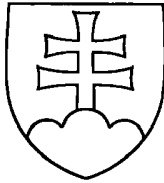


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

ZVEREJNENÁ PRIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(21) Číslo dokumentu:

419-95

(13) Druh dokumentu: A3

(51) Int. Cl.6 :

C 07C 29/15,
C 07C 29/151

(22) Dátum podania: 31.03.95
(31) Číslo prioritnej prihlášky:
(32) Dátum priority:
(33) Krajina priority:
(40) Dátum zverejnenia: 04.06.97
(86) Číslo PCT:

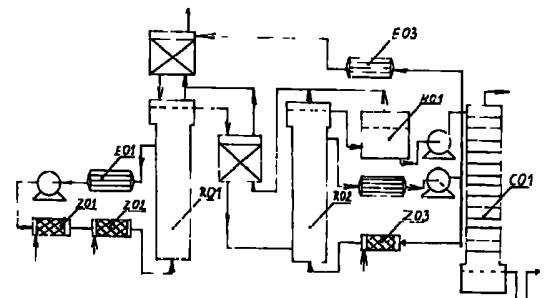
(71) Prihlasovateľ: Novácke chemické závody, a. s., Nováky, SK;

(72) Pôvodca vynálezu: Čamaj Vladimír, Ing., CSc., Prievidza, SK;
Špacír Jozef, Ing., Prievidza, SK;
Kolísek Mikuláš, Ing., Nováky, SK;

(54) Názov prihlášky vynálezu: **Spôsob výroby bezvodého etylénchlórhydrínu vysokej čistoty**

(57) Anotácia:

Spôsob výroby bezvodého etylénchlórhydrínu reakciou uskutočňovanou v prostredí kvapalného etylénchlórhydrínu, pričom do reaktora prvého stupňa (RO1) s etylénchlórhydrínom je cez zmiešavač (ZO1) za stálej cirkulácie reakčnej násady pridávaný suchý chlorovodík, neskôr cez zmiešavač (ZO2) etylénoxid. Reakčné teplo je odvádzané výmenníkom tepla (EO1). Súčasne so sýtením chlorovodíkom sa začína pranie plynov v absorbéri nad (RO1) podchladeným surovým etylénchlórhydrínom z reaktora druhého stupňa (RO2) a do (RO2) je pridávaný etylénoxid cez zmiešavač (ZO3). Odplyn z (RO2) je vedený do spodnej časti druhého absorbéra, protiprúdne je skrápaný surovým etylénchlórhydrínom, nasýteným chlorovodíkom, odchádzajúcim prepacom z (RO1). Surový etylénchlórhydrín je kontinuálne odvádzaný do zásobníka (HO1), z ktorého je vedený na rektifikáciu. Čistý, bezvodý produkt, etylénchlórhydrín je odvádzaný ako destilát z hlavy rektifikačnej kolóny (CO1).



Oblasť techniky

Vynález sa týka spôsobu výroby bezvodého etylénchlórhydrínu (ECH) vysokej čistoty reakciou etylénoxidu (EO) s chlórovodíkom (HCl) v dvojstupňovom reaktore.

Doterajší stav techniky

ECH bol prvýkrát získaný reakciou etylénglykolu s chlórovodíkom v roku 1859 a neskôr reakciou etylénglykolu s chlórdom sírnym. Najväčší význam dosiahla reakcia etylénu s kyselinou chlórnu - chlórhydrinácia, pri ktorej sa však získava zriedený vodný roztok ECH. Je ešte niekoľko postupov prípravy ECH, ale nemajú praktické využitie. Bezvodý ECH sa jednoducho získa reakciou EO s HCl. Reakcia sa uskutočňuje s 10%-ným molárnym prebytkom HCl vo vertikálnych kolónach s keramickou alebo sklenenou náplňou. Reakčné plyny sa vedú do hornej časti, vznikajúci ECH kondenzuje a steká do zásobníka. Takýto spôsob sa môže využiť v laboratórnom i prevádzkovom merítku (literatúra č.2). Vedľajším produktom tejto syntézy je 2,(2 chlór-etoxi)etanol, ktorý vzniká reakciou ECH s EO. Podmienky syntézy sú: teplota 30°C, molárny pomer EO : HCl = 1 : 1, rýchlosť dávkovania reaktantov 650 - 750 g/h (literatúra č.1).

V priemyselnom merítku sa využíval mokrý spôsob výroby ECH využívajúci reakcie etylénu s chlórdom vo vodnom prostredí, pri ktorej vzniká tak 1,1 dichlórétán ako aj ECH. Získavanie bezvodého ECH je neekonomické a 5 až 6%-ný vodný roztok ECH sa podroboval dehydrochlorácii a výrobe EO (literatúra č.1).

Najvýhodnejší spôsob získavania bezvodého ECH je syntéza HCl a EO. Reakcia je silno exotermická, reakčné teplo je 150,72 KJ/mol ECH. Československý patent 100737 (literatúra č.3) rieši spôsob kontinuálnej výroby bezvodého ECH z EO a HCl v kvapalnej fáze tak, že sa EO a HCl privádzajú dierkovanými rúrkami, kotúčmi alebo keramickými fritami do valcovitého reaktora vyplneného kvapalinou, ktorá sa dá miešať s ECH a rozpúšťa EO a HCl, avšak nereaguje chemicky so žiadnou z týchto látok, a to v množstve 100 - 1 000 l/h na 1 l objemu reaktora, pri reakčnej teplote s výhodou do 70°C, pričom reakčným teplom

ohriata zmes stúpa do termosifónu, kde sa ochladí a vedie späť do reaktora, pričom vplyvom rozdielnych špecifických váh nastáva cirkulácia reakčnej zmesi. Zariadenie na výrobu bezvodého ECH podľa uvedeného spôsobu pozostáva z valcovitého vežového reaktora z korózne odolného materiálu s výhodou zo železa, pooloveného vo vnútri, opatreného v spodnej časti prívodnými dierovanými rúrkami na prívod EO a HCl, pričom reaktor sa prívodným a odvodným potrubím napojí na termosifónový chladič a v hornej časti reaktora je prepád na kvapalný produkt a prípojka do odlučovača odplynu a strhutej kvapaliny.

Britský patent 660835 (4) popisuje spôsob výroby etylénglykolu a ECH zavádzaním pár EO do vodného roztoku HCl. Pri tomto spôsobe vzniká ECH ako azeotrop s vodou a takýto produkt je vhodný iba na výrobu EO klasickou alkalickou dehydrochloráciou.

BRD patent 968902 (5) vychádza z EO alebo alkylénoxid obsahujúcich plynov, ktoré sa zavádzajú do bezvodého alkylénhydrínu nasýteného HCl. Spôsob výroby sa využíva predovšetkým na výrobu etylénu a propylénchlórhydrínu a má oproti (4) výhodu, že nebežia žiadne vedľajšie reakcie, pracuje sa pri bežných teplotách a tlakoch. Vhodné odplyny, obsahujúce alkylénoxid sa získavajú napr. pri destilácii EO, pri odplyňovaní zásobníkov EO alebo pri výrobe EO priamou oxidáciou. Oproti v tejto dobe známym postupom má výhodu, že z alkylénoxid obsahujúcich odplynov sa v jednom pracovnom stupni získa vysoko-percentný, bezvodý alkylénchlórhydrín, ktorý sa jednoduchou destiláciou upraví do vyhovujúcej čistoty pre syntézu. Nevýhodou tohto postupu je obtiažnosť regulácie syntézy v jednom stupni, nevhodnosť aparatúry pre spracovanie koncentrovaného alkylénoxidu.

Patent ZSSR 130502(6) popisuje spôsob získavania bezvodého ECH hydrochloráciou EO v prostredí ECH za prítomnosti fosforečnanu, ktorý zvyšuje výťažok produktu a znižuje koróziu aparatúry. Molárny pomer nepretržite dávkovaných reaktantov suchého HCl a EO je 1 : 1,3 až 1,5. Teplota 50°C. Rozmery reaktora a rýchlosť dávkovania reagentov upravujú tak, aby čas zdržania produktu v reakčnej zóne bol asi 10h. Použitie fosforečnanu dovoľuje použiť ako konštrukčný materiál aparátov obyčajnú oceľ.

Nevýhodou tohoto postupu je znečistenie produktu chloridom železitým, fosforečnanom a nižšou selektivitou reakcie z dôvodu molárneho prebytku EO a rizikovosť čistenia produktu z dôvodu prebytku EO.

Nevýhody uvedených postupov ako sú nízke zataženie reaktorov z dôvodu slabého odvodu tepla, nízka selektivita reakcie a tvorba 2(2 chlórretoxi)etanolu z dôvodu nedostatočného premiešavania reaktantov a nízkeho prebytku HCl do 10% molárnych, resp. molárneho prebytku EO, znečisťovanie produktu kovmi alebo prímiesami zriedeného EO, nedostatočná likvidácia zbytkových reaktantov a nízka schopnosť regulácie procesu a jeho bezpečnosť, sa odstraňujú spôsobom výroby podľa tohoto vynálezu.

Podatata vynálezu

Výhoda spôsobu výroby ECH podľa vynálezu je v tom, že vysoký molárny prebytok HCl v kvapalnom ECH v rozsahu 10 až 40% molárnych v prvom stupni reaktora umožňuje dosahovať vysokú selektivitu zvýšením pravdepodobnosti stretnutia reaktantov, čo súčasne potláča tvorbu 2,(2 chlórretoxi)etanolu, ktorý vzniká následnou reakciou ECH s EO. Prírastok produktu odteká kontinuálne cez absorbér do druhého stupňa reaktora, kde sa molárny prebytok HCl v ECH neutralizuje EO na požadovanú hodnotu.

Dokonalá homogenizácia plynných reaktantov v ECH v špeciálnych zmiešavačoch, umiestnených mimo reaktora, využívajúcich veľmi dobrú rozpustnosť obidvoch reaktantov v ECH, zvyšuje pravdepodobnosť stretnutia reaktantov a tým napomáha zvýšeniu selektivity.

Prebytok HCl v ECH v obidvoch stupňoch reaktora je riadený funkčnou závislosťou vodivosti reakčného prostredia pri danej teplote od koncentrácie HCl, čo umožňuje okamžité zásahy do procesu.

Vzhľadom na toxicitu odplynov a ich agresívnosť je proces vedený tak, že odplyn z prvého stupňa reaktora sa vedie do spodnej časti absorbéra umiestneného nad prvým stupňom reaktora a protiprúdne je skrápaný neutralizovaným ECH z druhého stupňa reaktora, podchladeným na teplotu 10 až -20°C. Odplyn z druhého stupňa reaktora sa vedie do spodnej časti druhého

absorbéra, kde je protiprúdne skrúpaný surovým ECH, nasýteným HCl, odchádzajúcim prepacom z prvého stupňa reaktora. Takéto usporiadanie umožňuje dosahovať výborné výsledky aj z hľadiska ochrany životného prostredia.

Destilácia surového ECH sa uskutočňuje za vákua na náplňovej alebo inej rektifikačnej kolóne s počtom minimálne 4 teoretických etáží. Studený surový ECH sa nastrekuje na hornú etáž, alebo nad náplň kolóny. Z hlavy kolóny sa odoberá vysokočistý ECH, vyššievrúce podiely ako spätný tok prechádzajú do varáka kolóny, pričom rozkladu 2(2 chlórtoxi)etanolu na 1,4dioxán zabraňuje teplota vo varáku nižšia ako 110°C.

Priemyselná využiteľnosť

Proces využíva ako konštrukčné materiály aparátov sklo, teflon a polyolefíny, čo umožňuje dosahovať vysokú čistotu produktu takmer bez prítomnosti kovov pre využitie produktu hlavne vo farmaceutickom priemysle.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Príklad 1

Do reaktora (R01) podľa schémy na priloženom výkrese sa nadávkuje 2750g ECH a do reaktora (R02) 1500g ECH. Obidva reaktory a celé technologické zariadenie podľa schémy na výkrese sa inertizuje dusíkom. Do reaktora (R01) sa cez zmiešavač (Z01) za nepretržitej cirkulácie reakčnej násady začne pridávať suchý HCl až do požadovaného molárneho prebytku, ktorý kvantifikujeme cez meranie vodivosti zmesi. Potom sa cez zmiešavač (Z02) začne pridávať EO. Vzniknuté reakčné teplo sa odvádza cez výmenník (E01) tak, aby teplota reakčnej zmesi neprestúpila požadovanú hodnotu. Prietok EO a HCl do zmiešavačov sa postupne nastavuje tak, aby sa zabezpečil požadovaný molárny prebytok HCl. Súčasne so syténím HCl začne aj pranie odplynov v absorbéri nad (R01) podchladeným neutralizovaným ECH z reaktora (R02). Keď začne v reaktore (R02) stúpať vodivosť zmesi, a tým aj koncentrácia HCl, začne sa cez zmiešavač (Z03) dávkovať EO tak, aby hodnota vodivosti, resp. koncentrácie HCl nepresiahla požadovanú hodnotu. Teplota zmesi v reaktore (R02) nesmie presahovať 30°C. Surový zneutralizovaný ECH sa kontinuálne odvádza do zásobníka (H01), z ktorého sa vedie na rektifikáciu.

Technologické podmienky podľa príkladu 1:

(R01)	Prietok HCl : 8,89 mól/h
	Prietok EO : 7,06 mól/h
	Prebytok HCl: 33,3% mol.
	Teplota : 31,4°C
(R02)	Prietok EO : 1,82 mól/h
	Teplota : 20°C
	Selektivita : 95,1%
	Konverzia EO: 99,2%

Príklad 2

Postup prípravy ako v príklade 1.

Technologické podmienky:

(R01)	Prietok HCl : 19,61 mól/h
-------	---------------------------

Prietok EO : 17,18 mól/h
Prebytok HCl : 28,2% mol.
Teplota : 39°C
(R02) Prietok EO : 2,40 mól/h
Teplota : 30°C
Konverzia EO : 98,72%
Selektivita : 89,85%

Príklad 3

Postup prípravy ako v príklade 1.

Technologické podmienky:

(R01) Prietok HCl : 25,90 mól/h
Prietok EO : 23,53 mól/h
Prebytok HCl : 21% mol.
Teplota : 50°C
(R02) Prietok EO : 2,19 mól/h
Teplota : 25°C
Konverzia EO : 98,9%
Selektivita : 91%

P A T E N T O V É N Á R O K Y

Spôsob výroby bezvodého etylénchlórhydrínu reakciou s chlorovodíkom v dvojstupňovom reaktore vyznačujúci sa tým, že:

1. Reakcia je uskutočňovaná v prostredí kvapalného etylénchlórhydrínu s prebytkom chlorovodíka 10 až 40% molárnych v prvom stupni a neutralizáciou prebytkového chlorovodíka s etylénoxidom v druhom stupni reaktora.
2. Prebytok chlorovodíka v etylénchlórhydríne v oboch stupňoch reaktora je riadený funkčnou závislosťou vodivosti reakčného prostredia od koncentrácie chlorovodíka pri danej teplote.
3. Homogenizáciou reaktantov v zmiešavačoch je dosahovaná selektivita do 96% a konverzia etylénoxidu 98 až 99%.
4. Reakcia v prvom stupni je vedená pri teplotách s výhodou od 20 do 60°C, pričom prebytok chlorovodíka umožňuje dosahovanie selektivity od 90 do 100 %, v druhom stupni je reakcia vedená pri teplote s výhodou 10 až 30°C.
5. Odplyn z prvého stupňa reaktora je vedený do spodnej časti absorbéra umiestneného nad prvým stupňom reaktora a protiprúdne je skrápaný surovým zneutralizovaným etylénchlórhydrínom z druhého stupňa reaktora, podchladeným na teplotu 10 až -20°C, odplyn z druhého stupňa reaktora je vedený do spodnej časti druhého absorbéra a protiprúdne je skrápaný surovým etylénchlórhydrínom nasýteným chlorovodíkom odchádzajúcim prepacom z prvého stupňa reaktora.
6. Čistý 98 až 99%-ný etylénchlorhydrín je odťahovaný ako destilát z hlavy rektifikačnej kolóny, do hornej časti ktorej je nastrekovaný etylénchlorhydrín, pri teplote vo vaku s výhodou do 110°C.
7. Na konštrukciu aparátov je používané sklo, teflon, polyolefíny.