloro y a una  
120 más alta presión.

En los procedimientos conocidos, se produce, debido a una defectuosa conducción de la temperatura, una demasiado grande formación de hollín cuando el gas que entra contiene más partes en volumen de monoclorometano que de metano. En el  
125 procedimiento según la invención, no se producen sino indicios de hollín incluso en la cloración de monoclorometano puro. La cantidad de materia sólida filtrable y rica en carbono es inferior a  $1,5 \cdot 10^{-4}$  partes en peso por parte en peso de cloro transformado. De productos bituminosos no se hallan sino aprox.  
130  $10^{-6}$  partes en peso por parte en peso de cloro. La separación de coke y de grafito pirolítico sobre la pared interior del tubo es inferior a  $10^{-5}$  partes en peso por parte en peso de cloro. El grafito pirolítico se manifiesta en forma muy gruesa, que no influye apenas desfavorablemente en el intercambio

405032

28



135           térnico.

Particularmente ventajosa es, por ejemplo, una mezcla de gas de entrada en el reactor en la cual la suma de las proporciones de volumen de metano, ácido clorhídrico y gas inerte es inferior al 15%.

140           El gas que sale del reactor, pobre en metano y pobre en gas inerte, es licuado con preferencia antes de su descomposición en la instalación de separación, mediante una condensación de uno o varios grados, en más del 90% en peso.

145           El hidruro de cloro es separado especialmente de la mezcla licuada y transformado con metanol en monoclorometano en una instalación de esterificación de metanol.

150           Lo más favorable es emplear, para la cloración, sólo lo monoclorometano procedente de la esterificación de metanol, de modo que resulte una mezcla a la cual, además de cloro y metanol, no es conducida ninguna otra materia prima.

La formación de las mezclas, y especialmente la del monoclorometano con el cloro, se verifica con preferencia sólo 5 hasta 50° C. por encima del punto de rocío de la mezcla a la presión de gas correspondiente.

155           Puede ser ventajoso ejecutar la reacción de cloración en varios tubos paralelos unidos formando haces. El medio de transmisión de calor puede ser evaporado total o parcialmente sobre el exterior de los tubos, para que el intercambio térmico resulte favorable.

405032



160

El medio líquido de transmisión de calor puede ser empleado de distintas formas. Lo más sencillo es conducir el líquido en contracorriente con la corriente de gas por la entera longitud del reactor. Convenientemente, se hace pasar este líquido tan rápidamente que los cambios de temperatura en la longitud del reactor no son sino de algunos grados. En este caso, el líquido puede perfectamente pasar también en el mismo sentido, en lugar de en contracorriente.

165

170

En cuanto, por ejemplo, al aprovechamiento del calor, puede ser conveniente instalar por secciones, a lo largo del reactor, varios circuitos de líquido de distintos niveles de temperatura.

175

Para el comienzo de la transmisión de calor, el circuito del líquido es calentado eléctricamente o con calor de combustión. Una vez que el reactor ha sido llevado de este modo a 270° - 320° C., la mezcla de gases puede ser alimentada enseguida. La mezcla de gases reacciona inmediatamente, con lo cual queda excluida toda acumulación de una mezcla explosiva de gases a temperatura de ignición.

180

Se ha comprobado, además, que se cataliza fuertemente la cloración cuando las paredes del reactor están revestidas de una capa de carbono. La formación de esta capa, en las condiciones de procedimiento de la invención, se verifica por sí sola en el transcurso de algunos días. Durante este tiempo de formación, puede elevarse constantemente

405032



185 la carga por espacio y tiempo.

El reactor, como parte principal del dispositivo para la ejecución del procedimiento según la invención, es constituido como un tubo único o como un haz de tubos y de modo que el intercambio térmico se verifica de la manera más amplia posible en el entero recorrido de la reacción. En efecto, allí donde el intercambio térmico no es suficiente, se produce un sobrecalentamiento de la pared, cuya consecuencia es la separación de coque. Una mayor separación de coque se verifica también en los puntos abrigados de la corriente, en hendiduras, empalmes de tubos a distinto nivel y ensanches, de modo que tales puntos son de evitar lo más posible desde el punto de vista de la construcción.

Han resultado ya utilizables tubos de 4 m de longitud cuyas bridas de extremo, eventualmente comunes para varios tubos, son atornilladas fuertemente y que intervienen en lo posible en el intercambio térmico del líquido intercambiador de calor que pasa por el tubo de revestimiento o que en variante no puede sobrecalentarse gracias a otras medidas, por ejemplo enfriamiento por aire, y que se empalman con un desnivel de a lo sumo 2 mm.

La instalación para la ejecución del procedimiento según la invención está constituida, además del reactor tubular construido a modo de intercambiador térmico y del mezclador de gas, del filtro de hollín, de un secador de gas, even-

28 SEP 1972

405032

210 tualmente de los medios de la licuación gradual y de las  
rectificaciones de separación. En el caso de una cloración  
parcial, existe una devolución de los componentes del gas  
de entrada no transformados y separados. Si el monóxido-  
215 metano no es producido por cloración parcial de metano, pro-  
cede preferiblemente de una instalación de esterificación  
de metanol. El ácido clorhídrico es conducido a esta última  
desde la parte superior de la primera columna de rectifica-  
ción para la preparación del gas de salida del reactor, com-  
pletamente licuado.

220 Gracias al procedimiento anteriormente especifica-  
do, se consiguen numerosas y sorprendentes ventajas sobre los  
procedimientos conocidos:

Debido a la supresión de la nueva mezcla y al de-  
sarrollo en el tiempo de las reacciones de cloración y secun-  
225 darias, se consiguen más altos rendimientos de los metanos  
parcialmente clorados que se desean.

El rendimiento por espacio y tiempo alcanza un múl-  
tiplo porque, al aumentar la concentración del cloro y la pre-  
sión, aumenta la velocidad de la reacción, porque el balasto  
230 cuantitativo es menor y porque la transformación del cloro es  
acelerada catalíticamente sobre la pared del tubo. Después de  
superarse una temperatura del gas de 300° C., se transforma  
en a lo sumo 5 segundos por lo menos el 98% de la cantidad de  
cloro que está todavía presente a 300° C.

405032



235 La entera instalación de producción resulta por tanto con un elevado contenido de cloro y una elevada presión, mucho más pequeña, y por tanto más barata.

El consumo de energía es menor.

240 La puesta en servicio es más sencilla, menos peligrosa y más rápida, quedando suprimido el calentamiento del reactor con llama de gas.

El reactor tubular de pequeño volumen puede ser ejecutado resistente a la presión, debido a las favorables dimensiones (tubos muy estrechos), sin aumento adicional alguno de gasto digno de mención, y a prueba de explosión.

245 Como no se verifica precalentamiento alguno de los componentes para mezclar del gas que entra y el mezclador y la tubería de unión al reactor son mantenidos con preferencia a baja temperatura, en pocos grados superior al punto de rocío de la mezcla, queda eliminado todo peligro de incendio del mezclador.

255 La parte principal del calor de reacción que se libera es eliminada en el reactor previsto a modo de intercambiador térmico en condiciones de intercambio térmico muy favorables, es decir con una superficie de intercambio relativamente pequeña, de modo que una gran parte de los aparatos corrientemente necesarios para la eliminación del calor de reacción, queda suprimida.

Con el medio de transmisión térmica de paso rápido



405 032

260 o que se evapora según la invención, el calor de la reacción puede ser cedido fácilmente a aparatos consumidores, por ejemplo el hervidor del fondo de las columnas de rectificación.

265 Teniendo en cuenta las posibilidades de clorar ulteriormente de manera sencilla una o varias veces las mezclas cloradas y de devolver los productos no deseados de cloración, en una composición de mezcla cualquiera, al reactor de cloración, con el procedimiento de la invención se puede por primera vez elegir una gama de producto final de todos los clorometanos prácticamente en la combinación de cantidades que se quiera. Por ejemplo, en la obtención del cloruro de metileno, hay que aceptar en el caso más desfavorable una obtención forzosa de aproximadamente un 3% en peso de clorometanos más altamente clorados. En el caso de una obtención exclusiva de tetracloruro de carbono partiendo de metano, es suficiente  
270 una doble dosificación ulterior de cloro. El cloro y el metano son transformados prácticamente por completo, de modo que - como en la cloración gradual corriente de metano - queda  
275 suprimida toda devolución de gas.

280 El ventilador de circuito de gas, de gran potencia y con grandes exigencias de energía, hasta aquí necesario para la devolución del gas, puede en el procedimiento según la invención ser sustituido por un ventilador mucho más pequeño, debido a la menor cantidad de gas del circuito y a la mayor presión.

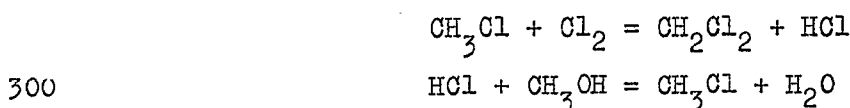
28 JUN 1972



405032

285 El procedimiento según la invención permite, por primera vez, clorar monoclorometano puro, con lo cual, especialmente para la preferente obtención de diclorometano, se consiguen las siguientes ventajas adicionales y respectivamente especiales.

290 El gas que sale del reactor puede ser totalmente condensado mediante un moderado enfriamiento. La separación de hidruro de cloro se verifica en el condensado, así como la separación de los clorometanos, mediante rectificación a presión. El hidruro de cloro separado es empleado directamente en la instalación de esterificación de metanol, en la cual es transformado con metanol en monoclorometano. En comparación con la base de metano según  $\text{CH}_4 + 2 \text{Cl}_2 = \text{CH}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{HCl}$ , en la pura base de metanol según



se consume sólo la mitad de la cantidad de cloro y no se produce ácido clorhídrico alguno, cuyo valor no cubriría sino una fracción del coste del cloro.

305 El ventilador del circuito de gas queda por completo suprimido.

Con este procedimiento, el rendimiento obtenible de diclorometano es esencialmente superior, por ejemplo, al del reactor de lazo, pudiendo ser sin más del 97% en peso, referido a la suma de los productos de cloración.

405032

2c



310

Según la invención, el contenido de cloro puede ser incluso superior al límite inferior de explosión. Tal elevado contenido de cloro no sería de aceptar, por ejemplo, en los voluminosos reactores de lazo y, por lo demás, no puede tampoco ser controlado, ya que se producirían temperaturas demasiado elevadas y por tanto productos de descomposición, como  $C_2Cl_6$  y separaciones de carbono.

315

320

Debido a la posibilidad de clorar, según la invención, monoclorometano de muy alta concentración de cloro, también el rendimiento de triclorometano obtenible con un grado de cloración es superior al del reactor de lazo.

325

330

El rendimiento por espacio y tiempo del procedimiento según la invención alcanza, con una presión de gas en la entrada del reactor de 8 atmósferas absolutas y con una temperatura de entrada del gas de 50° C., llega a 12 t. aproximadamente de  $CH_2Cl_2$ /h/m<sup>3</sup> de volumen de reactor. El rendimiento del conocido reactor de lazo es por el contrario, con una presión de reacción de 4 atmósferas absolutas y una temperatura de entrada del gas de 200° C., y con la mayor concentración posible de monoclorometano, de aproximadamente 0,05 t. de  $CH_2Cl_2$ /h/m<sup>3</sup> de volumen del reactor.

Para la obtención del diclorometano partiendo de monoclorometano, las condiciones preferidas del procedimiento son las siguientes :

- Presión en la entrada del reactor                    de 6 a 15 atm. abs.



1972

405032

- 335 - Temperatura de la mezcla de gases detrás del mezclador de 20 a 80°
- Contenido de cloro del gas que entra de 15 a 30% del volumen
- Temperatura del medio de transmisión de calor de 320 a 360° C.
- 340 - Calentamiento del medio de transmisión de calor durante el paso por el reactor de 3 a 15° C.
- Temperatura máxima del gas de 360 a 420° C.
- 345 - Diametro interior de los tubos de 20 a 80 mm.
- Tiempo de permanencia en el reactor de 1 a 6 seg.
- Presión a la salida del reactor de 5 a 13 atm. abs.

350 El procedimiento de la invención es explicado más detalladamente con referencia a las Figs. 1 - 13 y en los Ejemplos siguientes.

355 Las Figs. 1 a 3 muestran cada una el perfil de temperatura - para tres distintos estados de funcionamiento A, B y C - resultante en la cloración de metano puro en un reactor de tubo de 25 mm. de diámetro. La temperatura está indicada a lo largo del reactor.

Las Figs. 4 a 6 muestran cada una - para tres distintos estados de funcionamiento A, B y C - el perfil de la concentración resultante en la cloración de metano puro en



405032

360 un reactor tubular de 25 mm. de diámetro. La concentración está indicada a lo largo del reactor.

Las Figs. 7 - 9 indican las correspondientes cantidades de paso de cloro en el reactor durante los tres distintos estados de funcionamiento A, B y C.

365 La Fig. 10 es una representación esquemática de una instalación de cloración para la ejecución del procedimiento según la invención con aneja instalación de preparación y de separación.

370 La Fig. 11 indica el perfil de temperatura del estado de funcionamiento descrito en el Ejemplo 3, que se verifica en la cloración de monoclometano puro en un reactor tubular de 24 mm. de diámetro.

375 La Fig. 12 muestra los contenidos de di-, tri- y tetraclorometano del gas que sale, cuando se emplea monoclometano.

La Fig. 13 muestra que, en la obtención de diclorometano partiendo de monoclometano, se obtiene esencialmente menos triclorometano que durante el funcionamiento óptimo del reactor de lazo en la obtención de diclorometano.

380 Ejemplo 1

Se mezclan metano y cloro y se introducen a una temperatura de mezcla de 28 $\pm$  C. en un tubo de reacción de níquel puro. El tubo de reacción tiene una longitud total de 12 m. y un diámetro de 24 mm. Los primeros 8,2 m tienen una envol-

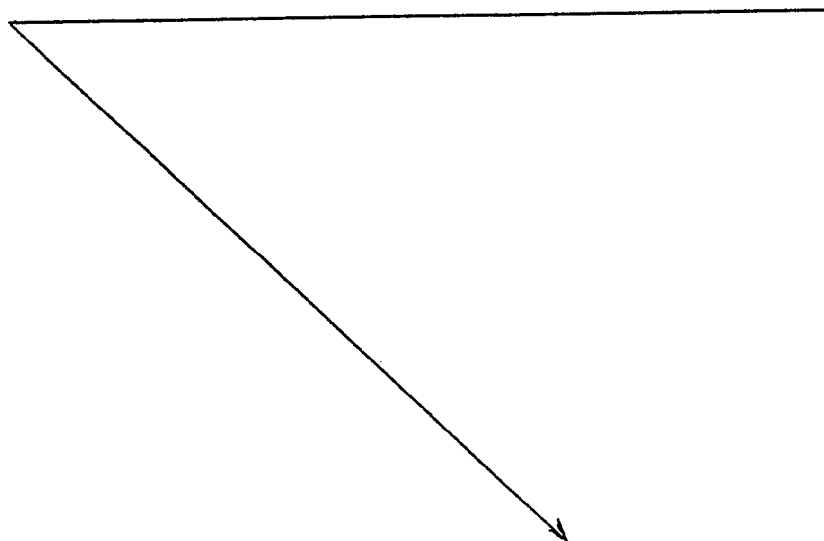


405032

385 tura y son templados en contracorriente, con la mezcla de gas que entra, con un medio de transmisión de calor líquido que pasa rápidamente (mezcla de dibencilbencenos isómeros).

390 Para, por ejemplo, 3 distintos estados de funcionamiento A, B y C, el desarrollo de la cloración está indicada cada vez por los perfiles de temperatura, concentración y cantidad de cloro indicados a lo largo del reactor (Figs. 1 a 9), Las concentraciones determinadas analíticamente están representadas como fracciones molares  $m_i/m_i$  ( $i = 0$  para  $\text{CH}_4$ , 1 para  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , 2 para  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 3 para  $\text{CHCl}_3$ , 4 para  $\text{CCl}_4$ ).

395 Los estados de funcionamiento son dados por las presiones de reacción, la cantidad de corriente de gas que entra y las temperaturas siguientes del medio de transmisión de calor.





28

405032

Estado de funcionamiento	Presión de reacción	Empleo de metano	Empleo de cloro	Medios de transmisión de calor	Temperatura de entrada	Temperatura de salida
	ata	mol/s	mol/s			
A	4,2	0,16238	0,04736		304	306
B	5	0,15567	0,04702		299	301
C	6	0,20511	0,05665		294	292

405



Ejemplo 2

En una instalación 1 de esterificación de metanol, Fig. 10, se transforman en monoclorometano 2.211 kg/h de metanol con 3.286 kg/h de HCl. El monoclorometano procedente de la esterificación 1 de metanol es secado en 2 y mezclado en el mezclador de gases 3 con 5.371 kg/h de cloro. El gas que entra - constituido por 13.976 kg/h de  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , 300 kg/h de HCl y 5.371 kg/h de  $\text{Cl}_2$  - tiene una temperatura de 33 $\text{C}^\circ$  y es conducido por la tubería 19 en el reactor 4, a una presión de 5 atm. abs. El gas de reactor, de 340 $\text{C}^\circ$ , va por la tubería 20 al refrigerador de gas 5, donde se enfría a 150 $\text{C}^\circ$  y es conducido después, por la tubería 21, al refrigerador de gas 6. Por el conducto 22, es conducido a 50 $\text{C}^\circ$  a un filtro de hollín 7, en el cual se separan 0,2 kg/h de hollín, y desde allí, por el conducto 23, a un secador de gas 8, ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 96%). El gas que sale, secado, llega por el conducto 24 a la instalación de licuación de gas 9, constituida por los condensadores 10, el refrigerador 11 (-45 $\text{C}^\circ$ ) y la columna de absorción 12. El producto de condensación que sale de los condensadores 10 es conducido a través de un refrigerador 11 y cargado en la cabeza de una columna de absorción 12. El gas residual es conducido por el conducto 25 a la columna de absorción 12. El gas, que sale licuado de la columna de absorción, es conducido por la bomba 26 y el conducto 27 a la primera columna de rectificación 13. En esta columna 13 se se-

405032



435 paran 3.139 kg/h de hidruro de cloro que es conducido por  
el conducto 28 a la esterificación de metanol 1. En la segun-  
da columna de rectificación 14, el monoclorometano sin trans-  
formar es separado y conducido por el conducto 29 al mezcla-  
dor de gas 3. En las otras columnas de rectificación 15, 16  
y 17, la mezcla residual es descompuesta en di- (5.260 kg/h),  
tri-(611 kg/h) y tetraclorometano (40 kg/h), El reactor 4 y  
el refrigerador de gas 5 poseen un circuito 18 común o sepa-  
rado del medio de transmisión de calor ("difilo" - mezcla eu-  
tética de difenilo y de óxido de difenilo). Con el circuito  
440 de difilo 18 pueden estar acoplados los hervidores de la parte  
inferior de las columnas de rectificación u otros aparatos de  
consumo (no representados). Por el conducto 31, salen de la  
columna de absorción (12), 45 kg/h de gas residual. El gas re-  
445 sidual está constituido principalmente por nitrógeno (conte-  
nido de nitrógeno del cloro industrialmente puro). Por el con-  
ducto 30, sale el residuo difícilmente volátil (3 kg/h), prin-  
cipalmente  $C_2Cl_6$ , de la columna de rectificación 17.

Ejemplo 3

450 En un mezclador 3 entran 816 kg de  $CH_3Cl$ /h de 52º  
C. y a 7,8 atm. abs., así como 385 kg de  $Cl_2$ /h, de 56º C. y  
a 9,8 atm. abs.

455 La mezcla de gases así obtenida pasa por una tubería  
de 5 m de longitud, calentada por agua caliente a 50º C., en-  
trando en el intercambiador térmico 4. A la entrada del inter-



cambiador térmico 4, la presión del gas es de 7,0 atm. abs., y de 6,0 atm. abs. a su salida. Dicho intercambiador está constituido por 21 tramos, cada uno de 3 m de longitud, dispuestos en 7 pisos de 3 tramos cada uno, mediante 6 codos.

460 Los tramos y los codos contienen cada uno 7 tubos de níquel puro de un diámetro interior de 24 mm. y de un espesor de pared de 3 mm. Los 7 tubos se encuentran dispuestos paralelamente y a la misma distancia recíproca, en simetría hexagonal, mediante 2 fondos de tubos correspondientemente perforados

465 y soldados. Los tubos de níquel están rodeados, hasta cerca de la brida de los fondos de tubos, con manguitos de envoltura de un diámetro de 125 mm. de acero resistente al calor. Mientras que las bridas de níquel de los tramos y de los codos se encuentran dispuestas alineados con respecto a los distintos tubos de níquel y estrechamente atornilladas entre sí,

470 los tubos de envoltura están dispuestos sucesivamente, y precisamente mediante adecuados arcos de tubo. El gas pasa por los tubos de níquel y el medio de transmisión de calor (= mezcla de dimetilbenzoles isómeros) pasa por los manguitos de envoltura de los 5 pisos superiores en contracorriente con el

475 gas. Por los tubos de envoltura de los 2 pisos inferiores, pasa agua de enfriamiento en corriente directa.

Las bridas de níquel no están aisladas térmicamente como los manguitos de envoltura en la zona de la reacción principal, sino que están enfriados por aire. El líquido de

480

28 SEP 1972



transmisión de calor es impelido en circuito por una bomba  
centrifuga que, a 5 atmósferas relativas de presión de im-  
pulsión, hace circular aproximadamente 50 m<sup>3</sup>/h. La tempera-  
tura del aceite es a la entrada (extremo del 5º piso desde  
485 arriba) de 328º C., y de 335º C. a la salida (comienzo del  
primer piso). Estas temperaturas son constantes en  $\pm 0,5$ º C.  
por regulación con el aparato consumidor de calor.

Las temperaturas del gas en el centro del eje de  
los tubos de níquel están indicadas en la Fig. 11 en depen-  
490 dencia de la longitud pasada de tubo de níquel. Son estacio-  
narias.

El agua de enfriamiento está regulada de modo que  
el gas sale del intercambiador de calor 4 a una temperatura  
de 60º C., conteniendo sólo un 0,02% en volumen de cloro ga-  
495 seoso sin transformar.

En el caso de este ejemplo, el intercambiador de  
calor 4 adopta simultáneamente las funciones de los refrige-  
radores 5 y 6 representados en la Fig. 10.

La corriente de gas de 60º C. pasa por 2 sacos  
500 filtrantes 7 montados en paralelo, cada uno de una super-  
ficie de 0,6 m<sup>2</sup> (10 cm de diámetro y 180 cm de altura), de  
grueso material de politetrafluoretileno. En los filtros,  
se capta por completo el hollín volante con una caída de  
presión de 325 mm de columna de agua y una cantidad de  
505  $4 \cdot 10^{-5}$  g de hollín/g de cloro alimentado. El hollín es

405032



sacado de los filtros por compuertas de fondo. Es específicamente tan pesado que se deposita sin medidas especiales sobre el fondo de los recipientes filtrantes.

El análisis del gas que sale es en % volumétrico:

510	HCl	26
	CH <sub>3</sub> Cl	52
	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	20
	CHCl <sub>3</sub>	2,2
	CCl <sub>4</sub>	0,2
515	Cl <sub>2</sub>	0,02
	inertes (N <sub>2</sub> )	0,03

La transformación de cloro es superior al 99,9%.

Al empezarse, se calienta a 320º C. el líquido de transmisión de calor mediante calentamiento eléctrico. Luego, se hace pasar la corriente de monoclorometano.

520

Si se varía el contenido de cloro del gas de entrada y además la presión, la velocidad de la corriente y la temperatura del medio de transmisión de calor, se obtienen, cuando se emplea monoclorometano, los contenidos de di-, tri- y tetraclorometano del gas de salida del reactor indicados en la Fig. 12. De las curvas trazadas, resulta el rendimiento de triclorometano representado en la Fig. 13. En comparación, se han indicado 2 puntos de trabajo del reactor de lazo, y precisamente para empleo de metano con retorno de monoclorometano y para la mezcla de monoclorometano máxima

525

530

405032



posible.

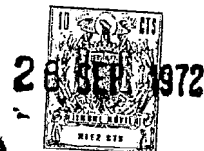
535 La transformación de cloro obtenible aumenta con  
la temperatura regulada del líquido de transmisión de calor  
y con la concentración inicial del cloro. La transformación  
es - por ejemplo con un gas de entrada del 27% del volumen  
de  $\text{Cl}_2$  más 73% del volumen de  $\text{CH}_3\text{Cl}$  y una temperatura del  
líquido de transmisión de calor de 340g C. - del 99,99%, a  
335g C. del 99,9% y a 330g C. del 99,5%. Según la invención,  
540 se puede obtener siempre un contenido de cloro residual tan  
bajo que no se necesitan medidas especiales para la separa-  
ción del cloro residual.

545 Esta patente de invención se corresponde a la de-  
positada en Alemania (Republica Federal Alemana) con el núm  
P 21 37 499.2 y, tiene la prioridad de fecha 27 de julio de  
1971 por acogerse a los beneficios del artículo 21 del vi-  
gente Estatuto sobre la Propiedad Industrial y del artículo  
4g del Convenio de la Unión de Paris.

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

550 1).- Procedimiento para la obtención de clorometa-  
nos por cloración térmica, caracterizado por mezclarse cloro  
con  $\text{CH}_n\text{Cl}_m$ , siendo  $n = 1$  hasta 4 y  $m = 4 - n$  y eventualmente  
gas inerte y/o hidruro de cloro gaseoso a una presión de 2 a  
25 atmósferas absolutas, en una relación cuantitativa tal que  
la proporción volumétrica del cloro en la mezcla total de ga-  
555 ses es del 10% hasta 50%, y, referida a la suma de las propor-

Rey



405032

560 ciones volumétricas de los componentes clorables, es de  
cuando menos el 14%, de que se calienta dicha mezcla de  
gas que entra en el reactor en un tubo delgado a una velo-  
cidad de paso de por lo menos 3 m/s con un medio de trans-  
misión de calor de 270º hasta 400º C. que pasa alrededor  
del tubo, medio cuyas temperaturas más alta y más baja no  
difieren entre sí dentro del circuito en más de 40º C., y  
se hace reaccionar, manteniendo una punta de temperatura  
del gas de 330º C. hasta 600º C., conduciéndose la mezcla  
565 de gases que sale del reactor a una instalación de prepara-  
ción y de separación.

570 2).- Procedimiento según la reivindicación 1), ca-  
racterizado por el hecho de que se separan los productos for-  
mados durante la cloración en una instalación de preparación  
y de separación y de que se separa el gas inerte introduci-  
do con los componentes de la reacción del gas que sale del  
reactor, volviéndose a emplear la mezcla restante en el mis-  
mo reactor de cloración, o en otro.

575 3).- Procedimiento según la reivindicación 1), ca-  
racterizado por el hecho de verificarse sucesivamente, en el  
mismo reactor o en reactores distintos, varios grados de clo-  
ración iniciados cada vez con una adición de cloro, sin que  
entre las fases de cloración se necesite un enfriamiento a  
menos de 270º C. ni una instalación de preparación o de se-  
580 paración

pe



405032

4).- Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 3), caracterizado por ser inferior al 15% en la mezcla de gases que entra en el reactor la suma de las proporciones volumétricas de metano, de hidruro de cloro y de gas inerte.

585 5).- Procedimiento según la reivindicación 4), caracterizado por licuarse en más del 90% en peso el gas que sale del reactor, antes de su descomposición en la instalación de separación, mediante condensación en uno o varios grados.

590 6).- Procedimiento según la reivindicación 5), caracterizado por separarse el hidruro de cloro de la mezcla licuada y transformarse con metanol en monoclorometano en una instalación de esterificación de metanol.

595 7).- Procedimiento según la reivindicación 6), caracterizado por emplearse el monoclorometano producido en la instalación de esterificación de metanol en el reactor de cloración y no conducirse al proceso ninguna otra materia prima además de cloro y metanol.

600 8).- Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 7), caracterizado por verificarse a temperaturas inferiores a 100º C. la formación de la mezcla.

9).- Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 8), caracterizado por ejecutarse en varios tubos paralelos reunidos en haces de tubos la reacción de cloración.

605 10).- Procedimiento según las reivindicaciones 1) a

bej

23 JUL 1972

405032



9), caracterizado por el hecho de que el medio de transmisión de calor es evaporado total o parcialmente sobre el exterior de los tubos.

610

11).- "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE CLOROMETANOS POR CLORACION TERMICA"

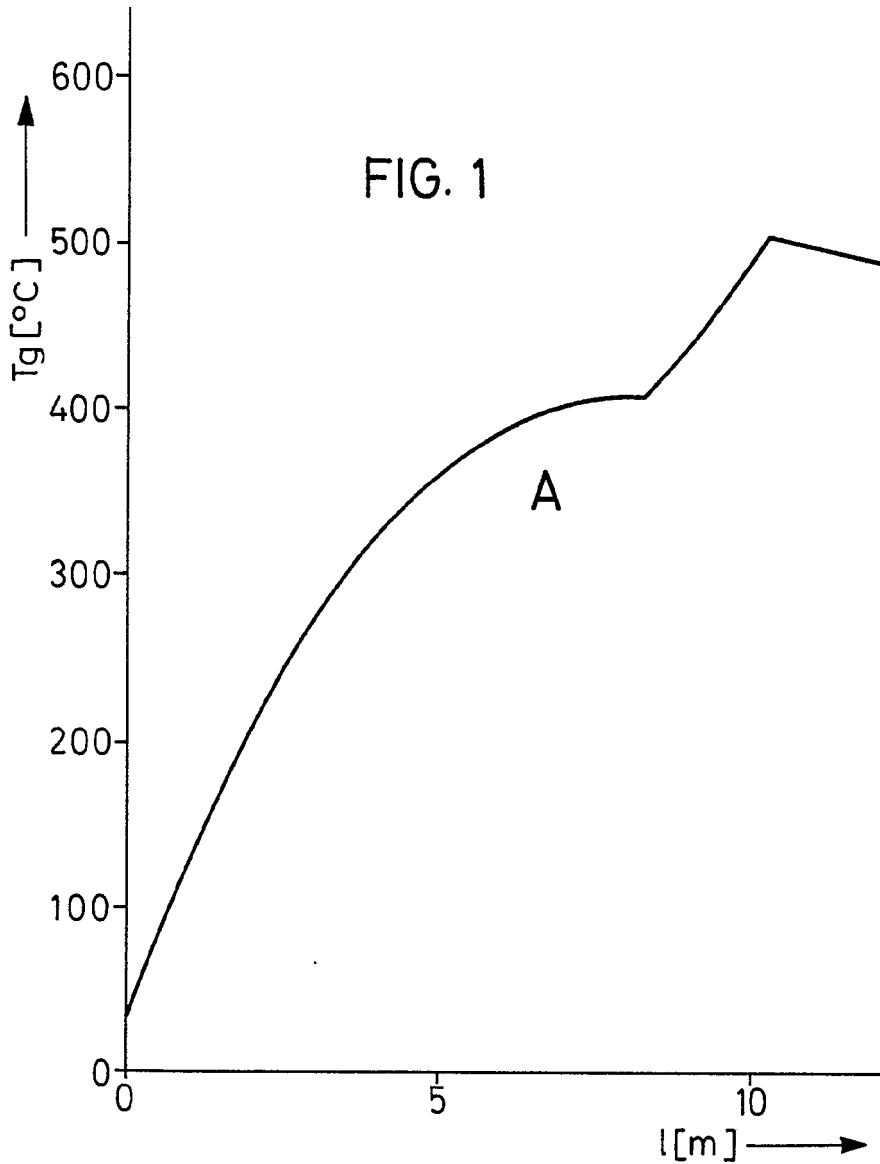
Esta memoria consta de 27 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 21 de julio de 1.972

*Ag*

*ba*

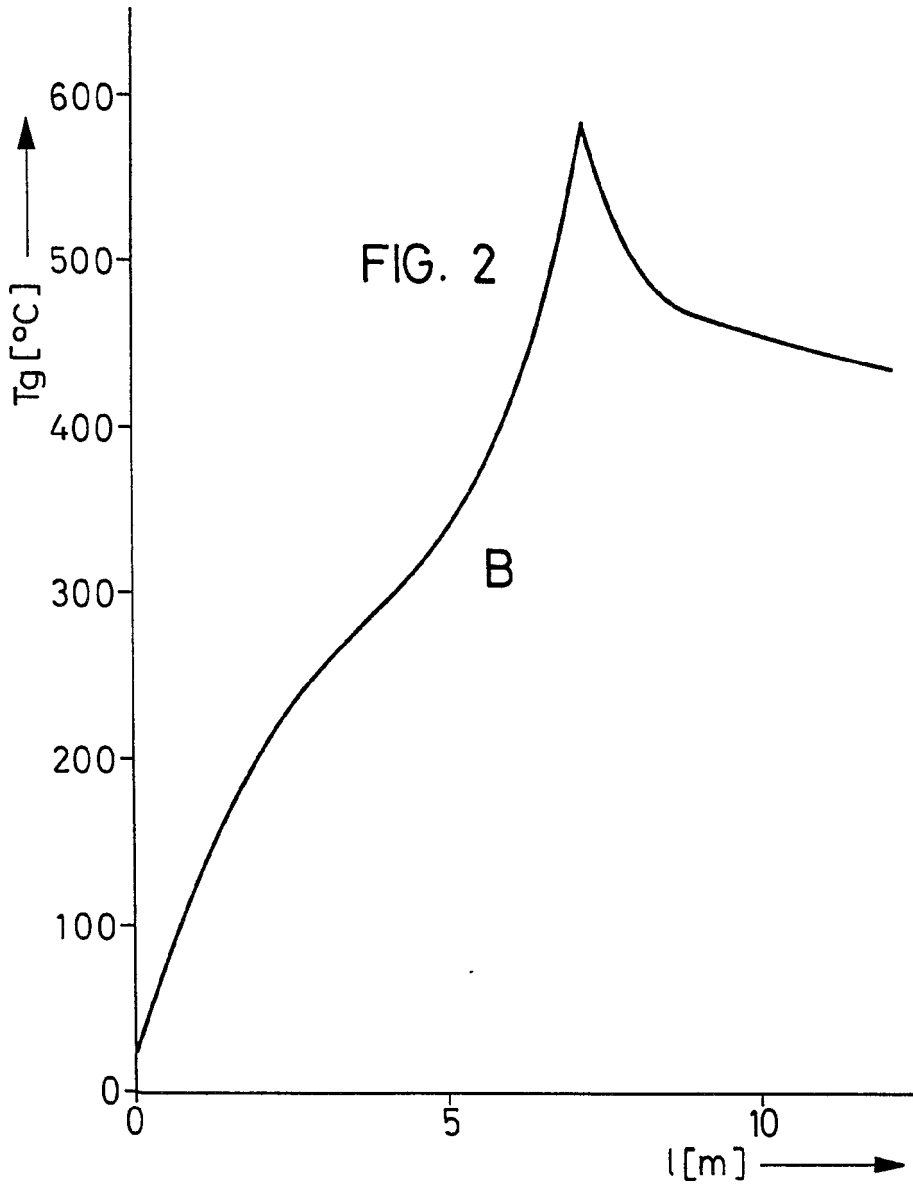
405032 28 SEP 1972



Escala variable  
Madrid, 21 Julio 1972

*hs*

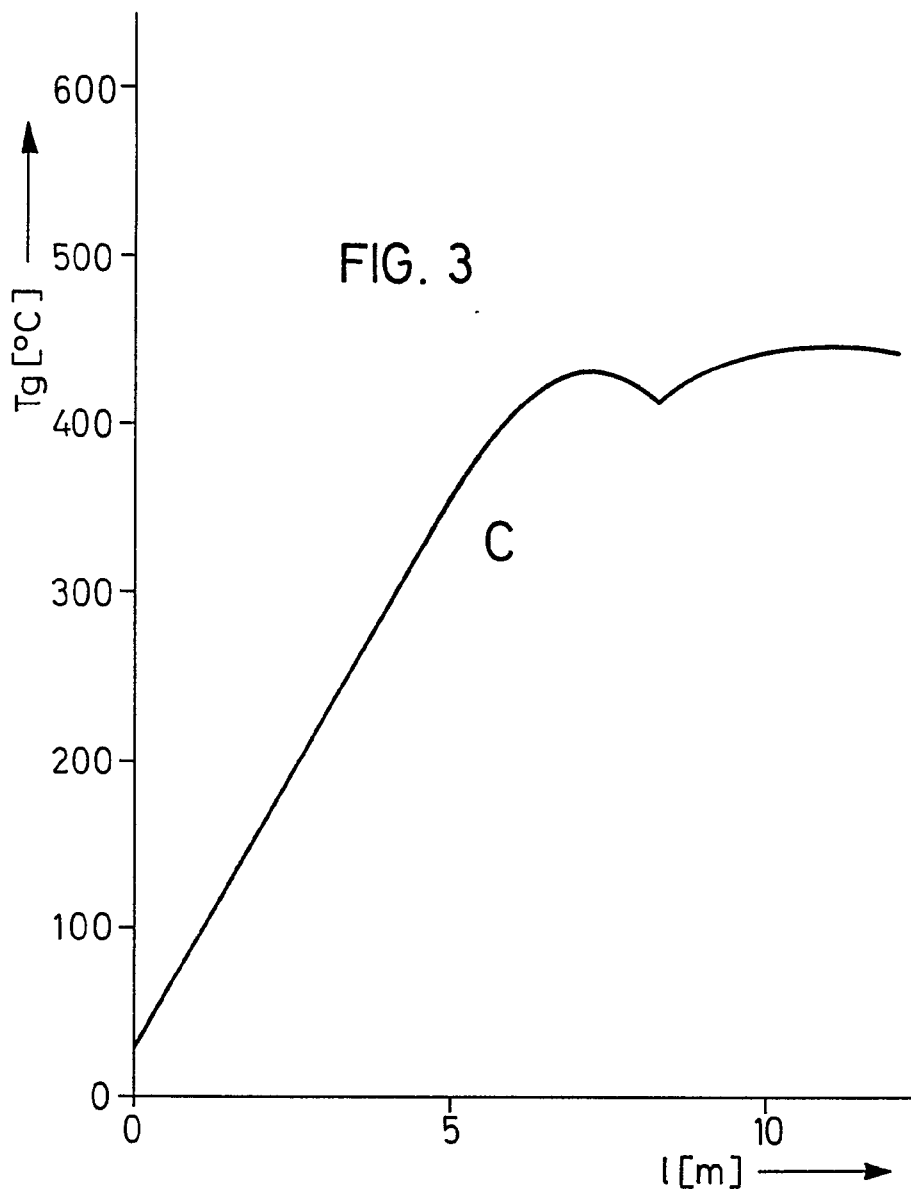
405032



Escala variable  
Madrid, 21 Julio 1972

405032

28 SEP 1972



Escala variable  
Madrid, 21 Julio 1972

405032

40503228 SEP 1972

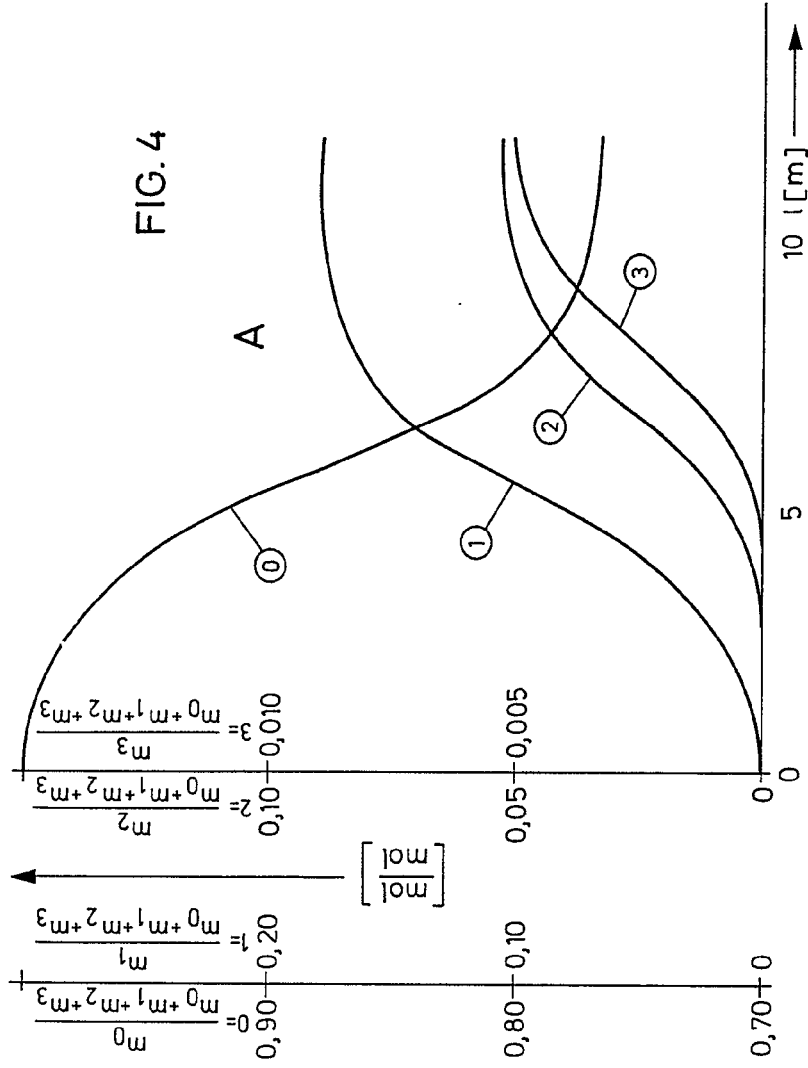
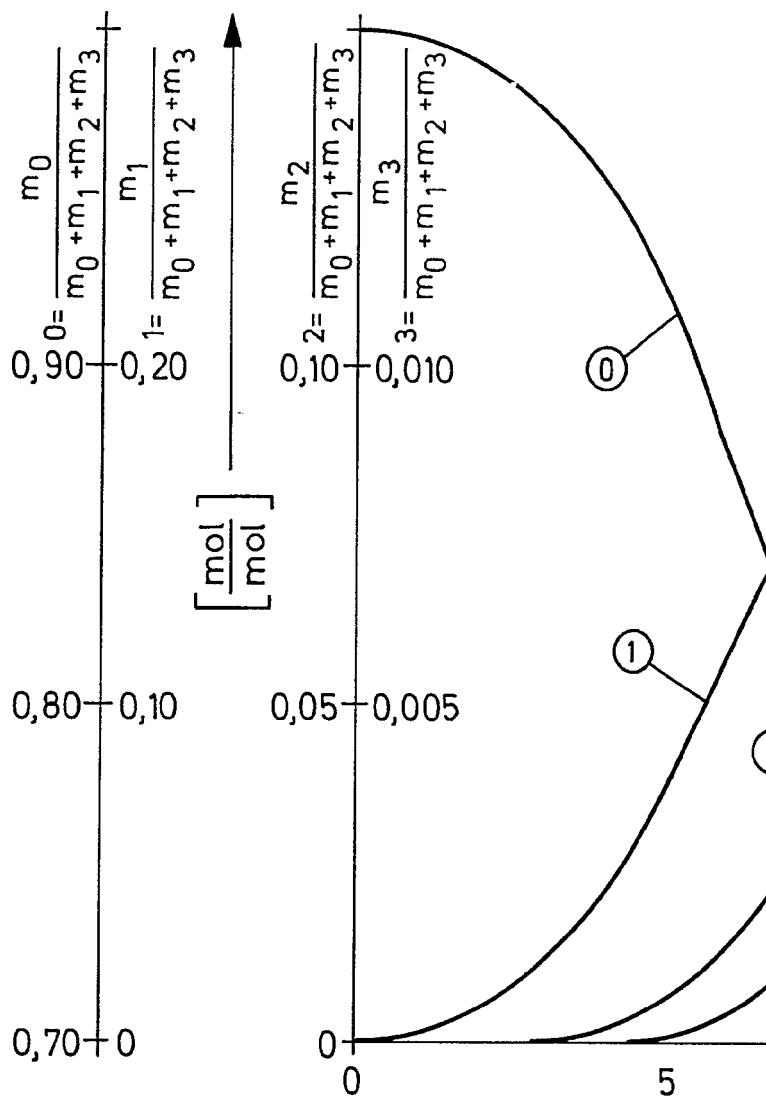


FIG. 4

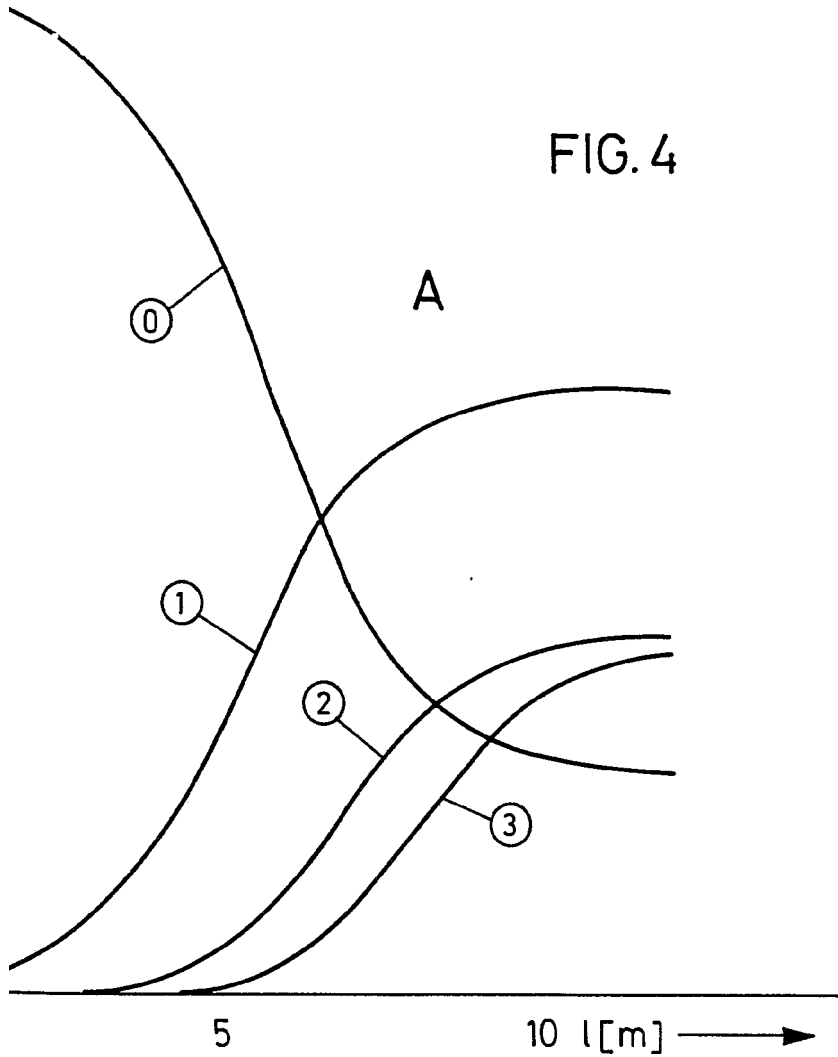
Esca la variable  
Madrid, 21 Julio 1972

405032



40503228 SEP 1972

FIG. 4

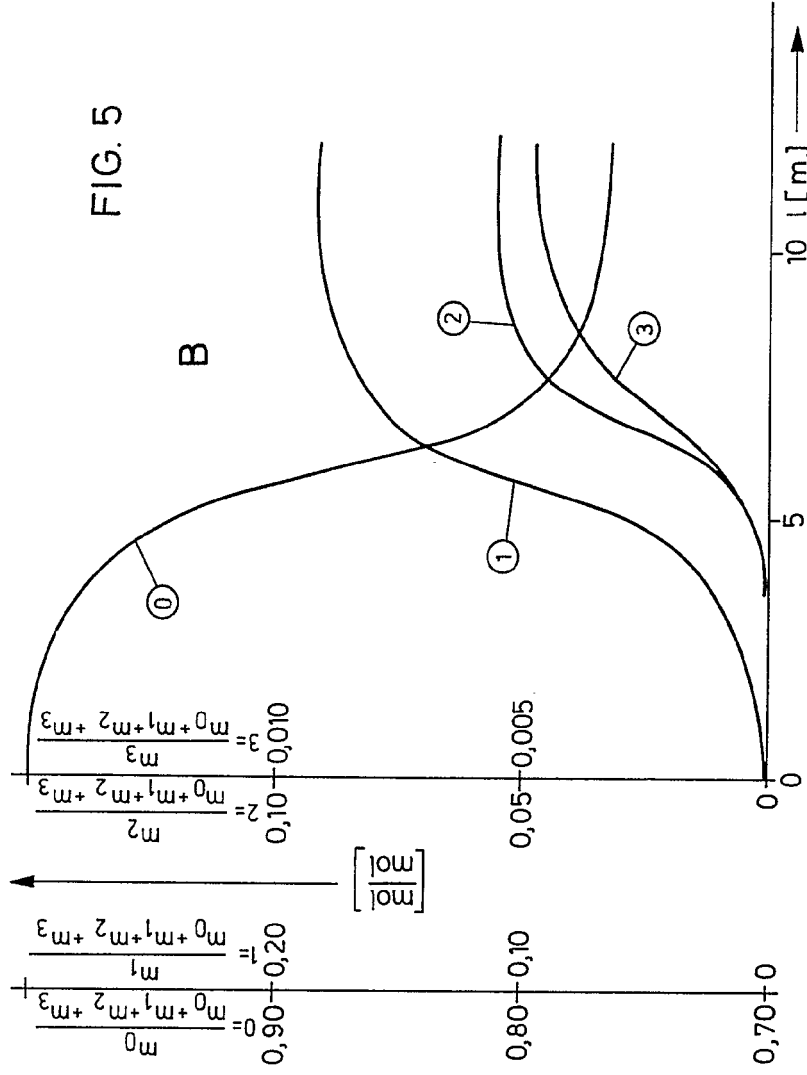


Escala variable  
Madrid, 21 Julio 1972

405032

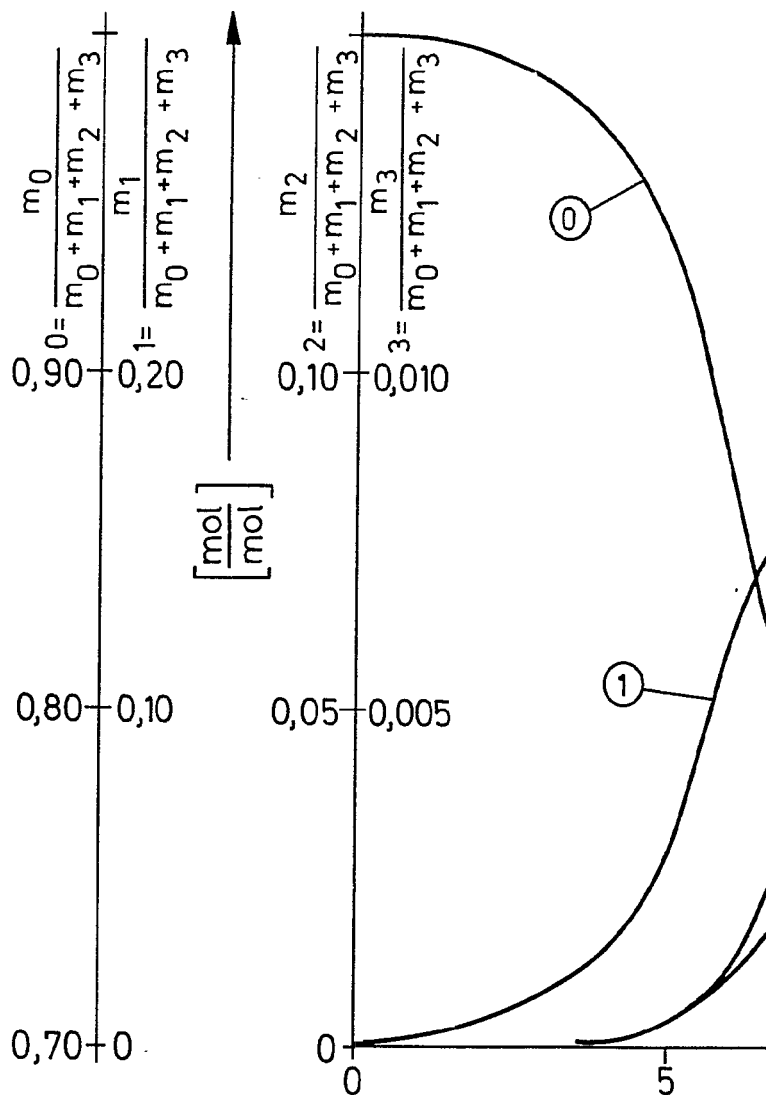
405032

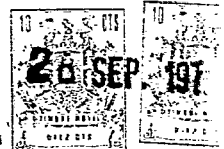
26 SEP 1972



Escala variable  
 Madrid, 21 Julio 1972  
*[Signature]*

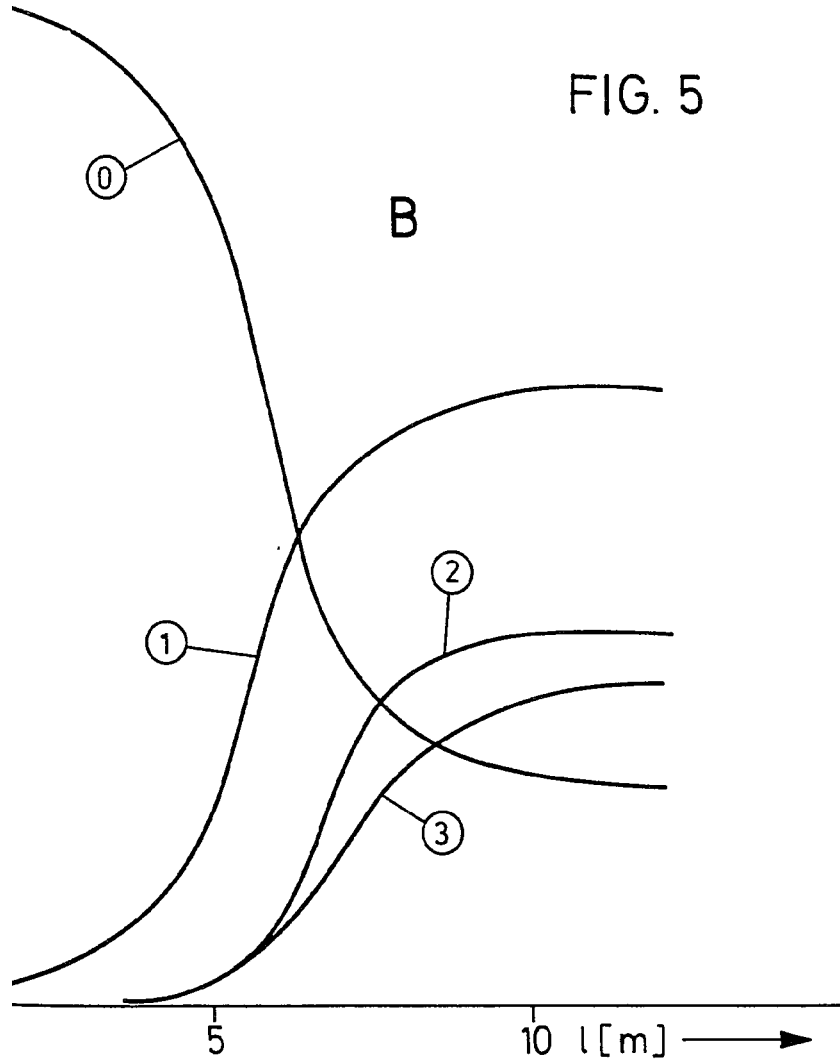
405032





405032

FIG. 5



Escala variable  
Madrid, 21 Julio 1972

405032

405032

26 SEP 1972

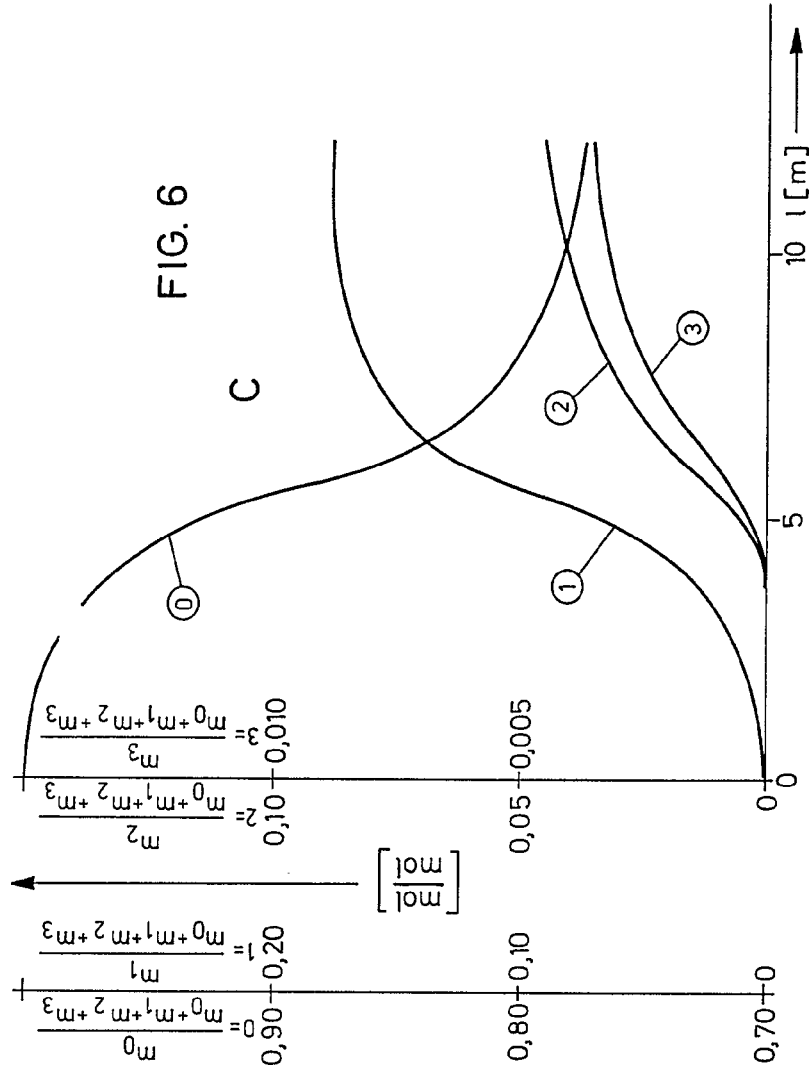
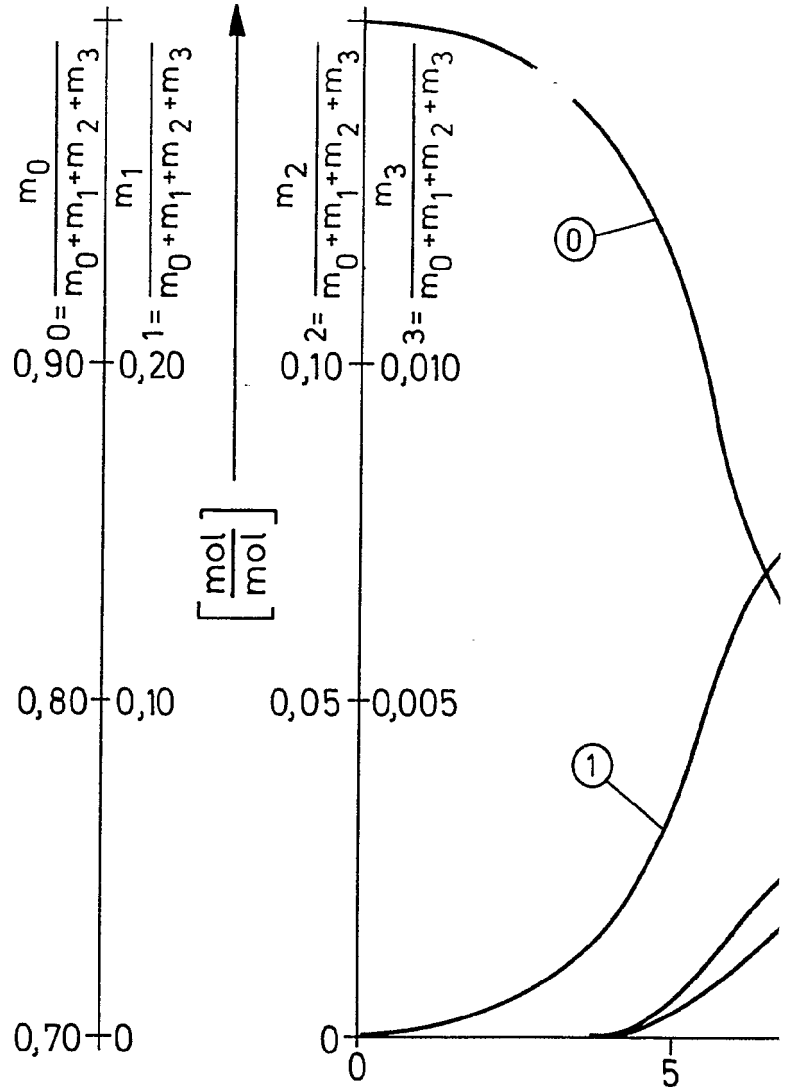


FIG. 6

Escala variable  
Madrid, 21 Julio 1972  
*DG*

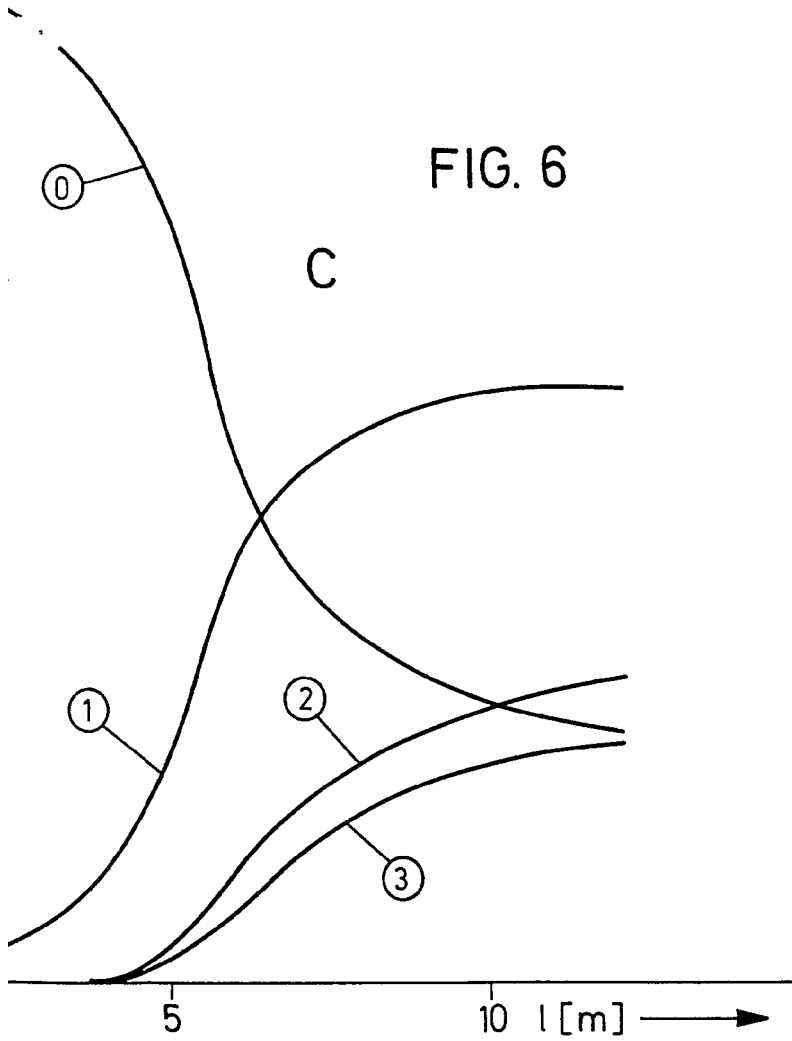
405032



405032

18 26 SEP 1972

1972



Escala variable  
Madrid, 21 Julio 1972

28 SEP 1972

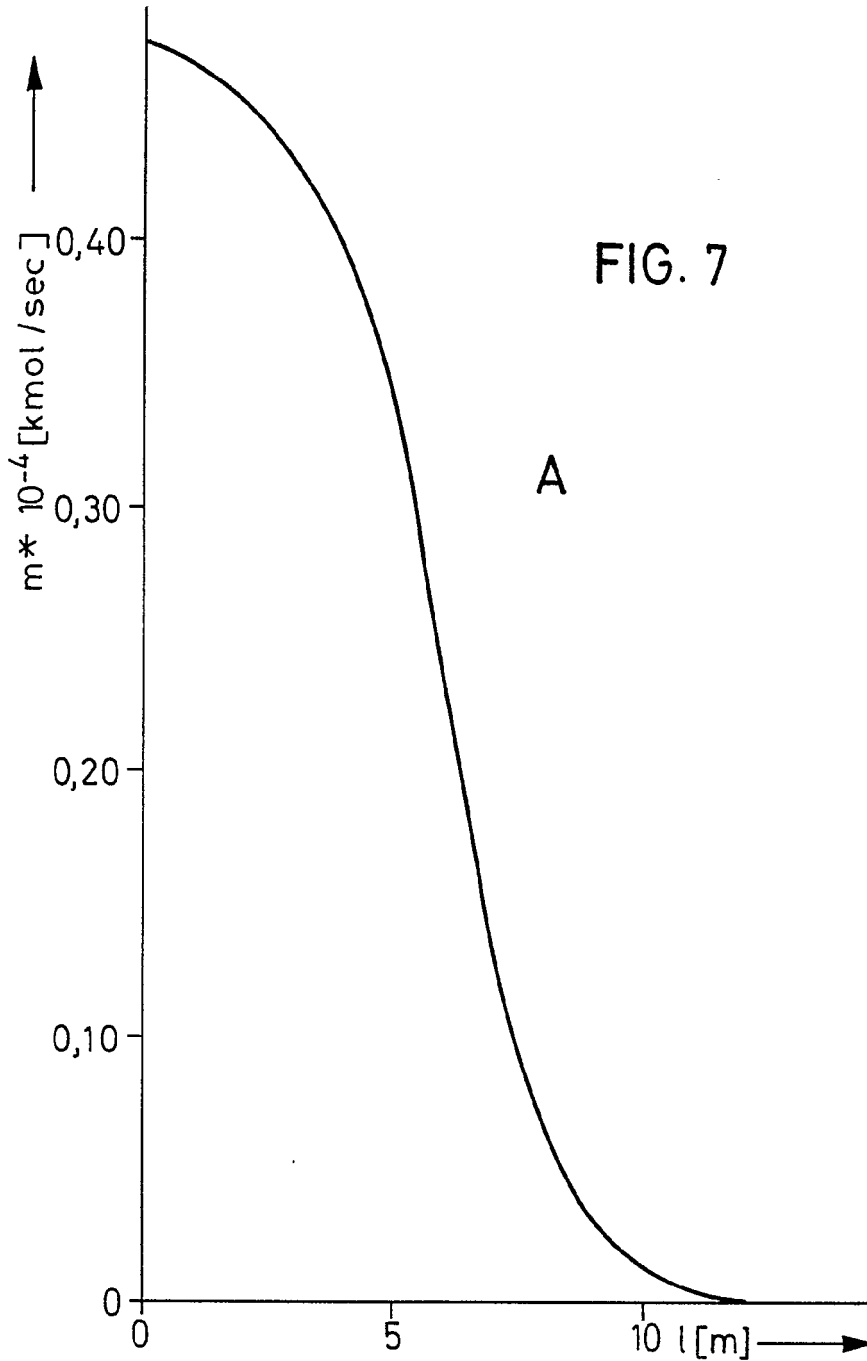


FIG. 7

A

Escala variable  
Madrid, 21 Julio 1972

28 SEP 1972

405032

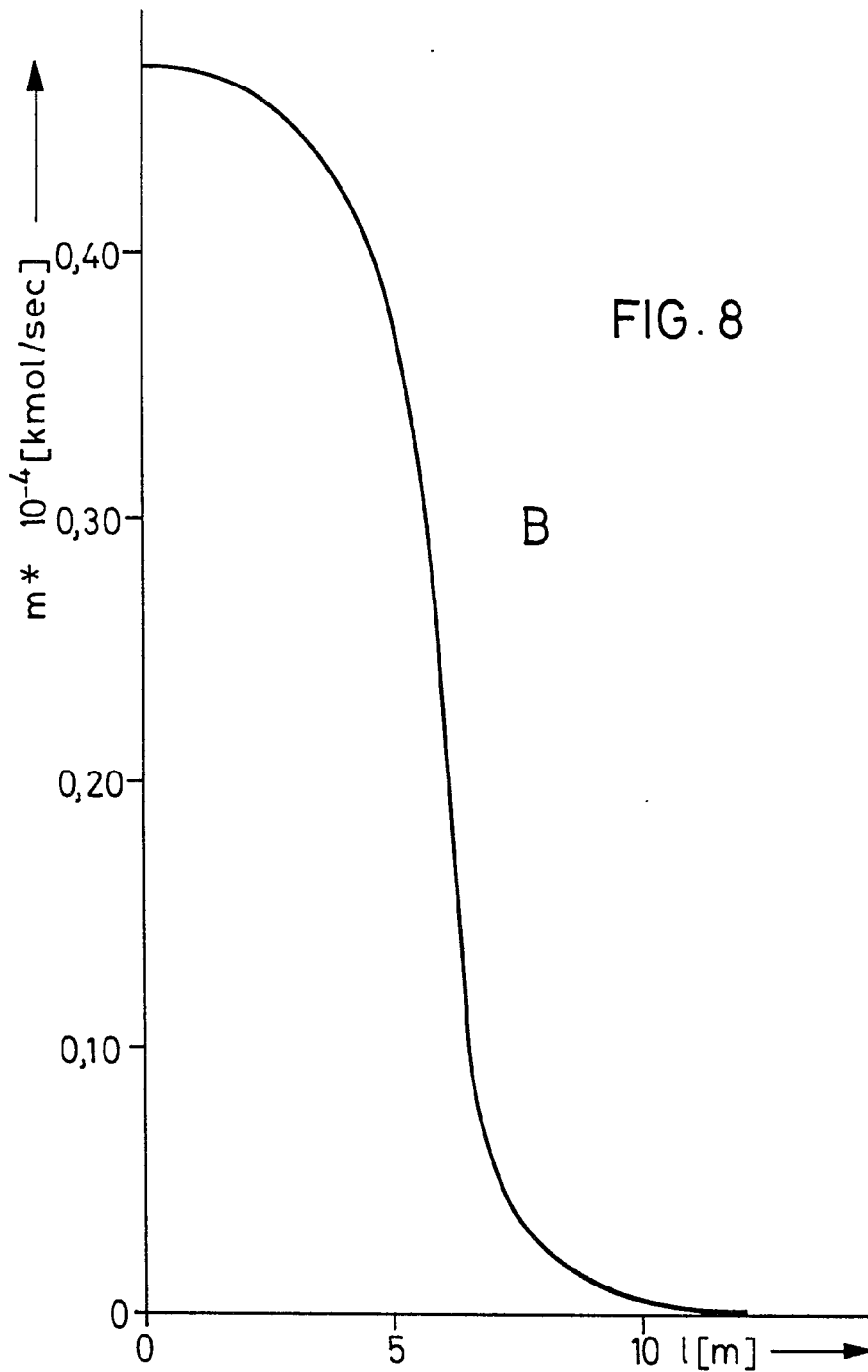


FIG. 8

B

Escala variable  
Madrid, 21 Julio 1972



405032

405032

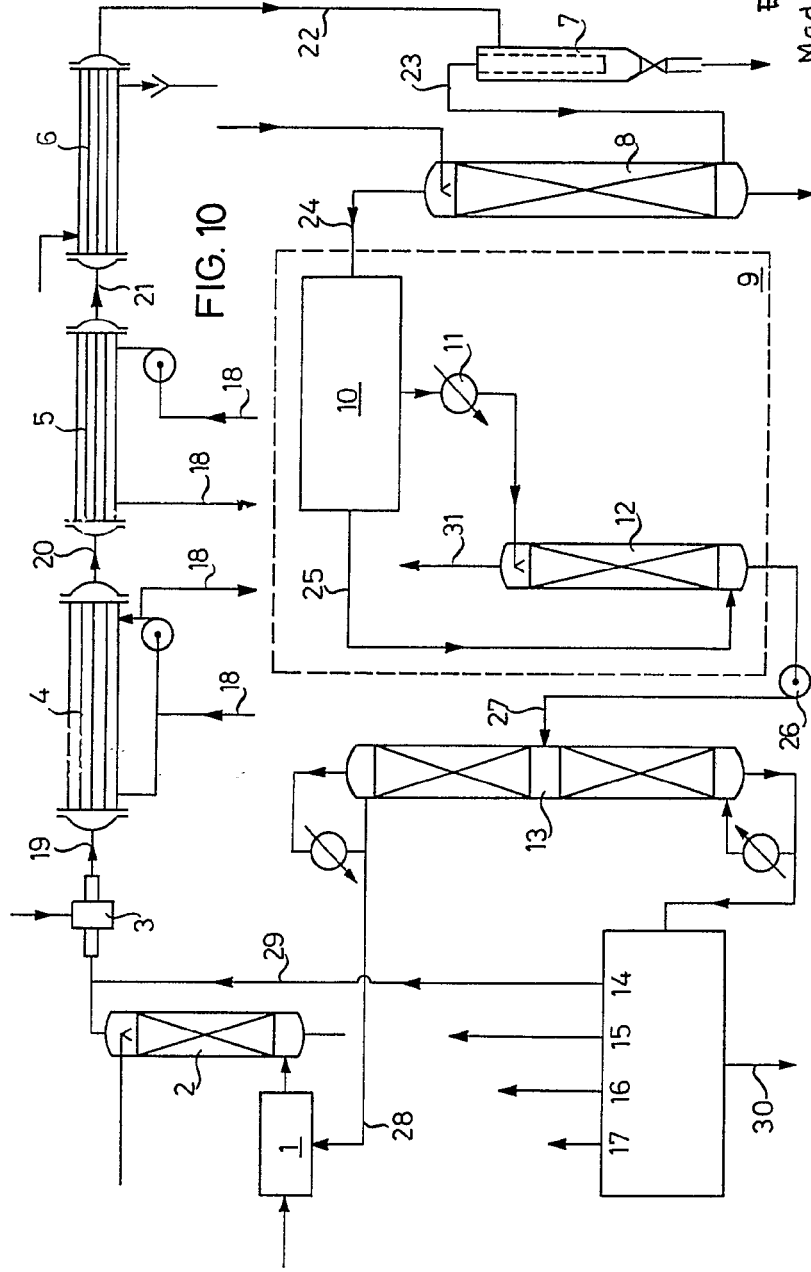
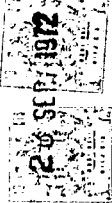
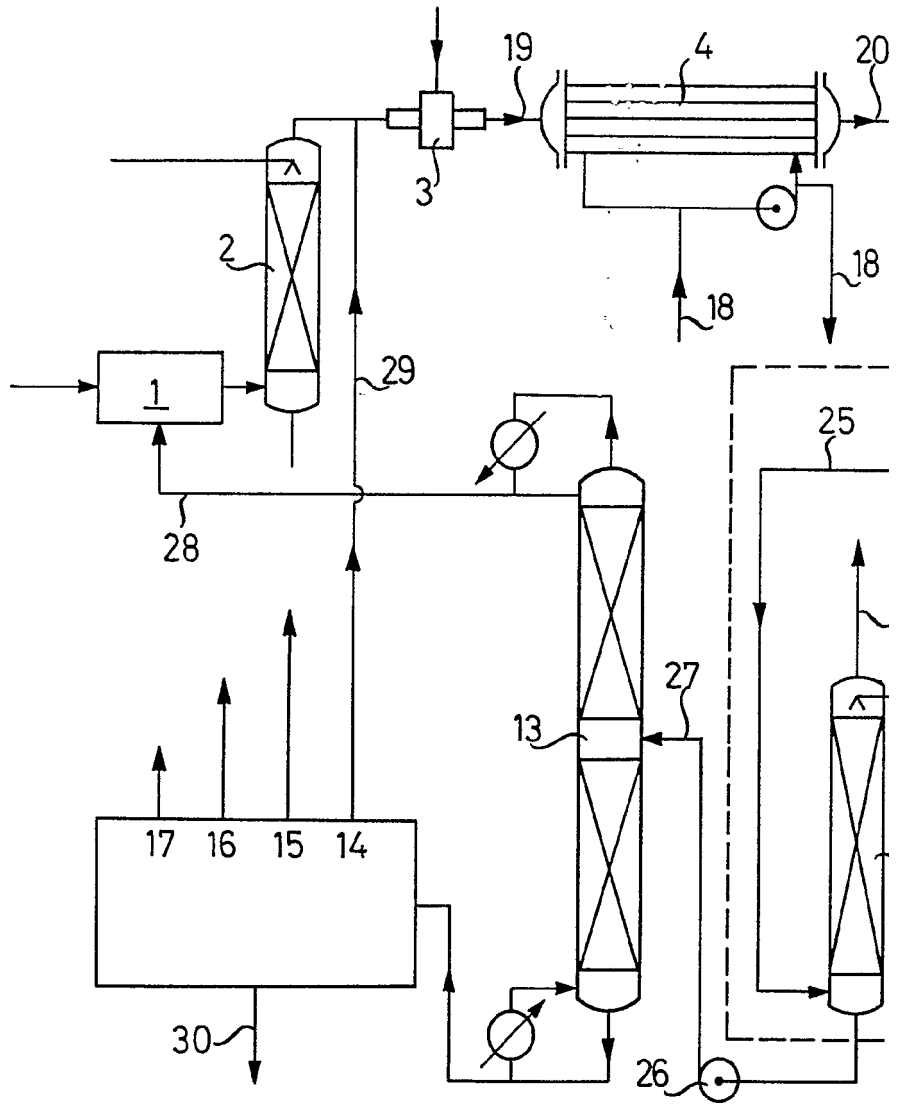


FIG. 10

Escala variable  
Madrid, 21 Julio 1972

405032





405032

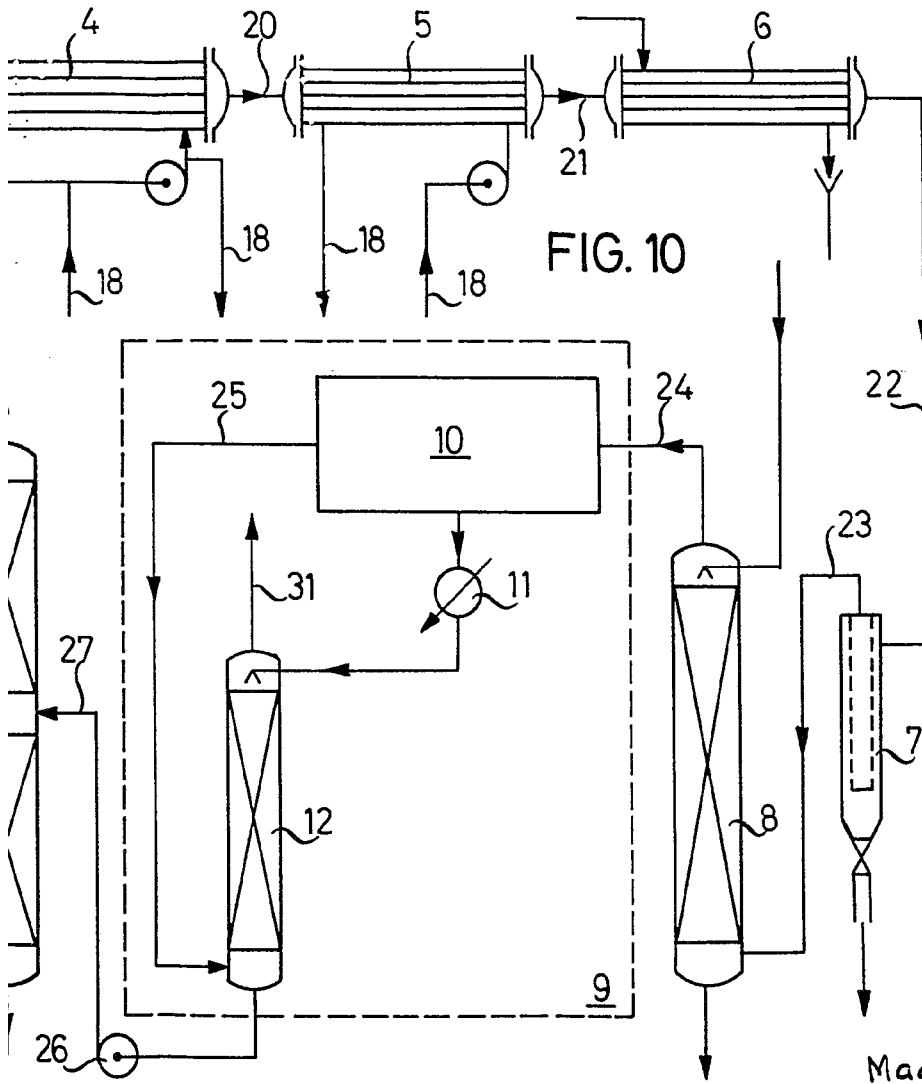


FIG. 10

Escala variable  
Madrid, 21 Julio 1972

28 SEP 1972

405032

405032

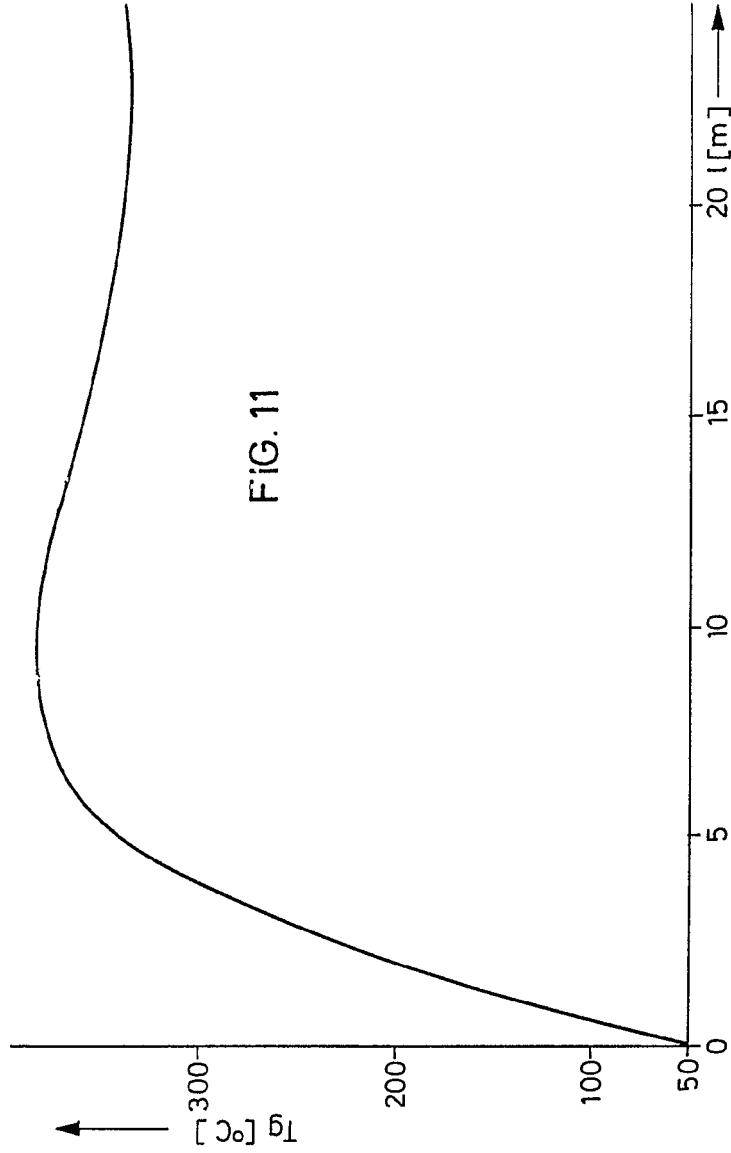
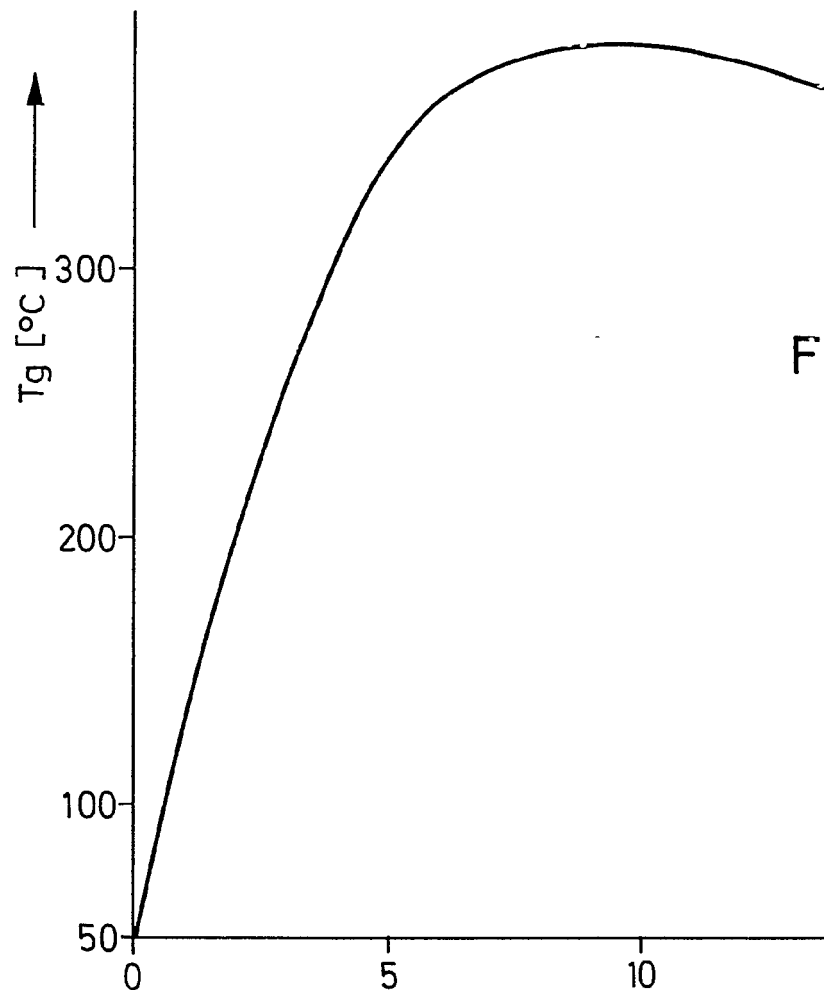


FIG. 11

Esca la variable  
Madrid, 21 Julio 1972

405032

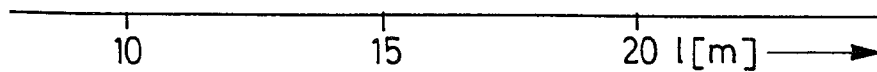




405032



FIG. 11

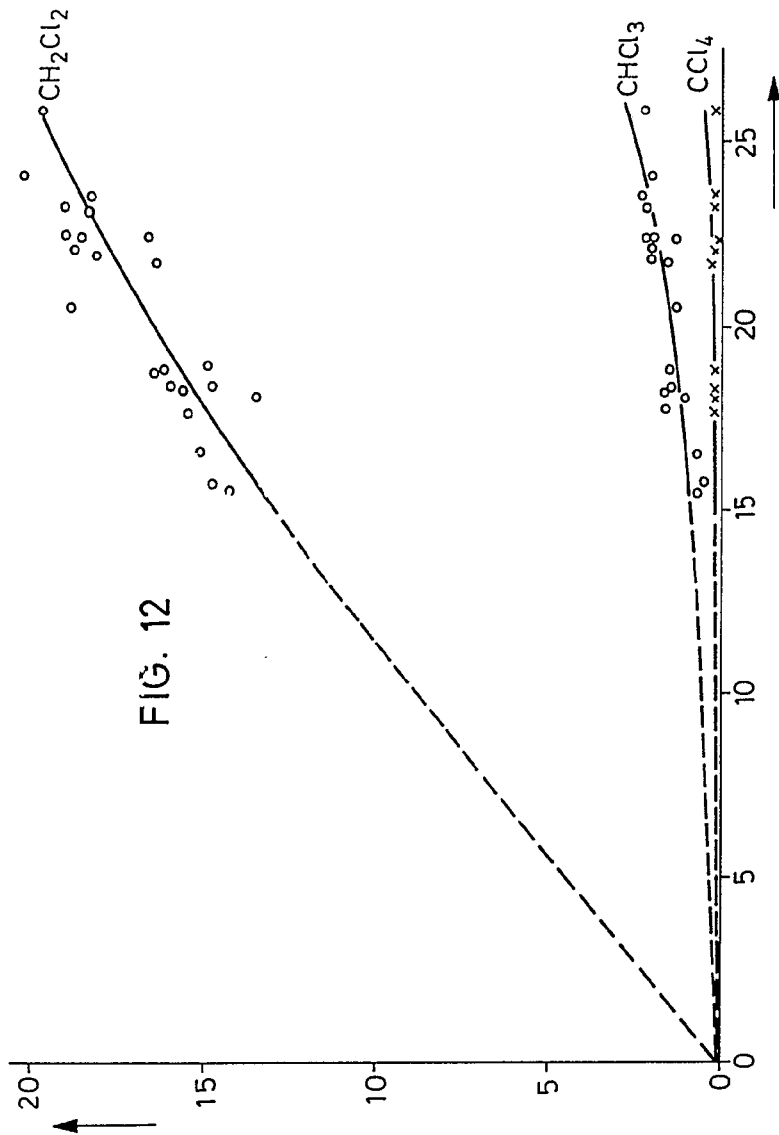


Escala variable  
Madrid, 21 Julio 1972

405032

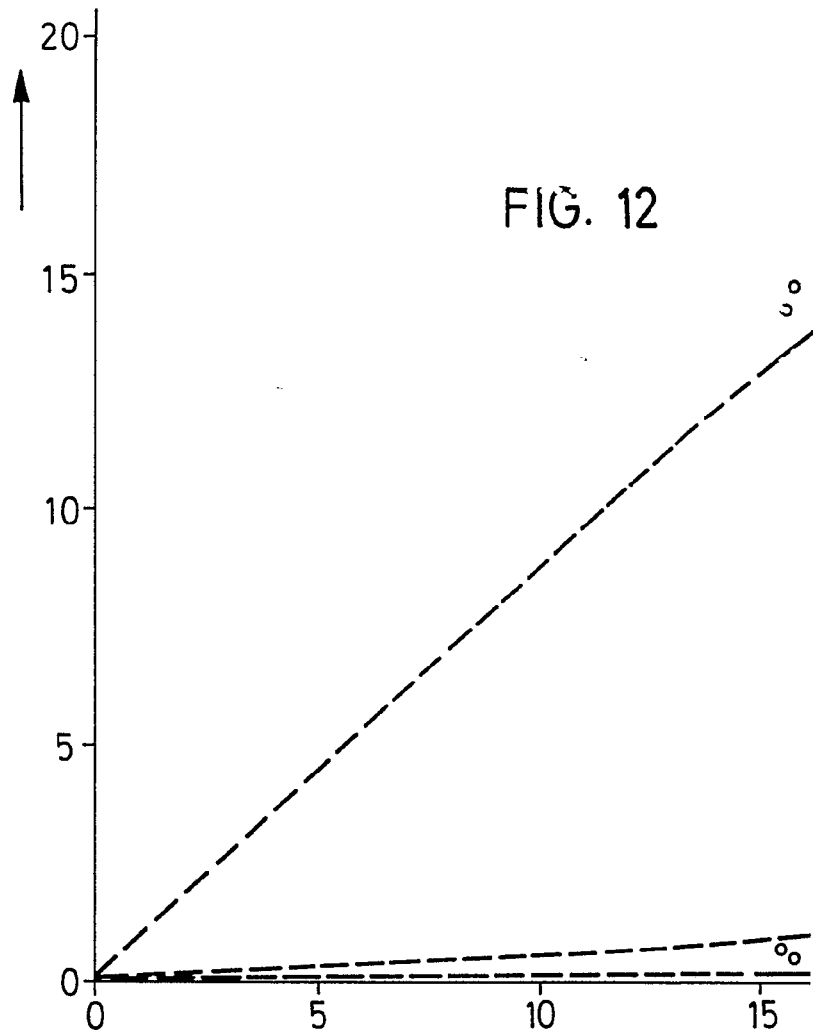
405032

28 SEP 1972



Escala variable  
Madrid, 21 Julio 1972

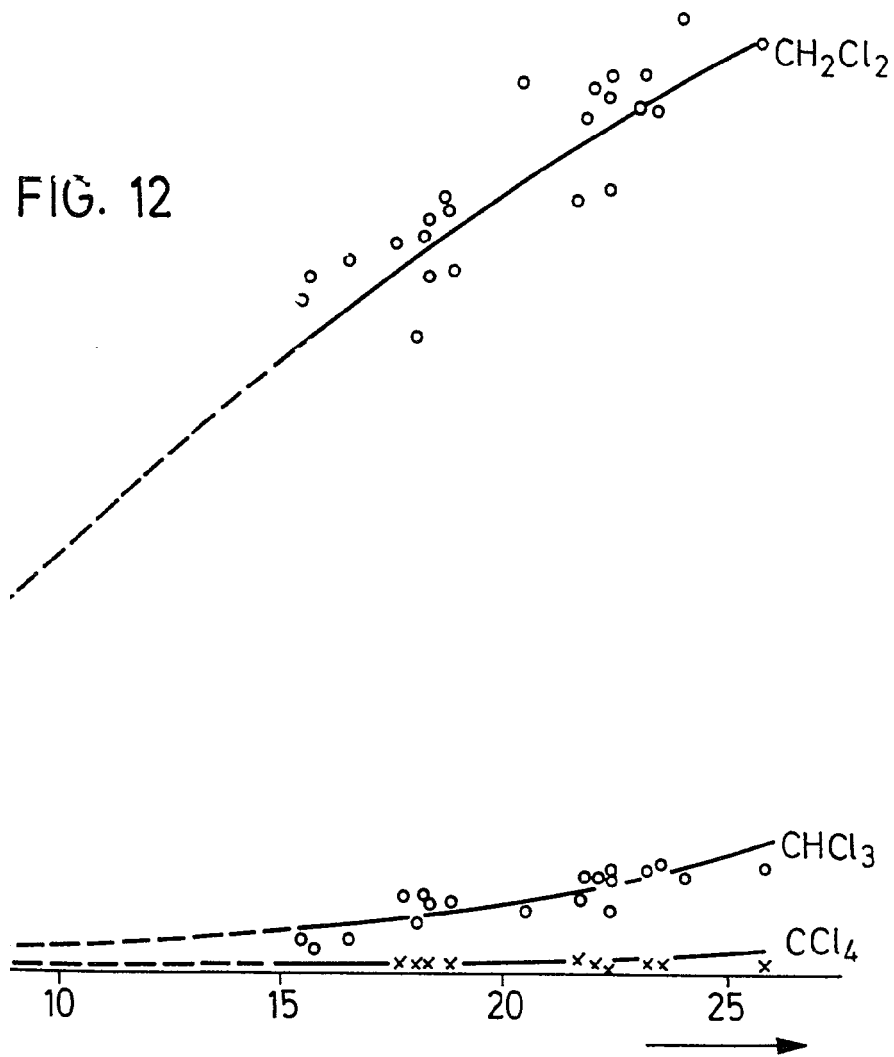
405032



21 SEP 1972

405032

FIG. 12

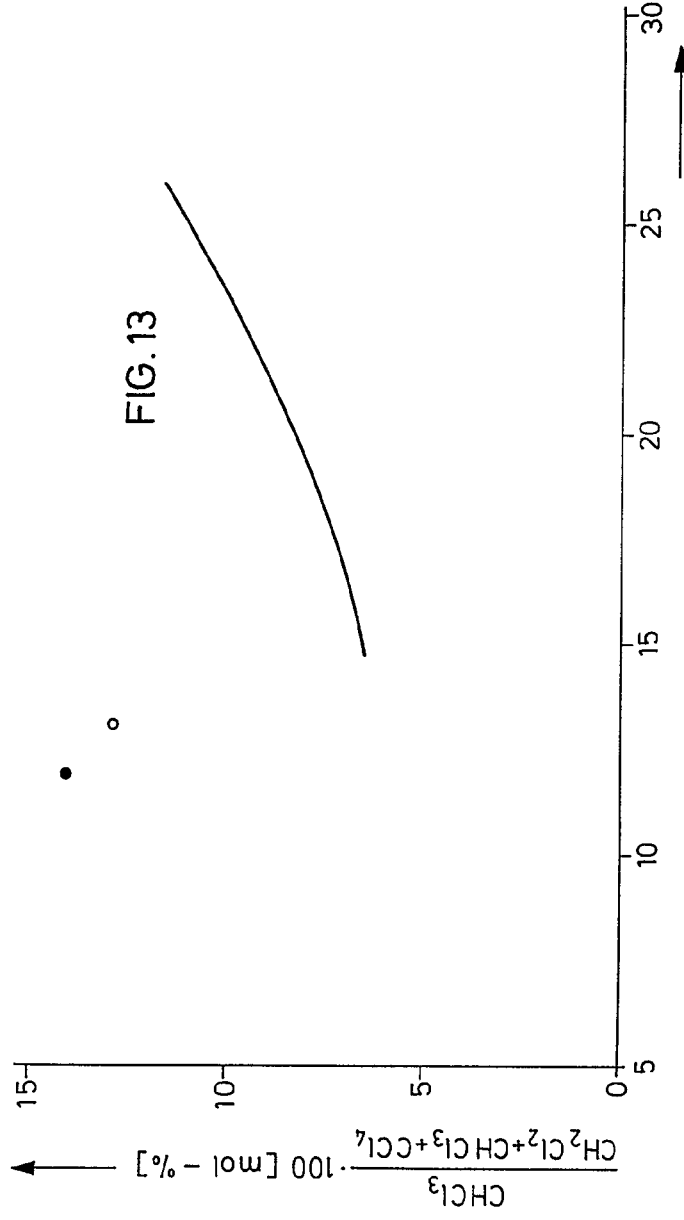


Escala variable  
Madrid, 21 Julio 1972

405032

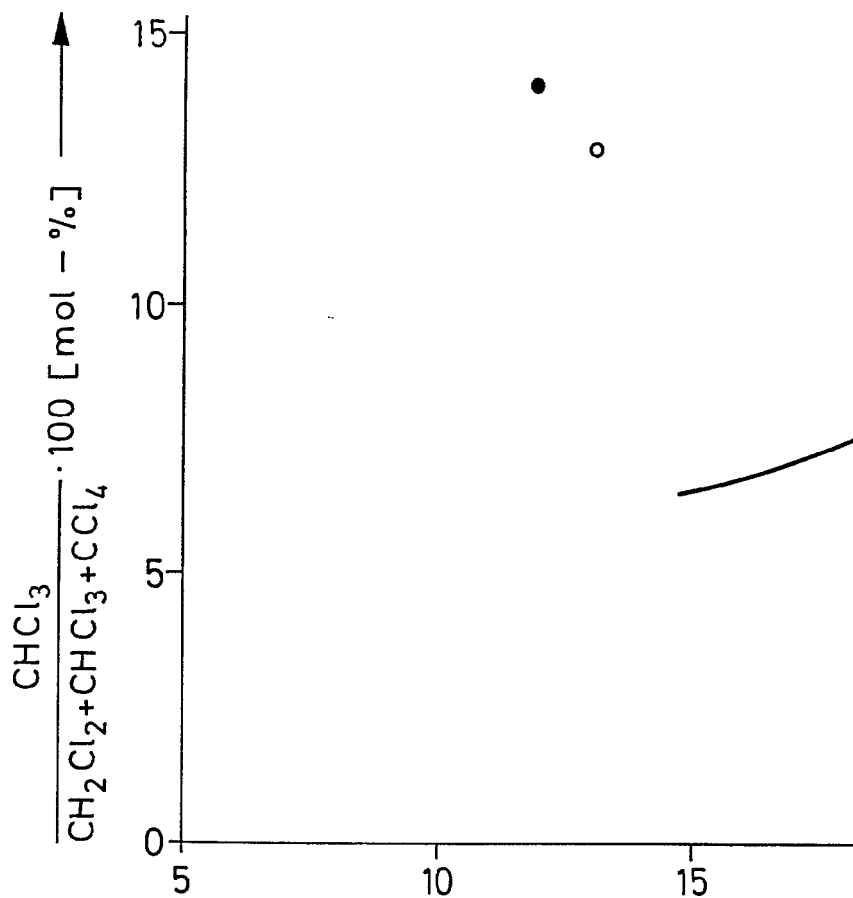
405032

20 SEP 1972



Madrid, 21 Julio 1972

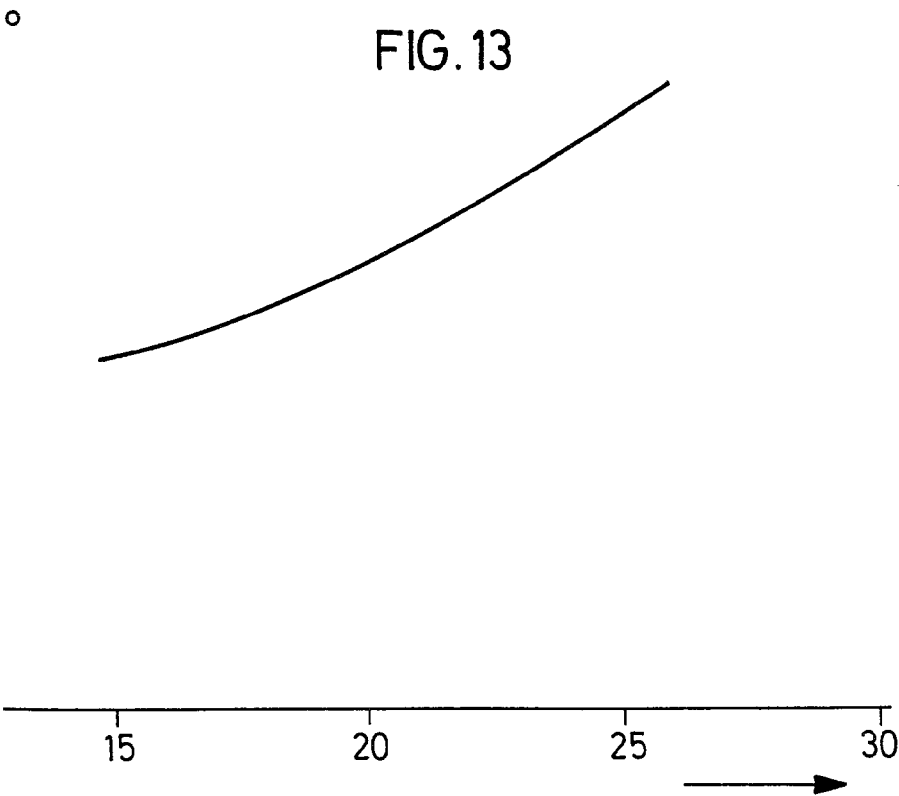
405032



405032



FIG.13



Escala variable  
Madrid, 21 Julio 1972

*(Handwritten signature)*