

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 17/156

C07C 19/045

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96192064.5

[45] 授权公告日 2001 年 6 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1067041C

[22] 申请日 1996.2.1 [24] 颁证日 2001.2.17

[21] 申请号 96192064.5

[30] 优先权

[32] 1995.2.22 [33] GB [31] 9503541.6

[32] 1995.4.11 [33] GB [31] 9507480.3

[86] 国际申请 PCT/IB96/00159 1996.2.1

[87] 国际公布 W096/26171 英 1996.8.29

[85] 进入国家阶段日期 1997.8.22

[73] 专利权人 EVC 技术公开股份有限公司

地址 瑞士楚格

[72] 发明人 D·卡尔梅罗 P·法吐托 A·马尔色拉

[56] 参考文献

EP146925 1985.7.3 C07C17/156

GB1218413 1971.1.6 C07C17/156

审查员 陈伟

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

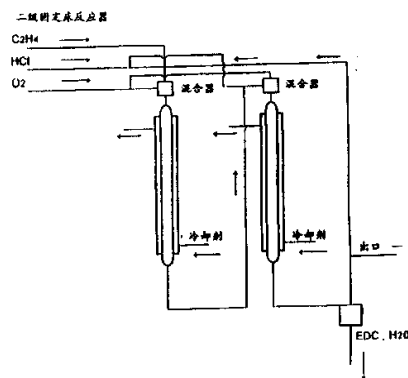
代理人 魏金玺 周慧敏

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 乙烯在两级固定床反应器中的氧氯化反应

[57] 摘要

一种双反应器体系应用在乙烯氧氯化法生产 1,2-二氯乙烷中,该法为在催化剂存在下,乙烯、氯源和氧源在一种固定床氧氯化反应器中反应,催化剂是氯化铜催化剂,该催化剂的活性分布模式被安排为使物料流首先与第一层高活性催化剂接触,随后与第二层低活性催化剂接触,最后与第三层高活性催化剂接触。



ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 一种乙烯氯化法生产 1,2-二氯乙烷 (EDC) 的方法, 该方法包括在催化剂存在下, 乙烯、氯源和氧源在一种固定床氯化反应器中反应,

其特征在于使用双反应器体系和催化剂是氯化铜催化剂, 该催化剂的活性分布模式被安排为使物料流首先与第一层高活性催化剂接触, 随后与第二层低活性催化剂接触, 最后与第三层高活性催化剂接触。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中第三催化剂层是一种分布型的催化剂, 该层催化剂包括多重催化剂层, 其中催化剂活性沿物料流方向增加。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中催化剂活性在两个反应器的每一个中都是分层分布。

4. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中反应温度不超过 285°C。

5. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中催化剂包括助剂, 该助剂选自氯化钾、氯化镁、氯化铯、氯化锂、氯化钠、氯化钙和氯化铈。

6. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中供给反应的全部氧源的 40% ~ 60% 是供给第一反应器。

7. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中供给反应的全部氧源的 40% ~ 100% 是供给第一反应器。

8. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中第二反应器排放的气体被再循环, 至少一部分送到第一反应器。

9. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中反应在 4 ~ 7 barg 压力下进行。

说明书

乙烯在两级固定床反应器中的氧氯化反应

5 本发明涉及乙烯在固定床反应器体系中通过氧氯化法生产氯化烃，特别是 1,2 - 二氯乙烷 (EDC)，该体系由一单个反应器组成。

众所周知，烃类例如乙烯，在高温高压以及催化剂存在下，可以与氯化氢和包含元素氧的气体反应被氯取代以生成氯化烃，例如 EDC，包含元素氧的气体尤其是指空气或富氧空气。反应可以通过两种不同的反应器技术施行。第一种反应器技术是流化床反应器技术，其中反应物的
10 气体混合物与流态化催化剂粉末接触。第二种是固定床反应器技术，该技术为气态反应物流过反应器内一种固定的催化剂。

流化床反应器有许多缺点，例如催化剂粉末的潜在粘结、操作不稳定、选择性差、传热损失和物料流速的限制，选择性差是由于气体和催化剂固体在反应器内返混，传热损失是由于冷却器列管结垢，限制物料
15 流速是为避免催化剂被淘洗出反应器而流失。

为克服这些问题，固定床反应器技术已被发展(见 US 专利 3,892,816 和 US 专利 4,123,467)。

20 尽管固定床反应器克服了许多流化床反应器体系带来的问题，但是又遇到若干新问题。一个主要问题是难于在固定床反应器中，将氧氯化放热反应产生的热量传离反应器以防止过热。为此，所有必需物料可以不按正确的化学计算比例进料。此外，因为易燃原因进料混合物中氧浓度大于 8 % 不安全，因此反应分连续的两级或更多级(通常是三级)施行，以便乙烯被直接加入到第一反应器，而 HCl 和氧的进料分开加在各反应器中。未反应的乙烯加上一些惰性气体再循环回第一反应器。

25 为减少局部过热等发生率，已知可通过改变固定床反应器中催化剂的活性分布模式，以使催化剂活性沿物流方向增加。例如，见欧洲专利申请 0146925。然而，在先前技术中，甚至当使用了分布型的催化剂时，也要使用多反应器体系。

30 先前技术的三级反应器体系有许多缺点。例如，由于接触时间从第一级到第三级减少，物料的分压也下降，这意味着，三个反应器不得不在不同的温度下操作，需要相互分离的冷却夹套。此外，即使有这些预防措施，每个反应器的产率是不同的。特别明显的是第三个反应器中的

产率约为第一个反应器产率的 50 %。

而且，由于整个催化床体系的压力降高，出口气体的再循环需要消耗更高的能量。

此外，一个三反应器体系本身的建造和维护比单反应器或双反应器体系花费高。

现在，我们已经开发了一种新的乙烯催化氧氯化方法，该方法利用一种双反应器体系。该体系由于采用一种特殊催化剂装填方案，可以维持和三级反应器体系相同的 EDC 产率，这意味着，按涉及催化作用的体积考虑，双反应器体系总产率比其在三反应器体系中所能达到的高 50 %。

根据本发明的第一个方面，我们提供一种乙烯氧氯化法生产 1,2 - 二氯乙烷 (EDC) 的方法。该方法包括在催化剂存在下，使乙烯、氯源和氧源在一种固定床氧氯化反应器中反应，其特征在于，使用双反应器体系和催化剂是氯化铜催化剂，该催化剂的活性分布模式被安排为使物料流首先与第一层高活性催化剂接触，随后与第二层低活性催化剂接触，最后与第三层高活性催化剂接触。

优选地，第三层催化剂是一种分布型的催化剂，该层催化剂包括多重催化剂层，以活性增加的次序排列。

优选地，把本发明的催化剂装填方式应用到双反应器体系的两个反应器中。

本发明催化剂装填方式使当物料与第一层高活性催化剂层接触时，反应快速开始。在反应物料温度超过 270 - 285 °C 之前，物料流与低活性催化剂层接触，因为降低了反应速度和反应温度。有利地，第一层高活性催化剂层要短，总之，催化剂层的理想长度可以根据经验确定，其方法是确定反应不超过 285 °C 时所能使用的最大催化剂长度。

第二层低活性催化剂层被安排为不让反应温度超过 285 °C 的热点温度，该反应已被第一层高活性催化剂在高速度下引发。

第三层高活性催化剂层被安排成在不超过 285 °C 情况下可以得到最大物料转化率。有利地，第三层催化剂层是一种分布型的催化剂层，其中催化剂活性沿物料流方向增加。

特别合适的催化剂装填方式的选择将取决于热点的最高预测温度、所用反应器的内径和长度以及物料的流量。

本发明方法使用的不同已知活性的催化剂在本领域中是熟知的。优选地，催化剂是载体催化剂，氯化铜作为活性组分，氧化铝、硅胶或者铝硅酸盐作为载体。载体材料的形状可以是球形、立方体形，锥形、空心圆柱形、圆片、多叶状片等。

5 催化剂中的铜含量可根据所需要的活性优选地变化，以使第一层高活性催化剂层铜含量高，第二层低活性催化剂层铜含量较低，第三层高活性催化剂层铜含量高。第三层催化剂是分布型催化剂，催化剂的铜含量也按同样的方式分布。

10 除氯化铜活性组分外，催化剂还可以含有一些促进剂以增加EDC的选择率，例如氯化钾、氯化镁、氯化铯、氯化锂、氯化钠、氯化钙和氯化铈。

本发明方法使用的反应器类型是管式反应器，有利地，它由共用一个冷却剂夹套内的许多管子排列一起组成，每根管子的内径优选为15 - 40mm。内径小于15mm是不利的，因为在一个工业反应器里，为获得15 满意的物料流量，管的数量需要过多；而内径大于40mm会导致在催化床内热点温度太高，要需要特别低的流量来维持低温。优选的内径为20 - 30mm。

20 优选的反应器长度为3 - 9m，长度小于3m会导致停留时间太短，从而，反应物转化率低或者比流量特别低；长度大于9m以获得高HCl和氧转化率及特别大的比流量是不必要的，优选长度为3.5 - 7m。

优选地，全部乙烯和40 - 100%的氯源一起加入到第一反应器中，氯源优选是HCl。

25 氧源优选是纯氧，加入到第一个反应器的纯氧量优选为占第一个反应器全部进料量的2 - 6%（体积），相应地占加到反应中的全部氧气的40 - 60%。

在第二个反应器中，由于使用的物料混合物与第一个反应器不同，该混合物的燃限更高，因此氧浓度可以增加至7 - 10%而不致出现问题。

氧的过量为相对于根据氯源化学计量氧的需要量的0 - 15%。

30 优选地，未反应气体从第二反应器再循环回到第一反应器。再循环气体的组分将达到一种平衡，该组分包含一些或全部经过常规冷却和冷凝过程回收的未反应乙烯，该平衡主要取决于燃烧速度、原材料中惰性

气体的量和排气速度。乙烯浓度能相应地从 10 % 变化到接近 90 %。因此乙烯在反应中的过剩量与再循环出口气体中乙烯的浓度和再循环流速有关。

至少部分排出的乙烯或其它气体不被再循环，它们可以用到其它的工艺过程中，例如直接氯化。

再循环流速可以调节以控制第一反应器入口的氧浓度，因而控制热点温度。

热点温度本身与几个参数有关。典型地，内径为 27mm 的管式反应器，优选热点温度为 230 ~ 260 °C。内径为 32mm 的管式反应器，优选热点温度为 250 ~ 275 °C。

优选地，反应物预热到 100 ~ 200 °C。反应压力可高达 20barg，优选压力为 4 ~ 7barg。

两级方法的操作效能是极好的。HCl 转化率，即使氧的过量非常少，一般也大于 98 %，在第二级的氧过量为 10 % 的情况下，HCl 转化率超过 99 % 能很容易地达到。此外，反应选择性很高。燃烧速度低，转化成 CO 和 CO₂ 的乙烯少于 1 %。副产物例如氯乙烷的量在产出的 EDC 中大约为 1500 ~ 3000ppm。

本发明仅为说明起见；将在以下实例中描述，图 1 是根据本发明的两反应器体系示意图。

20 对比实例 1

反应器是三个单元设备，由外径 313mm (1.25 inch) 镍管构成，14BWG，长 14 英尺；每一根管内部有一外径 6mm 的热电偶温度计套管，该套管内包含 4 个滑动热电偶，使用它们记录反应器的热分布。反应器外围有外夹套，该夹套内使用 210 °C、18barg 的热蒸气控制反应温度，反应器压力用一排出管线上的气动阀控制。

反应物在 18barg 蒸汽热交换器内预热，乙烯、HCl 和氮气混合，然后氧在一种特殊的混合器中加入到上述混合物中。在混合器中，气体的速度要高于最终乙烯火焰传播速度。催化剂是普通的三级固定床方法工业催化剂，由空心圆柱体构成，包含如下排布的氯化铜和氯化钾；

30 在第一个反应器中，60% 的体积充填包含 Cu 3.2% w/w、K 1.3% w/w 和 Cs 1.4% w/w 的催化床，其余的 40% 充填包括 Cu 5.5% w/w、K 1.8% w/w 和 Cs 2.0% w/w 的催化床。在第二个反应器中 60% 的体积充填

包含 Cu 3.7% w/w、K 1.4% w/w 的催化剂，20% 的体积充填包含 Cu 6% w/w、K 1% w/w 的催化剂，最后的 20% 充填包含 Cu 7% w/w、K 1% w/w 的催化剂。第三个反应器内，催化剂仅是一种类型，包含 Cu 7%、K 1% w/w。

5 第一个反应器加入 212 moles/h 的乙烯、85.5 moles/h 的 HCl、17.5 moles/h 的氧和 31 moles/h 的氮气的混合物。第二个反应器加入 85.7 moles/h 的 HCl 和 17.5 moles/h 的氧。第三个反应器加入 8.75 moles/h 的氧。在第一个反应器的入口，氧浓度是 5%，（比化学计算量少 18%）；在第二个反应器入口，氧浓度是 4.6%（比化学计算量少 30%）；在第三个反应器入口，氧浓度是 3%（比化学计算量多 9.6%）。总的氧过剩量是 2.1%。第一个反应器的入口压力是 6.3 bar，第三个反应器的出口压力是 4.25 bar。冷却夹套温度保持在 210 °C。

出口物料由乙烯、氧、HCl、EDC、水、CO_x 和副产物的混合物构成，经过分析总结结果是：

15	- 氧转化成粗 EDC	97.70 %
	- HCl 转化成粗 EDC	99.70 %
	- EDC 产量	85.55 moles/h
	热点 1°	272C°
	2°	264C°
20	3°	255C°
	压力降	2.05 bar

对比实例 2

这个实例只在两个反应器中施行，催化剂装填方案与实例 1 的反应器 1 和 2 相同。乙烯（212 moles/h）、（HCl 85.7 moles/h）、氧（20.5 moles/h）和 31 moles 氮气的混合物加入到第一级。第二级加入 85.7 moles/h 的 HCl 和 23.25 moles/h 的氧。在第一个反应器的入口，氧浓度是 5.9%（比化学计算量少 4.5%）；在第二个反应器的入口，氧浓度是 6.05%（比化学计算量多 4.22%）。

结果是：

30	- 氧转化成粗 EDC	96.00 %
	- HCl 转化成粗 EDC	98.20 %
	- EDC 产量	84.15 moles/h

热点 1° 316 °C
 2° 313 °C
压力降 1.2bar

我们可以看到热点温度太高。

5 对比实例 3

反应在与实例 2 相同的条件下施行，但是装填方式被安排成能降低热点温度到 270 °C。在这种情况下，催化剂活性分布为从顶部到底部，沿物料流方向活性增加。装填方式是：

10 第一个反应器：7% 是石墨；48% 的催化剂包含 Cu 2.7 w/w、K 0.8 % w/w、Cs 1 % w/w；23% 的催化剂包含 Cu 3.3w/w、K 1.1 % w/w；22% 的催化剂包含 Cu 7.8 % w/w、K 0.8 % w/w。

第二个反应器：7% 是石墨；42% 的催化剂包含 Cu 2.7 w/w、K 0.9 % w/w；30% 的催化剂包含 Cu 5.5 w/w、K 0.6 % w/w；21% 的催化剂包含 Cu 7.8 % w/w、K 0.8 % w/w。

15 反应器入口处的氧浓度和实例 2 相同。

结果是：

- EDC 产量 82.50 moles/h
- HCl 转化率 96.23 %
- 氧转化率 94.08 %

20 热点 1° 275 °C
 2° 275 °C
压力降 1.25bar

在这种情况下，热点温度可以接受，但是氧和 HCl 的转化率太低。

实例 4

25 这个实例在与实例 2 相同的反应器和物料量下施行，但是使用如下的催化剂方案：

30 第一个反应器：装填方式是：7% 石墨；3% 的催化剂包含 Cu 6.5 % w/w、K 2.2 % w/w；40% 的催化剂包含 Cu 2.7 % w/w、K 0.8 % w/w；22% 的催化剂包含 Cu 3.75 % w/w、K 1.2 % w/w、；28% w/w 的催化剂包含 Cu 7.8 % w/w、K 0.8 % w/w。

第二个反应器：装填方式是：3% 的催化剂包含 Cu 6.5 % w/w、K 2.2 % w/w；31% 的催化剂包含 Cu 2.9 % w/w、K 1.2 % w/w；18%

的催化剂包含 Cu 3.9 % w/w、K 1.3 % w/w、; 48 % w/w 的催化剂包含 Cu 7.8 % w/w、K 0.8 % w/w。

结果是:

	- 氧转化成粗 EDC	96.80%
5	- HCl 转化成粗 EDC	99.00%
	- EDC 产量	85.00moles/h
	热点 1° 2.1m 后	270 °C
	2° 2.1m 后	272 °C
	压力降	1.25bar

10 转化率和热点都好。

实施例 5

这个实例是在与实例 3 相同的设备中, 以相同的流量施行的, 但是其装填方案如下:

15 第一个反应器: 7 % 石墨; 3 % 的催化剂包含 Cu 6.5 % w/w、K 2.2 % w/w; 45 % 的催化剂包含 Cu 2.7 % w/w、K 0.8 % w/w; 28 % 的催化剂包含 Cu 3.75 % w/w、K 1.2 % w/w; 22 % w/w 的催化剂包含 Cu 7.8 % w/w、K 0.8 % w/w。

20 第二个反应器: 3 % 的催化剂包含 Cu 6.5 % w/w、K 2.2 % w/w; 31 % 的催化剂包含 Cu 2.9 % w/w、K 1.2 % w/w; 20 % 的催化剂包含 Cu 3.9 % w/w、K 1.3 % w/w、; 46 % w/w 的催化剂包含 Cu 7.8 % w/w。

结果是:

	- 氧转化成粗 EDC	96.50%
	- HCl 转化成粗 EDC	98.70%
	- EDC 产量	84.75moles/h
25	热点 1°	270 °C
	2°	268 °C
	压力降	1.25bar

转化率和热点都好。注意使用两级体系, 压力降降低。

说明书附图

