



Int. Cl. *C07c*

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un^a

437332

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY.

RESIDENCIA: WILMINGTON, Delaware, Estados Unidos.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA FABRI-
CACION DE CLORURO DE METILO.

Prioridad: Patente estadounidense n.º 468.195 del 8-5-74
n.º 553.452 del 4-3-75



1 En la práctica comercial actual, estas reacciones tie-
 nen lugar en un reactor forrado de ladrillo, empleando clo-
 ruro de cinc como catalizador. Los gases de alimentación
 MeOH y HCl, junto con cualquier MeCl reciclado, se hacen
 5 borbotear a través de una solución acuosa que contiene alre-
 dedor de 70 a 80 % de ZnCl₂ a temperaturas de 145-160°C y
 a una presión igual o ligeramente superior a la atmosférica.
 (Los porcentajes y proporciones dados aquí son en peso salvo
 indicación en contrario).

10 Los gases producidos, además de contener MeCl y agua
 contienen también HCl y MeOH que no han reaccionado y éter
 dimetílico (EDM) como subproducto. En la Tabla I se da un
 balance de materiales típico en kilogramos a través de un
 reactor de cloruro de metilo catalizado con cloruro de cinc
 15 para la producción de 100 kg de MeCl. El MeCl en la alimen-
 tación no es necesario pero se adapta aquí fácilmente una
 corriente de alimentación de HCl conteniendo MeCl proceden-
 te de otros procesos realizados más adelante.

TABLA I

Balance de materiales

	<u>Alimentación</u>	<u>Producto</u>
MeCl	30,8	130,8
HCl	85,3	13,1
MeOH	68,2	3,7
25 EDM		0,7
		36,0
	<u>184,3</u>	<u>184,3</u>

30 En la patente estadounidense 2.421.441 de Thronson y
 colaboradores (1947) se describen métodos para la purificación
 del cloruro de metilo obtenido por este procedimiento y con-



1 teniendo cantidades muy pequeñas pero indeseables de metanol
y éter dimetílico. La purificación se realiza lavando los
gases sucesivamente con agua para condensar la mayor parte
del agua y absorber la mayor parte del HCl y el metanol, con
5 solución de hidróxido sódico para neutralizar el resto del
HCl y absorber la mayor parte del agua restante y con ácido
sulfúrico para absorber el éter dimetílico y el agua y el
metanol restantes. El HCl, el metanol y el éter dimetílico
que aparecen en el producto en el balance típico anterior
10 se encuentran en las corrientes efluentes de los lavadores,
a excepción de una pequeña cantidad de HCl que es neutra-
lizada en el lavador de sosa cáustica. Aunque estas corrien-
tes efluentes pueden ser adaptadas a este proceso, es mejor
producir un mínimo de éter dimetílico y que sea mínima la
15 cantidad de HCl y de metanol que no han reaccionado. Además
de exigir medidas de eliminación de residuos, el éter dime-
tílico, el HCl y el metanol representan pérdidas de rendi-
miento y sería preferible una conversión más completa en
cloruro de metilo. .

20 Además, aunque la solución de cloruro de cinc ha dado
buenos resultados durante años, también sería conveniente
disponer de un medio más económico de producción de cloruro
de metilo con rendimientos más altos y menores cantidades de
efluentes que eliminar.

25

COMPENDIO DE LA INVENCION

30

Esta invención proporciona un medio económicamente supe-
rior para la producción de cloruro de metilo con rendimientos
mejorados y con reducción al mínimo de la producción de éter
dimetílico. La invención puede ser utilizada como procedi-
miento primario para la obtención de cloruro de metilo o co-



80 ABR. 1973

1 mo procedimiento de acabado para la producción de cloruro
de metilo por reacción de los gases desprendidos en una reac
ción convencional en solución de cloruro de cinc.

5 La invención proporciona un procedimiento continuo pa
ra la preparación de cloruro de metilo que consiste en ha
cer reaccionar metanol y cloruro de hidrógeno en un reactor
bajo condiciones de reflujo y en ausencia del catalizador
cloruro de cinc, separar la corriente gaseosa de cabezas,
condensar de la corriente gaseosa de cabezas y retroalimen
10 tar a la porción superior del reactor una mezcla de azeó
tropo de HCl-H₂O, agua y metanol.

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 es un diagrama esquemático de un procedi
miento de la invención para uso en un proceso de acabado
15 con gases desprendidos de una reacción en solución de clo
ruro de cinc, mostrando una corriente de colas que contiene
ácido clorhídrico diluído como producto.

La Figura 2 es un diagrama esquemático de un procedi
miento de la invención para la reacción primaria de cloruro
20 de hidrógeno y metanol para producir cloruro de metilo sin
producir una corriente de colas de ácido clorhídrico di
luído.

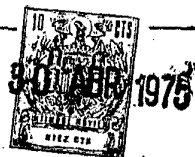
DESCRIPCION DETALLADA

Esta invención es susceptible de varios modos de pue
25 ta en práctica. Puede ser utilizada como reacción acabadora
o como reacción primaria para la producción de cloruro de
metilo. En cualquiera de estas formas, puede ser utilizada
para producir una corriente de colas de ácido clorhídrico
al 20 % o, alternativamente, para enviar más agua a las ca
30 bezas con el cloruro de metilo.



1 A pesar del uso comercial general de las soluciones
de cloruro de cinc para la producción de cloruro de metilo,
se ha encontrado sorprendentemente que en su lugar puede
5 utilizarse una reacción en columna a reflujo obteniéndose
mayores rendimientos y reduciendo al mínimo los subproduc-
tos indeseables. Un resultado del reflujo útil en una ope-
ración económicamente interesante, es una concentración re-
lativamente alta de HCl en la parte superior de la columna.
La concentración y su efecto varían con las condiciones de
10 operación. Esta elevada concentración de HCl tiene por efec-
to hacer todavía más completa la reacción (1) anterior y
con ello desplazar el equilibrio en la reacción (2) hacia
la izquierda, produciendo más MeCl y menos EDM. Los inten-
tos para obtener efectos similares en la reacción con solu-
15 ción de cloruro de cinc generalmente no han tenido éxito,
en parte porque la concentración de HCl en el producto MeCl
aumentaría demasiado con la consiguiente pérdida de eficien-
cia de materiales y aumento en los costes de purificación
del producto. Por el contrario, esta invención incluye in-
20 tegradamente la separación y el reciclado del exceso de
HCl de la corriente gaseosa de cabezas y alternativamente
la separación de parte de la misma como corriente de subpro-
ducto de ácido clorhídrico.

25 Un condensador parcial y un separador de líquidos en
la corriente gaseosa de cabezas condensan MeOH, agua y HCl,
generalmente en forma de un azeótropo de HCl-H₂O que con-
tiene alrededor de 20 % de HCl más un exceso mayor o menor
de agua. Ajustando las condiciones de operación, algo del
agua en exceso puede ser retirada con la corriente gaseosa
30 de producto en lugar de ser devuelta al reactor. El conden-



1 sado es retroalimentado en la parte superior de la columna,
manteniendo alta la concentración de HCl en esa región.

5 Para conseguir los resultados deseados y controlar
la reacción, pueden realizarse ajustes en los materiales de
alimentación al reactor en solución de cloruro de cinc o
al reactor de columna y en las temperaturas y presiones de
la columna y del condensador. Generalmente mediante estos
ajustes se puede controlar también la cantidad de HCl y
10 H₂O que salen en los gases producidos no condensados de ca-
bezas.

15 Volviendo ahora a los dibujos, las Figuras 1 y 2
ilustran dos de los cuatro modos básicos de operación de la
invención. Aunque la Figura 1 muestra el procedimiento de
la invención operando para acabar la reacción de los gases
desprendidos de un reactor primario de cloruro de cinc,
con producción de una corriente de colas de ácido clorhídri-
co diluído y la Figura 2 muestra la invención utilizada pa-
ra la reacción primaria sin corriente de colas de ácido di-
luido, se observará que la corriente de colas es opcional
20 y puede ser producida en cualquier caso. Así, el tercer mo-
do de operación es igual al de la Figura 1 sin la corrien-
te de colas de ácido y el cuarto modo es igual al de la
Figura 2 con una corriente de colas de ácido.

25 En la Figura 1, se introducen MeOH y HCl en un reao-
tor primario de solución de ZnCl₂ 1. Preferiblemente se
ejerce control sobre el caudal del HCl y sobre la relación
de HCl a MeOH. La corriente principal de MeOH pasa a
través de un vaporizador 2 pero la temperatura del reactor
1 puede ser eficazmente controlada salvando el vaporizador
30 y utilizando un conducto 3 de MeOH líquido, en el que el



1 caudal se modifica en proporción con la temperatura del reactor. El reactor de $ZnCl_2$ 1 puede operar como se ha descrito anteriormente.

5 Los gases procedentes del reactor de $ZnCl_2$, que contienen $MeCl$, H_2O y HCl y $MeOH$ que no han reaccionado, se sacan por la parte superior del reactor 1 y se introducen en la vasija 4 de recuperación de $ZnCl_2$ donde se separa el $ZnCl_2$ que haya podido ser arrastrado y se retroalimenta al reactor 1. Los gases mezclados pasan después a un acabador de columna 6. Cualquier traza de $ZnCl_2$ arrastrada al acabador de columna 6 debe ser tan pequeña que resulte ineficaz allí como catalizador. En la Figura 1, la línea de puntos 5 muestra la separación entre la porción del tren del proceso relativa al reactor de $ZnCl_2$ a la izquierda y la porción del acabador de columna 6 a la derecha.

15 El acabador de columna 6 dispone típicamente de 12 o 13 platos borboteadores cuando la columna se utiliza como acabador con producción de una corriente de ácido clorhídrico diluido. Para otros modos de operación, generalmente se utilizan más platos de acuerdo con los cálculos normales de diseño de la columna. También pueden utilizarse otros diseños tales como platos tamizadores o un relleno de silletas. Dependiendo de la presión que ha de resistir, pueden utilizarse varios materiales de construcción para la columna. De-
20 bido a la presencia de ácido clorhídrico caliente e hidrocarburos clorados, deben utilizarse materiales especiales para la columna y sus partes interiores. Un material preferido es una resina de fenol-formaldehído reforzada con amianto, tal como la Haveg 41 producida por la Haveg Corporation
25 of Wilmington, Delaware, Estados Unidos. Si la presión no
30



1 es demasiado grande para el aparato a esa temperatura, ese
material puede operar hasta una temperatura de unos 150°C.
Un equipo de acero forrado de vidrio puede operar hasta
5 unos 200-260°C y un equipo de tántalo puede operar a tempe-
raturas más altas. Unas temperaturas de operación más altas
en el acabador de columna 6 generalmente conducen a una ope-
ración más eficiente cuando son económicamente factibles y
siempre que los productos químicos implicados no sean degra-
10 dados por esa temperatura, como es muy sabido en esta téo-
nica. Preferiblemente, la reacción se lleva a cabo a una
temperatura de unos 80°C como mínimo y generalmente por de-
bajo de unos 150°C.

Preferiblemente, la velocidad de ebullición en la co-
luna 6 es controlada por un calentador de calandra 9 que
15 utiliza vapor de agua. Aumentando la velocidad de ebullición
aumenta la relación de HCl a MeOH a través de la columna,
aumenta la conversión de HCl y MeOH en MeCl y se reduce la
cantidad de EDM subproducto. Estos beneficios deben ser equi-
librados contra el precio de coste del vapor de agua extra.
20 La bomba 10 hace circular el líquido a través de la calandra
9. La presión en la columna 6 viene generalmente limitada
por los materiales de construcción. En el caso de la Figura
1, la presión en la columna 6 no será mayor que en el reao-
25 tor 1 de $ZnCl_2$, a no ser que la presión de los gases proce-
dentes del reactor 1 sea aumentada por ejemplo mediante una
bomba.

El condensador parcial 7 condensa a la mayor parte
del H_2O , $HCl-H_2O$ y MeOH que salen por la parte superior de
la columna 6 y el separador de líquido-gas 8 devuelve los
30 líquidos condensados a la columna 6. Los gases producidos en



1975

1 el separador 8 son recogidos en un tren lavador tal como el
descrito en la patente estadounidense 2.421.441, discutido
más arriba. El EDM y el MeCl son de bajo punto de ebullición,
hirviendo alrededor de -24°C y se escaparían en la
5 corriente gaseosa de producto pero como el reflujo y la elevada
concentración de HCl en la parte superior de la columna
6 desplazan la reacción (2) hacia la izquierda, la concentración
de EDM en los productos es mínima en comparación con la
que sería sin el uso de la invención. La separación del azeó
10 tropo de HCl-H₂O de punto de ebullición relativamente alto
de los gases producidos es especialmente buena, de manera
que la parte superior de la columna 6 puede ser cargada con
HCl sin perder mucho HCl en los gases producidos.

15 La columna 6 puede funcionar opcionalmente para producir
una corriente de colas de HCl retirada en la base de
la columna 6, siendo controlado el caudal por el nivel de
líquido en la base de la columna 6. Esta generalmente sería
el azeótropo HCl-H₂O de 20 % de HCl, que podría ser utilizado
20 o vendido como tal o concentrado todavía más, por ejemplo
hasta 31 %, por adición de más HCl. Mediante un diseño apropiado
de destilación, el metanol en el producto de colas
puede limitarse a 0,01 %. Esta forma de operación eliminaría
alrededor del 94 % del agua de reacción y el 89 % del HCl
25 que no ha reaccionado en la corriente de colas. El rendimiento
calculado de conversión de HCl en MeCl en este caso es
del 88,5 % pero si se incluye el ácido clorhídrico de la corriente
de colas como producto útil sería del 98,7 %. Si no
se desea la corriente de colas de HCl, las proporciones de
30 HCl y MeOH en los materiales de alimentación y las temperaturas
de la columna 6 y del condensador parcial 7 pueden ser



1975

1 ajustadas de manera que el exceso de agua de reacción (1)
pase a las cabezas y a los lavadores del gas producido y de
manera que no se produzca exceso de HCl, como ilustra la
Figura 2.

5 Siempre que exista una aplicación económica de la co-
rriente de colas que contiene 20 % de ácido clorhídrico, el
modo de operación preferido es el que produce dicha corrien-
te de colas. Esto conduce a una mayor relación de HCl a MeOH
a través de la columna ya que las colas retiradas aumentan
10 la cantidad de condensación necesaria en el condensador par-
cial 7, aumentado con ello la cantidad de HCl y, en menor
grado, el MeOH reciclado a la columna. Además, con las colas
retiradas, la concentración preferida de HCl procedente del
condensador parcial 7 es del 20 al 25 % mientras que sin re-
15 tirar las colas, la concentración preferida es alrededor del
16 % o 15 a 18 %. Esto aumenta todavía más la relación de
HCl a MeOH para el caso en que se retiren las colas. El re-
sultado neto es que para el caso en que no se retiren las
20 colas, se necesita una columna mayor con más platos para con-
seguir los mismos resultados. Pasando a las cabezas todo el
agua de reacción, con una relación de alimentación de HCl
a MeOH de alrededor de 1,0, con una temperatura de reflujo
de unos 91°C y con alrededor del 17 % de HCl en el reflujo,
25 el rendimiento de transformación de HCl en MeCl es alrede-
dor del 96 %.

30 Cuando la columna 6 se utiliza como reactor primario,
como en la Figura 2, en lugar de ser utilizada como reactor
de acabado, el equipo realiza las mismas funciones descritas
antes en relación con la Figura 1. Asimismo, se consigue in-
herentemente una mayor flexibilidad de control y de operación



1 ya que es posible controlar las alimentaciones de HCl y MeOH
separadamente y sin las restricciones de tener que adaptar-
se a la alimentación al reactor de $ZnCl_2$. Asimismo, la pre-
sión del gas de entrada no queda restringida a la presión
5 del producto del reactor de $ZnCl_2$. Aunque la Figura 2 indica
que el MeOH es alimentado en la corriente reciclada de colas
antes de la bomba 9 y de la calandria 10, el MeOH puede ser
alimentado donde requiera una operación óptima de la columna
para obtener los resultados deseados, sobre el mismo plato
10 o nivel o en un plato o nivel diferente de la alimentación
de HCl. Además, es conveniente poder evitar los costes de
capital y operación del reactor de $ZnCl_2$ en las instalacio-
nes nuevas.

15 Ya opere la columna como acabador o como reactor pri-
mario, si se saca ácido clorhídrico diluído de la base de
la columna, generalmente es conveniente que la relación mo-
lar de HCl a MeOH en las alimentaciones de entrada al siste-
ma de reacción sea alrededor de 1,09. En el caso de que la
columna actúe como acabador, ésta es la relación molar de
20 HCl a MeOH en el reactor 1 de $ZnCl_2$. En el caso de que la
columna actúe como reactor primario, es la relación molar de
HCl a MeOH en la alimentación a la columna 6. Cuando no se
saca de la columna ninguna corriente de colas, la relación
preferida de HCl a MeOH para las alimentaciones respectivas
25 al reactor 1 de $ZnCl_2$ o a la columna 6 es alrededor de 1,0.
Esta relación debe ser ajustada periódicamente para mante-
ner en general el contenido de HCl en el reflujo proceden-
te del condensador parcial 7 en un intervalo comprendido
aproximadamente entre 20 y 25 % cuando hay retirada de colas
30 de ácido clorhídrico y entre 15 y 19 % cuando no se produce



BR. 1975

1 esta retirada. Las proporciones óptimas pueden ser determina
 das midiendo las pérdidas de HCl, MeOH y EDM en el producto
 gaseoso a concentraciones diferentes de HCl en el reflujo.
 Es óptima aquélla relación que reduce al mínimo el valor de
 5 estas pérdidas.

Si la relación de HCl a MeOH se hace excesiva hacia
 el lado alto, el exceso de HCl saldría por la parte superior
 de la columna 6, produciendo un aumento de caudal en la co-
 rriente gaseosa de producto. Puede utilizarse una retroali-
 10 mentación de información procedente del caudal de gas de
 producto para controlar la relación de gases de alimenta-
 ción e incluso para disparar una parada, si es necesario.

EJEMPLO 1

15 Haciendo funcionar el sistema de la Figura 1 para
 producir 100 kg de cloruro de metilo con las alimentaciones
 indicadas más abajo al reactor de ZnCl₂ y con la base de la
 columna 6 a 115°C y 997 mm Hg y la parte superior a 99°C y
 929 mm Hg y con el condensador parcial a 40°C, se llega al
 20 balance de materiales calculado de la Tabla II, estando ex-
 presado en kilogramos dicho balance de materiales.

TABLA II

Balance de materiales

	Alimenta ción al reactor de ZnCl ₂	Vapores del reactor de ZnCl ₂	Vapores de producto de la columna	Reflujo a la parte superior de la co- lumna	Producto de colas de la co lumna
25 MeCl	30,9	125,8	130,9	0,2	-
HCl	81,55	13,0	1,1	17,7	8,3
MeOH	65,75	4,4	1,7	3,3	-
EDM	-	0,8	0,4	-	-
30 H ₂ O	-	<u>34,2</u>	<u>2,0</u>	<u>52,7</u>	<u>33,8</u>
Total	178,2	178,2	136,1	73,9	42,1



1

EJEMPLO 2

Los datos de las Tablas IV y V fueron calculados a partir de ensayos de laboratorio realizados utilizando las condiciones de reacción de la Tabla III en el sistema de la Figura 1 e ilustran la mejora sustancial obtenida en la conversión de MeOH en MeCl, una disminución en el EDM efluente y otras ventajas de la invención.

5

TABLA III

Condiciones de reacción

10	Velocidad de alimentación de MeOH, g/h	213
	Velocidad de alimentación de HCl, g/h	265
	Reflujo a la columna, cc/minuto	12,0
	Relación molar HCl a MeOH	1,095
	Temperatura del reactor de ZnCl ₂ , °C	156,5
15	Temperatura de la base de la columna, °C	112
	Temperatura de reflujo, °C	20

El balance de materiales calculados en moles/hora se encuentra en la Tabla IV y las eficiencias en porcentaje en peso están en la Tabla V.

20

TABLA IV

Balance de materiales

	Alimentación al reactor de ZnCl ₂	Producto del reactor de ZnCl ₂	Vapores de producto de la columna	Reflujo a la parte superior de la columna	Producto de colas de la columna
25	MeCl	-	6,223	6,538	0,084
	HCl	7,266	1,043	0,003	4,112
	MeOH	6,634	0,361	0,060	1,537
	EDM	-	0,025	0,018	-
	H ₂ O	-	6,248	0,148	32,669
30	Total	13,900	13,900	6,767	38,402
					7,133

TABLA V

Eficiencias

	<u>En el reactor de ZnCl₂</u>	<u>Global con la columna</u>
5	Conversión de MeOH en MeCl (rendimiento)	93,80 98,56
	Conversión de MeOH en EDM	0,76 0,53
	Rendimiento de HCl en MeCl	85,64 89,99
	Rendimiento de HCl en corrien te de colas	- 9,98
10	Rendimiento total de HCl	85,64 99,96

Los resultados indicados en la Tabla V muestran los mayores rendimientos de MeCl con respecto a las alimentaciones de MeOH y HCl que se obtienen utilizando el reactor de columna de la invención, columna de la derecha, en comparación con los resultados obtenidos en el reactor de ZnCl₂ de la técnica anterior, columna de la izquierda. También están indicadas las mejoras en el rendimiento total de HCl contando la corriente ácida de colas y la disminución de la cantidad de EDM producida. Estos resultados ponen de manifiesto las mejoras que se obtienen poniendo en práctica la invención en sus varias formas.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

25 1. Un procedimiento continuo para la fabricación de cloruro de metilo, caracterizado por:

(1) hacer reaccionar metanol y cloruro de hidrógeno, que opcionalmente, pueden ser parte del efluente mezclado que no ha reaccionado procedente de la reacción parcial de metanol y ácido clorhídrico en una solución acuosa de cloruro



30

1 de cinc, en un reactor en condiciones de reflujo y en ausencia de catalizador de cloruro de cinc, y, opcionalmente, retirar parte del exceso de agua de reacción.

(2) separar una corriente gaseosa de cabezas;

5 (3) condensar la corriente gaseosa de cabezas y retroalimentar a la porción superior del reactor una mezcla de azeótropo de HCl-H₂O, agua y metanol.

2.- Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la reacción del metanol y el ácido clorhídrico se lleva a cabo a una temperatura de unos 300 C como mínimo.

10 3.- Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde por lo menos parte del exceso de agua de reacción es retirada con la corriente gaseosa de cabezas y no devuelta al reactor.

15 4.- Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde por lo menos parte del exceso de agua de reacción es retirada en forma de corriente de colas de ácido clorhídrico diluído.

20 5.- Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el metanol y el ácido clorhídrico alimentados a la etapa (1) son parte del efluente mezclado que no ha reaccionado procedente de la reacción parcial de metanol y ácido clorhídrico en una solución acuosa de cloruro de cinc.

25 6.- Un procedimiento según la Reivindicación 4, donde el metanol y el ácido clorhídrico alimentados a la etapa (1) son parte del efluente mezclado que no ha reaccionado procedente de la reacción parcial de metanol y ácido clorhídrico en una solución acuosa de cloruro de cinc.

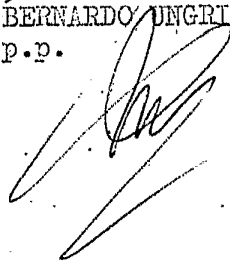
30 7.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita:



1 UN PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA LA FABRICACION DE CLORURO DE
METILO.

5 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la
presente Memoria descriptiva que consta de diecisiete pági-
nas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 30 de Abril de 1975
BERNARDO UNGRIA
p.p.



10

15

20

25



30

FIG. 1

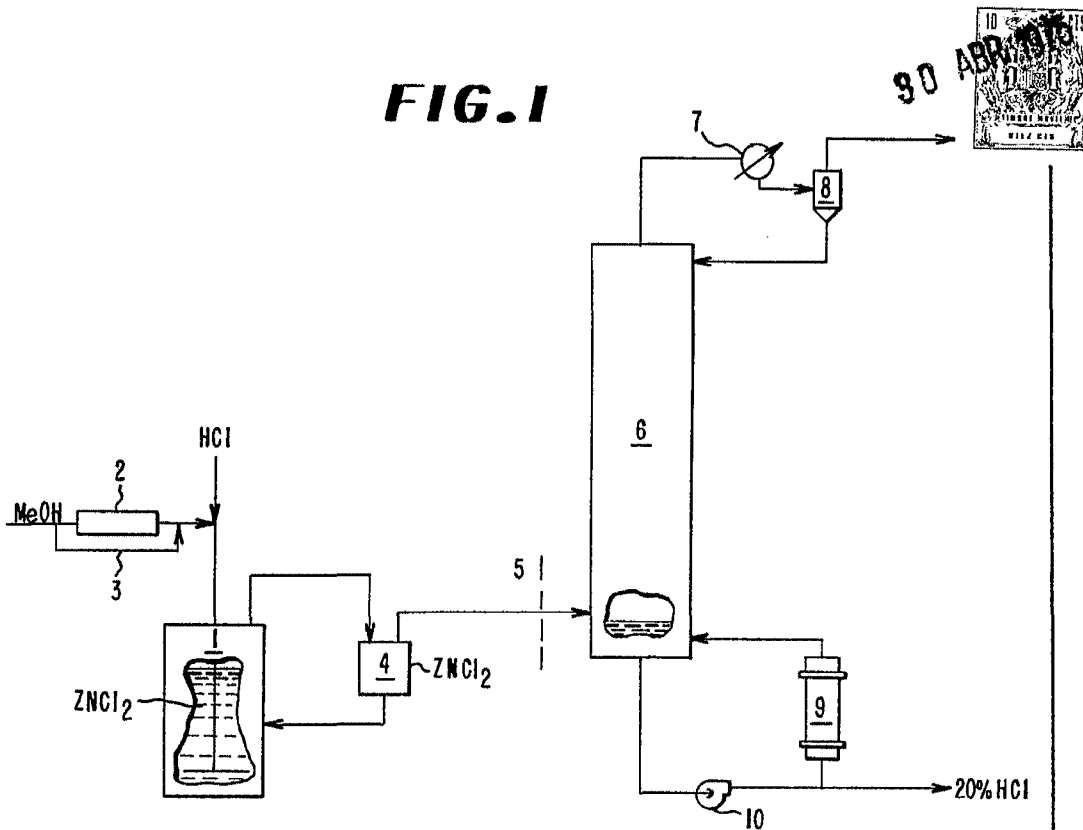
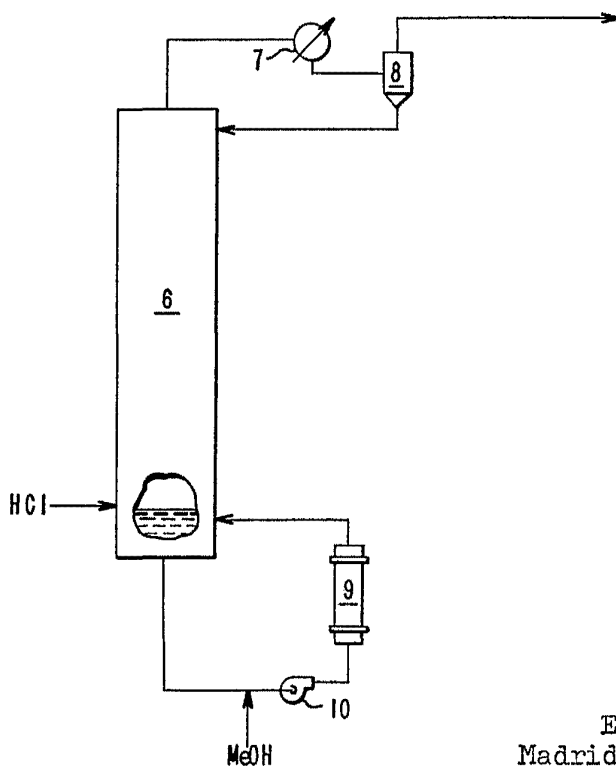


FIG. 2



ESCALA VARIABLE
Madrid, 30 abril 1.975
BERNARDO UNGRIA
P.D.