



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 11.06.74 (P. 171822)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.05.75

Opis patentowy opublikowano: 30.01.1981

Int. Cl.² C07C 19/02
C07C 17/02

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: Ramsey Gordon Campbell

Uprawniony z patentu: Stauffer Chemical Company, Westport (Stany
Zjednoczone Ameryki)

Sposób wytwarzania 1,2-dwuchloroetanu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania 1,2-dwuchloroetanu, na drodze egzotermicznej reakcji pomiędzy chlorem i etylenem z wykorzystaniem ciepła reakcji do odparowania oraz frakcjonowanej destylacji wytworzonego 1,2-dwuchloroetanu.

Wytwarzanie dwuchloroalkanów drogą chlorowania odpowiednich olefin w fazie ciekłej, w określonych warunkach jest znane z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 929 852, z opisów patentowych brytyjskich nr 1 231 127 i 760 308 oraz z opisu patentowego RFN nr 2 224 253, dotyczących sposobów wytwarzania dwuchloroalkanów, w których olefiny chlorowane są działaniem chloru w fazie ciekłej, w odpowiednich temperaturach. Sposobami, podanymi, w tych opisach patentowych wytworzone dwuchloroalkany oddestylowuje się lub odparowuje, a następnie kieruje do dalszego przerobu. Według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 929 852 i opisu patentowego brytyjskiego nr 1 231 127 odparowane dwuchloroalkany kieruje się do znajdującej się w pobliżu kolumny do destylacji frakcjonowanej, w której ciepło, powstałe w wyniku reakcji chloru z etylenem, wykorzystuje się do frakcjonowanego odparowania dwuchloroalkanu. W opisie patentowym (brytyjskim nr 1 231 127 przewiduje się również frakcjonowanie dwuchloroalkanu otrzymanego z co najmniej jednego innego źródła. Zgodnie z tym opisem ciepło

2

reakcji zawarte w odparowywanym dwuchloroalkanie jest wystarczające do rektyfikacji par dwuchloroalkanu, a ponieważ uzyskuje się duży nadmiar ciepła, może ono ponadto być użyte do rektyfikacji surowego dwuchloroalkanu, otrzymanego w wyniku tlenochlorowania olefiny, i/lub zawróconego, nieprzereagowanego dwuchloroalkanu z pirolizy, gdzie dwuchloroalkany rozkładany jest termicznie do monochloroalkanu.

Sposoby podane w wymienionych wyżej opisach patentowych posiadają szereg wad, na przykład w kilku z nich stosuje się wrzące, ciekłe środowisko do prowadzenia reakcji chlorowania. Jedną z trudności stosowania takiego systemu polega na tym, że jeśli parowanie zachodzi w miejscu reakcji, powstająca para powoduje wydzielanie się nie przereagowanego chloru i etylenu zanim ulegną one rozpuszczeniu lub przereagowaniu. Wynikiem tego jest mała selektywność i wydajność reakcji.

Dodatkowym problemem związanym z co najmniej jedną z wymienionych wad jest wrzenie z równoczesnym tworzeniem się pęcherzyków par reagentów. W procesie tym chlor i etylen wprowadza się do środowiska reakcji małymi porcjami od dołu reaktora, wypełnionego częściowo 1,2-dwuchloroetanem i katalizatorem. Powstający w wyniku reakcji 1,2-dwuchloroetan odparowuje się z reaktora i doprowadza do kolumny destylacyjnej, w której poddawany jest oczyszczeniu. Chociaż

przewodzone były próby w celu zwiększenia porcji dodawanego chloru i etylenu, etylen nie ulegał w całości rozpuszczeniu i wykazywał tendencję do tworzenia pęcherzyków, które albo w ogóle nie reagowały, albo reagując tylko częściowo przechodziły przez płyn i opuszczały reaktor. Tak więc, w znanym sposobie dostarczanie surowców było poważnie ograniczone i proces musiał być prowadzony przy powolnym dozowaniu reagentów. Ponadto, jeśli zwiększano dopływ reagentów i jeśli rzeczywiście większe ilości chloru i etylenu wchodziły w reakcję, wzrastające ciepło powodowało zwiększenie wrzenia, a to pociągało za sobą zmniejszenie bezpieczeństwa, prowadzenia procesu oraz powstawanie produktów ubocznych. W innych procesach, przy zwiększeniu ilości dodawanego chloru i etylenu, konieczne było stosowanie zewnętrznego systemu regulacji ciepła w celu utrzymania wrzenia zawartości reaktora w określonych granicach i tym sposobem regulowania rozmiarów pęcherzyków.

W sposobie według wynalazku wyeliminowano wspomniane wyżej niedogodności przez zastosowanie układu, w którym reakcję chloru z etylenem prowadzi się w szybko krążącym ciekłym środowisku w strefie podwyższonego ciśnienia i w temperaturze niższej od temperatury parowania płynu w strefie tego podwyższonego ciśnienia, po czym produkt szybko odprowadza się do strefy obniżonego ciśnienia, w której przynajmniej część płynu już zawierającego produkt w postaci 1,2-dwuchloroetanu odparowuje się i kieruje do dalszego przerobu w celu odzyskania wytworzonego produktu.

Wynalazek polega zatem na wprowadzaniu chloru i etylenu do strefy reakcji o podwyższonym ciśnieniu, zawierającej ciekłe, krążące środowisko o temperaturze niższej od temperatury parowania tego środowiska pod panującym ciśnieniem, przy czym tworzy się surowy, ciekły 1,2-dwuchloroetan, który będąc częścią krążącego płynu skierowany zostaje do strefy obniżonego ciśnienia o takim ciśnieniu i temperaturze, w których przynajmniej część płynu zostaje odparowana za pomocą ciepła powstałego w reakcji chloru z etylenem, po czym pary zawierające 1,2-dwuchloroetan skierowane zostają do strefy rektyfikacji lub frakcjonowania, w której pary zawierające 1,2-dwuchloroetan poddane zostają rektyfikacji za pomocą ciepła, powstałego w wyniku reakcji chloru z etylenem, dając oczyszczony 1,2-dwuchloroetan z równoczesnym zawróceniem pozostałej cieczy ze strefy obniżonego ciśnienia do strefy reakcji.

W korzystnej wersji sposobu według wynalazku chlor i etylen poddaje się reakcji w strefie krążącego, ciekłego środowiska o podwyższonym ciśnieniu i w obecności katalizatora, w temperaturze 85°C—180°C, przy czym powstaje surowy, ciekły 1,2-dwuchloroetan, który będąc częścią składową krążącego płynu skierowany zostaje do strefy obniżonego ciśnienia, w której przynajmniej część tego płynu ulega odparowaniu za pomocą ciepła reakcji i skierowana zostaje do strefy frakcjonowania lub rektyfikacji w celu odzyskania

1,2-dwuchloroetanu, przy czym krążący płyn zawrócony zostaje do strefy reakcji. Pożądane jest, aby strefa frakcjonowania zasilana była z innego źródła strumieniem zawierającym 1,2-dwuchloroetan, na przykład z sekcji rozdzielania 1,2-dwuchloroetanu ze strefy pirolizy. Pary zawierające 1,2-dwuchloroetan oraz strumień obiegowy, zawierający ten związek poddane zostają destylacji frakcjonowanej za pomocą ciepła reakcji, dając oczyszczony produkt w postaci 1,2-dwuchloroetanu.

W swojej najkorzystniejszej wersji wynalazek obejmuje wytwarzanie 1,2-dwuchloroetanu, przy czym chlor i etylen reagują w krążącym płynie reakcyjnym w strefie podwyższonego ciśnienia, w temperaturze 85°C—160°C w obecności katalizatora, dając w wyniku reakcji surowy, ciekły 1,2-dwuchloroetan, który jako część krążącej cieczy skierowany zostaje do strefy obniżonego ciśnienia, w której przynajmniej część krążącego płynu zostaje odparowana za pomocą ciepła reakcji chloru z etylenem, a pary zawierające 1,2-dwuchloroetan skierowane zostają do strefy frakcjonowania, do której doprowadza się również strumień obiegowy zawierający 1,2-dwuchloroetan z sekcji rozdzielu 1,2-dwuchloroetanu w strefie jego pirolizy.

Pary zawierające 1,2-dwuchloroetan oraz strumień obiegowy zawierający również ten związek poddaje się frakcjonowanej destylacji z wykorzystaniem ciepła powstającego w reakcji chloru z etylenem i otrzymuje się oczyszczony produkt końcowy, przy równoczesnym zawróceniu krążącej cieczy ze strefy obniżonego ciśnienia do strefy reakcji. Sposób według wynalazku umożliwia również uprzednie chlorowanie strumienia obiegowego, zawierającego 1,2-dwuchloroetan przed jego przejściem do strefy frakcjonowania i uzyskanie chlorowanych zanieczyszczeń, takich jak 2-chlorobutadien-1,3 (chloropren) oraz trudniej wrzających zanieczyszczeń, które ewentualnie usuwa się w strefie frakcjonowanej destylacji.

W celu dokładniejszego opisanie wynalazku podano objaśnienia sposobu prowadzenia procesu w odniesieniu do rysunku Fig. 1. Chlor i etylen wprowadza się, na przykład w postaci gazowej, przewodami 1 i 2 do obiegowego reaktora 3, który zawiera krążący płyn, w którym znajduje się 1,2-dwuchloroetan i katalizator w postaci chlorku żelazowego. Stosowany chlor i etylen nie muszą być związkami czystymi. Chlor na przykład może zawierać od 1% do 10% powietrza, małą ilość wodoru oraz inne składniki. Podobnie, etylen może zawierać, i najczęściej zawiera, małe ilości innych związków. Chlor może ponadto być wprowadzany w postaci cieczy w całości lub częściowo, jeśli zachodzi tego potrzeba.

Reagenty mogą być wprowadzane do krążącego płynu w różnych stosunkach. Korzystne jest wprowadzanie reagentów w takich stosunkach, aby etylen znajdował się w niewielkim nadmiarze w stosunku do ilości stechiometrycznej potrzebnej do przereagowania z chlorem. Korzystnie ilość jego powinna wynosić od 1,01—1,1 mola na mol chloru, jakkolwiek mały nadmiar chloru również może być stosowany. Porcje zasilające reaktor

mogą być różne i zależą od pojemności reaktora, pożądanej wydajności, szybkości przepływu cieczy itd., co przy znajomości procesu można łatwo ustalić w celu uzyskania dobrych rezultatów.

Reakcja chloru z etylenem przebiega na ogół w obecności katalizatora. W sposobie według wynalazku mogą być stosowane wszystkie znane i znajdujące zastosowanie w tych reakcjach katalizatory, a więc chlorki metali, jak na przykład chlorek miedzi, przy czym korzystne jest stosowanie chlorku żelazowego. Zastosowanie właściwego katalizatora jest sprawą doboru i nie stanowi istoty wynalazku. Katalizator stosuje się na ogół w ilościach 50–6000 części na milion, a stosowanie określonej ilości jest również sprawą doboru.

Temperatury, w których przebiega reakcja chlorowania stosuje się w takim zakresie, aby krążący płyn, do którego wprowadza się chlor i etylen nie odparowywał w obszarze strefy reakcji przy panującym ciśnieniu. A zatem, gdy żądanym produktem jest 1,2-dwuchloroetan, reakcję chloru z etylenem prowadzi się w krążącym płynie w temperaturze 85°C–180°C pod takim ciśnieniem, aby 1,2-dwuchloroetan normalnie wrzący w temperaturze 83,5°C nie odparowywał w strefie reakcji. Korzystnie stosuje się więc temperatury od 85°C lub 90°C do 160°C.

Ciśnienia stosowane w strefie reakcji mogą się zmieniać w szerokim zakresie pod warunkiem, że wystarczające do zapobieżenia odparowywaniu 1,2-dwuchloroetanu powstającego w strefie reakcji, w temperaturze tej strefy oraz że spełniają inne wymienione wyżej warunki. Wiadomo, na przykład, że istnieje różnica ciśnień pomiędzy dołem i górą bocznika 4 reaktora 3. Ta różnica ciśnień wynika przede wszystkim z ciśnienia statycznego cyrkulującego płynu w boczniku 4 i ulega zmianie zależnie od wysokości bocznika. Zgodnie z wynalazkiem różnica ciśnień musi być wystarczająca do utrzymania powstającego w strefie reakcji 1,2-dwuchloroetanu w fazie ciekłej, dopóki nie opuści on całkowicie strefy reakcji. Ciśnienia i temperatura w komorze 5 utrzymywane są na poziomie zapewniającym przynajmniej częściowe odparowanie krążącego płynu. Komora 5 jest przedłużeniem bocznika 4. Tworzący się 1,2-dwuchloroetan usuwany jest ze strefy reakcji za pomocą krążącej cieczy i opuszcza bocznik 4 przechodząc do komory 5, a w wyniku zarówno spadku ciśnienia, jak i wytworzonego ciepła reakcji część krążącej cieczy, zawierającej powstały surowy 1,2-dwuchloroetan ulega odparowaniu. Pewna część krążącego płynu, w zależności od warunków, odparowuje w wyższej części bocznika 4.

Różnica ciśnień pomiędzy strefą reakcji i strefą odparowywania potrzebna jest na ogół tylko do utrzymania wytworzonego 1,2-dwuchloroetanu w stanie ciekłym, dopóki nie opuści on strefy reakcji. A zatem różnica ciśnień może wynosić od całkiem niskich do dużych wartości. W praktyce różnica ciśnień pomiędzy strefą reakcji to jest obszarem dopływu składników reakcji do punktu, w którym reakcja przebiegała całkowicie, a strefą odparowywania to jest punktem, w którym część płynu zaczyna odparowywać, wynosi 0,07

kg/cm²—1,76 kg/cm² lub więcej. Korzystnie stosuje się różnicę ciśnień 0,14 kg/cm²—1,41 kg/cm². Wiadomo, że pomiędzy strefą reakcji i strefą odparowywania istnieje tak zwana strefa spokojna, w której w zasadzie nie zachodzi ani reagowanie składników, ani odparowywanie. Rozmiar tej strefy będzie się zmieniał w zależności np. od wysokości bocznika 4, prędkości przepływu cieczy itp. W przypadku prowadzenia doskonałej regulacji strefa spokojna może być znacznie zredukowana.

Na ogół ciśnienia w reaktorze do chlorowania 3 wynoszą od ciśnienia atmosferycznego w strefie odparowywania do ciśnienia 4,5 kg/cm² lub wyższego (5,2 kg/cm²) w strefie reakcji. Na przykład w strefie odparowywania normalnie stosuje się ciśnienie od atmosferycznego do 3,8 kg/cm², korzystnie od atmosferycznego do 3,1 kg/cm², a w strefie reakcji stosuje się ciśnienia od 1,1 kg/cm² do 4,5–5,2 kg/cm², korzystnie 1,7 kg/cm²—4,2 kg/cm².

Wiadomo, że różnica ciśnień, aczkolwiek mała, występuje pomiędzy górą i dołem bocznika 4 (i komory 5). Z chwilą, gdy część krążącej cieczy zaczyna rozprężać się na górze bocznika 4, następuje absorpcja ciepła przez rozprężone opary, a zatem powstaje lekko chłodniejszy obszar w strefie reakcji, w którym występuje wysoko egzotermiczna reakcja. Krążąca ciecz, lekko ochłodzona, zostaje zawrócona do strefy reakcji poprzez wylot 6 do bocznika 7. Na ogół utrzymuje się różnica temperatur 0,5°C—10,0°C, korzystnie 1,5°C—6,5°C. Występujące temperatury w strefie odparowywania mogą być dostosowane do wymagań i zależą w danej sytuacji od szeregu czynników, włączając w to skład cieczy. W normalnych warunkach w strefie odparowywania stosuje się temperatury 83,5°C—180°C, korzystnie 83,5°C—160°C.

Dla osiągnięcia dobrych rezultatów w sposobie według wynalazku istotnie ważna jest prędkość krążącego płynu w strefie wprowadzania reagentów. Płyn musi być utrzymywany w stanie przepływu burzliwego za pomocą odpowiedniej szybkości krążenia, która w połączeniu z rozmiarami naczyń, gęstością cieczy i jej lepkością pozwala na osiągnięcie rzeczywistego rozpuszczenia lub przereagowania chloru i etylenu oraz szybkie rozprowadzenie ciepła reakcji tak, że nie zachodzi odparowywanie wytworzonego 1,2-dwuchloroetanu w panujących warunkach ciśnienia i temperatury. Wspomniana szybkość krążenia może ulegać zmianom w pewnym zakresie, w zależności od kształtu i rozmiarów reaktora. Na ogół w obszarze wprowadzania reagentów stosuje się szybkość krążenia 0,15 m/sekundę—4,57 m/sekundę, korzystnie 0,3 m/sekundę—3,04 m/sekundę, a najkorzystniej stosuje się szybkość krążenia 0,61 m/sekundę—2,44 m/sekundę.

Krążenie cieczy w reaktorze do chlorowania 3 uzyskuje się przede wszystkim za pomocą ruchu do góry wprowadzanych gazów, chociaż występuje także mniejsza, pobudzająca siła, wynikająca z różnicy gęstości płynu w boczniku 4 reaktora do chlorowania 3 na skutek wspomnianych uprzednio różnic ciśnienia i temperatury. Wznoszenie do góry za pomocą gazu osiąga się głównie dzięki wprowadzanemu etylenowi (i chlorowi, jeśli

stosowany jest w postaci par), zanim pęcherzyki wprowadzanego etylenu skurczą się lub przereagują. Ponadto ruch wznoszący, jeśli zachodzi potrzeba, uzyskuje się dzięki stosowaniu odpowiednich warunków temperatury i ciśnienia. Dokładniej, gdy pęcherzyki etylenu i chloru rozpuszczają się lub przereagują i zmniejszą się, wytworzony, ciekły 1,2-dwuchloroetan przechodzi przez tak zwaną strefę spokojną, w której w zasadzie nie ma już pęcherzyków. Z chwilą wytworzenia się 1,2-dwuchloroetyleny, który staje się częścią krążącego płynu, powstaje dalszy ruch wznoszący w boczniku 4 reaktora do chlorowania 3 na skutek ciśnienia, co w połączeniu z odpowiednimi warunkami temperaturowymi powoduje odparowanie części płynu, powodując dalszy ruch wznoszący. Wysokość bocznika 4 winna być odpowiednio zaprojektowana dla uzyskania tego dodatkowego ruchu. Można również stosować zewnętrzne środki dla spowodowania ruchu cieczy, na przykład pompy lub pompy, ale zazwyczaj nie jest to konieczne.

Stosuje się dowolny skład cieczy reakcyjnej, pod warunkiem, że będą zachowane odpowiednie warunki krążącego medium, jak zaznaczono wyżej i jego część odparuje w strefie obniżonego ciśnienia. Krążący płyn składa się na ogół z ciekłego, chlorowanego węglowodoru o dwóch atomach węgla w cząsteczce, jak na przykład 1,2-dwuchloroetanu, 1,1,2-trójkloroetanu, 1,1,1,2- lub 1,1,2,2-czterochloroetanu i pięciochloroetanu oraz ich mieszaniny (sześciochloroetan jest związkiem stałym, ale występuje często jako zanieczyszczenie w roztworze).

W normalnych warunkach jeden ze składników występuje w przeważającej ilości, korzystnie, gdy jest to 1,2-dwuchloroetan lub 1,1,2-trójkloroetan. Krążąca w reaktorze ciecz może zawierać na przykład od 50% do prawie 100% 1,2-dwuchloroetanu w mieszaninie z innymi wspomnianymi składnikami i zanieczyszczeniami w postaci chlorowanych węglowodorów, ich produktami reakcji, utlenionymi zanieczyszczeniami, zanieczyszczeniami z odcieku po tlenochlorowaniu oraz innych składników zawracanych z kolumny destylacyjnej. Krążące medium może również składać się na przykład głównie z 1,1,2-trójkloroetanu np. do zawartości 65% w mieszaninie 1,2-dwuchloroetanem i/lub z innymi wymienionymi składnikami i zanieczyszczeniami.

Odparowane, chlorowane węglowodory z komory 5, przesyła się przewodem 8 do strefy frakcjonowania lub kolumny 9, w której ciepło wytworzone w reakcji chloru z etylenem wykorzystuje się do rozdzielenia chlorowanych węglowodorów i otrzymania jako produktu oczyszczonego 1,2-dwuchloroetanu. Związek ten może być odbierany w postaci cieczy lub pary ogólnie znanymi sposobami, mimo że na rysunku Fig. 1 pokazano jego usuwanie przewodem 10 w postaci cieczy. Natomiast składniki lekkie, takie jak powietrze, HCl , H_2 , Cl_2 , C_2H_4 i niewielkie ilości rozmaitych chlorowanych węglowodorów, jak również pewne ilości 1,2-dwuchloroetanu usuwa się ze strefy frakcjonowania 9 przewodem 11, ochładza w wymien-

niku ciepła 12 i przesyła przewodem 13 do rozdzielacza 14. W rozdzielaczu tym 1,2-dwuchloroetan oraz zdolne do wykroplenia zanieczyszczenia z przedgonu ulegają w dużym stopniu oddzieleniu od innych składników, a strumień zawierający nie wkroplone zanieczyszczenia z przedgonu odprowadza się do dalszej regeneracji lub odprowadza jako odpady przewodem 15. Część lub całość schłodzonych i wykroplonych składników zebranych z przedgonu w zbiorniku 14 zawraca się do strefy frakcjonowania 9 przewodem 16 jako odciek, a jeśli jest to pożądane, pewną część odbiera się na zewnątrz przewodem 17. Stosunek produktu dobrego i odcieku w kolumnie 9 zależy od prowadzącego proces i nie jest istotną częścią wynalazku. Ciecz może być zawrócona do komory 5 (lub bocznika 7) przewodem 18 lub może być odebrana przewodem 19 dla usunięcia zanieczyszczeń.

Strefa frakcjonowania 9 może być również zasilana przez przewód 20 strumieniem obiegowym, zawierającym 1,2-dwuchloroetan z innego źródła takiego, jak na przykład strefa pirolizy 1,2-dwuchloroetanu 21. 1,2-dwuchloroetan, pochodzący z produktu odprowadzonego przewodem 10, pozbawiony jest chlorowodoru lub krakowany w strefie 21 ogólnie znanym sposobem i w znanych warunkach, gdzie po rozdzieleniu otrzymuje się surowy chlorek winylu, chlorowodor oraz strumień obiegowy, zawierający niekrakowany 1,2-dwuchloroetan. Szczegółowy sposób prowadzenia krakingu 1,2-dwuchloroetanu nie jest przedmiotem niniejszego wynalazku i każdy sposób zapewniający otrzymanie strumienia pozostałego lub niekrakowanego 1,2-dwuchloroetanu charakterystyczny dla tego procesu może być zastosowany. Na ogół strumień taki zawiera 90% molowych — 99,8% molowych 1,2-dwuchloroetanu, przy czym różnicę stanowią chlorowane węglowodory, trójkloroetan, 1,1-dwuchloroetan i inne składniki. W większości takich procesów strumień, zawierający 1,2-dwuchloroetan zawiera również nieznaczne ilości chloroprenu na przykład 0,01% molowego — 0,3% molowego. Związek ten ulega później polimeryzacji w trakcie procesu. Strumień zawierający 1,2-dwuchloroetan może być chlorowany w rurze lub przewodzie 22 lub, jak pokazano na rysunku, w naczyniu do chlorowania 23. Strumień ten chloruje się w odpowiednich warunkach i większą część chloroprenu oraz część trójkloroetanu przeprowadza się w trudno wrzące związki chlorowane.

Chlorowanie strumienia prowadzi się ogólnie znanymi sposobami pod warunkiem, że zastosowana metoda nie wywiera wpływu na inne pożądane składniki strumienia i nie wprowadza innych, niepożądanych zanieczyszczeń. Strumień chloruje się działaniem chloru jako czynnika chlorującego, w temperaturze 0°C — 165°C , korzystnie 0°C — 120°C . Chlor stosuje się w ilościach 0,7 mola — 3,0 moli na mol obecnego w strumieniu chloroprenu, korzystnie 1,0 mola — 2,5 mola chloru na mol chloroprenu. Dodaje się również katalizator, chociaż na ogół nie jest on konieczny. Dobór odpowiedniego katalizatora za-

leży od prowadzącego i nie stanowi części niniejszego wynalazku. Stosowany zakres ciśnień obejmuje podciśnienie, ciśnienie atmosferyczne, podciśnienie do wysokiego ciśnienia włącznie.

Po zakończeniu chlorowania chloropenu w strumieniu obiegowym strumień kieruje się przewodem 20 do strefy frakcjonowania, w której wysoko i nisko wrzące zanieczyszczenia oddziela się z łatwością. Ciepło powstałe w reakcji chloru z etylenem w reaktorze 3 całkowicie wystarcza do rozdzielenia składników połączonego strumienia, jak również odparowania surowego 1,2-dwuchloroetanu powstałego w reakcji. Strefa frakcjonowania 9 może być wyposażona w urządzenie do ponownego odparowania skroplonych par (nie pokazane na rysunku), które stosuje się przy rozruchu i dla uelastycznienia procesu. Równocześnie przewodem 24 wprowadza się do reaktora 3 zanieczyszczony lub częściowo oczyszczony i suchy 1,2-dwuchloroetan ze strefy tlenochlorowania. Bardziej szczegółowo, etylen, tlen (np. w postaci powietrza) i HCl kontaktuje się w strefie 25 w obecności katalizatora i w odpowiednich, ogólnie znanych warunkach, w wyniku czego tworzy się odciek zawierający między innymi 1,2-dwuchloroetan, HCl, etylen, tlen, N₂, małe ilości utlenionych związków oraz inne chlorowane węglowodory i substancje. Szczegółowy sposób tlenochlorowania nie jest przedmiotem wynalazku i można w tym procesie stosować każdą znaną metodę, jak na przykład sposób tlenochlorowania opisany w opisie patentowym belgijskim nr 718 777. Temperaturę stosuje się w zakresie od 180°C—400°C, korzystnie 200°C—375°C i ciśnienie atmosferyczne lub wyższe, zazwyczaj od 1 atmosfery do 50 atmosfer, korzystnie 1—30 atmosfer. Stosuje się również katalizatory zazwyczaj używane w procesach tlenochlorowania, przy czym korzystne są katalizatory zawierające chlorek miedzi.

Ciecz wypływająca ze strefy tlenochlorowania kieruje się przewodem 26 do dalszej obróbki jak chłodzenie w strefie szybkiego chłodzenia 27 i zubożenie w strefie 29. W strefie chłodzenia 27 odciek po tlenochlorowaniu (np. o temperaturze 180°C—400°C) chłodzi i otrzymuje się cieklą mieszaninę, zawierającą 1,2-dwuchloroetan, wodę i HCl. Temperatura wycieku zostaje obniżona w strefie chłodzenia do temperatury od —40°C do 80°C, korzystnie od —25°C do 50°C. Po oddzieleniu przynajmniej większej części wody i HCl, surowy 1,2-dwuchloroetan kieruje się przewodem 28 do strefy 29, w której styka się on z zasadą, najczęściej nieorganiczną zasadą taką, jak wodorotlenek metalu alkalicznego, przy czym zubożeniu ulega obecna w wycieku pozostałość HCl, a zasada reaguje z aldehydem trójklorooctowym powodując jego usunięcie. Wodorotlenek sodowy w postaci rozcieńczonego roztworu jest korzystnym związkiem zubożającym i usuwającym aldehyd trójklorooctowy. Stosuje się go w postaci roztworów o stężeniu 1%—20%, korzystnie 2%—10%. Zasadę oraz rozpuszczalne w wodzie produkty reakcji usuwa się łatwo z surowego odcieku za pomocą rozdzielnika faz.

Schłodzony i zubożony odciek przeprowadza

się przewodem 30 do strefy suszenia 31, a następnie do strefy usuwania frakcji lżejszych 32 lub stosuje się nie pokazaną na rysunku kolumnę osuszającą-oczyszczającą. Gdy stosuje się oddzielną strefę osuszającą, można osiągać wysuszenie za pomocą frakcjonowania znanym sposobem lub za pomocą czynników osuszających takich, jak CaCl₂ lub sit molekularnych. W każdym przypadku wyciek, zawierający surowy 1,2-dwuchloroetan doprowadzony do reaktora 3, w którym odbywa się chlorowanie powinien zawierać ograniczoną ilość wody, np. nie więcej niż 10—100 części na milion. Mogą być oczywiście obecne większe ilości wody, ale rozpoczyna się wtedy proces korozji, wprost proporcjonalny do jej zawartości. W związku z tym w surowym 1,2-dwuchloroetan, wprowadzonym do reaktora 3, znajdować się powinna jak najmniejsza ilość wody. Jeśli stosuje się czynnik osuszający, można pominąć regenerację frakcji lżejszych, a regeneruje się je w kolumnie 9.

Zubożony, osuszony i częściowo oczyszczony odciek po tlenochlorowaniu przeprowadza się ze strefy 32 przewodem 24 do reaktora 3. Odciek ten wprowadzany jest w postaci cieczy, ale jeśli zachodzi potrzeba, może być również wprowadzany w postaci gazu.

Temperatura i ciśnienie zależą od różnych czynników takich, jak temperatura i ciśnienie w kolumnie 32. Jeśli zachodzi potrzeba, częściowo oczyszczony wyciek przechodzi przez wymiennik ciepła przed jego wprowadzeniem do reaktora 3. Stosuje się temperatury wprowadzanego wycieku o około 85°C—130°C chociaż, jak już wspomniano, można wprowadzać różne zmiany temperatury. W reaktorze 3 1,2-dwuchloroetan z wycieku po tlenochlorowaniu może tworzyć część krążącej cieczy lub może odparowywać z wykorzystaniem ciepła reakcji chloru z etylenem i przechodzić razem z zanieczyszczonym 1,2-dwuchloroetanem, otrzymanym w reakcji chlorowania do strefy frakcjonowania 9.

Jak już wspomniano, produkt w postaci 1,2-dwuchloroetanu łącznie z 1,2-dwuchloroetanem z wycieku po tlenochlorowaniu odprowadza się przewodem 10. Wysoko wrzące zanieczyszczenia bezpośrednio w reakcji chlorowania, jak również ze strumienia obiegowego, zawierającego 1,2-dwuchloroetan ze strefy pirolizy 1,2-dwuchloroetanu oraz zanieczyszczony wyciek po tlenochlorowaniu, usuwa się z dna reaktora 3 przewodem 33. Część wysoko wrzących zanieczyszczeń można usunąć ze strumienia obiegowego przewodem 19 z dołu kolumny 9, jednakże wyciek po tlenochlorowaniu nie musi być wprowadzony do reaktora 3. Na przykład część lub całość tego wycieku może być wprowadzona do kolumny frakcyjnej 9, z tym, że pojawiają się problemy, towarzyszące pojawieniu się trójkloroetanu, proporcjonalne do wprowadzanych na kolumnę ilości wycieku. Wyciek po tlenochlorowaniu może zawierać małe ilości dodanego, surowego 1,2-dwuchloroetanu z innych źródeł np. do 10% molowych, a nawet 20% molowych. Na przykład małe ilości surowego 1,2-dwuchloroetanu, pochodzące z innych źródeł, mogą być

dodane do wycieku po tlenochlorowaniu przed etapem zobojętniania za pomocą NaOH. Rysunek Fig. 2 przedstawia odmienny typ urządzenia, które może być stosowane w sposobie według wynalazku.

Etylen i chlor wprowadza się przewodem 1 i 2 do reaktora 3 blisko dolnej części rury ssącej 4. Reaktor 3 zawiera krążący płyn, jak opisano poprzednio i katalizator w postaci chlorku żelazowego. Etylen i chlor powodują ciągły ruch płynu, jak już wyjaśniono przy omawianiu rysunku Fig. 1 tak, że płyn krążący utrzymywany jest w cyrkulacji, która zapewnia rozpuszczenie lub prze-reagowanie chloru z etylenem oraz szybkie rozprowadzenie ciepła reakcji, w związku z czym nie zachodzi parowanie wytworzonego 1,2-dwuchloroetanu w warunkach stosowanego ciśnienia i temperatury.

Z chwilą, gdy chlor i etylen rozpuszczają się lub przereagują w krążącym płynie, wytworzony ciekły 1,2-dwuchloroetan przechodzi ze strefy reakcji w pobliżu niższego końca rury ssącej 4 kierując się do strefy obniżonego ciśnienia w pobliżu górnego wylotu rury ssącej 4 lub też nad nim. Powstające różnice ciśnień są zbliżone do tych, jakie opisano dla urządzenia przedstawionego na rysunku Fig. 1. Całkowite ciśnienie i temperatura układu utrzymywane są na odpowiednich poziomach tak, że przynajmniej część krążącego płynu, zawierającego wytworzony 1,2-dwuchloroetan, odparowuje w tej strefie obniżonego ciśnienia. Reszta krążącego płynu zawrócona zostaje do strefy reakcji drogą oznaczoną na rysunku Fig. 2 strzałkami. Elementy 8, 9, 10, 11, 16, 18, 19, 20, 24, 33 odpowiadają elementom, zamieszczonym na rysunku Fig. 1.

Rysunek Fig. 3 przedstawia inny typ urządzenia, które może być stosowane w sposobie według wynalazku. W urządzeniu tym kolumna frakcjonująca 9 złączona jest bezpośrednio z reaktorem 3. Bocznik 5 zbudowany jest w taki sposób, że komora 6 i kolumna 9 są nierozłącznie wbudowane w boczną część reaktora 3. Pozostałe oznaczenia zamieszczone na rysunku odpowiadają elementom uprzednio opisanym.

Pomimo opisanego trzech typów urządzeń sposób według wynalazku nie jest do nich ograniczony i możliwe jest stosowanie każdego aparatu, który zapewni potrzebne warunki krążenia płynu i dwie strefy ciśnienia. Mogą być na przykład stosowane do tych celów koncentryczne rury lub zbiorniki, zaopatrzone w odpowiednie przegrody. Ponadto nie jest konieczne, aby reaktor 3 był pojedynczą jednostką, gdyż strefy podwyższonego i obniżonego ciśnienia mogą być różnymi jednostkami aparaturowymi zapewniającymi wspomniane już warunki krążenia.

Sposób według wynalazku w szczególności wyjaśniają następujące przykłady.

Przykład I. Do układu reakcyjnego, przedstawionego na rysunku Fig. 1 wprowadza się gazowy chlor i etylen odpowiednio z szybkością 8251,7 km/m²/godzinę i 3276,2 kg/m² przekroju sekcji/godzinę. Szybkość przeciętna przepływu każdego z tych gazów wynosi około 0,35 m/sek. Krą-

żąca ciecz zawiera 40% wagowych 1,1,2-trójkloroetanu, 50% wagowych 1,2-dwuchloroetanu, 8% czterochloroetanu i około 2% pięciochloroetanu. W środowisku reakcji znajduje się również katalizator FeCl₃ w ilości około 5000 części na milion.

Temperatura krążącego płynu w strefie reakcji wynosi 130,7°C, a szybkość przeciętna płynu w punkcie wprowadzenia reagentów wynosi 1,06 m/sek. Ciśnienie w przestrzeni wlotu reagentów wynosi 3,14 kg/cm².

U góry bocznika 4 temperatura wynosi 127,5°C, a ciśnienie 2,43 kg/cm². Obniżenie ciśnienia przy tej temperaturze umożliwia przepływ części cieczy z dwuchloroolefiną zwłaszcza w komorze 5. Pary przechodzą do kolumny 9, gdzie się je frakcjonuje, a otrzymany 1,2-dwuchloroetan o dużej czystości odbiera się przewodem 10. Przedgony odbiera się w kolektorze 14 i część z nich zawraca się do kolumny 9 jako odciek. W kolumnie 9 ponad przewodem produktu 10 utrzymywany jest stosunek ilości cieczy powracającej do ilości oddestylowanej równy 1,0, natomiast poniżej przewodu 10 stosunek ten wynosi 0,75. Nie odparowaną część krążącej cieczy w komorze 5, razem z odciekiem z kolumny 9, zawraca się do strefy reakcji bocznikiem 7 z szybkością 1,06 m/sek.

Przykład II. Chlor i etylen wprowadza się do reaktora, przedstawionego na rysunku Fig. 2 przewodami 1 i 2 z szybkością odpowiednio 23953,2 kg/m²/godzinę i 9526 kg/m²/godzinę. Przeciętna szybkość na wlocie każdego z gazów wynosi około 1,03 m/sek. Skład krążącej cieczy zbliżony jest do składu cieczy w przykładzie I. W środowisku reakcji znajduje się również około 1000 części na milion FeCl₃.

Temperatura krążącej cieczy w strefie reakcji wynosi 132,5°C przy przeciętnej szybkości cieczy w punkcie wprowadzenia reagentów około 1,98 m/sek. Ciśnienie w strefie reakcji, np. w pobliżu dolnej części rury ssącej 4, wynosi 3,14 kg/cm². U góry rury ssącej 4 temperatura cieczy wynosi 127,5°C, a ciśnienie 2,43 kg/cm². Podobnie jak w przykładzie I, część krążącej cieczy odparowuje, a opary odprowadzane są do kolumny 9. Nie odparowaną część krążącej cieczy razem z odciekiem z kolumny 9 zawraca się do strefy reakcji od strony zewnętrznej rury ssącej 4 z szybkością 1,37 m/sek.

Przykład III. Postępuje się sposobem podanym w przykładzie I z tym, że do kolumny 9 skierowuje się razem z parami z reaktora 3 strumień obiegowy z jednostki, w której odbywa się piroliza 1,2-dwuchloroetanu. W pobliżu punktu zasilania kolumny 9 strumieniem obiegowym, utrzymywany jest stosunek ilości cieczy wykroplonej do ilości odparowywanej równy 1,31. Produkt w postaci 1,2-dwuchloroetanu usuwa się z urządzenia przewodem 10.

Przykład IV. Postępuje się sposobem, podanym w przykładzie I, stosując aparaturę przedstawioną na rysunku Fig. 3. Ciecz krążąca zawiera 60% 1,1,2-trójkloroetanu, 35% 1,2-dwuchloroetanu i 5% mieszaniny czterochloroetanu i pię-

ciochloroetanu. Stężenie FeCl_3 utrzymywane jest na poziomie 250 części na milion. Szybkość krążenia i ciśnienia są takie, jak w przykładzie I.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania 1,2-dwuchloroetanu przez reakcję etylenu z chlorem w temperaturze co najmniej 85°C , w środowisku ciekłym, odbieranie 1,2-dwuchloroetyleny w postaci gazowej, z co najmniej częściowym wykorzystaniem ciepła, powstałego w wyniku reakcji między chlorem a etylem, do frakcjonowania 1,2-dwuchloroetanu, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w krążącym, ciekłym środowisku reakcji, złożonym z chlorowanych węglowodorów o 2 atomach węgla w cząsteczce lub z ich mieszanin, przeprowadzając ciekłe środowisko reakcji przez strefę reakcji, w której tworzy się surowy 1,2-dwuchloroetan, przy czym strefę reakcji utrzymuje się w temperaturze około $85\text{--}180^\circ\text{C}$, ale niższej od temperatury odparowania 1,2-dwuchloroetyleny pod ciśnieniem

panującym w tej strefie, utrzymywanym w zakresie około $1,1\text{--}5,2\text{ kg/cm}^2$, następnie przeprowadza się ciekłe środowisko, zawierające surowy 1,2-dwuchloroetan ze strefy reakcji do strefy odparowania, utrzymywanej pod ciśnieniem niższym, niż panujące w strefie reakcji, wynoszącym od ciśnienia atmosferycznego do $3,8\text{ kg/cm}^2$ i w takiej temperaturze, że ciekły 1,2-dwuchloroetan odparowuje w panujących tam warunkach ciśnienia i temperatury, przy czym strefa odparowania znajduje się ponad strefą reakcji, wywierając na nią ciśnienie statyczne, zaś w strefie odparowania odparowuje się co najmniej część surowego 1,2-dwuchloroetanu, po czym uzyskane zanieczyszczone opary 1,2-dwuchloroetanu przeprowadza się do strefy rektyfikacji, rektyfikuje odparowany 1,2-dwuchloroetan za pomocą ciepła reakcji etylenu z chlorem, które powstało w strefie reakcji i odbiera się oczyszczony 1,2-dwuchloroetan ze strefy rektyfikacji, zawracając równocześnie ochłodzone, krążące środowisko reakcji ze strefy odparowania do strefy reakcji.



