



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(11) 852166

(61) Дополнительный к патенту -

(22) Заявлено 24.09.79 (21) 2819203/23-04

(23) Приоритет (32) 29.09.78

(31) 7827892 (33) Франция

(51) М. Кл.³

С 07 С 31/34

Опубликовано 30.07.81. Бюллетень № 28

(53) УДК 547.26.

Дата опубликования описания 30.07.81

.07(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Вильям Жекье, Эли Ньнасиа, Франсуа Финь и Жерар Кремппф
(Франция)

(71) Заявитель

Иностранная фирма
"Продюж Шимик Южин Кюльман"
(Франция)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛЕНХЛОРИДРИНА

1

Изобретение относится к способу получения этиленхлоридрина, который может быть использован в качестве полупродукта для получения каучуков и лаков.

Известен способ получения 1,3-дихлоридрина глицерина путем взаимодействия эпихлоридрина с сухим хлористым водородом в паровой фазе при 115-130°C, атмосферном давлении, молярном соотношении хлористый водород: эпихлоридрин, равном 1,3:1. Выход целевого продукта 94-96%, выход 2,3-дихлоридрина глицерина 2-4% [1].

Недостатком способа является значительное содержание в целевом продукте трудноотделимого 2,3-дихлоридрина глицерина (2-4%).

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому является способ получения этиленхлоридрина путем взаимодействия окиси этилена с влажным хлористым водородом в паровой фазе при 25-30°C, атмосферном давлении и молярном соотношении хлористый водород: окись этилена, равном 1,2-1,5:1, в присутствии органических хлорсиланов. Выход целевого продукта 88-92% [2].

2

Недостатком способа является недостаточно высокий выход целевого продукта.

Цель изобретения - повышение выхода целевого продукта.

Поставленная цель достигается тем, что в способе получения этиленхлоридрина (ЭХГ) путем взаимодействия окиси этилена и сухого хлористого водорода реагенты предварительно нагревают до 50-180°C и процесс ведут с использованием сухого хлористого водорода при 130-250°C, давлении 1-15 атм и молярном соотношении окись этилена: хлористый водород, равном 1:3,6-20.

Пример 1. В стеклянную трубку, имеющую двойное покрытие, с внутренним диаметром 45 мм и длиной 590 мм, наполненную кольцами Рашига, выполненными из песчаника 6х6, и имеющую полезный объем 345 см³, в виде совместного потока через вершину реактора вводят 93 г/ч газообразной окиси этилена, предварительно прошедшей через выпариватель при 50°C, и 274 г/ч сухого хлористого водорода (молярное соотношение окись этилена: HCl равно 1:3,6), нагретого до 50°C. В реакторе поддерживается температура.

155-160°C благодаря циркуляции жидкого теплоносителя, позволяющего устранять теплоту, выделяющуюся при осуществлении реакции. Опыт осуществляют при атмосферном давлении, время взаимодействия реагентов составляет 3,6 с.

После прохождения через конденсатор, поддерживаемый на температурном режиме 17°C, получают смесь, содержащую 166,8 г кислоты, при этом 174 г HCl удаляется в верхней части конденсатора.

Хроматографический анализ неочищенного хлоргидрина после стриппинга растворенного HCl при 100-110°C показывает следующее весовое распределение, г: $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (ЭХГ) 161,6, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ (ДЭХГ) 3,5, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{OH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ (ТЭХГ) 1,7. Степень превращения окиси этилена в ЭХГ составляет 96,5%, получено 3,5% высших продуктов. Происходит полная конверсия окиси этилена.

Пример 2. Опыт осуществляют в аппарате, аналогичном указанному в примере 1. Давление, при котором осуществляют опыт, равно атмосферному, время осуществления опыта составляет 3,6 с, молярное отношение HCl: окись этилена равно 9.

В реактор вводят совместный поток, содержащий 44,8 г/ч газообразной окиси этилена, предварительно нагретой до 60°C 338 г/ч сухого хлористого водорода, имеющего температуру 60°C. Температуру в реакторе поддерживают на уровне 133-136°C, удаляя с помощью жидкого теплоносителя образовавшуюся теплоту.

После прохождения через конденсатор, в котором поддерживают температуру на уровне 18°C, получают смесь, содержащую 81,4 г неочищенного хлоргидрина и 12,7 г растворенного HCl. Хроматографический анализ, осуществленный после удаления с помощью нагрева растворенного HCl, показывает наличие ЭХГ 72,8 г, ДЭХГ 1,86 г и ТЭХГ 0,73 г. Степень превращения окиси этилена в ЭХГ составляет 95,8%.

Пример 3. В реактор с теплоизоляционным покрытием, выполненный в виде полый трубки длиной 250 мм, диаметром 22 мм, емкостью 94 см³, направляют через вершину реактора совместный поток, содержащий 52,9 г/ч газообразной окиси этилена, 395 г/ч сухого хлористого водорода и 42 г/ч азота, при этом все три названных газа нагреты предварительно до 60°C. Температура в реакторе достигает 162°C без какого-либо внешнего нагрева. При атмосферном давлении реакция осуществляется практически мгновенно.

Молярное отношение составляет 9.

После прохождения через конденсатор, в котором поддерживается температура 25°C, получают 96,3 г неочищенного хлоргидрина и 15,1 г растворенного HCl. Газообразная смесь и HCl, поступающая из верхней части конденсатора и содержащая 336,5 г соляной кислоты, нейтрализуется щелочным раствором. Количественный анализ неочищенного этиленхлоргидрина после отгонки HCl показывает содержание, г: ЭХГ 94,4, ДЭХГ 1,7 и ТЭХГ 0,15. Степень превращения окиси этилена в ЭХГ составляет 97,6%, а в высшие продукты 2,2%. Конверсия окиси этилена составляет 100%.

Пример 4. В аппарат, аналогичный указанному в примере 2, вводят совместный поток, содержащий 69,4 г/ч газообразной окиси этилена, 380 г/ч сухого хлористого водорода и 47 г/ч азота, причем названные газообразные вещества предварительно нагреты до 60°C. Температура в реакторе достигает 160°C без какого-либо внешнего нагрева. Молярное отношение HCl: окись этилена составляет 6,6. Время реакции идентично времени, указанному в примере 3, и равно 0,7 с. Опыт осуществляют при атмосферном давлении.

После прохождения через конденсатор, поддерживаемый на температурном уровне 25°C, получают 147,3 г смеси, содержащей 125,8 г неочищенного этиленхлоргидрина и 21,5 г растворенной HCl. Газообразная смесь, состоящая из азота и хлористого водорода, поступающая из верхней части конденсатора, содержит 302,3 г HCl. Хроматографический анализ неочищенного хлоргидрина показывает содержание 121,9 г чистого этиленхлоргидрина, 3,5 г ДЭХГ и 0,4 г ТЭХГ. Степень превращения окиси этилена в ЭХГ составляет 96%, а в высшие соединения - 4%. Конверсия окиси этилена составляет 100%.

Пример 5. В практически адиабатический реактор, выполненный в виде пустотелой трубки диаметром 29 мм и длиной 600 мм, вводят совместный поток через верхнюю часть реактора при атмосферном давлении. Поток содержит 66,1 г/ч газообразной окиси этилена, 378 г/ч рециркулизованного сухого хлористого водорода и 28 г/ч азота, все реагенты предварительно нагреты до 60°C.

Температура в реакторе достигает 152°C выше зоны введения реагента и 174-180°C в остальной части реакционной зоны.

Молярное отношение составляет 7,8, время реакции равно 3 с.

После прохождения через конденсатор, температура в котором равна

250°C, получают 141 г смеси, содержащей 120 г неочищенного этиленхлоргидрина и 21 г растворенного HCl , смесь H_2 - HCl , поступающая из верхней части конденсатора, содержит 299,1 г соляной кислоты. Анализ неочищенного хлоргидрина, осуществленный путем хроматографии, показывает содержание 47,2 г чистого хлоргидрина (ЭХГ), 2,2 г ДЭХГ и 0,6 г ТЭХГ. Степень превращения окиси этилена в ЭХГ составляет 97,9%, а в высшие соединения - 3,1%.

Пример 6. Реактор, аналогичный использованному в примере 5, заполняют кольцами Рашига 5x5 с целью увеличения контакта газ-газ. Полезный объем реактора становится таким образом равным 240 см³.

Через верх реактора при атмосферном давлении вводят совместный поток, содержащий 92 г/ч рециклизованного сухого хлористого водорода и 63 г/ч азота. Реагенты предварительно нагреты до 60°C. Температура в реакторе достигает 138°C ниже зоны введения реагентов и 197-200°C в остальной части реакционной зоны. Молярное отношение составляет 7,4, время реакции равно 1,2 с.

После прохождения через конденсатор, температура в котором равна 250°C, получают 194,2 г смеси, содержащей 167,8 г неочищенного хлоргидрина и 26,4 г растворенной соляной кислоты. Анализ неочищенного хлоргидрина показывает содержание 163,9 г чистого ЭХГ, 3 г ДЭХГ и 0,9 г ТЭХГ. Степень превращения окиси этилена в ЭХГ 97,4%.

Пример 7. Используют реактор, аналогичный указанному в примере 6, в который вводят 72,9 г/ч газообразной окиси этилена при молярном отношении HCl : окись этилена, равном 8,85, и 182-186°C. Степень превращения окиси этилена в ЭХГ достигает 97,3% при полной конверсии окиси этилена. Реагенты вводят в верхнюю часть реактора в совместном потоке при атмосферном давлении. Время контакта равно 1,5 с.

Пример 8. Используют аппаратуру, аналогичную указанной в примере 2. Температура предварительного нагрева равна 120°C. В реактор вводят такие же количества газообразной окиси этилена и хлористого водорода. Поддерживают температуру 180°C с помощью циркулирующего жидкого теплоносителя. Значения производительности проведенного опыта во всем сравнимы с указанными в примере 2.

Пример 9. В трубку, выполненную из обычной углеродистой стали, имеющую внутренний диаметр 21,2 мм и длину 300 мм, вводят количества окиси этилена и сухого хлористого водорода, аналогичные указанным в примере 2, однако давление равно

15 атм, а каждый компонент предварительно нагревают до 120°C. Температуру реактора поддерживают на значении 180°C с помощью циркулирующего жидкого теплоносителя.

Значения производительности опыта во всем сравнимы со значениями, приведенными в примере 2.

Пример 10. В полую трубку, выполненную из обычной углеродистой стали, с теплоизоляционным покрытием, имеющую длину 250 мм и диаметр 21,2 мм, вводят в совместном потоке окись этилена и сухой хлористый водород, взятые в количествах, аналогичных указанным в примере 3. Предварительный нагрев осуществлен при 60°C. Опыт ведут при давлении 3 атм. Значения производительности процесса во всем сравнимы со значениями, указанными в примере 3.

Пример 11. Работают при атмосферном давлении в таком же аппарате, как в примере 1, причем время пребывания 2,8 с, и молярное соотношение соляная кислота:окись этилена составляет 9:1.

В реактор вводят параллельными потоками 44,8 г/ч газообразной окиси этилена и 338 г/ч сухого хлористого водорода. Два реагента предварительно нагревают до 180°C. Температуру в реакторе поддерживают при 250°C с помощью теплоносителя.

Получают сырой хлоргидрин, содержащий растворенную HCl , после прохождения через конденсатор, в котором температура равна 180°C. После удаления HCl путем нагревания получают продукт, который по результатам хроматографического анализа содержит 79 г ЭХГ, 1,9 г ДЭХГ и 0,7 г ТЭХГ. Конверсия окиси этилена достигает 100%.

Пример 12. В реактор согласно примеру 1 вводят параллельными потоками 44 г/ч окиси этилена и 730 г/ч сухого хлористого водорода. Оба реагента предварительно нагревают до 120°C. Молярное соотношение HCl и окиси этилена составляет 20:1. Работают при атмосферном давлении, поддерживая температуру реактора 250°C с помощью теплоносителя.

Сырой этиленхлоргидрин конденсируют при 250°C и удаляют хлористоводородную кислоту при нагревании. Хроматографический анализ сырого продукта показывает содержание 79,4 г ЭХГ, 0,7 г ДЭХГ и 0,3 г ТЭХГ. Конверсия окиси этилена составляет 100%.

Использование предлагаемого способа позволяет повысить выход целевого продукта до 95-97,6%.

Формула изобретения

Способ получения этиленхлоргидрина путем взаимодействия окиси этилена и хлористого водорода в паровой фазе, отличающийся тем,

что, с целью повышения выхода целевого продукта, реагенты предварительно нагревают до 50-180°C и процесс ведут с использованием сухого хлористого водорода при 130-250°C, давлении 1-15 атм и молярном соотношении окись этилена: хлористый водород, равном 1:3,6-20.

Источники информации,
принятые во внимание при экспертизе

1. Авторское свидетельство СССР
№ 528298, кл. С 07 С 31/34, 11.09.73.
2. Авторское свидетельство СССР
5 № 422241, кл. С 07 С 31/34, 12.04.72
(прототип).

Составитель А. Евстигнеев
Редактор В. Петраш Техред М. Голинка Корректор С. Шекмар

Заказ 6399/89 Тираж 443 Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4