



(21) 申請案號：104131889

(22) 申請日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 25 日

(51) Int. Cl. : C07C17/013 (2006.01)

(30) 優先權：2014/11/11 美國 62/078,018

(71) 申請人：藍色方塊智財有限責任公司 (美國) BLUE CUBE IP LLC (US)  
美國

(72) 發明人：費施 巴里 B FISH, BARRY B. (US)；百力茲 馬修 T PRETZ, MATTHEW T. (US)；狄爾托韋得裘裘 馬克斯 M TIRTOWIDJOJO, MAX M. (US)

(74) 代理人：陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：1 共 14 頁

## (54) 名稱

由乙烷製造氯乙烯、重物質及氯化氫之方法

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF VINYL CHLORIDE, HEAVIES, AND HYDROGEN CHLORIDE FROM ETHANE

## (57) 摘要

本發明提供一種使用氯作為氯化劑使乙烷氯化以製造氯化氫(HCl)以及氯乙烯(VCM)及重物質之方法。

A process is provided for the chlorination of ethane using chlorine as the chlorinating agent to produce hydrogen chloride (HCl) and vinyl chloride (VCM) and heavies.

指定代表圖：

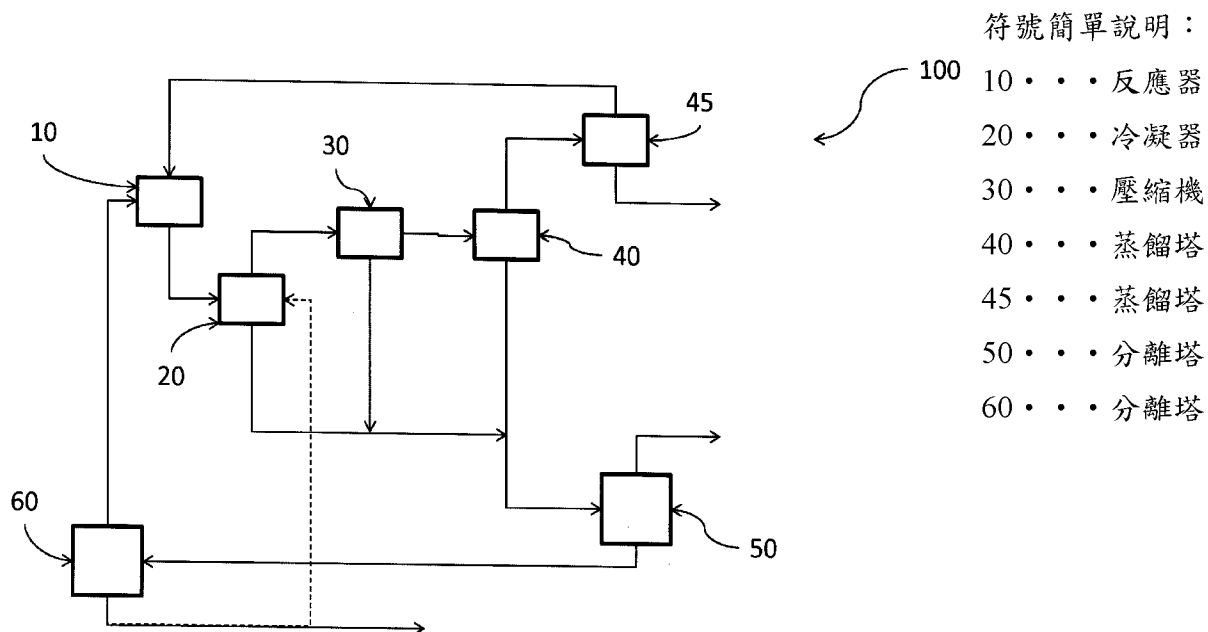


圖1

# 發明摘要

※ 申請案號：104131889.

※ 申請日：104.9.25.

※IPC 分類：C07C 17/03 (2006.01)

## 【發明名稱】(中文/英文)

由乙烷製造氯乙烯、重物質及氯化氫之方法

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF VINYL  
CHLORIDE, HEAVIES, AND HYDROGEN CHLORIDE  
FROM ETHANE

## 【中文】

本發明提供一種使用氯作為氯化劑使乙烷氯化以製造氯化氫 (HCl) 以及氯乙烯 (VCM) 及重物質之方法。

## 【英文】

A process is provided for the chlorination of ethane using chlorine as the chlorinating agent to produce hydrogen chloride (HCl) and vinyl chloride (VCM) and heavies.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第（ 1 ）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

10：反應器

20：冷凝器

30：壓縮機

40：蒸餾塔

45：蒸餾塔

50：分離塔

60：分離塔

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

**【無】**

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

由乙烷製造氯乙烯、重物質及氯化氫之方法

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF VINYL  
CHLORIDE, HEAVIES, AND HYDROGEN CHLORIDE  
FROM ETHANE

## 【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種使用氯 ( $\text{Cl}_2$ ) 作為氯化劑，藉由使乙烷氯化來製造氯化氫 ( $\text{HCl}$ )、氯乙烯 (vinyl chloride, VCM) 及重物質之方法。本發明進一步係關於乙烯及氯乙烷之全循環。

## 【先前技術】

【0002】 前述產物在傳統上由較昂貴之烴源製備。早在本世紀早期，就開始使用乙炔大規模製造氯乙烯、三氯乙烯及過氯乙烯，不過乙炔係一種相對昂貴的原材料。當在 1950 年代期間開發出乙烯氧氯化方法時，不太昂貴之乙烯就代替乙炔作為氯化烴之原料。到目前為止，已經自乙烯得到實際上所有的氯化乙烷/乙烯產物。

【0003】 儘管世界級工廠製造出大量乙烯，但其成本必定高於乙烷價格，因為乙烯優先由乙烷製備。乙烯成本之來源係必須採用具有固有低效率之複雜的高溫裂化方法。因此，

在氯化乙烷/乙烯之製造中用乙烷代替乙烯將成爲一個重要優勢。特定言之，就氯乙烯之製造而言，每磅產物需要約 0.45 磅乙烯，使得關於烴原材料成本之任何節省都很重要。

**【0004】** 爲了避開現有技術之缺點，已經作出眾多嘗試，藉由有成本效益之手段來使乙烷氯化。舉例而言，美國專利第 5,097,083 號中描述一種此類方法，所述方法採用了各種氯化劑，包含  $C_2Cl_6$  與氯化氫之組合及氯。儘管美國專利第 5,097,083 號說明使用  $C_2Cl_6$  作爲氯化劑，但在一些情況下， $C_2Cl_6$  可能爲不利的，因爲製造氯化劑  $C_2Cl_6$  需要額外的操作及資本成本。舉例而言，提出用氧氯化反應器使  $C_2Cl_6$  之  $C_2Cl_4$  前驅物氯化，而使  $C_2Cl_4$  及 HCl 純化及再循環需要額外的分離塔。美國專利第 2,628,259 號中所揭露之另一方法教示使乙烷氯化以共製造 VCM 及偏二氯乙烯（1,1-二氯乙烯），使用了較高的氯與乙烷莫耳比，所述莫耳比使得對所期望產物 VCM 及乙烯具有低選擇性。相比之下，CA2097434 教示一種藉由使乙烷氯化的高選擇性乙烯方法，但所述方法在低於 1.1 的氯與乙烷莫耳比下進行，使得所述方法得到低於 50% 之所期望產物。

### **【發明內容】**

**【0005】** 因此，本發明之目的爲提供一種乙烷氯化方法，所述方法克服了習知方法之缺點。

**【0006】** 本發明提供一種用於製造氯化氫、重物質及氯乙烯之連續方法，所述方法包括

a) 使包括氯與乙烷之饋料在反應區中反應以製造粗產物，其中所述粗產物包括

- i. 包括乙烯及氯乙烷之全循環部分，及
- ii. 包括氯化氫、重物質及氯乙烷之產物組分，且另外其中所述重物質包括 1,2-二氯乙烷及 1,1-二氯乙烷；及

b) 自所述粗產物分步分離所述全循環部分。

**【0007】** 如本文所使用，「絕熱」意思指：氯化方法或反應在反應器與其環境之間無熱傳遞情況下發生。由於反應器以不有意地添加或自反應器移除熱的方式絕緣或設計，故認為所述方法為接近絕熱的。

**【0008】** 如本文所使用，「出口溫度」意思指：反應器流出物之溫度。氯與乙烷之饋料比率為用於控制出口溫度之變量之一。所述氯:乙烷莫耳比之範圍為 1.1 至 3.0，或者為 1.5 至 2.5。出口溫度範圍為 350°C -700°C，或者為 375°C -675°C，或者另外為 400°C -650°C。

**【0009】** 如本文所使用，「全循環部分」意思指：氯乙烷及乙烯。

**【0010】** 如本文所使用，「重物質」主要意思指：1,2-二氯乙烷（EDC）、1,1-二氯乙烷（ADI）、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷（BTRI）、1,1-二氯乙烯。重物質為本發明之產物。

**【0011】** 如本文所使用，「入口溫度」意思指：所有饋料組分流在進入反應器時的混合溫度，其中所述饋料組分包括乙烷及氯。入口溫度之範圍為 200°C -350°C，或者為 250°C -330°C，或者另外為 260°C -320°C。

【0012】 如本文所使用，「產物組分」意思指：重物質、HCl 及 VCM。

【0013】 如本文所使用，「全循環」意思指：當副產物或中間產物以與製造時相同之質量比再循環且因此處於穩定狀態時，所述中間物或副產物物質並未自所述方法移除或產生。在本發明中，使全循環部分全循環。

【0014】 本文提供的所有範圍值均包括端點在內且可組合。所有百分比均為重量百分比。

### 【圖式簡單說明】

【0015】 圖 1 為本發明方法之較佳實施例之操作的示意圖。參看所述圖，本發明之方法如下進行。

### 【實施方式】

【0016】 將含有饋料組分乙烷及氮之饋料饋送至反應器 10（「反應區」）中。所述饋料可實質上不含乙烯，或者不含乙烯。饋料組分在進入反應器 10 之前，可以任何方式且在任何時間單獨地或組合地進行預加熱。先前技術參考文獻 CA 2097434 在低於 200°C 下將乙烷與氮預混合，且在將所述混合物添加至反應器中之後，對其加熱。此方法需要熱交換器且因此資本密集性高於使用在接近絕熱之條件下操作之反應器的本發明方法。氮在與乙烷組合之前，可預加熱至入口溫度，或替代地可包括在 20°C 至 80°C 範圍內之溫度。氮可與乙烷一起共饋送至反應器 10 中；與乙烷混合且接著添加至反應器 10

中；或藉由將材料引入反應器中之其他習知手段添加。

**【0017】** 可使用習知反應器。反應器之一個適合實例為射流攪拌反應器。在反應物進入時，反應器 10 之溫度（「入口溫度」）在 200°C -350°C，或者 250°C -330°C，或者另外 260°C -320°C 範圍內。氯化反應係在反應器 10 中進行。氯與乙烷具有高反應性且反應產生粗產物，其中所述粗產物包括全循環部分、重物質及產物組分。在接近絕熱之反應器條件下，放熱反應使粗產物增加到高於 350°C 至 700°C 之溫度。藉由與冷卻劑熱交換或藉由調整反應物比率來使此粗產物冷卻。離開熱交換器之所述粗產物可以含有氣相及液相（重物質及全循環部分）反應器流出物。

**【0018】** 氣相及液相反應器流出物在冷凝器 20 中進一步冷卻以使液相冷凝。液相較佳提供至蒸餾塔 40 中，或替代地提供至分離塔 50 中。氣相在壓縮機 30 中在大於或等於 689 kPa，或者大於或等於 1378 kPa 且或者另外大於或等於 1930 kPa 之壓力下壓縮，以便能在蒸餾塔 40 中自 VCM 及其他粗產物高效分離乙烯及 HCl。包括乙烯及 HCl 之塔 40 塔頂流進一步饋送至蒸餾塔 45，在其中，使主要含有乙烯之塔頂流再循環回到反應器 10。含有 HCl 之塔 45 的塔底流作為副產物回收以用於下游製程。塔 45 亦可為吸收器單元以代替蒸餾塔，在其中視下游應用之需要，可使用水來移除 HCl 且以 HCl 水溶液流形式回收。

**【0019】** 將蒸餾塔 40 塔底流饋送至分離塔 50，在其中剝離 VCM 中之重物質。蒸餾塔 40 塔底溫度之限值應低於或等

於 150°C，或者低於或等於 100°C，以使積垢/聚合反應減到最少。包括 VCM 之塔 50 塔頂流可純化至極高含量以供出售，或者可使大量 HCl 自蒸餾塔 40 之塔底放出且輸送至現有或新的習知 VCM 後處理工廠進行進一步純化。在自 VCM 及所製造之較重副產物分離 HCl 及乙烯混合物時，較佳對蒸餾塔 40 之塔頂產物使用部分冷凝器，因為相較於使用全冷凝器，此舉提供更低之冷凍負載且因此具有更低操作成本。操作分離塔 50，以使得低於 100 ppm 之 HCl 在分離塔 50 之塔頂產物中。若所述方法與具有過量 VCM 後處理能力之習知 VCM 工廠整合，則可包含較多的 HCl 雜質。包括重物質之分離塔 50 塔底流進一步饋送至塔 60，在其中氯乙烷是在塔頂流中回收。使所述塔頂流再循環回到反應器中，以使氯乙烷可進一步反應產生 VCM 及重物質。使用塔 60 塔底流之一部分來幫助產物流出物在單元 20 中冷凝。分離塔 60 塔底流之其餘部分可經進一步處理以自重物質純化及分離出 ADI 及 EDC 用於其他下游製程以製造 VCM。重物質之其餘部分可饋送至其他氯化製程以製造三氯乙烯及過氯乙烯。本發明之反應為連續的且使全循環部分再循環至反應區。

**【0020】** 由本發明製造之產物為有價值的商業項目。舉例而言，氯乙烯單體被大量消耗用於製造塑料材料。此外，本發明之反應為高效的，因為超過 95%；或者超過 99%的氯在反應期間得到轉化。

實例

## 用於使乙烷氯化之方法

**【0021】** 在熱氯化射流攪拌反應器中，使乙烷氯化以製造重物質、氯化氫及 VCM。如別處（參見「清潔燃燒：開發具體動力學模型（Cleaner Combustion: Developing Detailed Kinetics Models）」，F.貝亭-雷克雷（F.Battin-Leclerc）、J.M.塞米（J.M.Simmie）、E.布魯洛克（E.Blurock）（編）（2013年）第 8.7 章）所描述，使用達哈爾（Dahl）等人[工業與工程化學研究（Ind. Eng. Chem. Res.），2001，40，2226-2235]所報導的動力學，來模擬射流攪拌反應器。熱力學特性係自報導之文獻值（參見 <http://webbook.nist.gov/chemistry/>）及熱化學動力學方法（參見 S.W.貝森（S.W.Benson）「熱化學動力學：用於估計熱化學資料及速率參數之方法（Thermochemical Kinetics: Methods for the Estimation of Thermochemical Data and Parameters）」，1976）獲得。反應器模型嵌入方法流程模擬內（參見 <http://www.aspentech.com/products/aspentech-plus.aspx>），由此可評價再循環之影響。

**【0022】** 反應器壓力為 40 psia 且反應物預加熱至高於 200 °C，並藉由調整氯流動速率來維持反應器出口溫度。取決於使用出口流動速率抑或進口流動速率，滯留時間分別為約 0.5 秒至 1 秒。

表 1.方法操作條件及饋料、再循環物及產物組成

輸入物	實例 1
Cl <sub>2</sub> /乙烷莫耳比	2.04
反應器饋料/反應器體積，kg mol/hr/m <sup>3</sup>	714
入口溫度	292.5°C
出口溫度	500°C
再循環物/乙烷，質量比	10.29
氯轉化率	> 99%
乙烷轉化率	65%
總產物組成，wt %	
HCl	53.5
氯乙烯	18.6
重物質	27.9
總重物質組成，wt %	
EDC	60.1
ADI (1,1-二氯乙烷)	28.7
111 (1,1,1-三氯乙烷)	9.6
BTRI (1,1,2-三氯乙烷)	1.0
11DCE (1,1-二氯乙烯)	0.4
其他	0.2
再循環物組成，wt%	
乙烷	5.2
乙烯	77.9
氯乙烷	16.9

**【符號說明】**

**【0023】**

10：反應器

20：冷凝器

30：壓縮機

40：蒸餾塔

45：蒸餾塔

50：分離塔

60：分離塔

## 申請專利範圍

1. 一種用於製造氯化氫、重物質及氯乙烯之連續方法，所述方法包括
  - a) 使包括氯與乙烷之饋料在反應區中反應以製造粗產物，其中所述粗產物包括
    - i. 包括乙烯及氯乙烷之全循環部分，及
    - ii. 包括氯化氫、重物質及氯乙烯之產物組分，且另外其中所述重物質包括 1,2-二氯乙烷及 1,1-二氯乙烷；及
  - b) 自所述粗產物分步分離所述全循環部分。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中所述 1,2-二氯乙烷係自步驟(ii)之所述重物質分離。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中所述 1,1-二氯乙烷係自步驟(ii)之所述重物質分離。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中使所述全循環部分再循環至所述反應區。
5. 如申請專利範圍第 3 項所述的方法，其中使所述全循環部分全循環。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中氯與乙烷之莫耳比大於 1.1 但低於 3.0。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中所述反應在接近絕熱之條件下進行。
8. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中入口溫度在 200 °C 至 350 °C 範圍內。
9. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中所述反應器包括在 350 °C 至 700 °C 範圍內之出口溫度。
10. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中所述饋料流組分在饋送於所述反應器中之前預混合。
11. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，其中所述饋料流組分在饋送於所述反應器中之前未預混合。
12. 如申請專利範圍第 1 項所述的方法，進一步其中超過 95% 之所述氮轉化成產物。

圖式

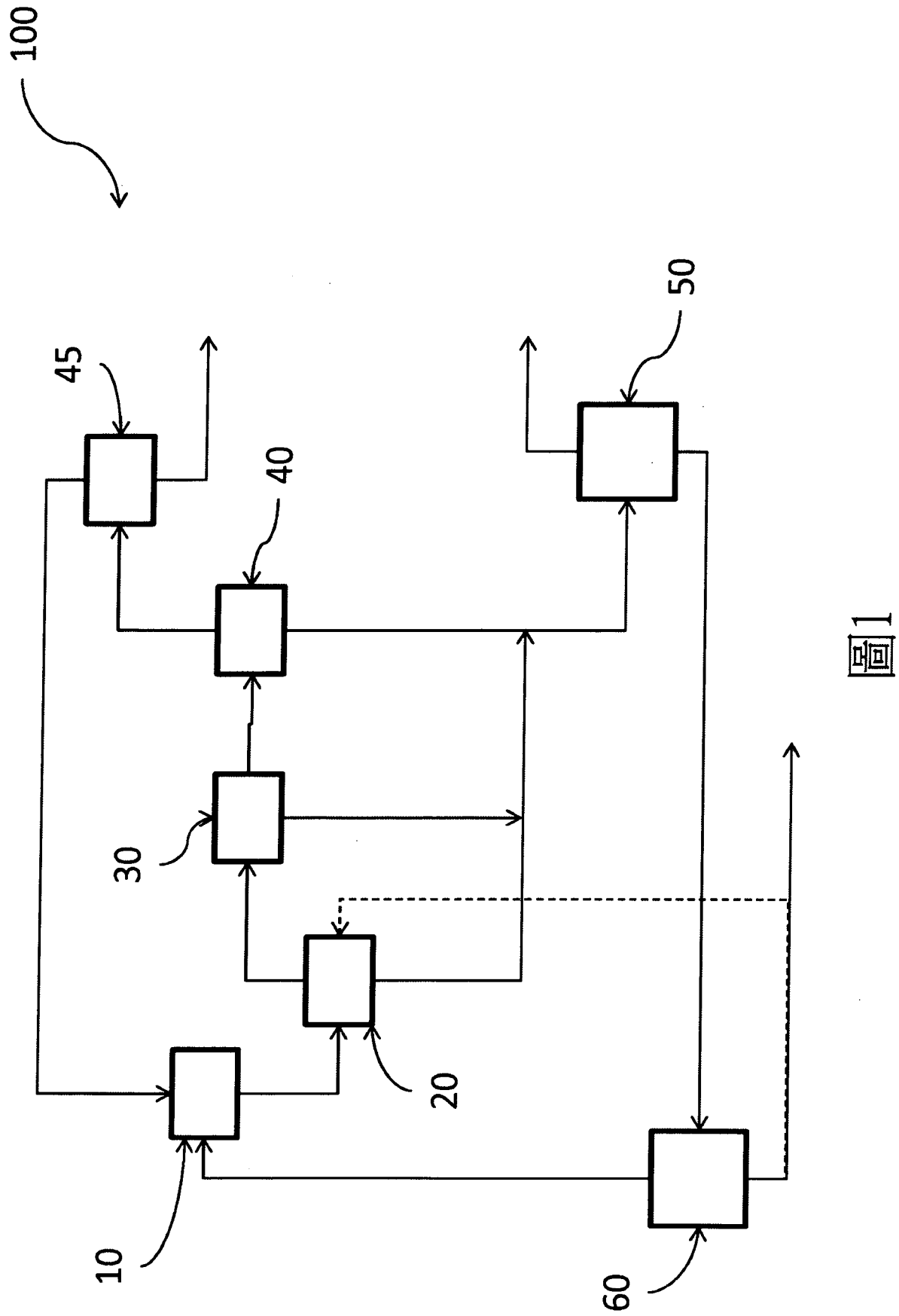


圖1