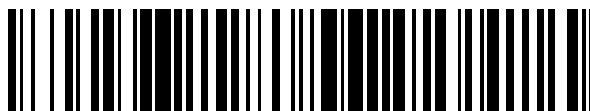


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 738 825**

51 Int. Cl.:

C07C 68/00 (2006.01)

C07C 69/00 (2006.01)

B01J 19/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.11.2013 PCT/IB2013/002498**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.05.2014 WO14072803**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.11.2013 E 13820858 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.06.2019 EP 2917172**

54 Título: **Síntesis de carbamato de metilo y carbonato de dimetilo (DMC) en presencia de separación con gas inerte o vapores supercalentados, y un reactor para la misma**

30 Prioridad:

09.11.2012 IN 3490DE2012

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

27.01.2020

73 Titular/es:

**COUNCIL OF SCIENTIFIC & INDUSTRIAL RESEARCH (100.0%)
Anusandhan Bhawan, 2 Rafi Marg
New Delhi 110001, IN**

72 Inventor/es:

**RANADE, VIVEK VINAYAK;
KELKAR, ASHUTOSH ANANT;
RANE, VILAS HARI;
KINAGE, ANIL KISAN;
SHINGOTE, SAVITA KIRAN y
ROY, LALITA SANJIB**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 738 825 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Síntesis de carbamato de metilo y carbonato de dimetilo (DMC) en presencia de separación con gas inerte o vapores supercalentados, y un reactor para la misma

La siguiente memoria descriptiva describe particularmente la invención y la manera en la que se ha de realizar:

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a la síntesis de carbonato de dimetilo (DMC) empleando un catalizador homogéneo en presencia de un gas inerte de separación o vapores supercalentados, usando un reactor de lecho relleno o un reactor de columna de burbujas. Más particularmente, la presente invención se refiere a la síntesis de carbamato de metilo (MC) en presencia de un gas inerte de separación o vapores supercalentados usando un reactor de lecho relleno o un reactor de columna de burbujas.

Antecedentes y técnica anterior de la invención

El carbamato de dimetilo (DMC) es un compuesto intermedio importante, y se usa ampliamente en la industria. Debido a su baja toxicidad, el carbonato de dimetilo se considera un producto químico "verde" con brillantes perspectivas de desarrollo. El DMC es un producto químico versátil, y se ha usado principalmente como agente de metilación y metoxicarbonilación como un sustituto seguro para el sulfato de dimetilo, el fosgeno o el haluro de metilo, que son tóxicos o corrosivos. También puede usarse como disolvente para reemplazar a los disolventes halogenados. El DMC tiene un número de octano alto y podría ser un buen aditivo para la gasolina en el futuro, y podría conducir a un aumento en la demanda de DMC. Esta creciente atención en el uso de DMC es debida principalmente a la biodegradabilidad, con una bioacumulación baja, así como a su baja toxicidad.

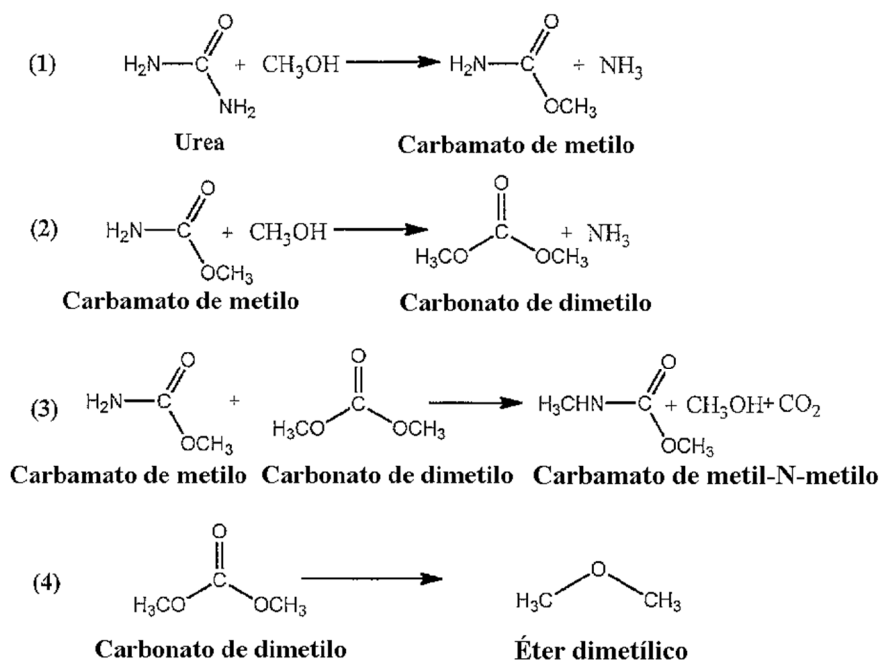
En la actualidad, el DMC se produce principalmente a partir de metanol y fosgeno en una disolución de NaOH concentrada. Debido al uso de fosgeno para su producción, el DMC ha estado limitado en el uso industrial. El DMC también puede producirse por una ruta sin fosgeno que incluye una carbonilación oxidativa del metanol en fase líquida, que se pone en práctica en la fábrica de EniChem en Ravenna usando un catalizador de CuCl. Los inconvenientes principales de este procedimiento son la baja velocidad de producción; el alto coste de separación de los productos y reaccionantes, los altos requisitos de reciclado y la necesidad de un reactor y líneas de proceso resistentes a la corrosión. Otro procedimiento sin fosgeno es la síntesis de DMC por transesterificación de carbonato cíclico con metanol, desarrollado por Asahi Kasei Chemical, Japón. Las desventajas principales de la ruta son: la baja velocidad de reacción de los epóxidos con el CO₂ y el requisito de altas presiones, y que la reacción de intercambio del carbonato cíclico con el metanol está limitada por el equilibrio.

La economía del procedimiento es afectada debido al uso de epóxido, que es caro, y la formación de etilenglicol como subproducto en cantidad estequiométrica.

El CO₂, como material fácilmente disponible, barato y aceptable desde el punto de vista medioambiental, se ha investigado ampliamente como materia prima para la síntesis de DMC. Pero todavía los progresos hechos hasta ahora no son satisfactorios debido a la dificultad de activación del CO₂, y a limitaciones termodinámicas.

La síntesis de DMC por la reacción de urea y metanol es una ruta alternativa atractiva. Este será un Procedimiento VERDE, que está basado en materias primas baratas y renovables.

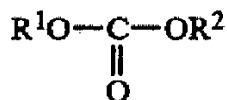
El esquema de reacción se presenta a continuación:



Esquema 1

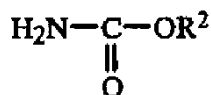
Hay en los últimos tiempos varias patentes, así como publicaciones, sobre la síntesis de DMC a partir de metanol y urea, enumeradas a continuación:

La patente de EE.UU. 4.436.668 se refiere a la preparación de carbonatos de fórmula I,



5

haciendo reaccionar un éster de ácido carbámico de la fórmula II;



10

con un alcohol de la fórmula $\text{R}^1\text{-OH}$ (en donde R^1 y R^2 tienen los significados descritos en dicha patente), en presencia de gas de separación y en presencia o ausencia de un catalizador. El producto final se retira de la mezcla por destilación fraccionada.

15

Esta patente no habla acerca del modo de operación para el reactor usado (discontinuo o continuo), y además el intervalo de carbonatos cubiertos es más alto. Para los carbonatos de dialquilo superiores, los productos no son volátiles, y solo se retira amoníaco durante la separación con gas inerte. Los detalles referentes a la separación de los carbonatos producto junto con amoníaco no están detallados en la patente. Por tanto no está claro cómo se lleva a cabo la separación. Esto es crucial, dado que los carbonatos de dialquilo producto tampoco son estables en las condiciones de reacción, y pueden sufrir una reacción de descarboxilación.

20

Un artículo titulado "High-Yield Synthesis of Dimethyl Carbonate from Urea and Methanol Using a Catalytic Distillation Process", de Mouhua Wang, Hui Wang et.al. en Ind. Eng. Chem. Res. 2007, 46, 2683-2687, se refiere a una técnica de destilación catalítica para la síntesis de DMC que minimiza otras reacciones secundarias. El artículo describe además un rendimiento de DMC de 60-70% mediante un reactor de destilación catalítica sobre un catalizador a base de Zn. En este método el DMC formado como producto se retira de la reacción según se forma, y el condensador de destilación tiene una relación de reflujo ajustada. Debido a esto el DMC producto se retira de la mezcla de reacción, y parte del DMC producto, junto con el metanol disolvente, se devuelve al reactor. El DMC que vuelve a la mezcla de reacción puede reaccionar adicionalmente para formar MMC como subproducto o descomponerse para formar DME, reduciendo así el rendimiento global del DMC.

25

Un artículo titulado "Synthesis of dimethyl carbonate from urea and methanol using polyphosphoric acid as catalyst", de Jianjun Sun et. al en Journal of molecular catalysis A. chemical 239(2005) 82-86, describe la síntesis de DMC a partir de urea y metanol en una operación discontinua. Se usa ácido polifosfórico (PPA) como catalizador y un

absorbente para el amoniaco producido durante la reacción. El inconveniente de esta estrategia es que el ácido fosfórico reacciona con el amoniaco formado y se consume durante la reacción.

Es obvio que para cualquier reacción reversible, la retirada de al menos uno de los productos del medio de reacción impulsará la reacción en una dirección de avance. Sin embargo, la mayor parte de la técnica anterior se centra en separar el amoniaco de la masa de reaccionantes y no en la retirada del DMC de la masa de reaccionantes. Los gases inertes usados en la técnica anterior incluyen N₂, CO₂, argón, He, etano, metano y propano. Sin embargo, ninguna de la técnica anterior describe la separación con vapores supercalentados, que tienen varias ventajas sobre los agentes de separación descritos previamente.

En algunas técnicas anteriores existentes que describen el uso de destilación catalítica, la separación puede producirse dentro de la parte de la columna de destilación catalítica. En estos casos la relación de reflujo es fija, y esto puede conducir a que parte del DMC producto vuelva al reactor. Se sabe que el DMC se descompone en presencia de catalizadores, y esto puede conducir a una pérdida en el rendimiento de DMC. Sin embargo, esta separación es con metanol saturado y en modo a contracorriente, lo que sucede en cualquier columna de destilación con sección de separación. Además, no hay ninguna descripción anterior sobre ninguna otra forma de separación.

La solicitud de patente internacional WO 02/096851 describe un procedimiento para preparar carbonatos de dialquilo, en donde la reacción catalizada se lleva a cabo en un reactor de columna de destilación reactivo y el producto de reacción, carbonato de dimetilo (DMC), se purifica por medio de una destilación extractiva.

Los inventores de la presente invención observaron que mediante una retirada eficaz del subproducto, el amoniaco es necesario para desplazar el equilibrio en dirección de avance, una retirada simultánea eficaz del DMC puede reducir la descomposición del DMC, potenciando de este modo el rendimiento y la selectividad. Pero las técnicas anteriores no proporcionan medios eficaces para realizar lo mismo. Para vencer este vacío en la técnica, los inventores han realizado la retirada del DMC usando un reactor de lecho relleno y un reactor de columna de burbujas dividido en secciones.

Además, aunque el reactor de lecho relleno y los reactores de columna de burbujas se conocen en la técnica, se desea, no obstante, proporcionar un reactor de columna de burbujas con una configuración mejorada que pueda permitir una separación significativamente mejor que la de los reactores de columna rellena [separación a contracorriente] o agitados, o los reactores de columna de burbujas verticales. Es deseable además proporcionar un reactor de columna de burbujas horizontal dividido en secciones, con una o más secciones configuradas para permitir la separación tanto del amoniaco como del DMC simultáneamente, lo que no se conoce en la técnica.

Objetos de la invención

El principal objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento eficaz para la síntesis de carbamato de metilo (MC) y carbonato de dimetilo (DMC) usando un reactor de lecho relleno o reactor de columna de burbujas.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento mejorado retirando el amoniaco y el DMC por separación usando gas inerte y vapores supercalentados.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 representa un reactor [100] de MC y/o DMC con separación por gas inerte. Se muestra en la Figura 1 un reactor sencillo con la instalación de separación con gas inerte. La presión interior es controlada por el regulador [109] de presión trasero. Los reaccionantes entran en el reactor a través de la entrada [104] de alimentación. Los gases inertes o vapores supercalentados se alimentan a través de las entradas [103] simples o múltiples, donde la presión de alimentación es mantenida por el regulador de presión. Hay una disposición para distribuir apropiadamente los gases o vapores [102] supercalentados en el medio líquido formado por encima. La corriente de salida de vapor se hace pasar después a través del condensador [110] para separar los no condensables de los condensables.

La Figura 2 representa un reactor [200] de columna de burbujas dividido en secciones, horizontal. El esquema del reactor de columna de burbujas horizontal dividido en secciones se muestra en la Figura 2. Este reactor puede tener uno o varios compartimentos [201] a través de los cuales pasa la alimentación una tras otra. La mezcla de reaccionantes se alimenta a través de la entrada [204] de alimentación, que puede ser la alimentación fresca o bien los reaccionantes sin reaccionar reciclados y gas de separación o vapor a través de la entrada [203] de gas. La presión dentro del reactor es mantenida por el regulador [209] de presión trasero. El gas de separación es distribuido apropiadamente por la disposición [203] de distribución de gas en el medio líquido formado por encima. Está provisto un dispositivo de transferencia de calor adecuado para mantener la temperatura del reactor dentro de un intervalo estipulado. Hay una disposición para la salida [206] de la fase líquida, sin embargo, esta puede usarse o no. El vapor [207] producto se extrae y se envía al condensador [210] para separar los condensables y los no condensables.

La Figura 3 representa un diagrama esquemático del sistema reactor de lecho relleno a pequeña escala. Se muestra un esquema de la configuración del reactor de lecho relleno a pequeña escala en la Figura 3.

La Figura 4 representa la configuración del reactor de lecho relleno. Aquí una disolución de urea/carbamato de metilo en metanol se lleva al contacto con un gas de separación distribuido apropiadamente (vapores de metanol supercalentados en este caso) en modo a contracorriente en un reactor de lecho relleno. El condensador condensa los vapores, y la presión interior es mantenida con la ayuda de un regulador de presión trasero, emitiendo los no condensables. Un refrigerador de producto en la parte inferior enfría el líquido producto fuera de la parte inferior del reactor para que pueda ser almacenado y analizado.

La Figura 5 representa un diagrama esquemático del sistema reactor de columna de burbujas a pequeña escala que se muestra en la figura 5, y la Figura 6 representa la configuración del reactor de columna de burbujas real con una única sección. Aquí la disolución de urea/carbamato de metilo se alimenta desde la parte superior del reactor. La tubería de alimentación está sumergida directamente dentro del medio líquido, y se introduce un gas de separación distribuido apropiadamente a través de la parte inferior del reactor. El vapor producto se extrae del reactor y pasa a través del condensador. Los productos condensables se recogen en el colector del vapor producto, y los no condensables se purgan hacia el sistema de depuración mediante el regulador de presión trasero que mantiene la presión estipulada dentro del reactor.

Compendio de la invención

Por consiguiente, la presente invención proporciona un procedimiento para la síntesis de carbamato de metilo y carbonato de dimetilo (DMC) en un reactor, que comprende:

- a. alimentar una alimentación de reaccionantes líquidos que comprende urea y metanol o carbamato de metilo y metanol a un recipiente [201] reactor seleccionado de reactores de lecho relleno y reactores de columna de burbujas que tienen separación a contracorriente y a corriente cruzada, y que contienen un catalizador homogéneo soluble en la mezcla de reacción, y dejar reaccionar;
 - b. hacer pasar el gas inerte o vapores de metanol supercalentados a dicho recipiente [201] reactor a través de la válvula [203] de entrada regulando la presión para asegurar un flujo positivo del gas inerte y separar el amoniaco y el DMC formados durante la reacción a través del orificio [207] de salida;
 - c. hacer pasar los gases producto recogidos del orificio [207] de salida a través del condensador [209] y el separador [210] gas-líquido;
 - d. retirar los productos en fase líquida del reactor [200] a través del orificio [206] de salida de líquidos;
 - e. opcionalmente, reciclar el metanol o el producto gaseoso al recipiente reactor para una reacción adicional a través del orificio [204] de entrada;
- en donde la reacción se lleva a cabo en presencia del catalizador homogéneo $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$.

Según la invención, se usa un catalizador homogéneo, el catalizador será soluble en la mezcla de reacción.

En una realización de la presente invención, el reactor usado se selecciona de reactores de lecho relleno y reactores de columna de burbujas que tienen separación a contracorriente y a corriente cruzada, preferiblemente reactores de columna de burbujas horizontales Y reactores [200] de columna de burbujas horizontales divididos en secciones.

En otra realización de la presente invención, el gas inerte se selecciona de aire, CO_2 , He, Ar y N_2 .

En aún otra realización de la presente invención, la velocidad del gas inerte o vapores de metanol supercalentados usados para separación el amoniaco y el DMC está en el intervalo de 1×10^{-4} a 0,1 m/s.

En aún otra realización de la presente invención, la presión en la etapa (b) se regula manteniendo una diferencia de presión constante entre el regulador de presión constante ajustado a una válvula de entrada y el regulador de presión trasero ajustado a una válvula de salida para asegurar un flujo positivo del gas inerte.

En aún otra realización de la presente invención, la temperatura del reactor se mantiene a una temperatura en el intervalo de 130-210°C.

En aún otra realización de la presente invención, el procedimiento es discontinuo o continuo.

En aún otra realización de la presente invención, la relación de la corriente de gas de reciclado/alimentación de reaccionantes líquidos está en el intervalo de 0,5 a 15.

En aún otra realización, la presente invención proporciona un uso de un reactor [200] de columna de burbujas horizontal dividido en secciones para la síntesis de carbamato de metilo y carbonato de dimetilo (DMC), que comprende:

- a. Reactor con compartimentos [201] simples o múltiples para recibir la alimentación de reaccionantes líquidos que comprende urea y metanol o carbamato de metilo y metanol a través de los orificios [204] de entrada para que se produzca la reacción;
- b. Cámara [202] distribuidora de gas situada dentro del reactor [200] de columna de burbujas cilíndrico que comprende una placa que interseca el cilindro con o sin un ángulo al eje del cilindro [200];

- 5 c. Orificios [203] de entrada simples o múltiples ajustados a la cámara [202] distribuidora de gas para distribuir el gas;
- d. Orificios [203] de entrada simples o múltiples ajustados con un regulador de presión constante, orificios [207] de salida de gas/vapor simples o múltiples dotados de un regulador [209] de presión trasero para la fase gaseosa, en donde la diferencia de presión de 68.947,6 Pa (10 psi) es mantenida para asegurar un flujo positivo del gas inerte al reactor [201];
- 10 e. Orificios [206] de salida de líquidos simples o múltiples con un filtro [206a] en línea ajustado al reactor [200] para la extracción de la fase líquida;
- f. Dispositivo [208] de transferencia de calor ajustado al reactor [200] para mantener la temperatura de la reacción;
- g. Condensador y separador [210] gas-líquido ajustado a los orificios [207] de salida, en donde el producto en forma de vapor es condensado y separado de los componentes líquidos;
- h. Salida para el condensado [211] y salida para el no condensado [212] conectada al separador [210] gas-líquido.
- 15 En aún otra realización, la presente invención proporciona un uso de un reactor de columna de burbujas horizontal dividido en secciones que comprende una entrada de reciclado para reciclar el metanol o el producto gaseoso al recipiente reactor para una reacción adicional a través del orificio [204] de entrada.

Descripción detallada de la invención

Los objetos de la presente invención están relacionados con el tema reivindicado.

- 20 La presente invención proporciona un procedimiento para la síntesis de carbamato de metilo y carbonato de dimetilo a partir de metanol y urea en un reactor de columna de burbujas horizontal dividido en secciones con una o muchas secciones, que permite una separación a flujo cruzado, aumentando significativamente así la eficacia del procedimiento, no solo separando el amoniaco y/o el DMC de la mezcla de reacción sino también reduciendo significativamente la descomposición del DMC a DME y la formación de MMC, separando el DMC.

- 25 La síntesis de carbamato de metilo (MC) puede llevarse a cabo usando metanol y urea en presencia o ausencia de catalizador, y la síntesis de carbonato de dimetilo (DMC) puede llevarse a cabo usando metanol y urea o carbamato de metilo en presencia de catalizador. El catalizador es homogéneo (soluble en la mezcla de reacción).

Para la primera etapa (conversión de urea en MC) no se usa catalizador, y solo es suficiente la separación por gas inerte o metanol supercalentado para obtener MC con una conversión y selectividad muy altas.

- 30 Los reaccionantes están estado líquido, los productos se obtienen en fase vaporizada y el catalizador, si se usa, puede estar en estado líquido.

Las etapas de conversión de urea en carbamato de metilo (MC) y MC en DMC pueden realizarse en un único recipiente que comprende diferentes secciones en el presente reactor de columna de burbujas horizontal.

- 35 Por consiguiente, la presente invención proporciona un procedimiento eficaz para la síntesis de carbamato de metilo y carbonato de dimetilo (DMC) en un reactor de columna de burbujas horizontal dividido en secciones, y dicho procedimiento comprende las etapas de:

- a. alimentar una alimentación de reaccionantes líquidos que comprende urea y metanol o carbamato de metilo y metanol a un recipiente [200] reactor que contiene un catalizador homogéneo soluble en la mezcla de reacción, y dejar reaccionar; el catalizador estará en estado disuelto en la columna de burbujas;
- 40 b. hacer pasar el gas inerte o los vapores supercalentados a dicho recipiente [200] reactor a través de una válvula [203] de entrada regulando la presión para asegurar un flujo positivo del gas inerte o los vapores supercalentados y separar el metanol, el DMC y el amoniaco formados durante la reacción a través del orificio [207] de salida,
- 45 c. presurizar el reactor [200] con el gas inerte y cerrar la válvula de entrada;
- d. calentar el recipiente y abrir la válvula [204] de entrada después de alcanzar la temperatura deseada y calentar adicionalmente;
- e. recoger el metanol, el DMC y el amoniaco disueltos en metanol en un reservorio después de pasar a través de un condensados enfriado conectado a la salida de un regulador de presión trasero (salida de la fase de vapor);
- 50 f. opcionalmente reciclar el metanol o el producto gaseoso al recipiente reactor para una reacción adicional a través del orificio [204] de entrada;
- g. enfriar el reactor hasta la temperatura ambiente después de completarse la reacción, recoger la mezcla de reacción en fase de vapor de los orificios [206] de salida;
- h. condensar en un condensador y un separador [210] gas-líquido; y someter a un análisis posterior.

- 55 El reactor de columna de burbujas comprenderá dispersión gas-líquido, y el reactor de columna rellena comprenderá rellenos inertes.

La presente invención proporciona un reactor [200] de columna de burbujas horizontal dividido en secciones para la síntesis de carbamato de metilo y carbonato de dimetilo (DMC), que comprende;

- a. Reactor con compartimentos [201] simples o múltiples para recibir la alimentación de reaccionantes líquidos que comprende urea y metanol o carbamato de metilo y metanol a través de los orificios [204] de entrada para que se produzca la reacción;
- b. Cámara [202] distribuidora de gas dentro del reactor de columna de burbujas cilíndrico que comprende una placa que interseca el cilindro con o sin un ángulo al eje del cilindro;
- c. Orificios [203] de entrada simples o múltiples ajustados a la cámara distribuidora de gas para distribuir gas;
- d. Orificios [204] de entrada simples o múltiples ajustados con un regulador de presión constante, orificios [207] de salida simples o múltiples ajustados con un regulador [209] de presión trasero para la fase gaseosa, en donde la diferencia de presión de 68.947,6 Pa (10 psi) es mantenida para asegurar un flujo positivo del gas inerte al reactor [201];
- e. Orificios [206] de salida simples o múltiples con un filtro [206a] en línea ajustado al reactor [201] para la fase líquida;
- f. Dispositivo [208] de transferencia de calor ajustado al reactor [201] para mantener la temperatura de la reacción;
- g. Condensador y separador [210] gas-líquido ajustado a los orificios [206] de salida, en donde el producto en forma de vapor es condensado y separado de los componentes líquidos;
- h. Salida [211] para el condensado y salida [212] para el no condensado

La presente invención proporciona un reactor [100] de MC y DMC con separación por gas inerte, que comprende;

1. Reactor [101] gas-líquido-sólido [el gas en la forma de burbujas, los sólidos podrían estar en partículas suspendidas o bien lecho relleno];
2. Distribuidor [102] de gas [tipo tubería, placa tamizadora, tapa de burbujas, cualquier otro tipo];
3. Orificios [103] de entrada simples o múltiples para la fase gaseosa;
4. Orificios [104] de entrada simples o múltiples para la fase líquida;
5. Orificios [105] de medida y/o control simples o múltiples;
6. Orificios [106] de salida simples o múltiples para la fase líquida;
7. Orificios [107] de salida simples o múltiples para la fase gaseosa;
8. Dispositivo [108] de transferencia de calor;
9. Regulador [109] de presión trasero;
10. Condensador y separador [110] gas-líquido;
11. Salida [111] para el condensado;
12. Salida [112] para el no condensado.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la síntesis de carbamato de metilo (MC) y carbonato de dimetilo (DMC) usando metanol y urea o carbamato de metilo y metanol en presencia de gas inerte o vapores supercalentados como agente de separación. El procedimiento se realiza en un reactor de columna de burbujas horizontal dividido en secciones con una o muchas secciones. El reactor de columna de burbujas horizontal dividido en secciones usado en la presente invención permite la separación a flujo cruzado, donde el gas inerte o el separador fluye horizontalmente en ángulos rectos, o flujo cruzado, hacia el líquido. La separación a flujo cruzado tiene una ventaja sobre la separación a contracorriente convencional. En una operación de separación típica, el coeficiente de transferencia de masa es insensible a la velocidad de la corriente de gas. Además, las ventajas de la separación a flujo cruzado son una baja caída de presión en la columna y mayores caudales de vapor sin inundación, permitiendo que la reacción proceda en dirección de avance, potenciando de este modo la selectividad y el rendimiento.

La torre de separación a flujo cruzado es una geometría que aumenta la sección transversal del flujo del gas, a la vez que hace alteraciones mínimas al flujo del líquido, permitiendo altas relaciones gas-líquido sin inundación. Aunque las torres de flujo cruzado ofrecen varias ventajas sobre las torres a contracorriente, su uso ha estado obstaculizado debido a la falta de procedimientos de diseño adecuados.

La presente invención ofrece un reactor de columna de burbujas horizontal dividido en secciones con configuraciones mejoradas que ofrece una flexibilidad y versatilidad sin precedentes para llevar a cabo eficazmente la síntesis de carbamato de metilo y carbonato de dimetilo. Este reactor tiene la clara ventaja sobre los equipos de transferencia de masa convencionales de que se tiene un contacto de fases de tipo flujo cruzado. La distinción puede hacerse en base a las características de la transferencia de masa y su papel en empujar la reacción hacia delante aumentando la conversión y manteniendo una selectividad razonable. Se pueden usar caudales de gas de separación más altos, lo que no es posible en la columna convencional debido a restricciones operacionales tales como caída de presión alta e inundación.

El rendimiento global del procedimiento puede ser potenciado mediante una selección apropiada de gas inerte, método de rociado, caudal de gas inerte, método de recogida y separación del gas rociado.

El rendimiento global del procedimiento puede ser potenciado rociando vapores de metanol supercalentado, el método de rociado, el caudal de los vapores de metanol.

El gas inerte que se rocía en el recipiente reactor se selecciona de aire, CO₂, He, Ar y N₂.

El reactor de columna de burbujas horizontal dividido en secciones usado para la síntesis de carbamato de metilo (MC) y carbonato de dimetilo (DMC) se detalla ahora en lo sucesivo con referencia a las figuras 1 y 2 proporcionadas en la presente memoria.

5 El reactor [100] de MC y/o DMC con separación por gas inerte en un reactor [200] de columna de burbujas horizontal comprende compartimentos [201] simples o múltiples. El reactor se alimenta con reaccionantes de alimentación líquidos, y está dotado de orificios [204] de entrada simples o múltiples para hacer pasar la alimentación de reaccionantes líquidos, un dispositivo [208] de transferencia de calor que ayuda a mantener el calor de la reacción, y orificios [206] de salida simples o múltiples para la fase líquida con un filtro [206a] en línea.

10 El distribuidor [202] de gas en la forma de tuberías, placas tamizadoras, tapa de burbujas o cualquier tipo tal se realiza dentro del reactor de columna de burbujas cilíndrico usando una placa que interseca el cilindro con o sin un ángulo al eje del cilindro; en donde el ángulo y las características del distribuidor dentro de cada compartimento se adaptan para realizar la distribución deseada de gas dentro de los diferentes compartimentos. La cámara [202] distribuidora de gas tiene orificios de entrada simples o múltiples para hacer pasar el gas a la cámara distribuidora. La cámara distribuidora está ajustada al reactor con compartimentos [201] simples o múltiples mediante tuberías [204] de entrada dotadas de un regulador de presión constante.

El reactor está dotado de orificios [207] de salida simples o múltiples, para componentes gaseosos, que están unidos al regulador [209] de presión trasero. Un condensador y separador [210] gas-líquido está unido al reactor con una salida [211] y una salida [212] para el no condensado.

20 El catalizador homogéneo será soluble en el medio de reacción.

En el procedimiento, la alimentación de reaccionantes líquidos que comprende urea y metanol o carbamato de metilo y metanol se cargan en el reactor [201] a través de orificios [204] de entrada simples o múltiples. Un gas inerte o vapores de metanol supercalentado como agente de separación contenido en el distribuidor [202] de gas se alimenta al reactor a través de la válvula [203] de entrada de gas, que está dotada de un regulador de presión constante. Tras el inicio de la reacción, el amoníaco y el metanol formados durante la reacción son retirados a través de la válvula [207] de salida, que está dotada con un regulador [209] de presión trasero.

25 La diferencia de presión de 68.947,6 Pa (10 psi) es mantenida entre el regulador de presión constante y el regulador de presión trasero para asegurar un flujo positivo del gas de separación o los vapores de metanol supercalentados. El reactor [201] se presuriza adicionalmente con el gas de separación a la presión requerida, durante lo cual la válvula [203] de entrada está cerrada mientras se mantiene la válvula [207] de salida abierta. El contenido es calentado en unas condiciones de agitación muy lenta. Al alcanzar la temperatura, la válvula [203] de entrada se abre y la reacción se continúa durante 1-3 horas. El metanol, junto con el amoníaco y el DMC formado como producto son expelidos debido a la presión positiva del gas de separación, y se recogen en una trampa (enfriada con una mezcla de hielo y sal) conectada a la salida del regulador de presión trasero (salida de vapor). Después de completarse la reacción, el reactor [201] se enfría hasta la temperatura ambiente. La mezcla de reacción obtenida en estado gaseoso se recoge en el condensador y se separa en el separador [210] gas-líquido y se analiza posteriormente por separado por HPLC y cromatografía de gases para el análisis de urea, MC y DMC, respectivamente.

En el procedimiento, opcionalmente el metanol o el carbamato de metilo formado inicialmente se recicla al recipiente reactor para una reacción adicional.

40 El gas inerte o los vapores de metanol supercalentados se hacen pasar al reactor [201] a una velocidad que varía de $1,2 \times 10^{-4}$ m/s a 0,017 m/s durante 60 a 180 minutos.

45 La presión en el regulador de presión constante y en el regulador de presión trasero pueden variarse según la naturaleza del gas usado, los reaccionantes líquidos y el catalizador usado, sin embargo, la diferencia de presión de 68.947,6 Pa (10 psi) es mantenida entre el regulador de presión constante y el regulador de presión trasero para asegurar un flujo positivo del gas de separación. La temperatura del reactor es operada a una temperatura en el intervalo de 130-190°C.

50 El reactor [201] tiene un diámetro interno que varía de 25 mm a 800 mm, y el lecho en suspensión/medio en disolución tiene una altura expandida que varía de 12 mm a 400 mm y un diámetro en el intervalo de 25 a 75 mm. La concentración del catalizador presente en el lecho en suspensión o en la fase homogénea (para catalizadores solubles) está en el intervalo de 0,04 a 0,12 mol/l.

La síntesis de la presente invención puede llevarse a cabo de manera continua o discontinua.

La relación de la corriente de gas de reciclado/alimentación de reaccionantes líquidos está en el intervalo de 0,5 a 15.

El recipiente [202] reactor está provisto de un dispositivo [208] de transferencia de calor que mantiene la temperatura deseada de la reacción.

El catalizador homogéneo será soluble en la mezcla de reacción.

La síntesis de carbamato de metilo o carbonato de dimetilo a partir de urea y metanol puede ser operada con una tasa de conversión global de urea en el intervalo de 96-98%.

5 La reacción de síntesis puede ser operada a una selectividad hacia el carbamato de metilo (MC) en el intervalo de 85-99%, y del DMC a una selectividad en el intervalo de 35 a 75%.

En una realización, la conversión de urea en MC y MC en DMC puede ser combinada en un único recipiente que comprende secciones diferentes variando las condiciones de presión y temperatura de manera correspondiente en las diferentes secciones para minimizar el consumo de utilidades a la vez de mejorar la selectividad.

10 En una realización preferida de la invención, el procedimiento puede realizarse en un reactor químico, ilustrado en la presente memoria en un reactor de tanque agitado de la Figura 3.

Reactor de lecho relleno

15 La instalación está comprendida de un reactor tubular de acero inoxidable vertical de 40 mm de D.I. y 2 m de longitud. La reacción se llevó a cabo a una presión de 2 MPa (20 bar) en un reactor tubular vertical de acero inoxidable de 40 mm de D.I. y 2 m de longitud (véase el diagrama esquemático para los detalles, figura 3). La columna del reactor estaba rellena con rellenos metálicos de alta calidad rellenos al azar. El reactor tubular estaba conectado a recipientes de alimentación. Un recipiente contiene Urea/MC+MeOH+Catalizador como alimentación de la reacción. Otro recipiente contiene solo MeOH, que es calentado en un horno para generar metanol supercalentado. El metanol supercalentado se alimenta al reactor desde la parte inferior. Se midió la diferencia en peso de los recipientes de alimentación para conocer la cantidad exacta de material alimentado al reactor. Durante el curso de la reacción los vapores que salieron de la parte superior del reactor se condensaron (temperatura del condensador 15°C) y se recogieron en un recipiente de 10 litros, mientras que el líquido que salió de la parte inferior del reactor se recogió en un recipiente de 2 litros como colas.

20 La columna del reactor se llenó con un relleno de malla SS con forma de C. El MC+MeOH+disolución de Catalizador se alimentó desde la parte superior del reactor a temperatura ambiente a la velocidad de 3 ml/min, y el metanol supercalentado se alimentó a 195°C desde la parte inferior del reactor. La temperatura del reactor fue mantenida a 190°C. El DMC producto con metanol se recogió como cabeza después de enfriar en un colector, y el MC no reaccionado, junto con el catalizador y el metanol, se recogió en la parte inferior. El MC+MeOH+disolución de Catalizador alimentado está en la forma de una fina película en la malla SS que interactúa con el metanol supercalentado que sale de la parte inferior. La función del metanol supercalentado es llevar el DMC producto y el NH₃ a la parte superior. Para estas reacciones se recogieron muestras a un intervalo de 1 h desde la parte inferior, mientras que la muestra en cabeza se recogió como muestra acumulativa al final de la reacción y se analizó por GC.

25 Al final de la reacción se midió la cantidad de MeOH puro y la mezcla MC+MeOH+Catalizador. La cantidad de mezcla de reacción recogida como cabeza y colas se midió para representar el balance de materiales de la carga alimentada y recogida.

35 Se llevaron a cabo dos experimentos, cada uno para la etapa 1 y la etapa 2, es decir, Urea a MC y para MC a DMC. Los resultados se resumen en las Tablas 1a y 1b. Puede verse que se consiguió una conversión de urea de 100%, con una selectividad a MC de casi 94% (Tabla 1a, entrada 2). La segunda etapa se llevó a cabo con un catalizador homogéneo [Sm(NO₃)₃] a 180°C. El Sm(NO₃)₃ se seleccionó en base a los resultados del cribado de catalizadores obtenidos en una configuración de 2 litros en condiciones de alimentación de N₂ y metanol a 180°C (sel. a DMC de 53,6%). El procedimiento dio como resultado una selectividad a DMC mayor que 57%, con una conversión a MC de 24,5% a 180°C en el reactor de lecho relleno, validando la separación y reduciendo el contacto del DMC con el catalizador.

Tabla 1a: Urea a MC

Entrada	Temp. (°C)	Tiempo (h)	Carga (g) (Urea + MeOH)	MeOH (g)	Conv. de urea (%)	Sel. a MC (%)	Sel. a DMC (%)	Sel. a MMC (%)
1	190	3	490	884	98+	~50* (algo de material fue atrapado dentro del reactor)	3	0,005
2	180	5	745	1.578,5	100	94	5	1,14

Condiciones de reacción: velocidad de alimentación de MeOH 7 ml/min, velocidad de alimentación de Urea + MeOH 3 ml/min.

Carga de reacción: Urea 264,55 g, MeOH 2.367 g, no catalítico.

Tabla 1b: MC a DMC

Entrada	Temp. (°C)	Tiempo (h)	Carga (g) (MC + MeOH)	MeOH (g)	Conv. a MC (%)	Sel. a DMC (%)	Sel. a MMC (%)
1	180	7	1.090	2.605	25	58	2,14
2	180	9	1.415	3.331	32	58+ (algo de material fue atrapado dentro del reactor)	1,44

Condiciones de reacción: velocidad de alimentación de MeOH 7 ml/min, velocidad de alimentación de MC + MeOH 3 ml/min.

Carga de reacción: MC 187,5 g, MeOH 1.600 g, Sm(NO₃)₃ 8,67 g

5 Se describe un reactor de columna de burbujas poco profundo con rociado de metanol supercalentado desde el fondo para separar el amoniaco y el DMC de la zona de reacción y empujar la reacción hacia delante, y evitar también la formación de DME.

Reactor de columna de burbujas

10 Con referencia a la figura 4, las reacciones se llevaron a cabo a una presión de 2-2,4 MPa (20-24 bar) en un reactor de columna de burbujas vertical de acero inoxidable de 78 mm de D.I. y 60 cm de longitud (véase el diagrama esquemático para los detalles, figura 2). El reactor de columna de burbujas se conectó a recipientes de alimentación. Un recipiente contiene MC+MeOH+Catalizador/MC+MeOH como alimentación de reacción, que se alimenta al reactor desde la parte superior a través del tubo de inmersión. Otro recipiente contiene MeOH puro, que se alimenta al horno para generar metanol supercalentado.

15 El metanol supercalentado se alimenta al reactor desde la parte inferior, y los vapores de metanol extraen el amoniaco y el DMC producto rápidamente de la mezcla de reacción y pueden reducir la formación de DME. Una cantidad significativa de MC es arrastrada también con los vapores de metanol y es recogida en cabeza junto con DMC y metanol.

20 Se midió la diferencia en peso de los recipientes de alimentación para conocer la cantidad exacta de material alimentado al reactor. Durante el curso de la reacción, los vapores que salieron de la parte superior del reactor se condensaron (temperatura del condensador 15°C) y se recogieron en un recipiente en cabeza. El líquido que salió de la parte inferior del reactor se recogió como colas en un recipiente independiente. El MC+MeOH+disolución de Catalizador se alimentó desde la parte superior del reactor a temperatura ambiente a la velocidad de 3-5 ml/min, y se alimentó metanol supercalentado (195°C) desde la parte inferior a un caudal de 7-10 ml/min. La temperatura del reactor fue mantenida a 185°C. Se llevaron a cabo unos experimentos alimentando MC+MeOH+disolución de Catalizador

25 inicialmente, y después fue reemplazado por una disolución de MC+MeOH. La mezcla de MC+MeOH se alimentó

continuamente al reactor durante un tiempo de reacción específico. El DMC producto con metanol se recogió en un colector en cabeza y el MC no reaccionado, junto con el catalizador y el metanol, se recogió en la parte inferior. Para estas reacciones, las muestras se recogieron como muestras acumulativas desde la parte inferior (MC + metanol), así como desde la parte superior (DMC + Metanol) al final de la reacción, y se analizaron por GC.

- 5 Al final de la reacción se midió la cantidad de MeOH puro y mezcla de MC+MeOH+Catalizador alimentada al reactor. Se midió la cantidad de mezcla producto recogida como cabeza y colas para estimar el balance de materiales de la carga alimentada y el material recogido.

10 Los resultados sobre la conversión a MC y la selectividad a DMC usando $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ como catalizador se resumen en la Tabla 2 a y b. Cuando la reacción se realizó alimentando continuamente MC+MeOH+disolución de Catalizador al reactor, la conversión y selectividad al DMC fueron aproximadamente similares en comparación con los resultados obtenidos del reactor de lecho relleno. Los resultados muestran una conversión a MC de 32% y una selectividad a DMC de aproximadamente 57% (Tabla 2a, entrada 3). Los autores de la invención pudieron conseguir una selectividad a DMC de 67% y una selectividad a MMC de 4% con una conversión a MC de 42% a 180°C en el reactor de columna de burbujas (Tabla 2a, entrada 4). La mejora en la selectividad fue debida principalmente a un aumento en el caudal del metanol supercalentado de 5 ml/min a 7 ml/min, con 3 ml/min de flujo de alimentación de reacción. Esto también indica que una retirada eficaz del DMC es esencial para mejorar la selectividad.

20 Una razón para la ligeramente más baja selectividad puede ser la alta cantidad de catalizador que es alimentado durante la reacción. El nivel de acumulación de líquido es muy bajo, y por tanto la concentración del catalizador en el reactor aumenta, lo que puede conducir a la descomposición del DMC a DME. Para evitar esto, se llevaron a cabo algunos experimentos con la adición de catalizador al inicio de la reacción. Para este fin se alimentó primero al reactor MC/Metanol/disolución de catalizador (relación Metanol:MC: 5:1) hasta que se cargaron 3,5 g de catalizador y se alcanzó el nivel de líquido deseado en el reactor. Después se cambió la alimentación a Metanol/MC (caudal 3 ml/min) y se continuó la reacción. En estos experimentos el flujo de metanol supercalentado fue mantenido a 7 ml/min. A partir de los resultados puede verse que se consiguió una selectividad a DMC de 66% y una selectividad a MMC de 4%, con una conversión de MC de 43% (Tabla 2b, entrada 1). Pudo verse un ligero aumento en la selectividad a DMC (62,5) y la conversión a MC (40,5) (Tabla 2b, entrada 2) cuando la reacción se llevó a cabo reduciendo la relación MC a metanol (MC:MeOH = 1:5). Se llevó a cabo otra reacción aumentando el caudal de metanol supercalentado para mejorar la eficacia de la separación del amoníaco y DMC formados en la. Puede verse que se consiguió una selectividad a DMC de 75% y una selectividad a MMC de 4,4%, con una conversión de MC de 34% (Tabla 2b, entrada 3). Esto indica claramente que una retirada eficaz de amoníaco y DMC es esencial para mejorar la selectividad a DMC y evitar la formación de DME. Esta es la mejor selectividad a DMC conseguida hasta ahora para la reacción de los autores de la invención, y la selectividad es comparable con los resultados reportados en la bibliografía.

30 Se llevó a cabo un experimento para urea a MC en un reactor de columna de burbujas a una relación urea:metanol baja (1:7,5). Puede verse que se obtuvo una conversión de urea de aproximadamente 83% y una selectividad a MC de 93% (Tabla 2c, entrada 1).

Tabla 2a: MC a DMC (se alimentó continuamente al reactor MC+MeOH+ $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$)

Entrada	Relación MC: MeOH	Catalizador (g)	Tiempo (h)	Carga (g) (MC + MeOH)	MeOH (g)	Velocidad de alimentación (ml/min)		Conv. de MC (%)	Sel. a DMC (%)	Sel. a MMC (%)
						MC+ MeOH	MeOH			
1 ^a	1:20	8,45	4	1.728	2.357	5	7	50,0	40,0	2,0
2 ^b	1:10	6,95	6	1.570	2.452	5	7	15,9	35,3	0,8
3 ^b	1:10	6,89	7	1.556	2.378	5	5	32,0	56,9	4,5
4 ^b	1:10	5,93	6	1.339	2.857	3	7	42,1	67,2	4,1

Condiciones de reacción: Temp., 185°C.

Carga de reacción: ^aMC 187,5 g, MeOH 1.600 g y $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ 8,75 g; ^bMC 375 g, MeOH 1.600 g y $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ 8,75 g

Tabla 2b: MC a DMC (se alimentó inicialmente al reactor MC+MeOH+Sm(NO₃)₃)

Entrada	Relación MC: MeOH	Catalizador (g)	Tiempo (h)	Carga (g) (MC + MeOH)	MeOH (g)	Velocidad de alimentación (ml/min)		Conv. a MC (%)	Sel. a DMC (%)	Sel. a MMC (%)
						MC+ MeOH	MeOH			
1 ^a	1:10	3,5	6	1.499	2.611	3	7	43,1	65,8	4,0
2 ^b	1:5	3,5	6	1.493	2.747	3	7	40,5	62,5	5,3
3 ^b	1:5	3,5	6	1.530	4.030	3	10	34,0	75,0	4,4

Condiciones de reacción: Temp., 185°C.
Carga de reacción: ^aMC 375 g, MeOH 1.600 g y Sm(NO₃)₃ 3,5 g, ^bMC 750 g, MeOH 1.600 g y Sm(NO₃)₃ 3,5 g

Tabla 2c: Urea a MC

Entrada	Temp. (°C)	Tiempo (h)	Carga (g) (Urea + MeOH)	MeOH (g)	Conv. de urea (%)	Sel. a MC (%)	Sel. a DMC (%)	Sel. a MMC (%)
1	170	6,45	1.820	2.504	92,7	83,1	1,3	0,17

Condiciones de reacción: velocidad de alimentación de MeOH 7 ml/min, velocidad de alimentación de Urea + MeOH 5 ml/min.
Carga de reacción: Urea g, MeOH g Urea:MeOH, 1:7,5, no catalítico.

5

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se dan a modo de ilustración.

Ejemplo (Referencia)

10 Se cargaron 7,5 g de urea (120 mmol) y 64 g de metanol (2.000 mmol) a un reactor de 300 ml conectado a un reservorio de nitrógeno de 2 litros por una válvula de entrada de gas. El reservorio está ajustado al reactor a través de un regulador de presión constante que está ajustado a 2.757.904 Pa (400 psi). Se ajustó un regulador de presión trasero al reactor en una válvula de salida de gas. El regulador de presión trasero se ajusta a 2.688.956,4 Pa (390 psi). La diferencia de presión de 68.947,6 Pa (10 psi) fue mantenida entre el regulador de presión constante y el regulador de presión trasero para asegurar un flujo positivo de nitrógeno. Esto permite la separación de CH₃OH junto con el NH₃ que se forma durante la reacción. Después se presurizó el reactor con una atmósfera de nitrógeno a 2.757.904 Pa (400 psi). La válvula de entrada se cerró en este punto, manteniendo la válvula de salida abierta. El contenido fue calentado hasta 180°C en condiciones de agitación muy lenta. Después de alcanzar la temperatura, se abrió la válvula de entrada. La reacción se continuó 2 h. Durante este periodo se expelió metanol junto con NH₃ debido a la presión positiva de nitrógeno ajustada. Este metanol, junto con NH₃ disuelto, se recogió en un recipiente de recogida (enfriado con una mezcla de hielo y sal) conectado a una salida BPR. Después de completarse la reacción, se enfrió el reactor hasta la temperatura ambiente. La mezcla de reacción de la bomba (autoclave), así como del recipiente de recogida (trampa) se analizó por separado por HPLC y cromatografía de gases para el análisis de urea y MC respectivamente. A partir del análisis de HPLC y GC, se observó en la reacción una conversión de urea de 97,8% y una selectividad a MC de 89,4% y una selectividad a DMC de 1,9%. En condiciones idénticas a las mencionadas anteriormente, cuando

20

la reacción se llevó a cabo sin rociado de nitrógeno, se encontró que la selectividad a MC fue 68% (con una conversión algo más baja de urea).

Ejemplo 2 (Referencia)

5 Se siguió el mismo procedimiento que el mencionado en el Ejemplo 1. Excepto que esta reacción se llevó a cabo durante 1 h. Después de completarse la reacción, las mezclas de la bomba, así como la trampa, se analizaron por HPLC y GC, que mostraron una conversión de urea de 95,82% y una selectividad a MC de 80,81% y una selectividad a DMC de 2,4%.

Ejemplo 3 (Referencia)

10 Similar al Ejemplo 1, excepto que la reacción se llevó a cabo durante 30 min. El análisis por HPLC y GC mostró una conversión de urea de 95,6% y una selectividad a MC de 83,9% y una selectividad a DMC de 1,2%.

Ejemplo 4 (Referencia)

15 Similar al Ejemplo 1, excepto que esta reacción se llevó a cabo usando un flujo de nitrógeno más alto y el tiempo de reacción se redujo a 10 min. Esta reacción se llevó a cabo para sustanciar el efecto del flujo alto de N_2 . El análisis por HPLC y GC de ambas mezclas de reacciones mostró una conversión de urea de 82,1% y una selectividad a MC de 91,5% y una selectividad a DMC de 0,4%.

En base a los ejemplos 2 a 4, puede verse que con rociado de nitrógeno, pudo realizarse una potenciación sustancial en la velocidad de reacción global.

Ejemplo 5 (Referencia)

20 Similar al Ejemplo 1, excepto que esta reacción se llevó a cabo a 160°C con un flujo de nitrógeno más alto. El análisis por HPLC y GC de ambas mezclas de reacciones mostró una conversión de urea de 97,4% y una selectividad a MC de 98,8%. En condiciones idénticas a las mencionadas anteriormente, cuando la reacción se llevó a cabo sin rociado de nitrógeno, se observó una conversión de urea de 88,7% y una selectividad a MC de 91,1%.

Ejemplo 6 (Referencia)

25 Se cargaron 7,5 g de carbamato de metilo (MC) (100 mmol), 64 g de metanol (2.000 mmol) y 1 g de $ZnCl_2$ como catalizador a un reactor de 300 ml conectado a un reservorio de nitrógeno de 2 litros por una válvula de entrada de gas. La reacción se llevó a cabo durante 2 h con dosificación de metanol. Para este fin se adjuntó una bomba de jeringa al reactor a través de la válvula de muestreo. El reservorio se ajusta al reactor a través del regulador de presión constante, que se ajusta a 2.757.904 Pa (400 psi). Se ajustó un regulador de presión trasero al reactor en la válvula de salida de gas. El regulador de presión trasero se ajusta a 2.688.956,4 Pa (390 psi). La diferencia de presión de 68.947,6 Pa (10 psi) fue mantenida entre el regulador de presión constante y el regulador de presión trasero para asegurar un flujo positivo de nitrógeno. Esto ayudará a la separación de CH_3OH junto con el NH_3 que se forma durante la reacción. Después se presurizó el reactor con una atmósfera de nitrógeno a 2.757.904 Pa (400 psi). Se cerró la válvula de entrada en este punto, manteniendo la válvula de salida abierta. El contenido se calentó hasta 180° en condiciones de agitación muy lenta. Después de alcanzar la temperatura, se abrió la válvula de entrada y se inició la dosificación de metanol a la velocidad de 1 ml/min. El análisis por GC de la mezcla de reacción mostró una conversión a MC de 64,6% y una selectividad a DMC de 24,7%. En las condiciones idénticas mencionadas anteriormente, cuando la reacción se llevó a cabo sin rociado de nitrógeno, se observó una conversión a MC de 37% en la reacción.

Ventajas de la invención

40 Seleccionando una composición y caudal apropiados del gas inerte, el rendimiento global del procedimiento de síntesis de MC o DMC puede ser adaptado y mejorado.

La velocidad, así como la selectividad hacia MC o DMC, pueden ser adaptadas y mejoradas.

Aplicable a la síntesis de MC con o sin ningún catalizador y la síntesis de DMC con cualquier catalizador (homogéneo o heterogéneo).

45 El uso de una columna de burbujas permite la separación a flujo cruzado. La manera descrita de separar el DMC y el amoniaco es significativamente mejor que la separación a contracorriente en un reactor de columna rellena o separación mixta en reactor agitado.

La configuración del reactor de columna de burbujas horizontal dividido en secciones mejora además la eficacia de la separación a flujo cruzado y por lo tanto mejora el rendimiento.

50 El reactor de columna de burbujas horizontal dividido en secciones también ofrece una flexibilidad y versatilidad sin precedentes para llevar a cabo reacciones de DMC.

El reactor de columna de burbujas de la presente invención sobrepasa en rendimiento a otras formas de separación. El rendimiento de la separación puede ser comprobado por la conversión conseguida. Cuanto más alta es la conversión obtenida, más alto es el rendimiento de separación.

5 Por tanto, la invención describe un procedimiento de síntesis de MC y DMC que usa separación a contracorriente o a flujo cruzado (usando un reactor de columna rellena, un reactor de columna de burbujas o un reactor de columna de burbujas horizontal dividido en secciones para este fin). Los rasgos clave de la invención descrita son:

Aunque se sabe que la separación de amoníaco potencia la selectividad al DMC, la configuración descrita ofrece una separación significativamente mejor (el rendimiento del reactor de columna de burbujas [separación a flujo cruzado] es mucho mejor que el de columna rellena [separación a contracorriente] o el de reactor agitado.

10 No solo se lleva a cabo la separación del amoníaco, sino también la separación del DMC. La separación del DMC potencia además las velocidades de reacción y la selectividad. En una de las realizaciones, no hay salida de líquido (los reaccionantes entran en fase líquida y los productos salen del reactor en forma de vapor).

15 La invención descrita también remarca el uso de vapores de metanol (supercalentados o de otro modo) para la separación. Esto elimina el uso de un gas ajeno (para el sistema de reacción) para la separación, y por lo tanto ofrece varias ventajas económicas, eliminando etapas de separación costosas.

La separación del amoníaco no impide la descomposición del DMC a otros productos secundarios tales como éter dimetilico o MMC. Por lo tanto, aunque la separación del amoníaco empuja la reacción en dirección de avance, no mejorará la selectividad del DMC. La separación del DMC descrita en esta invención reducirá significativamente la descomposición del DMC a DME o la formación de MMC, y potenciará la selectividad hacia el DMC.

20 El concepto de columna de burbujas horizontal dividida en secciones permite una separación a flujo cruzado. Esta manera descrita de separar el DMC y el amoníaco es significativamente mejor que la separación a contracorriente en columna rellena o la separación mixta en reactor agitado.

25 El reactor de columna de burbujas horizontal dividido en secciones también ofrece una flexibilidad y versatilidad sin precedentes para llevar a cabo reacciones de DMC. Las etapas de urea a MC y MC a DMC pueden ser combinadas en un único recipiente que comprende diferentes secciones. Esto también permite la manipulación de la presión y la temperatura de las diferentes secciones para minimizar el consumo de instalaciones, a la vez de mejorar la selectividad.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la síntesis de carbamato de metilo y carbonato de dimetilo (DMC) en un reactor, que comprende:
- 5 a. alimentar una alimentación de reaccionantes líquidos que comprende urea y metanol o carbamato de metilo y metanol a un recipiente [201] reactor seleccionado de reactores de lecho relleno y reactores de columna de burbujas que tienen separación a contracorriente y a corriente cruzada, y que contienen un catalizador homogéneo soluble en la mezcla de reacción, y dejar reaccionar;
 - 10 b. hacer pasar el gas inerte o vapores de metanol supercalentados a dicho recipiente [201] reactor a través de la válvula [203] de entrada regulando la presión para asegurar un flujo positivo del gas inerte y separar el amoniaco y DMC formados durante la reacción a través del orificio [207] de salida;
 - c. hacer pasar los gases producto recogidos del orificio [207] de salida a través del condensador [209] y el separador [210] gas-líquido;
 - d. retirar los productos en fase líquida del reactor [200] a través del orificio [206] de salida de líquidos;
 - 15 e. opcionalmente, reciclar el metanol o el producto gaseoso al recipiente reactor para una reacción adicional a través del orificio [204] de entrada; en donde la reacción se lleva a cabo en presencia del catalizador homogéneo $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el reactor es un reactor [200] de columna de burbujas horizontal o de columna de burbujas horizontal dividido en secciones.
3. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el gas inerte se selecciona de aire, CO_2 , He, Ar y N_2 .
- 20 4. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la velocidad del gas inerte o los vapores de metanol supercalentados para separar el amoniaco y el DMC está en el intervalo de 1×10^{-4} a 0,1 m/s.
5. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la presión en la etapa (b) se regula manteniendo una diferencia de presión constante entre un regulador de presión constante ajustado a una válvula de entrada y un regulador de presión trasero ajustado a una válvula de salida para asegurar un flujo positivo de gas inerte.
- 25 6. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la temperatura del reactor es mantenida a una temperatura en el intervalo de 130-210°C.
7. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el procedimiento es discontinuo o continuo.
8. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde la relación de la corriente de gas de reciclado/alimentación de reaccionantes líquidos está en el intervalo de 0,5 a 15.
- 30 9. Un uso de un reactor [200] de columna de burbujas horizontal dividido en secciones para la síntesis de carbamato de metilo y carbonato de dimetilo (DMC), que comprende:
- a. Reactor con compartimentos [201] simples o múltiples para recibir la alimentación de reaccionantes líquidos que comprende urea y metanol o carbamato de metilo y metanol a través de los orificios [204] de entrada para que se produzca la reacción;
 - 35 b. Cámara [202] distribuidora de gas situada dentro del reactor [200] de columna de burbujas cilíndrico que comprende una placa que interseca el cilindro con o sin un ángulo al eje del cilindro [200];
 - c. Orificios [203] de entrada simples o múltiples ajustados a la cámara [202] distribuidora de gas para distribuir el gas;
 - 40 d. Orificios [203] de entrada simples o múltiples ajustados con un regulador de presión constante, orificios [207] de salida de gas/vapor simples o múltiples dotados de un regulador [209] de presión trasero para la fase gaseosa, en donde la diferencia de presión de 68.947,6 Pa (10 psi) es mantenida para asegurar un flujo positivo de gas inerte al reactor [201];
 - e. Orificios [206] de salida de líquido simples o múltiples con un filtro [206a] en línea ajustado al reactor [200] para la extracción de la fase líquida;
 - 45 f. Dispositivo [208] de transferencia de calor ajustado al reactor [200] para mantener la temperatura de la reacción;
 - g. Condensador y separador [210] gas-líquido ajustado a los orificios [207] de salida, en donde el producto en forma de vapor es condensado y separado de los componentes líquidos;
 - h. Salida para el condensado [211] y salida para el no condensado [212] conectada al separador [210] gas-líquido.
- 50 10. El uso según la reivindicación 9, en donde el reactor comprende una entrada de reciclado para reciclar el metanol o el producto gaseoso al recipiente reactor para una reacción adicional a través del orificio [204] de entrada.

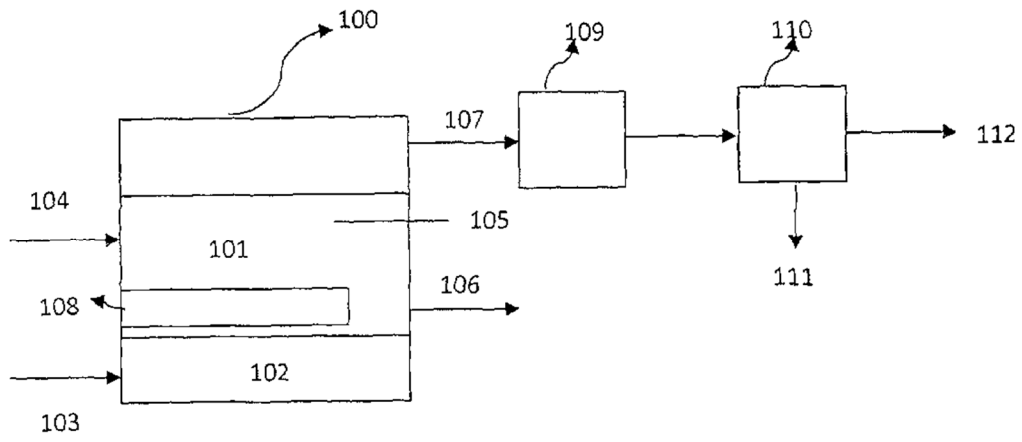


Figura 1

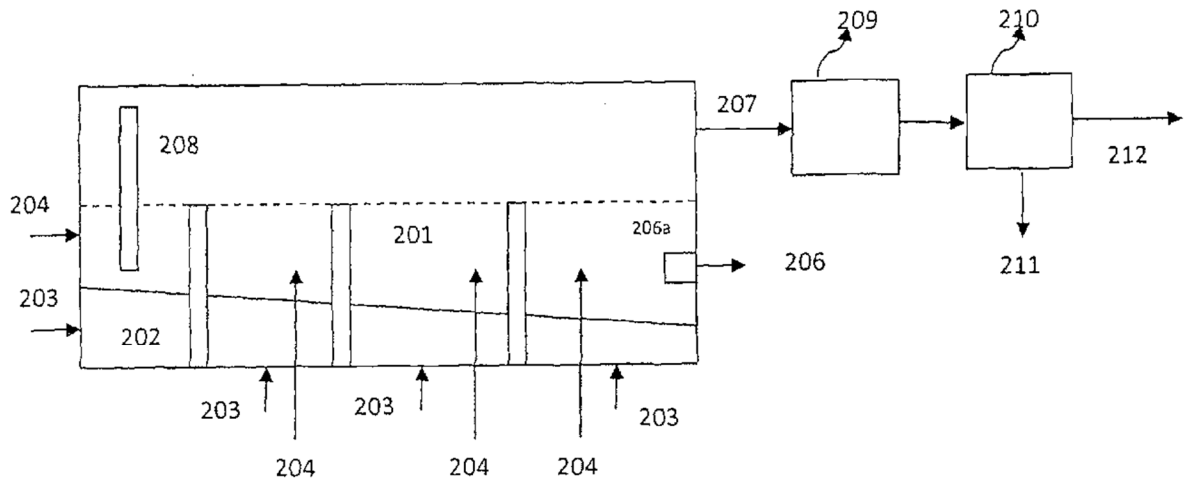


Figura 2

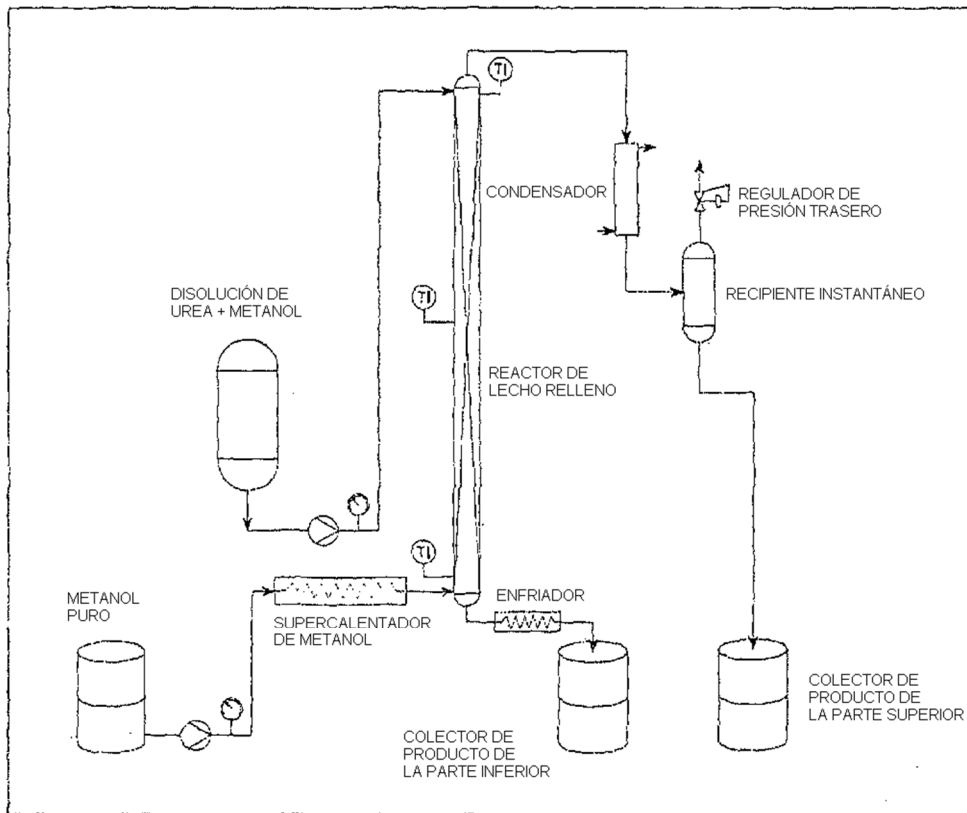


Figura 3

Reaccionantes alimentados desde la parte superior

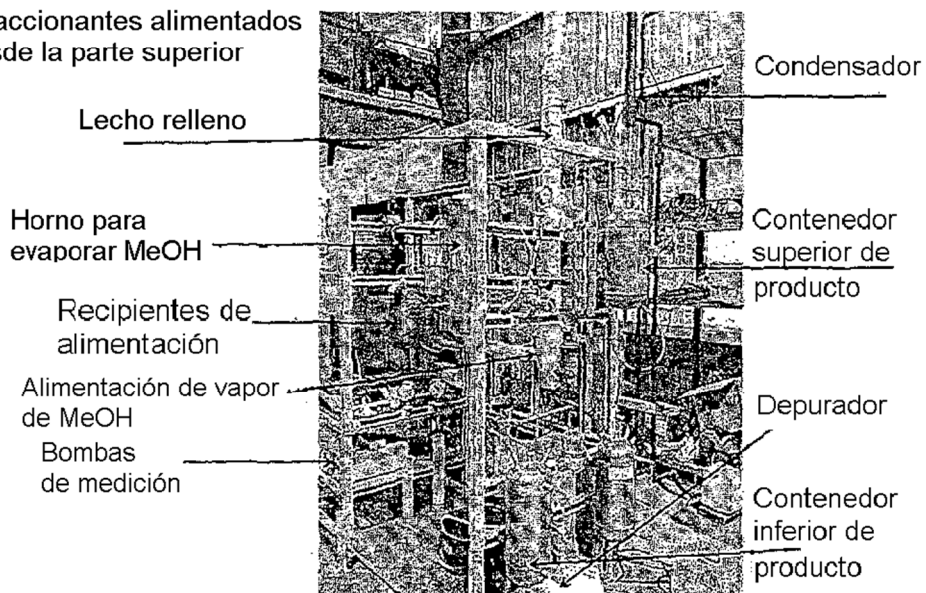


Figura 4

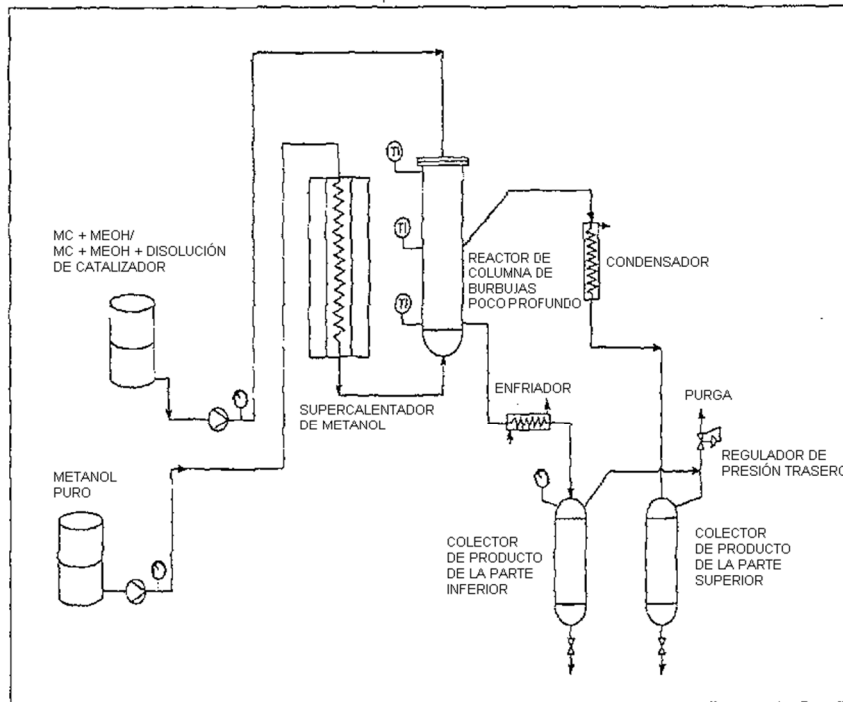


Figura 5

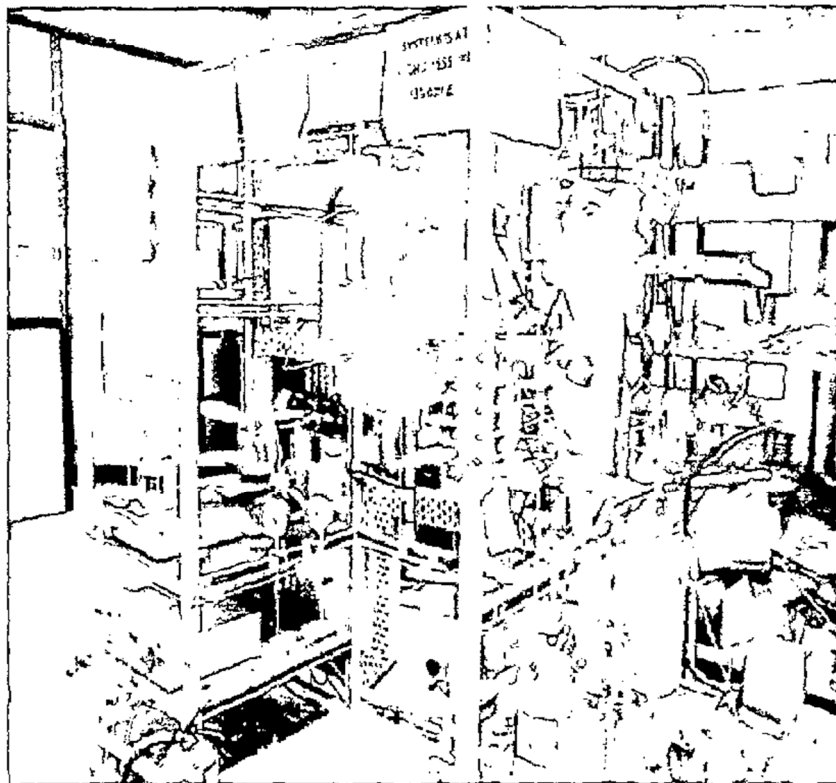


Figura 6