

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



(10) ES	(11) NUMERO 477.924	(12) A3
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 21-Febrero-1.979	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INTRODUCCION

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C07C
(54) TITULO DE LA INVENCIÓN "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE HALOGENUROS DE ALCOHILO DE C ₁₋₄ SECOS"	
(58) PATENTE EXTRANJERA U OTRA FUENTE DE INFORMACION Basada en la patente de Bélgica presentada el 7-9-76, Nº 845.922	
(71) SOLICITANTE (S) THE DOW CHEMICAL COMPANY (Case No. 16.924A-F)	
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 2030 Abbott Road, Midland, Michigan, Estados Unidos de América	
(72) INVENTOR (ES)	
(73) TITULAR (ES)	
(74) REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-71.154) MCS/.	

La presente invención se refiere a un procedimiento de producción de halogenuros de alcoholos secos.

La clorhidratación de un alcohol es un procedimiento muy conocido y se han propuesto procedimientos catalizados y procedimientos sin catalizador. Además, se han propuesto, también, reacciones en fase gaseosa y en fase líquida. La mayoría de estos procedimientos proporcionan rendimientos elevados del producto secundario formado por el diéter del alcohol, y del producto formado por el halogenuro de alcohol húmedo, creando, ambos, problemas de recuperación y suponiendo un desperdicio de reactivos. Esta reacción es exotérmica y sigue la regla general de las reacciones de este género, a saber que un aumento de la temperatura hace aumentar la velocidad de las reacciones. Además, la reacción tal como se pone en práctica normalmente a escala industrial, evacua hacia el medio ambiente un halogenuro de alcohol, un halogenuro de hidrógeno, un éter dialcohílico y una mezcla de reacción acuosa contaminada, a menos que estos productos sean recogidos y tratados de nuevo mediante procedimientos de control de la contaminación. El procedimiento clásico de secado y de separación del éter consiste en poner a éste en contacto con ácido sulfúrico concentrado. Esto produce una corriente de ácido sulfúrico diluido contaminada por sulfato de alcohol, que suscita un problema difícil de eliminación. Si se la descarga en una masa de agua superficial, se introduce en esta corriente una fuente importante de iones sulfato, obteniéndose como resultado una reducción del oxígeno disuelto en la corriente en cuestión. El presente procedimiento no exige ácido sulfúrico, a excepción de para una

30

28029

purificación extremada o un secado, en el curso del cual se produce solamente una dilución del ácido sulfúrico con el agua. Es ventajoso, por consiguiente, prever un procedimiento en circuito cerrado, que reduce la cantidad de éter dialcohílico producido, así como el éter dialcohílico, el halogenuro de hidrógeno y el ácido acuoso liberados al medio ambiente. Es igualmente deseable prever un procedimiento de producción de un halogenuro de alcohol exento de éter, esencialmente seco.

Los defectos anteriormente citados de los procedimientos de la técnica anterior, han sido prácticamente superados gracias a la presente invención, que prevé un procedimiento de producción de halogenuro de alcohol de 1 a 4 átomos de carbono, secos, comprendiendo este procedimiento la reacción de un correspondiente alcohol de 1 a 4 átomos de carbono, con al menos un exceso de un 10% de la cantidad estequiométrica de halogenuro de hidrógeno a una temperatura de 50-180°C, bajo una presión de 1,77 a 28,2 kg/cm², para mantener una porción importante del agua de reacción en fase líquida, la retirada de la fase de vapor de halogenuro orgánico-halogenuro de hidrógeno fuera de la zona de reacción, y la puesta en contacto de esta fase con una corriente de reflujo líquida de halogenuro orgánico-halogenuro de hidrógeno, la retirada de los vapores fuera de la zona de contacto antes mencionada, en un estado seco, y la separación del halogenuro orgánico desde el halogenuro de hidrógeno.

En el procedimiento de la presente invención se puede utilizar prácticamente cualquier alcohol alifático inferior, por ejemplo, metanol, etanol, propanol, isopropa-

nol, butanol, butanol secundario y butanol terciario. Se podrían utilizar alcoholes superiores que tengan hasta 8 átomos de carbono, pero sólo existe poca o ninguna demanda industrial de halogenuros de alcohol de este género; por consiguiente, la descripción siguiente se referirá más en particular, a alcanoles que tienen de 1 a 4 átomos de carbono.

Se puede emplear prácticamente cualquier halogenuro de hidrógeno. Sin embargo, el cloruro de hidrógeno y el bromuro de hidrógeno constituyen los halogenuros utilizados industrialmente para producir halogenuros de alcohol ventajosos y, por esta razón, la exposición siguiente se referirá más en particular, a estos dos halogenuros de hidrógeno.

La presión a la cual se pone en práctica el procedimiento según la invención, es una presión que es únicamente suficiente para mantener la mayor parte del alcohol y del agua de reacción en estado líquido a la temperatura de reacción.

La reacción se desarrolla a temperaturas superiores a unos 50°C. Sin embargo, la reacción se lleva a cabo, preferentemente, a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 100 y aproximadamente 180°C. Ejemplos de presiones necesarias para el mantenimiento del metanol y del agua en estado líquido, en el procedimiento de transformación de metanol en cloruro de metilo, en el intervalo de temperaturas arriba mencionado (100-180°C), van desde aproximadamente 7,5 a 21,2 kg/cm².

Según la presente invención y refiriéndose más en particular al dibujo, un alcohol, por ejemplo metanol

líquido, se introduce en un reactor 10, al mismo tiempo que, por lo menos un exceso de un 10% con relación a la cantidad estequiométrica de halogenuro de hidrógeno, por ejemplo de cloruro de hidrógeno o de ácido clorhídrico (HCl). Según una forma de realización preferida, la sección de reactor consiste en un reactor de lecho hirviente o fluidificado 10, mantenido a una presión apropiada, superior a la presión atmosférica, para mantener en estado líquido el medio de reacción, a la temperatura de reacción. El calor de reacción provoca la vaporización del halogenuro de alcoholo después de la zona de reacción, al mismo tiempo que del exceso de halogenuro de hidrógeno. Esta mezcla vaporizada se envía a una torre de rectificación, de relleno, 11, localizada preferentemente por encima del reactor de lecho fluidificado 10, en la cual esta mezcla es puesta en contacto con un producto de reflujo líquido 11a, saturado de halogenuro de hidrógeno, normalmente en exceso con relación a la cantidad requerida para la reacción con el alcohol en el reactor 10. Este halogenuro de hidrógeno forma una mezcla azeotrópica de punto de ebullición máximo, con el vapor de agua de los gases, en el interior de la torre de rectificación 11, y arrastra hacia abajo a esta agua fijada, en forma de un líquido, secando de este modo el producto.

La torre de rectificación 11, además de secar el halogenuro de alcoholo, produce un ambiente de bajo contenido de agua, en el cual el exceso de halogenuro de hidrógeno reaccionará con cualquier éter dialcohílico formado como producto secundario en la sección de reactor, para convertir el éter en el halogenuro de alcoholo co-

irrespondiente y en agua. La torre de rectificación 11 está provista de un condensador 12 y de un depósito de reflujo 13. El procedimiento puede ser puesto en práctica con una presión suficiente para que el condensador 12 asegure la condensación del reflujo, sin utilización de una refrigeración. Los líquidos que se acumulan en el depósito de reflujo 13, se envían a la cabeza de la torre de rectificación 11, y los gases no condensados procedentes del depósito de reflujo 13 y que consisten principalmente en halogenuro de alcoholo y halogenuro de hidrógeno, con muy pequeñas cantidades de humedad y de éter, son dirigidos hacia un condensador 14 con el fin de condensar totalmente los gases procedentes del depósito de reflujo 13. El condensado que sale de este condensador total 14, es bombeado al aparato de destilación de halogenuro de hidrógeno 15, donde el halogenuro de hidrógeno disuelto en la fase orgánica líquida se separa por destilación mediante una técnica conocida y es devuelto por 20 a la reacción. El cloruro de alcoholo es retirado de la parte inferior del aparato de destilación.

A título de variante, puede realizarse la separación del cloruro de metilo desde el exceso de cloruro de hidrógeno, según varias maneras conocidas; a título de ejemplo, la corriente gaseosa que sale de la torre 11 puede ser comprimida para licuar las constituyentes orgánicas totalmente o en parte, y esta mezcla puede alimentarse entonces a un aparato de destilación a presión elevada. Si una pérdida del exceso de cloruro de hidrógeno no es perjudicial desde el punto de vista económico, se puede retirar este exceso por absorción de agua.

El reactor 10 se mantiene a un volumen relativamente constante, retirando mezcla de reacción desde dicho reactor y aplicando una rectificación en un aparato de rectificación 16, para separar el halogenuro de alcohol y el halogenuro de hidrógeno, que se envían a la torre de rectificación 11. Un rehervidor puede proporcionar el calor de rectificación, o bien se puede utilizar una inyección de vapor vivo. El efluente 16a del aparato de rectificación 16 es un hidrácido halogenado acuoso, de punto de ebullición constante, por ejemplo, ácido clorhídrico.

Para utilizar la menor energía posible en el procedimiento, el calor desprendido del efluente formado por el hidrácido halogenado, puede ser cambiado, en un cambiador de calor 17, con la alimentación de alcohol alcohílico 19, y éste puede ser llevado hasta su punto de ebullición. Esto proporcionará una menor formación global de hidrácido halogenado a la salida del aparato de rectificación 16, si se utiliza una inyección de vapor a presión en éste. Igualmente, el halogenuro de hidrógeno puede ser precalentado hasta la temperatura de reacción en un cambiador 18, pero su capacidad térmica o calor específico es bajo en comparación con el del alcohol alcohílico.

El ácido acuoso que sale del aparato de rectificación 16, puede ser enviado a un aparato de concentración de halogenuro de hidrógeno a baja presión 16b, siendo desechada el agua y recirculándose el ácido concentrado a la zona de reacción. El producto final del procedimiento de la presente invención es cloruro de metilo, siendo el agua el único producto secundario.

La cantidad retenida en la sección del reac-

tor 10 estará normalmente comprendida entre 0,0028 y 0,28 metros cúbicos/mol de alcohol alcohílico alimentado por hora. Un aumento de la cantidad retenida en el reactor de lecho fluidificado 10, hace disminuir la cantidad de éter que penetra en la torre 11, y disminuye la cantidad de ex-

5 ceso de halogenuro de hidrógeno necesario para secar el halogenuro de alcohilo.

Ejemplo 1.

Se alimentan 9,07 kg por hora de metanol y 15,8 kg por hora de cloruro de hidrógeno, a un reactor de un volumen de 75,6 litros, mantenido a una presión de 10,6 kilogramos/cm² y a una temperatura de 120°C. Por debajo del reactor se encuentra una torre de relleno, provista de un reflujo 2/1 de cloruro de metilo seco, saturado

10 de cloruro de hidrógeno, que ha estado en contacto con el vapor ascendente procedente del reactor, y que ha secado los gases. Los gases que salen de la torre consisten en

15 4,2 kg por hora de cloruro de hidrógeno y en 14,4 kg por hora de cloruro de metilo, que contiene 170 partes molares por millón de partes de agua y menos de 1 parte molar por

20 millón de partes de éter dimetílico. La descarga del reactor, que consiste en cloruro de hidrógeno disuelto, en cloruro de metilo y en éter en agua, se separa del cloruro de metileno, del metanol, del cloruro de hidrógeno y del éter

25 dimetílico, para dar una corriente de colas que comprende 0,82 kg por hora de cloruro de hidrógeno disueltos en 5,2 kg por hora de agua que contiene menos de 1 ppm de cada uno de los productos formados por el metanol, el cloruro de metilo y el éter dimetílico.

Se puede utilizar ácido clorhídrico acuoso

tal cual, o bien se le puede concentrar hasta aproximadamente un 20% de ácido, mediante destilación atmosférica, y volverlo a enviar al aparato de clorhidratación, constituyendo el agua el único producto secundario del sistema.

5

Ejemplo 2.

Se alimentan 42,4 kg por hora de metanol y 62,5 kg por hora de cloruro de hidrógeno, a un reactor de un volumen de 185 litros, mantenido a una presión de 17,7 kg/cm² y a 168°C. Por encima del reactor se encuentra una torre de relleno provista de un reflujo de 2,15 de cloruro de metilo seco saturado de cloruro de hidrógeno, que ha estado en contacto con el vapor ascendente procedente del reactor, secando los gases. Los gases que salen de la torre consisten en 13,95 kg por hora de cloruro de hidrógeno, y en 66,7 kg por hora de cloruro de metilo, que contiene 210 ppm. de agua y menos de 3 ppm de éter dimetílico. La descarga del reactor, que consiste en cloruro de hidrógeno disuelto, cloruro de metilo y éter en agua, se separa del vapor de agua, del cloruro de metilo, del metanol, del cloruro de hidrógeno y del éter dimetílico, con 20,4 kg por hora de vapor, para dar una corriente de colas que consiste en 3,27 kg por hora de cloruro de hidrógeno disueltos en 44,0 kg por hora de agua que contiene menos de 1 parte molar por millón de partes de cada uno de los productos formados por el cloruro de metilo y el éter dimetílico, y 6 partes molares por millón de partes de metanol.

15

20

25

Ejemplo 3

Se alimentan 42,1 kg por hora de metanol y 71,6 kg por hora de cloruro de hidrógeno, en un reactor

30

de un volumen de 92,6 litros, mantenido a una presión de 17,7 kg/cm² y a 168°C. Encima del reactor se encuentra una torre de relleno provista de un reflujo de 2,01 de cloruro de metilo seco saturado de cloruro de hidrógeno, que ha estado en contacto con el vapor ascendente procedente del reactor, secando los gases. Los gases que salen de la torre consisten en 21,2 kg por hora de cloruro de hidrógeno y en 66,5 kg por hora de cloruro de metilo, que contiene 105 ppm de agua y menos de 1 ppm. de éter dimetílico. La descarga del reactor, que consiste en cloruro de hidrógeno disuelto, cloruro de metilo y éter en agua, se separa del cloruro de metilo, del metanol, del cloruro de hidrógeno y del éter dimetílico, para dar una corriente de colas que consiste en 3,10 kg por hora de cloruro de hidrógeno disueltos en 23,7 kg por hora de agua que contiene menos de 1 ppm. de cada uno de los productos formados por el metanol, el cloruro de metilo y el éter dimetílico.

Si se desea, el cloruro de metilo preparado por el presente procedimiento o por otros procedimientos, se seca prácticamente de un modo total (es decir, hasta menos de aproximadamente 400 partes molares de agua por millón de partes de cloruro de metilo) procediendo a una destilación de cloruro de metilo húmedo en presencia de por lo menos un 10% molar de cloruro de hidrógeno con relación al cloruro de metilo, al agua y a cualquiera de los otros componentes de la mezcla a destilar. La destilación se realiza a una presión superior a la presión atmosférica, y a una temperatura que permite producir un ácido clorhídrico acuoso de menos de 36% en peso y, preferentemente, bajo una presión superior a la presión atmosférica y bajo una tempe-

ratura suficiente, que son tales que se produce un ácido clorhídrico azeotrópico que contiene una baja concentración de cloruro de hidrógeno. Un aumento de las presiones permite un aumento de las temperaturas en los productos de colas, lo que da mezclas azeotrópicas de ácido clorhídrico de una concentración más baja.

Las variables que pueden ser ajustadas para dar un menor contenido de agua del cloruro de metilo y/o una concentración más elevada o más baja de ácido, son el porcentaje molar de cloruro de hidrógeno, la relación de reflujo, el número de platos (teórico), la presión y/o la temperatura.

Este procedimiento de secado es interesante para secar el cloruro de metilo, tanto si el agua es el resultado de un contacto físico, como si lo es de una reacción química que da como resultado la mezcla del cloruro de metilo con el agua. A título de ejemplo, el cloruro de metilo producido por la clorhidratación de metanol es secado con igual facilidad que el cloruro de metilo físicamente mezclado con agua, después de un tratamiento de un material en presencia de agua y de cloruro de metilo.

El procedimiento de secado se pone en práctica, preferentemente, a una presión superior a la presión atmosférica, es decir de aproximadamente 7,5 a 22,5 kg/cm². Son preferibles las temperaturas a las cuales hierve la mezcla azeotrópica de ácido clorhídrico acuoso para una presión como ésta, aunque son interesantes temperaturas inferiores, si se desea una concentración de ácido alta. Son ventajosas las relaciones de reflujo comprendidas entre aproximadamente 1,3 y 4,0 para obtener una uti-

5

10

15

20

25

30

lización eficaz del cloruro de hidrógeno. El número teórico de platos en el aparato de rectificación o en la columna, puede variar, como tolerancia, desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 150.

5

La introducción de cloruro de hidrógeno en el sistema para obtener las condiciones deseadas de destilación, se efectúa generalmente en el aparato de destilación, pero este cloruro de hidrógeno puede estar presente en la alimentación como consecuencia del empleo de un exceso con relación a las propiedades estequiométricas en una reacción, por ejemplo, en la cual se produce cloruro de metilo, o bien puede estar presente como producto secundario de un procedimiento.

10

Ejemplo 4.

15

Se hacen reaccionar 1,32 kg - mol de metanol con un exceso molar de 39,7 % con relación a la cantidad estequiométrica de cloruro de hidrógeno a 166°C. El efluente resultante, a saber cloruro de metilo, agua y cloruro de hidrógeno que no ha reaccionado, se alimenta a una columna de destilación de un diámetro interno de 14,0 cm y de una altura de 15,3 metros, estando rellena esta columna de silletas de 1,27 cm. La columna de destilación se hace funcionar a 17,7 kg/cm² y a 210°C en el rehervidor, con un condensador de reflujo a 64°C. El reflujo molar se fija en 2,04. El producto gaseoso se analiza para determinar el contenido de agua, habiéndose encontrado que éste contiene menos de 200 ppm. El producto de colas del aparato de destilación está constituido por ácido clorhídrico acuoso de 9,95%.

20

25

30

28029

REIVINDICACIONES

1

5

10

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción por DIEZ años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

20

25

1ª.- Procedimiento de obtención de halogenuros de alcohol de C_1-C_4 , secos, caracterizado porque se hace reaccionar el alcohol de 1 a 4 átomos de carbono correspondiente, con por lo menos un 10% de exceso con relación a la cantidad estequiométrica de halogenuro de hidrógeno, a una temperatura de 50 a 180°C y bajo una presión de 1,77 a 28,2 kg/cm², para mantener una porción importante del agua de reacción en fase líquida, se retira de la zona de reacción la fase de vapor de halogenuro orgánico y de halogenuro de hidrógeno, y se la pone en contacto con una corriente de reflujo líquida de halogenuro orgánico y de halogenuro de hidrógeno, se retiran los vapores de la zona de contacto arriba mencionada, en estado seco, y se separa el halogenuro orgánico desde el halogenuro de hidrógeno.

30

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque comprende las fases de operación siguientes: (a) la reacción del alcohol de 1 a 4 átomos de carbono correspondiente con un halogenuro de hidrógeno a una temperatura de 50 a 180°C y bajo una presión de

1 1,75 - 28 Kg/cm² manométricos para mantener una proporción
importante del alcohol y del agua de reacción en fase lí-
quida; (b) la puesta en contacto de los productos de reac-
5 ción gaseosos con una porción en fase líquida de los pro-
ductos de reacción; (c) la retirada de los productos
gaseosos desprendidos de la fase (b) y su condensación,
la devolución de una porción del condensado a la fase
(b), la separación del resto de halogenuro de alcohol y
10 de halogenuro de hidrógeno, y la devolución del halogenuro
de hidrógeno a la fase (a); y (d) la retirada de una par-
te del medio de reacción en fase líquida, de la fase (a),
la separación del alcohol, del halogenuro de alcohol y
del halogenuro de hidrógeno desde el agua y el hidrácido
15 halogenado disuelto, la devolución del alcohol, del ha-
logenuro de alcohol y del halogenuro de hidrógeno a la
fase (a), y la concentración del hidrácido halogenado
acuoso.

3^a.- "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE HALOGE-
20 NUROS DE ALCOHILO DE C₁-C₄ SECOS".

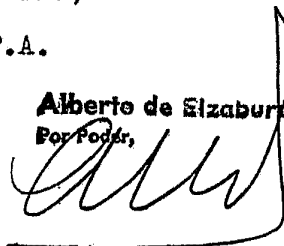
Tal y como se ha descrito en la Memoria que
antecede, representado en los dibujos que se acompañan y
con los fines que se han especificado.

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

25 Madrid, 23. ABR. 1979

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poder,



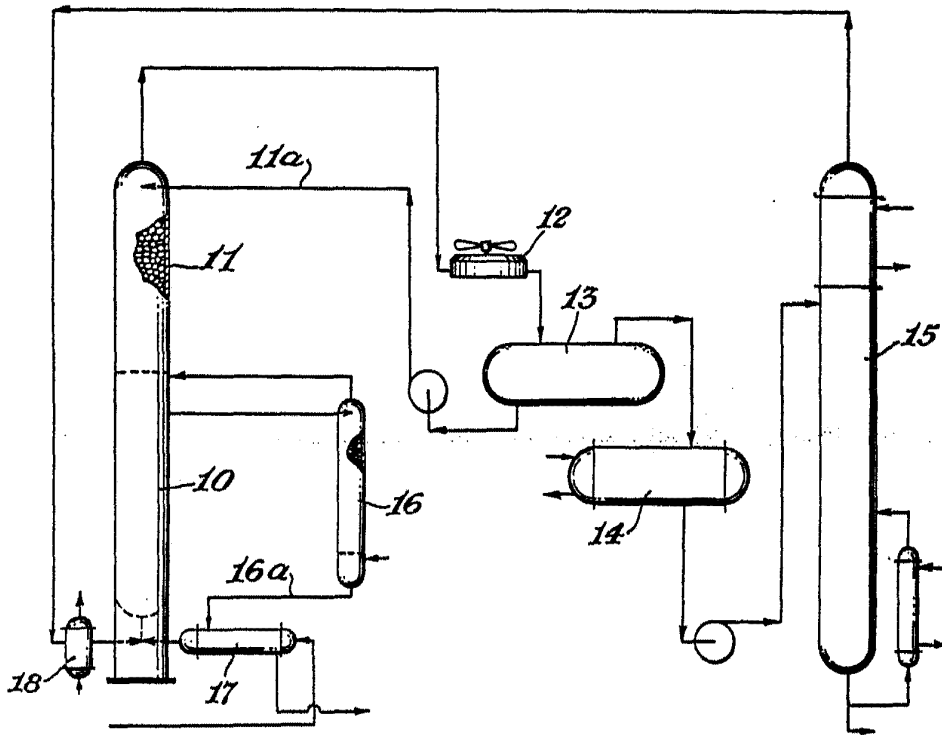
30

22039

JL/.

mle

P71154



Alberto de Elizaburu
Per Foster