



(12)

BREVET DE INVENTIE

Hotarirea de acordare a brevetului de inventie poate fi revocata
in termen de 6 luni de la data publicarii

(21) Nr. cerere: **141267**

(61) Perfectionare la brevet:
Nr.

(22) Data de depozit: **14.08.89**

(62) Divizata din cererea:
Nr.

(30) Prioritate:

(86) Cerere internationala PCT:
Nr.

(41) Data publicarii cererii:
BOPI nr.

(87) Publicare internationala:
Nr.

(42) Data publicarii hotaririi de acordare a brevetului:
30.06.93 BOPI nr. 6/93

(56) Documente din stadiul tehnicii:
DE 2422969 C2;
SU 199859

(45) Data publicarii brevetului:
BOPI nr.

(71) Solicitant: (72)

(73) Titular: (72)

(72) Inventatori: Trabalka Carol, Szabó Rozsika-Lili, Medias, judetul Sibiu, RO

(54) Procedeu de sinteza a clorurii de metil

(57) **Rezumat:** Prezenta inventie se refera la un procedeu de sinteza a clorurii de metil, prin hidro-clorurarea catalitica eterogena a metanolului, in prezenta de solutie 30% de $ZnCl_2$. Gazele brute din reactie sunt racite, in scopul condensarii HCl si CH_3OH , se recircula in proces, dupa recuperare, iar clorura de metil, gazoasa, este neutralizata cu

solutie 5% de NaOH pentru retinerea HCl rezidual si a CO_2 , apoi este tratata cu solutie de H_2SO_4 , de concentratie 90...98%, pentru uscarea si retinerea dimetileterului, in final fiind supusa comprimarii, condensarii si rectificarii. In proces se recircula 80...90% din acidul clorhidric condensat, dupa ce s-a supus recuperarii.

Revendicari: 2

Figuri: 1

RO 106731 B1



Prezenta invenție se referă la un procedeu de sinteză a clorurii de metil.

Sînt cunoscute procedee de sinteză a clorurii de metil, în fază gazoasă prin cataliză eterogenă, utilizînd diferiți catalizatori ca: alumină sau $ZnCl_2$ depusă pe diferite suporturi, lucrînd la temperaturi cuprinse între 160 și 360°C, la rapoarte molare între HCl/CH_3OH variînd de la 0,9/1 la 1,3/1, ajungîndu-se la conversii de peste 90% a metanolului. (Brevet DE nr. 2422969; Brevet SU nr. 199859; Brevet FR nr. 2034166). Gazele brute de reacție conținînd clorură de metil, produse secundare de reacție, în special apă și dimetileter, cît și materii prime nereacționate ca metanol și acid clorhidric, sînt prelucrate în modul descris în continuare.

- Prin răcire și spălare cu soluții de acid clorhidric se condensează majoritatea acidului clorhidric, a apei și metanolului, rezultînd un acid clorhidric de concentrație de 30...35%.

- Gazele necondensate sînt neutralizate cu soluții diluate alcaline pentru reținerea urmelor de acid clorhidric și a bioxidului de carbon.

- Prin adsorbție în soluții concentrate de acid sulfuric se efectuează uscarea și reținerea produsului majoritar secundar, dimetileterul, cît și a urmelor de metanol.

- Urmează comprimarea, lichefierea și eventual purificarea prin distilare fracționată a clorurii de metil.

Sînt cunoscute, de asemenea, procedee în care după condensarea acidului clorhidric, a apei și a metanolului din gazele de reacție, se efectuează recircularea în sinteză a metanolului și a unei părți a acidului clorhidric condensat după efectuarea unei distilări, cînd la vîrfurile coloanei se separă un acid clorhidric cu un conținut scăzut de umiditate și metanol, iar în blaz

rămîne o soluție de acid clorhidric de compoziție apropiată de cea azeotropică, fără metanol și fără alte substanțe organice.

5 Dezavantajele procedeelelor de mai sus sînt următoarele:

- conversii și randamente relativ mici;

10 - conținut de 1...2% dimetileter, produs secundar, pentru îndepărtarea căruia se consumă o cantitate mare de H_2SO_4 , care în final reprezintă un deșeu al procesului;

15 - acidul clorhidric se recuperează și se recirculă numai parțial rămînînd un produs secundar, acid clorhidric de compoziție apropiată de azeotrop (20...22%), greu utilizabil.

20 Procedul, conform invenției, înlătură dezavantajele de mai sus, prin aceea că, efectuează distilarea acidului clorhidric condensat din gazele de reacție, după o prealabilă amestecare a acestuia cu deșeurile de acid sulfuric rezultat de la uscare, respectiv la absorbția dimetileterului, la o temperatură de maximum 90...100°C în blazul coloanei, și de 40...50°C în vîrfurile coloanei, recirculînd astfel în sinteză 30 80...90% din acidul clorhidric condensat împreună cu metanolul și dimetileterul separat integral, metanolul și dimetileterul care în condițiile de reacție se transformă în clorură de metil. În blazul coloanei rămîne o soluție diluată de H_2SO_4 lipsită de impurități organice cu un conținut mic (3...5%) de HCl , care se poate utiliza la decapare.

40 Avantajele procedurii, conform invenției, sînt următoarele:

- se obțin conversii și randamente ridicate;

45 - se reduce considerabil consumul specific de acid clorhidric prin recuperarea avansată din produsul secundar și recircularea lui în sinteză;

- se dă o utilizare deșeurilor de acid sulfuric, prin purificarea lui de substanțe organice.

Se dă un exemplu de realizare a invenției cu referire la figura anexată.

Reactanții dozați într-un raport molar $\text{HCl}/\text{CH}_3\text{OH}$ de 1,2/1 sînt evaporati în evaporatorul pentru metanol 2 și preîncălziți la $180\ldots 200^\circ\text{C}$ în schimbătoarele de căldură 1 și 3, apoi după amestecarea lor în preamestecătorul 4 intră în reactorul de hidrocloreurare 5. Catalizatorul este alumină impregnată cu 30% Zn_2Cl_2 . Se menține cu ajutorul agentului de transfer temperatura de $195\ldots 220^\circ\text{C}$ și se lucrează cu o încărcare specifică de 500 ml. $\text{CH}_3\text{OH}/1000$ ml catalizator.

Se condensează mai departe în condensatoarele 7 și 8 un acid clorhidric de concentrație 32...35% împreună cu metanolul nereacționat, colectîndu-se acest acid în vasul 9, de unde se dozează împreună cu H_2SO_4 epuizat din blazul coloanei de absorbție 15 în coloana de recuperare 10, menținînd în fierbătorul coloanei 11 temperatura de $90\ldots 100^\circ\text{C}$, iar în condensatorul de reflux din capul coloanei 12 temperatura de $40\ldots 50^\circ\text{C}$. Din separatorul de faze 13 acidul clorhidric împreună cu metanolul, dimetileterul și clorura de metil recuperate, se recirculă la preamestecătorul 4, lichidul separat refluxîndu-se în coloana de recuperare 10.

Gazele de reacție răcite intră într-o coloană de neutralizare 12' unde se recirculă cu o soluție diluată de NaOH de 5% din vasul 13' în vederea neutralizării urmelor de acid și a reținerii bioxidului de carbon, apoi intră în coloana de uscare și absorbție a dimetileterului 14 care este stropită cu H_2SO_4 concentrat (90...98%) recirculat din vasul 15.

Clorura de metil este comprimată

cu compresorul 16, condensată în condensatorul 17 și stocată în vasul de stocare 18, de unde este dozată în coloana de rectificare 19. Produsul finit, clorura de metil, este condensat în condensatorul 20 și stocat în vasul de stocare 21.

Prin recuperarea avansată și recircularea metanolului și a dimetileterului, conform procedurii de mai sus, se obțin conversii apropiate de 100% și randamente de peste 99% în produsul principal clorură de metil, în același timp recuperîndu-se 80...90% din produsul secundar, acidul clorhidric, prin recirculare și obținînd un produs secundar, soluție 30...40% de H_2SO_4 fără impurități organice, utilizabil la decapări.

Revendicări

1. Procedeu de sinteză a clorurii de metil, prin reacția de hidrocloreurare a metanolului, în fază gazoasă, în cataliză eterogenă, în prezență de 30% de ZnCl_2 pe suport de alumină, la raport molar $\text{CH}_3\text{OH} : \text{HCl}$ de 0,9...1 : 1,3...1, la temperaturi între 195 și 220°C , urmată de prelucrarea gazelor brute de reacție, caracterizat prin aceea că, după reacția de hidrocloreurare a metanolului, gazele brute rezultate din sinteză, care conțin pe lîngă produsul finit, materii prime nereacționate ca CH_3OH și HCl și produsul secundar majoritar, dimetileterul, sînt răcite, în scopul condensării HCl și CH_3OH , care se recirculă în proces după recuperare, iar clorura de metil gazoasă este neutralizată cu soluție de 5% de NaOH pentru reținerea HCl rezidual și a CO_2 , apoi este tratată cu soluție de H_2SO_4 de concentrație 90...98% pentru uscarea și reținerea dimetileterului, în final fiind supusă comprimării, condensării, rectificării,

rezultând clorură de metilen de puritate avansată cu randament de 99% și conversii aproape totale.

2. Procedeu, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că, acidul clorhidric condensat, de concentrație 32...35% împreună cu metanolul rămas nereacționat, după o amestecare prea-

labilă cu H_2SO_4 epuizat, rezultat de la uscarea și absorbția dimetileterului, se distilă la temperaturi de 90...100°C, în blazul coloanei de recuperare și la 40...50°C, la vârful coloanei de recuperare, recirculându-se în sinteză 80...90% din acidul clorhidric condensat.

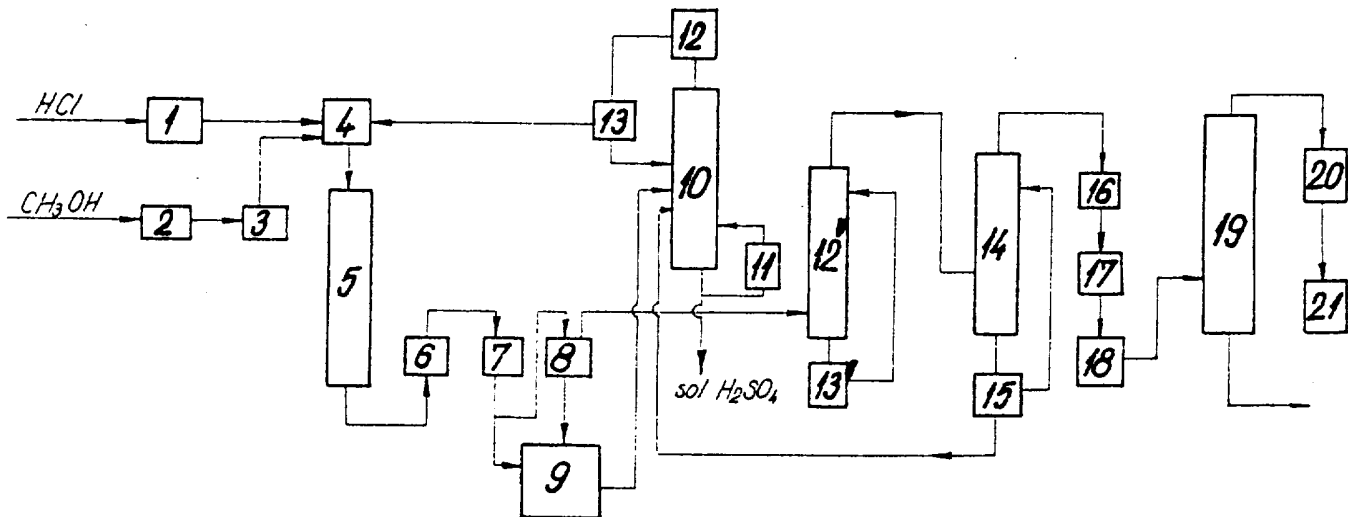
5

Președintele comisiei de invenții: ing. Orășanu Cornelia

Examinator: chim. Gruia Amelia

106731

(51) Int. Cl⁵: C 07 C 17/00



Grupa 12

Preț lei 965.00