

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 17/02 (2006.01)

C07C 19/045 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580046820.3

[43] 公开日 2008 年 1 月 9 日

[11] 公开号 CN 101102985A

[22] 申请日 2005.12.15

[21] 申请号 200580046820.3

[30] 优先权

[32] 2004.12.22 [33] DE [31] 102004063090.9

[86] 国际申请 PCT/EP2005/013535 2005.12.15

[87] 国际公布 WO2006/069640 德 2006.7.6

[85] 进入国家阶段日期 2007.7.18

[71] 申请人 犹德有限公司

地址 德国多特蒙德

[72] 发明人 H·哈费舍尔 R·魏斯 M·本杰

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所
代理人 殷 骏

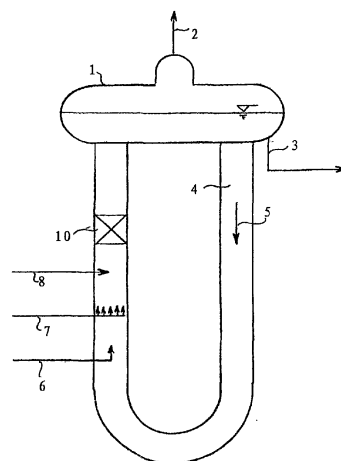
权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图 2 页

[54] 发明名称

通过直接氯化制备 1,2-二氯乙烷的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种使溶解的氯气和溶解的乙烯彼此接触地制备高纯度的 1,2-二氯乙烷的方法，使用循环输送的液态反应介质，其主要由 1,2-二氯乙烷和催化剂组成，并流过至少一个竖直安置的、形成回路的反应段，其中，所述回路的两个支脚与上侧安置的出气容器相连接，从该出气容器中以气态或液态或者既以气态也以液态排出反应产物，并且其中，氯气和溶解的乙烯的加入位置安置在回路的支脚中，液体在所述支脚中上升，其中，逆流而上安置的乙烯加入位置之后总是顺流而下安置的溶解的氯气的加入位置，其中，氯气的每个加入位置之后是至少一个液态 1,2-二氯乙烷的加入位置，和液态 1,2-二氯乙烷的加入在如此高的动能下进行，使得 1,2-二氯乙烷、溶解的氯气和乙烯强烈混合。液态 1,2-二氯乙烷的加入优选通过一个或多个射流混合器进行。



1. 使溶解的氯气和溶解的乙烯彼此接触地制备高纯度的 1, 2-二氯乙烷的方法, 使用循环输送的液态反应介质, 其主要由 1, 2-二氯乙烷和催化剂组成, 并流过至少一个竖直安置的、形成回路的反应段, 其中, 所述回路的两个支脚与上侧安置的出气容器相连接, 从该出气容器中以气态或液态或者既以气态也以液态排出反应产物, 并且其中, 氯气和溶解的乙烯的加入位置安置在回路的支脚中, 液体在所述支脚中上升, 其中, 逆流而上安置的乙烯加入位置之后总是顺流而下安置的溶解的氯气的加入位置, 其特征在于

- 氯气的每个加入位置之后是至少一个液态 1, 2-二氯乙烷的加入位置, 和
- 液态 1, 2-二氯乙烷的加入在如此高的动能下进行, 使得 1, 2-二氯乙烷、溶解的氯气和乙烯强烈混合。

2. 权利要求 1 的方法, 其特征在于, 液态 1, 2-二氯乙烷的加入通过一个或多个射流混合器进行。

3. 权利要求 2 的方法, 其特征在于, 所述一个或多个射流混合器在环形反应器内部如此安置, 使得离开其的液体相对于朝上的主流方向是横向的。

4. 权利要求 2 的方法, 其特征在于, 所述一个或多个射流混合器在环形反应器内部如此安置, 使得离开其的液体产生从管横截面上看是切向的流, 其叠加在朝上的主流方向上。

5. 权利要求 2 的方法, 其特征在于, 所述一个或多个射流混合器在环形反应器内部如此安置, 使得离开其的液体产生在纵截面上看是朝上的流, 其增强朝上的主流方向。

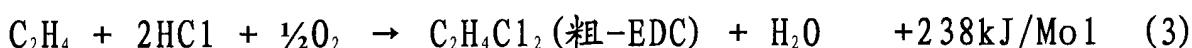
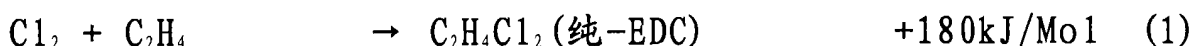
6. 权利要求 2 的方法, 其特征在于, 所述一个或多个射流混合器在环形反应器内部如此安置, 使得离开其的液体不仅产生一个从管横截面上看是切向的流, 其叠加在朝上的主流方向上, 而且产生一个在纵截面上看是朝上的流, 其增强朝上流。

7. 前述权利要求 2 至 6 之一的方法，其特征在于，除了所述射流混合器外，在环形反应器朝上的回路中还安置静态混合器。

8. 实施权利要求 1 至 7 之一的方法的设备。

通过直接氯化制备 1,2-二氯乙烷的方法

本发明涉及一种制备 1,2-二氯乙烷(以下称为 EDC)的方法,1,2-二氯乙烷主要用作制备单体氯乙烯(以下称为 VCM)的中间产物,从氯乙烯最后制备聚氯乙烯,PVC1。当 EDC 反应成 VCM 时形成氯化氢 HCl。因此 EDC 优选由乙烯 C_2H_4 和氯气 Cl_2 这样制得,使得相对于在反应时产生和消耗的氯化氢 HCl 而言,达到相应于以下反应式的配平的平衡:



制备具有配平的 HCl 平衡的 VCM 的方法,以下简称为"配平的 VCM 方法",包括:

- 直接氯化,其中,在均相催化剂存在下,由乙烯 C_2H_4 和氯气 Cl_2 产生一部分所需的 EDC,并作为所谓的纯 EDC 放出;

- 氧化氯化,其中,由乙烯 C_2H_4 、氯化氢 HCl 和氧气 O_2 产生另一部分 EDC,并作为所谓的粗 EDC 放出;

- 分馏的 EDC 纯化,其中,粗 EDC 与从 VCM 分馏循环的回流 EDC 一起和任选与纯 EDC 一起释放在氧化氯化中和在 EDC 热解中形成的副产物,从而获得一种适合用于 EDC 热解、所谓的供料 EDC,或者,来自直接氯化的纯 EDC 还可以在 EDC 蒸馏的高沸物塔中进行共同蒸馏;

- EDC 热解,其中供料 EDC 被热裂解;称为裂解气体的反应器出口混合物含有 VCM、氯化氢 HCl 和未反应的 EDC 以及副产物;

- VCM 分馏,其中,作为产物,所希望的纯-VCM 从裂解气体中分离出来,并且其它主要的裂解气体组分氯化氢 HCl 和未反应的 EDC 作为原料个别地重新获得,并作为可再利用的用料,作为回流 HCl 或回流 EDC 循环到平衡的 VCM 方法中。

反应产物 EDC 的循环流作为在工业规模上经常使用的方法中的直

接氯化的反应介质。这可以在具有外或内循环的环形反应器中产生。此外，循环流还可以通过强制循环或自然循环而产生。作为催化剂，尤其使用氯化铁(III)；作为添加剂还可以额外使用能够避免形成高沸点物的氯化钠。

直接氯化的现有技术例如在 DE 199 10 964 A1 中有描述。在 DE 199 10 964 A1 中描述的方法中，副反应，尤其是 EDC 进一步氯化成 1,1,2-三氯乙烷，通过氯化反应尽可能在均匀的液相中进行而得到抑制。在 EDC 中比氯气更难溶解的乙烯完全溶解于直流气泡柱 (Gleichstromblasensäule) 中循环的反应介质 EDC 的主流中。在 EDC 中比乙烯更易溶解的氯气溶解于下部冷却的 EDC 分流中，并且这样得到的氯气在 EDC 中的溶液被加入其中乙烯已经溶解存在的循环的主流中。

反应 (1) 通常以较小的乙烯过量来进行，以便在任何情况下都避免反应系统中的腐蚀问题，直接氯化反应结束后的副产物形成以及与管理含氯废气流有关的其它问题。氯气和乙烯经过比例控制而加入反应器中；反应器出口流的乙烯含量用作运行大小。在此总是力求保持反应器出口的乙烯过量尽可能小，从而避免较大的乙烯损失。

此外还证实，如果反应 (1) 完全以液相反应进行，则其特别是在没有形成大量副产物情况下进行，这点在 WO 03/070673 A1 中也有描述。为此需要乙烯在反应管中在加入溶解的氯气之前完全溶解。由气体分配器最初产生的小气泡沿着该段通过 Kolaeszenz 生长，并且最后达到由 Kolaeszenz 过程和分解过程决定的、恒定的平衡大小。这是一种会对物质交换产生不利影响的效应，因为在气体总体积确定情况下，由于气泡直径增大，会使进行物质交换的表面积减小。

反应 (1) 在接下来的、尽可能均匀的反应区中按照 2 级动力学速度定律进行，亦即首先很快地进行。快到反应区末端，当乙烯和氯气的浓度变小时，反应速度在明显下降。

乙烯的溶解行为、反应本身和沸腾物的使用的效应叠加在传统的现有技术中限定了沸腾反应器的尺寸设计，并使得随后的生产能力增

大明显困难。

因此本发明的目的在于提供一种经济的方法，该方法能够在小的空间上实现产物的高空间产率，因此能够实现生产能力增大，而没有使反应器外尺寸增大，并且该方法同时形成高纯度的 EDC。

该目的是通过权利要求 1 的方法实现的。本发明如此实现该目的，氯气和溶解的乙烯的加入位置位于回路的支脚（Schenkel）中，液体在所述支脚中上升，其中，逆流而上安置的乙烯加入位置之后总是顺流而下安置的溶解的氯气的加入位置，其中

- 氯气的每个加入位置之后是至少一个 EDC 的加入位置，和
- 液态 EDC 的加入在如此高的动能下进行，使得 EDC、溶解的氯气和乙烯强烈混合。

此外，还在多数装置中提供液态 EDC，因为通常从反应容器中引出，并加入热回收中。易于冷却的 EDC 通常被循环到反应容器的支脚中，液体下降于其中。从而可以赋予下降的液体一个额外的脉冲，这增强了自然循环情况。现在发现，当空间产率，以及与之有关的 EDC 的总转化率相应增大时，不需要该脉冲帮助，因为由此实现的热效应同样导致自然循环相应增强。此外，在进行主反应的区内部也没有气-液相界面，该界面会催化形成副产物，尤其是 1,1,2-三氯乙烷。

在本发明另一方案中，通过一个或多个射流混合器（也被称为罐式混合器）加入液态 1,2-二氯乙烷。这种混合器的运行方式相应于液体射流-液体泵的运行方式。在典型的应用中，射流混合器用于充分混合液体容器或液体罐的内含物，以便抑制形成温度梯度或浓度梯度。该混合器下浸式操作；通过推动射流的动能来吸进周围的介质，并与推动介质以及与周围的容器内含物混合。射流混合器的出口流数倍于推动射流，因此即使大的容器体积也可以在短时间内充分混合。本发明目标是，通过使用射流混合器，在循环回路中输送的 EDC 的动能被利用，以使反应参与者氯气和乙烯顺着溶解的氯气的加入位置向下尽可能快速地混合。

本发明另一方案涉及一个射流混合器的安置或者当使用多个射流

混合器时所述多个射流混合器的安置。所述一个或多个射流混合器在环形反应器内部可以如此安置，使得离开其的液体不仅产生一个从管横截面上看是切向的流，其叠加在朝上的主流方向上，而且产生一个在纵截面上看是朝上的流，其增强朝上流，或者如此促进两个流方向。所述射流混合器安置在纵截面以及在管横截面上看相对主流方向都是横向的。

在后者情况下，一个或多个射流混合器的流出口方向都斜着向上倾斜。在该朝向上，当流出口还含有径向部件时也是无害的，不会根本上影响混合行为，不过也没有促进混合行为。当在本发明另一方案中，在射流混合器平面之上还安置一个静态混合器时，则技术人员尤其会选择向上倾斜的朝向。

总之，以此方式，可以用沸腾反应器常规的结构尺寸通过以本发明方式改造而实现反应(1)加倍的转化率。因此，本发明的最大优点在于，在现有设备中，在生产能力提高情况下并不复杂的可改造性。显然，特别是对于较大的设备而言在经济上也是有意义的，沸腾反应器早在最初计划时就可配备本发明的目的装置。

本发明还包括实施该方法的装置，带有沸腾反应器，其包括出气容器、以自然循环运行的反应回路以及所产生的 EDC 的排出装置，和至少在一个平面上的一个或多个射流混合器，其如上所述进行安置。该装置任选还可以含有静态混合装置。

以下借助图 1 到图 3 中的实例来进一步详细解释本发明。图 1 表示直接氯化反应器，其包括出气容器 1，气态 EDC 2 以及液态 EDC 3 都从其排出，和回路 4，其中液态 EDC 5（以箭头表示）进行循环，并且其中进行反应(1)。在回路 4 的上升部分依次存在乙烯 6、溶解的氯气 7 和 EDC 8 的加入位置，不过，在环形反应器中还可以存在多个这样的加入位置。

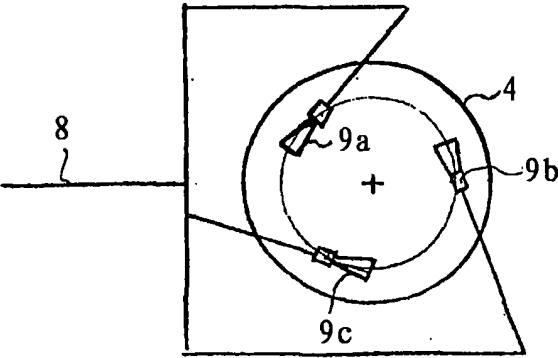
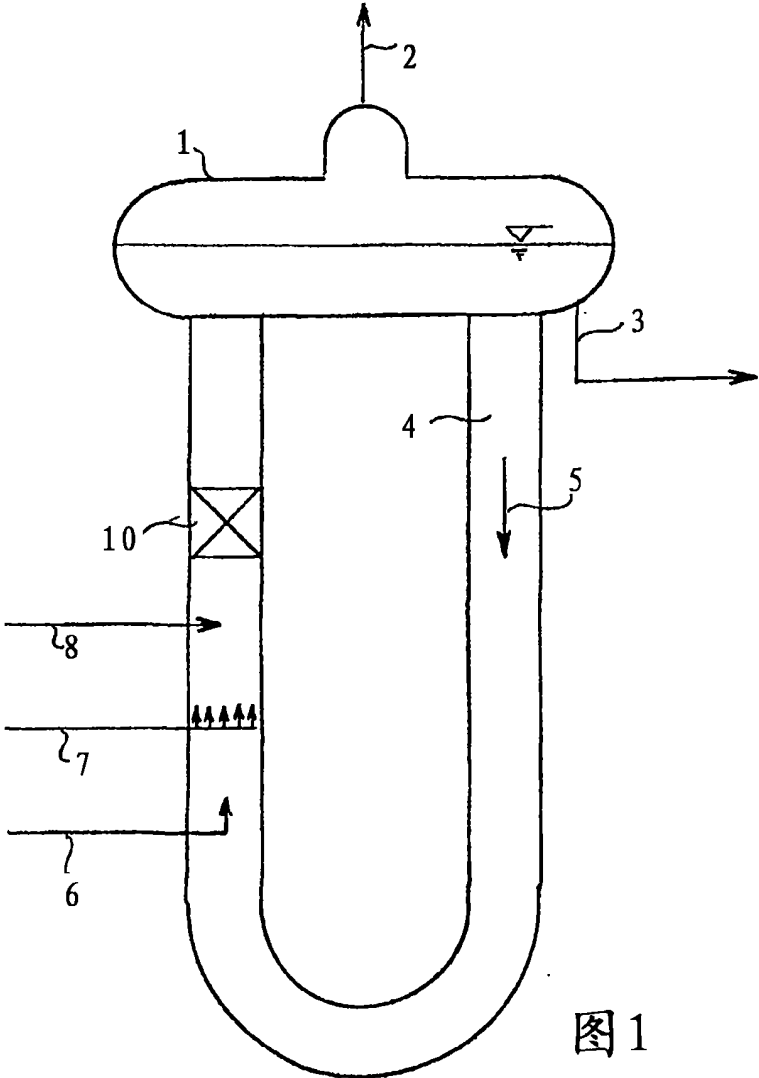
图 2 是回路 4 上升部分的管的横截面，表示在实施例 3 中供应 EDC 8 的射流混合器 9a、9b 和 9c 的安置。在此使用的 EDC 既可以是由引出的液态 EDC 3 在放出了热量后所形成的，也可以是通过冷凝的、事

先是气态的 EDC 2（其循环返回）形成。显然也可考虑它们的混合物。如图 1 所示，在射流混合器平台的上面还可以安装一个静态混合器。

图 3 表示回路 4 上升部分的纵截面，其中已经存在乙烯的溶液。在此，溶解的氯气 7 通过多个喷嘴分散开计量加入在横截面上。在喷入氯气的正上方，存在一个供应 EDC 8 的射流混合器 9a，其它射流混合器在此没有画出，但也可以存在，以及在射流混合器 9a 上方有一个静态混合器 10。射流混合器 9a 朝向上，并支撑着由于带入脉冲部件而引起的流动，这大致相应于由静态混合器引起的压力损失，同时产生尽可能大的涡旋。

标记清单

- 1 出气容器
- 2 气态 EDC
- 3 液态 EDC
- 4 回路
- 5 液态 EDC
- 6 乙烯加入位置
- 7 氯气加入位置
- 8 EDC
- 9a 射流混合器
- 9b 射流混合器
- 9c 射流混合器
- 10 静态混合器



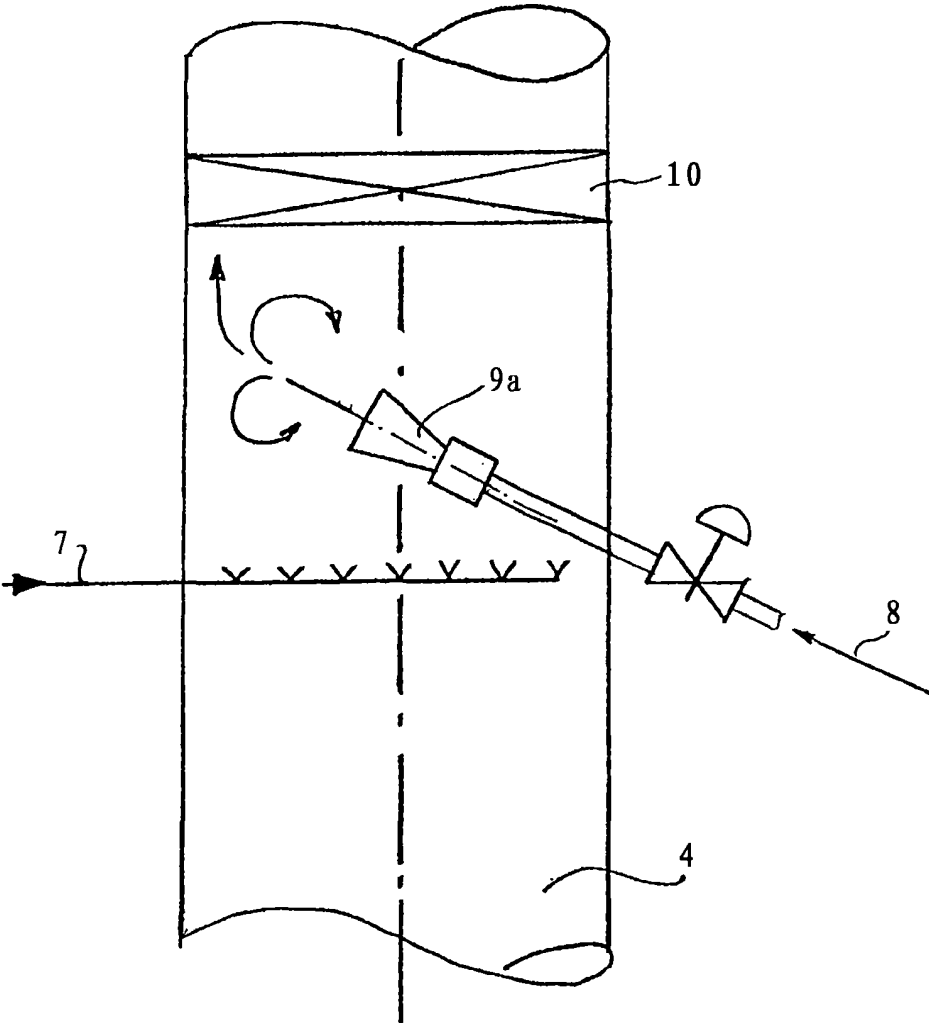


图 3