

(19) **DANMARK**



(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **149803 B**



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(21) Patentansøgning nr.: 5246/76

(22) Indleveringsdag: 19 nov 1976

(41) Alm. tilgængelig: 20 maj 1977

(44) Fremlagt: 06 okt 1986

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 19 nov 1975 US 633520

(51) Int.Cl.⁴: **C 07 C 19/045**
C 07 C 17/38

(71) Ansøger: *STAUFFER CHEMICAL COMPANY; Westport, US.

(72) Opfinder: Ramsey Gordon *Campbell; US, Wendell Eugene *Knoshaug; US.

(74) Fuldmægtig: Firmaet Chas. Hude

(54) **Fremgangsmåde til fremstilling af 1,2-dichlor-
ethan**

DK 149803 B

Den foreliggende opfindelse angår en fremgangsmåde til fremstilling af 1,2-dichlorethan ved reaktion af ethylen med chlor i et flydende medium ved en temperatur på mellem ca. 85°C og ca. 160°C, og hvori en strøm af 1,2-dichlorethan, som indeholder en mindre mængde chloropren, underkastes kontrolleret chlorering til delvis chlorering af chloroprenet deri til dannelse af mere chlorerede derivater deraf, idet nævnte strøm af 1,2-dichlorethan er beregnet til indføring i ethylenchloreringsreaktionszonen. En fremgangsmåde af denne type er f.eks. beskrevet i DE - offentliggørelsesskrift nr. 2.427.045, offentliggjort 2. januar 1975.

En anden fremgangsmåde af denne almene type er beskrevet i Solvay et Cie's britiske patentskrift nr. 1.231.127.

Ved den i DE offentliggørelsesskrift nr. 2.427.045 beskrevne fremgangsmåde, omfatter det flydende medium for chloreringsreaktionen en flydende chloreret hydrocarbon med 2 carbonatomer eller blandinger af to eller flere sådanne forbindelser. Det flydende medium omfatter fortrinsvis 1,2-dichlorethan, 1,1,2-trichlorethan eller en blanding af disse to forbindelser.

Ved én udførelsesform, der er omhandlet i beskrivelsen til nævnte tyske patentansøgning, såvel som i beskrivelsen til det britiske patent nr. 1.231.127, indføres en 1,2-dichlorethanstrøm udvundet fra fraktioneringsdelen af en fremgangsmåde til pyrolyse af 1,2-dichlorethan til fremstilling af vinylchlorid i chloreringsreaktionssystemet. Ved fremgangsmåden ifølge den tyske patentansøgning indføres 1,2-dichlorethanet som supplement for det cirkulerende flydende medium. Desuden tjener en fraktioneringssøjle forbundet med chloreringsreaktoren til at fraktionere 1,2-dichlorethanet i chloreringsreaktoren, såvel som sådant 1,2-dichlorethan, der kan recirkuleres fra pyrolyseprocessen eller andre kilder, til fjernelse af urenheder derfra. Det rensede 1,2-dichlorethan fra denne fraktioneringssøjle kan returneres til pyrolyseovnen.

Dichlorethanstrømmen, der recirkuleres fra pyrolysefraktioneringsdelen til chloreringsreaktoren, indeholder ofte små, men signifikante mængder chloropren og kan også indeholde små mængder af andre chlorerede C_4 -hydrocarboner. Denne strøm kan f.eks. indeholde fra 0,01 til ca. 0,3 mol% chloropren. Dette chloropren kan polymerisere yderligere i processen, specielt det materiale, som forlader fraktioneringssøjlerne foroven og resultere i tilstopning af søjlerne og/eller hermed forbundne ledninger.

Beskrivelsen til den førnævnte tyske patentansøgning angiver, at denne polymerisation kan hindres ved at underkaste den recirkulerede dichlorethanstrøm et for-chloreringstrin til chlorering af chloroprenet før indføring af denne kredsløbsstrøm i hovedchloreringsreaktorsystemet. Chloroprenet omdannes til mere højtstående chlorerede forbindelser, som ikke vil polymerisere, og som angives at separere enten i fraktioneringssøjlen, der er forbundet med hovedchloreringsreaktoren (jf. DE - offentliggørelsesskrift nr. 2.427.045, ledning 19, fra bunden af fraktioneringssøjlen) eller fra bunden af chloreringsreaktoren selv (i ledning 33).

GB patentskrift nr. 1.266.676 beskriver en fremgangsmåde til

fjernelse af sådanne produkter som chloropren fra 1,2-dichlorethan i en kombinationsproces, hvor ethylen først chloreres til fremstilling af dichlorethan, dichlorethanet krakkes til fremstilling af vinylchlorid, og ukrakket dichlorethan kan blive recirkuleret til chloreringsreaktoren. Chloroprenet fjernes fra dichlorethanet (for at hindre tilstopning af apparaturet) ved chlorering heraf i nærværelse af ferrichlorid til fremstilling af et stof, som er højere kogende end dichlorethan, og som let kan separeres herfra. Patentet angiver tre fremgangsmåder til chlorering af chloroprenet: a) indføring af det dichlorethanholdige chloropren i hovedchloreringsreaktoren, hvori chloroprenet vil blive chloreret ved hjælp af chlor og ferrichlorid samtidigt med chloreringen af ethylen til fremstilling af dichlorethan; b) chlorering af mindst en del af materialet fra søjlen med de lette fraktioner til omdannelse af chloroprenet til højere kogende forbindelser og recirkulering af det chlorerede materiale til søjlen, idet de højere kogende forbindelser fjernes i bunden og ledes til en søjle med de tunge fraktioner; og c) chlorering af materialet fra søjlen med de lette fraktioner og recirkulering af det chlorerede materiale til søjlen med fjernelse af dichlorethan som en sidestrøm fra denne søjle. Hovedchloreringsreaktoren arbejder ved en temperatur på ca. 50°C.

Det har nu vist sig, at indføringen af enten chloropren (som foreslået i beskrivelsen til britisk patent nr. 1.266.676) eller chlorerede derivater af chloropren (som foreslået i DE-offentliggørelsesskrift nr. 2.427.045 i en chloreringsreaktor, der arbejder ved en temperatur over 85°C, resulterer i et udbyttetab af 1,2-dichlorethan baseret på chlor ved temperaturer over 85°C og specielt mellem 85°C og ca. 160°C. I hovedchloreringsreaktoren chloreres chloroprenet overraskende ikke blot til det næst højst kogende derivat (hovedsagelig trichlorbutener), men chloreres yderligere til dannelse af højere kogende derivater, der kan gå helt op til fuldt chloreret butan. På tilsvarende måde chloreres yderligere på lignende måde partielt chlorerede derivater af chloropren under disse betingelser til mere højt chlorerede forbindelser. Disse mere højt chlorerede forbindelser repræsenterer et udbyttetab af chlor, da de fjernes fra chloreringsreaktoren som "heavy ends" og fjernes som affald. I beskrivelsen til den offentliggjorte tyske patentansøgning foreslås, at indtil 3 mol chlor pr. mol chloropren kan anvendes i forchloreringstrinnet før indføring af

det recirkulerede dichlorethan i hovedchloreringsreaktoren. Anvendelsen af 3 mol chlor pr. mol chloropren repræsenterer en overdreven anvendelse af chlor i processen, og de mere højt chlorerede forbindelser kan desuden chloreres yderligere i hovedchloreringsreaktoren under forbrug af endnu mere chlor.

Indføringen af det partielt chlorerede recirkulerede 1,2-dichlorethan i fraktioneringssøjlen, der er forbundet med hovedchloreringsreaktoren frem for i reaktoren selv, som foreslået i den kendte teknik, gør ikke situationen bedre. De partielt chlorerede derivater af chloropren forlader ikke søjlen i materiale- eller sidestrømme, men de passerer ned gennem søjlen og kommer til sidst ind i chloreringsreaktoren og chloreres yderligere.

Det er formålet med den foreliggende opfindelse at tilvejebringe en forbedret fremgangsmåde til fjernelse af chloropren fra 1,2-dichlorethan, som recirkuleres til en reaktor til chlorering af ethylen med chlor ved en temperatur på over 85°C , ved hvilken fremgangsmåde chlortabet formindskes.

Dette opnås ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, der er ejendommelig ved separering af de mere chlorerede derivater af chloropren fra 1,2-dichlorethanstrømmen, før den indføres i ethylenchloreringsreaktionszonen.

Som nævnt ovenfor kan den omhandlede opfindelse anvendes i en vilkårlig af en række fremgangsmåder til fremstilling af 1,2-dichlorethan fra ethylen og chlor ved temperaturer over 85°C . Da det er hensigtsmæssigt, vil opfindelsen blive beskrevet i relation til dens udnyttelse i forbindelse med en fremgangsmåde som angivet i DE-offentliggørelsesskrift nr. 2.427.045.

Opfindelsen forklares nærmere under henvisning til de medfølgende tegninger, hvor

fig. 1 viser anvendelsen af opfindelsen i forbindelse med en almen fremgangsmåde til chlorering af ethylen til fremstilling af 1,2-dichlorethan, og

fig. 2 viser en mere detaljeret udførelsesform for opfindelsen i kombination med en fremgangsmåde som beskrevet i den nævnte offentliggjorte tyske patentansøgning.

Fig. 1 viser, at ethylen i rørledning 5 og chlor i rørledning 6 indføres i en chloreringszone 1, som omfatter en chloreringsreaktor, og som kan være af en af de forskellige typer, som kendes i teknikken, sammen med et sådant tilsluttet fraktioneringsapparat, som kan være nødvendig til at separere produkterne fra denne reaktor i én eller flere fraktioner. Der fås mindst tre hovedfraktioner fra chloreringszonen: En 1,2-dichlorethanfraktion (strøm 7), en let endefraktion, som hovedsagelig omfatter komponenter, der koger under 1,2-dichlorethan (strøm 8) og en tung endefraktion, som hovedsagelig omfatter komponenter, der koger over 1,2-dichlorethan (strøm 9). Chloreringsreaktoren vil arbejde ved en temperatur på ca. 85°C til ca. 160°C, fortrinsvis ca. 85°C til ca. 140°C og bedst ved ca. 85°C til ca. 120°C. Som før nævnt består væsken, hvori chloreringsreaktionen gennemføres, hovedsagelig af en eller flere C₂-chlorerede hydrocarboner, fortrinsvis 1,2-dichlorethan, 1,1,2-trichlorethan eller blandinger deraf. En del af det flydende medium vil blive fjernet sammen med produktet 1,2-dichlorethan i fraktioneringssektionen, der er forbundet med chloreringsreaktoren.

Hvis chloreringsreaktoren f.eks. findes i et anlæg, som fremstiller vinylchlorid ved pyrolyse af 1,2-dichlorethan, kan det være fordelagtigt at recirkulere en del af eller hele mængden af upyrolyseret dichlorethan til chloreringssektionen til fraktionering og rensning i fraktioneringssøjlen eller søjlerne, der er forbundet med chloreringsreaktoren. Denne strøm af ukrakket 1,2-dichlorethan vil ofte indeholde mindre mængder chloropren, sædvanligvis fra 0,1 til ca. 0,3 mol% og kan også som urenheder indeholde mindre mængder af andre ufuldstændigt chlorerede C₄-hydrocarboner, såsom 1,4-dichlorbuten-2. Som tidligere nævnt har det vist sig, at indføringen af chloropren og/eller andre ufuldstændigt chlorerede C₄-hydrocarboner (f.eks. partielt chlorerede derivater af chloropren) i en chloreringszone, der arbejder ved en temperatur over 85°C, resulterer i et forbrug af for store chlormængder til fremstillingen af højt chlorerede C₄-hydrocarboner, som i hvert tilfælde skal fjernes som spild. Chlorering af chloroprenet i et forchloreringstrin som foreslået i DE-offentliggørelsesskrift nr. 2.427.045 ville ligeledes resultere i anvendelsen af yderligere chlor til fremstilling af spildprodukter, hvis produkterne fra dette forchloreringstrin blev indført i hovedchloreringsreaktionszonen.

Ifølge opfindelsen bringes den upyrolyserede 1,2-dichlorethanstrøm i rørledningen 10 i kontakt med et chloreringsmiddel på en sådan måde som beskrevet i det følgende, at chloroprenet ved partiel chlorering omdannes til forbindelser, som er højere kogende end 1,2-dichlorethan.

Den partielle chlorering kan gennemføres ved hjælp af en hvilken som helst i teknikken kendt metode til dette formål, når blot den anvendte metode ikke i væsentlig grad påvirker de ønskede komponenter i strømmen eller indfører andre uønskede urenheder. Det foretrukne chloreringsmiddel er chlor, som kan indføres enten i flydende eller gasformig tilstand. Andre chloreringsmidler til chlorering af chloropren kan anvendes, såsom aluminiumchlorid. Foruden chloropren kan andre C_4 -chlorerede hydrocarboner, der findes som urenheder i 1,2-dichlorethanet, også chloreres yderligere i dette trin.

Den partielle chlorering vil almindeligvis blive gennemført ved temperaturer mellem 0°C og 100°C , fortrinsvis mellem 20°C og 60°C . Ved temperaturer langt over 100°C kan chloreringens selektivitet falde, og noget 1,2-dichlorethan kan blive chloreret yderligere. Hvis chlor anvendes som chloreringsmiddel, kan chloreringen gennemføres enten med eller uden kendte chloreringskatalysatorer, såsom ferrichlorid. Den anvendte chlormængde er mellem ca. 0,5 og ca. 2, fortrinsvis mellem ca. 0,85 og ca. 1,75 mol chlor pr. mol chloropren. Der foretrækkes specielt en mængde på ca. 0,95-1,3 mol chlor pr. mol chloropren. Reaktionen gennemføres sædvanligvis ved omgivelsernes temperatur. Trykket kan imidlertid ændres om ønsket.

Selv om den detaljerede beskrivelse af opfindelsen, der følger, er baseret på partiel chlorering af chloropren med chlor, kan som tidligere nævnt andre chloreringsmidler anvendes på en i det store og hele tilsvarende måde.

Den partielle chlorering kan gennemføres i en særskilt forchloreringszone 3 eller kan gennemføres ved simpelthen at indføre chlor eller et andet chloreringsmiddel i 1,2-dichlorethanrørledning 10 uden noget specielt apparat. 1,2-dichlorethanet, som nu indeholder chlorerede derivater af chloropren og andre C_4 -forbindelser (hvis de indgår) ledes i rørledning 13 til et destillationsapparat 4, som kan være en enkeltpladeevaporator. I apparat 4 skilles 1,2-dichlorethanet let fra chlorerede derivater af chloropren. 1,2-dichlorethan fjernes

som materiale fra søjlen og ledes ind i hovedchloreringsreaktor 1 via rørledning 14. De chlorerede derivater af chloropren (og andre C_4 -forbindelser, hvis de indgår) fjernes som bundprodukter fra apparat 4 i rørledning 15 og forenes fortrinsvis med den tunge endefraktion fra chloreringszone 1 i rørledning 9, og de forenede produkter ledes gennem et tungt endefraktion/tjæredestillationsapparat 2, hvori 1,2-dichlorethan fjernes og returneres til chloreringsreaktoren i rørledning 16. Den tunge endefraktion inklusive chlorerede derivater af chloropren fjernes fra tjæredestillatet i rørledning 17 og ledes bort for at blive kasseret eller genvundet.

Fig. 2 viser, at chloreringsreaktoren 20 fortrinsvis er opbygget af en kredsløbsreaktor med lodrette ben 21 og 23 og tværgående ben 22 og 24. Chloreringsreaktoren 20 er generelt vist skematisk som værende lig med den, der er vist i fig. 2 i DE-offentliggørelsesskrift nr. 2.427.045, men enhver af konstruktionerne, der er angivet i beskrivelsen til denne ansøgning, og vilkårlige ækvivalente konstruktioner, der kendes i teknikken kan anvendes. Chlor i rørledning 25 og ethylen i rørledning 26 indføres i reaktoren på passende steder. Reaktoren 20 indeholder et cirkulerende flydende medium, der kan være 1,2-dichlorethan, 1,1,2-trichlorethan eller blandinger deraf og indeholdende en passende katalysator, f.eks. ferrichlorid. Som angivet i beskrivelsen til nævnte tyske patentansøgning anvendes der fortrinsvis en mængde ethylen, som er større end eller omtrent lig med den mængde, som kræves til at reagere med chloret; men chloret kan indgå i et ringe overskud. Chloreringsreaktorens temperaturer er de, hvorved det cirkulerende flydende medium ikke fordamper i reaktionszonen under de anvendte betingelser. Temperaturen holdes mellem ca. 85°C og ca. 160°C under et tilstrækkeligt systemtryk, således at 1,2-dichlorethanvæskemeditet (som normalt koger ved ca. $83,5^{\circ}\text{C}$) ikke vil fordampe i reaktionszonen 20. De anvendte tryk kan variere væsentligt, forudsat at de er tilstrækkelige til at hindre fordampning af 1,2-dichlorethanet ved reaktionszonens temperatur.

Forbundet med chloreringsreaktoren 20 er fraktionerings- eller destillationssøjle 30, der anvendes til at fraktionere chloreringsreaktionens produkter, såvel som andre stoffer som nævnt nedenfor. Der holdes et trykdifferential mellem chloreringszonen 20 og fraktioneringssøjlen 30, således at reaktionsvarmen fra chloreringen af ethylen ved de anvendte temperaturer anvendes til at fordampe en del af det cirkulerende flydende medium i fraktioneringszonen for at gennemføre en fraktionering.

ring af det flydende medium, reaktionsprodukter og uomsatte udgangsmaterialer. Fraktioneringszonen giver en let endefraktion 29 som topprodukt. Let endefraktion i rørledning 29 kan sendes til yderligere fraktionering (ikke vist) til udvinding af 1,2-dichlorethan og lette hydrocarboner. Der isoleres en sidestrøm 28, som omfatter 1,2-dichlorethanprodukt fra chloreringsreaktionen som i et anlæg til fremstilling af vinylchlorid mest hensigtsmæssigt ledes til krakningstrinnet til pyrolyse. Stoffer i den tunge endefraktion, dvs. komponenter, som koger ved en højere temperatur end 1,2-dichlorethan, sendes tilbage til bunden af fraktioneringssøjlen ind i chloreringsreaktoren og fjernes til sidst fra denne reaktor i rørledning 27.

En strøm af 1,2-dichlorethan udvindes fra fraktioneringssektionen af en pyrolyseenhed, som kan være i det samme anlæg eller i et andet anlæg og indeholder mindre mængder af chloropren og eventuelt andre ufuldstændigt chlorerede C_4 -hydrocarboner, tilføres systemet i rørledning 40 og bringes i kontakt med chlor (eller et andet chloreringsmiddel) indført i rørledning 41. Chloret kan blandes med dichlorethanet i en forchloreringszone 42, eller chloret kan simpelthen indføres i rørledning 40 og blandes med dichlorethanet i rørledningen. Dichlorethanstrømmen ledes efter kontakt med chloret gennem rørledning 44, blandes fortrinsvis med recirkuleret materiale fra rørledning 46 og indføres i destillationsapparatet 45. Apparatet 45 kan være en enkelt pladeevaporator eller kan være et mere kompliceret system. Produkterne forlader apparatet 45 i materialerørledning 47 og separeres i en udkastertromle 48 til flydende og gasformige produkter. De gasformige produkter omfatter i alt væsentlig rensset 1,2-dichlorethan, som slet ikke eller kun i ringe omfang indeholder chloropren eller chlorerede derivater deraf. Dette gasformige produkt ledes gennem rørledningen 49 til en svaler 49a og derpå ind i en væske-gasseparator 52, der arbejder ved atmosfærisk tryk, idet gasformige produkter udluftes gennem rørledning 52a, og det flydende produkt, som hovedsagelig indeholder 1,2-dichlorethan, indføres i fraktioneringssøjlen 30 gennem rørledning 53. Om ønsket kan en del af dette dichlorethan ledes gennem rørledning 54 og forenes med dichlorethanproduktet fra søjlen i rørledning 28, og de forenede dichlorethanstrømme sendes til pyrolyseenheden.

Det flydende produkt fra udkastertromlen 48 fjernes i rørledning 50, en del heraf sendes tilbage til destillationsapparatet 45 i rørledning 46, og resten ledes gennem rørledning 51, kombineres fortrinsvis med højt kogende fraktioner fra chloreringsreaktoren i rørledning 27 og indføres i tjæredestillationsapparatet 32. 1,2-dichlorethan indeholdt i strømmene 27 og 51 fjernes ved destillation af den forenede strøm af højt kogende stoffer. Dette dichlorethan returneres til chloreringszonen i rørledning 34. De højt kogende stoffer fjernes fra tjæredestillatet i rørledning 36 og ledes til en affaldsbeholder eller opbevares til yderligere behandling.

I én udførelsesform leveres den varme, som anvendes til at gennemføre separationen i destillationsapparatet 45 af reaktionsvarmen fra chloreringsreaktoren 20. Dette sker mest hensigtsmæssigt ved varmeveksling med damp udtaget fra toppen af chloreringsreaktoren i rørledning 55, som varmeveksles indirekte med den forenede fødestrømme til destillationssøjlen 45, hvorved dampen kondenseres og herefter returneres i rørledning 56 til chloreringsreaktoren. Varmen til brug i destillationssøjlen 45 kan alternativt fuldstændig eller delvis leveres ved hjælp af damp eller en anden højtemperaturgas, som afkøles eller kondenseres i indirekte varmeveksling med produkterne, der destilleres i søjlen.

De højt kogende materialer, som fjernes i rørledningerne 50 og 51, omfatter chlorerede derivater af chloropren og/eller sådanne andre C_4 -hydrocarboner, der kan indgå, sammen med 1,2-dichlorethan. Ca. 95% af chloroprenet og sådanne andre chlorerede hydrocarboner, som oprindeligt indgik i dichlorethanstrømmen i rørledning 40, fjernes ved hjælp af kombinationen af partiel chlorering og destillation. Dampprodukterne fra destillationsapparat 45 i rørledning 49 omfatter mellem ca. 90 og ca. 98% af dampen, der blev indført i rørledning 40. Således omfatter dampen i rørledning 51, som indeholder chlorerede derivater af chloropren og lignende produkter, ca. 2-10% af den oprindelige 1,2-dichlorethanstrøm i rørledning 40.

Som kendt i teknikken vil processer gennemført på tilsvarende måde, som vist i fig. 1 og 2, anvende pumper, kompressorer, varmevekslere og lignende apparater, som ikke er vist i disse diagrammer.

De følgende eksempler indeholder sammenligningsdata fra gennemførelsen af en fremgangsmåde ifølge opfindelsen som beskrevet i fig. 2 (eks. 2) og som beskrevet i den nævnte offentliggjorte tyske patentansøgning (eks. 1).

Eksempel 1.

(Kendt teknik).

Dette eksempel viser gennemførelsen af fremgangsmåden på den i fig. 1 i DE - offentliggørelsesskrift nr. 2.427.045 angivne måde, idet det recirkulerede dichlorethan i rørledning 40 bringes i kontakt med chlor, og produkterne indføres direkte i chloreringsreaktoren 20.

Recirkuleret 1,2-dichlorethan indeholdende 2700 ppm chloropren blev partielt chloreret under anvendelse af 1,10 mol chlor pr. mol chloropren (0,0246 lb chlor/gallon dichlorethan). Reaktionen blev gennemført ved omgivelsernes temperatur (20°C) ved cirkulering af dichlorethanet ved hjælp af en pumpe og indsprøjtning af chloret som en gas i pumpeafløbet. Efter endt chlortilsætning var chloroprenkoncentrationen under 10 ppm.

Det partielt chlorerede recirkulerede dichlorethan blev født til destillationssøjlen 30 af chloreringsanlægget 20 med en hastighed på 90,9 l pr. time. Der blev anvendt følgende betingelser i chloreringsanlægget:

C_2H_4 fødehastighed	534 g mol/time
C_2H_4/Cl_2 fødeforhold	1,05
% oxygen i chlor	1,0%
Tryk i toppen af reaktoren	0,77 kg/cm ² (overtryk)
Reaktionstemperatur	111°C maksimum.

Hydrogenchloriddannelseshastigheden var 19 g mol pr. time. Materialeopgørelser over chloreringsanlægget gav følgende resultater:

Mol dannet 1,2-dichlorethan/mol tilført chlor = 0,958;
af det omsatte ethylen blev 99,1% omdannet til 1,2-dichlorethan.

Udbyttet af 1,2-dichlorethan var således 95,8%, beregnet på den samlede mængde tilførte chlor (både til partiel chlorering og hovedchlorering).

Eksempel 2.

Dette eksempel viser resultater opnået under anvendelse af fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse, hvori den partielle chlore-

ring af chloroprenet gennemføres med chlor, og de chlorerede derivater af chloropren separeres fra 1,2-dichlorethanet, før indføringen heraf i chloreringsreaktoren 20.

5 Recirkuleret 1,2-dichlorethan blev partielt chloreret under anvendelse af den i eksempel 1 beskrevne fremgangsmåde. Det recirkulerede materiale indeholdt oprindeligt 1130 ppm chloropren. Ved reaktion med 1,10 mol chlor/mol chloropren (0,0103 lb chlor/gallon dichlorethan), blev chloroprenindholdet reduceret til under 10 ppm.

10 Det partielt chlorerede recirkulerede dichlorethan blev født til en enkelt pladedestillationsenhed, der arbejder ved atmosfærisk tryk, og en beholdertemperatur på 85°C. Af det til enheden tilførte materiale blev 95% optaget som et destilleret produkt, og 5% fjernet som en strøm
15 af højt kogende materialer. Det destillerede produkt blev kondenseret og opsamlet og ledt til chloreringsreaktoren 20 som beskrevet i eksempel 1. Chloreringsreaktoren blev anvendt som beskrevet i eksempel 1. Hydrogenchloriddannelseshastigheden var 5 g mol/time. Materialeopgørelser gav følgende resultater:

20 Mol dannet EDC/mol tilført chlor = 0,986.
Af omsat ethylen blev 99,2% omdannet til 1,2-dichlorethan.
Udbyttet af 1,2-dichlorethan var således 98,6% beregnet på den samlede mængde tilført chlor til både reaktoren til partiel chlorering og
25 hovedchlorering.

Når der arbejdes i overensstemmelse med den foreliggende opfindelses principper ved et typisk anlæg, som fremstiller ca. 1/2 milliard kg vinylchlorid pr. år, resulterer der en chlorbesparelse på ca. 8,75 mil-
30 lioner kg pr. år.

P a t e n t k r a v

35 1. Fremgangsmåde til fremstilling af 1,2-dichlorethan ved reaktion af ethylen med chlor i et flydende medium ved en temperatur på mellem ca. 85°C og ca. 160°C, og hvori en strøm af 1,2-dichlorethan, som indeholder en mindre mængde chloropren, underkastes kontrolleret chlorering
40 til delvis chlorering af chloroprenet deri til dannelse af mere chlorerede derivater deraf, idet nævnte strøm af 1,2-dichlorethan er

beregnet til indføring i ethylenchloreringsreaktionszonen, k e n d e t e g n e t ved separering af de mere chlorerede derivater af chloropren fra 1,2-dichlorethanstrømmen, før den indføres i ethylenchloreringsreaktionszonen.

5

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at separeringen af de chlorerede derivater af chloropren fra 1,2-dichlorethanet udføres ved destillation, og at varmen til gennemførelsen af destillationen tilføres ved indirekte varmeveksling med damp dannet i ethylenchloreringsreaktionszonen, idet dampen derved kondenseres, og den kondenserede damp recirkuleres til ethylenchloreringsreaktionszonen.

10

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at varme til at separere de mere chlorerede derivater af chloropren fra 1,2-dichlorethanstrømmen tilledes ved indirekte varmeveksling med damp.

15

Fremdragne publikationer:

DE offentliggørelsesskrift nr. 2427045.

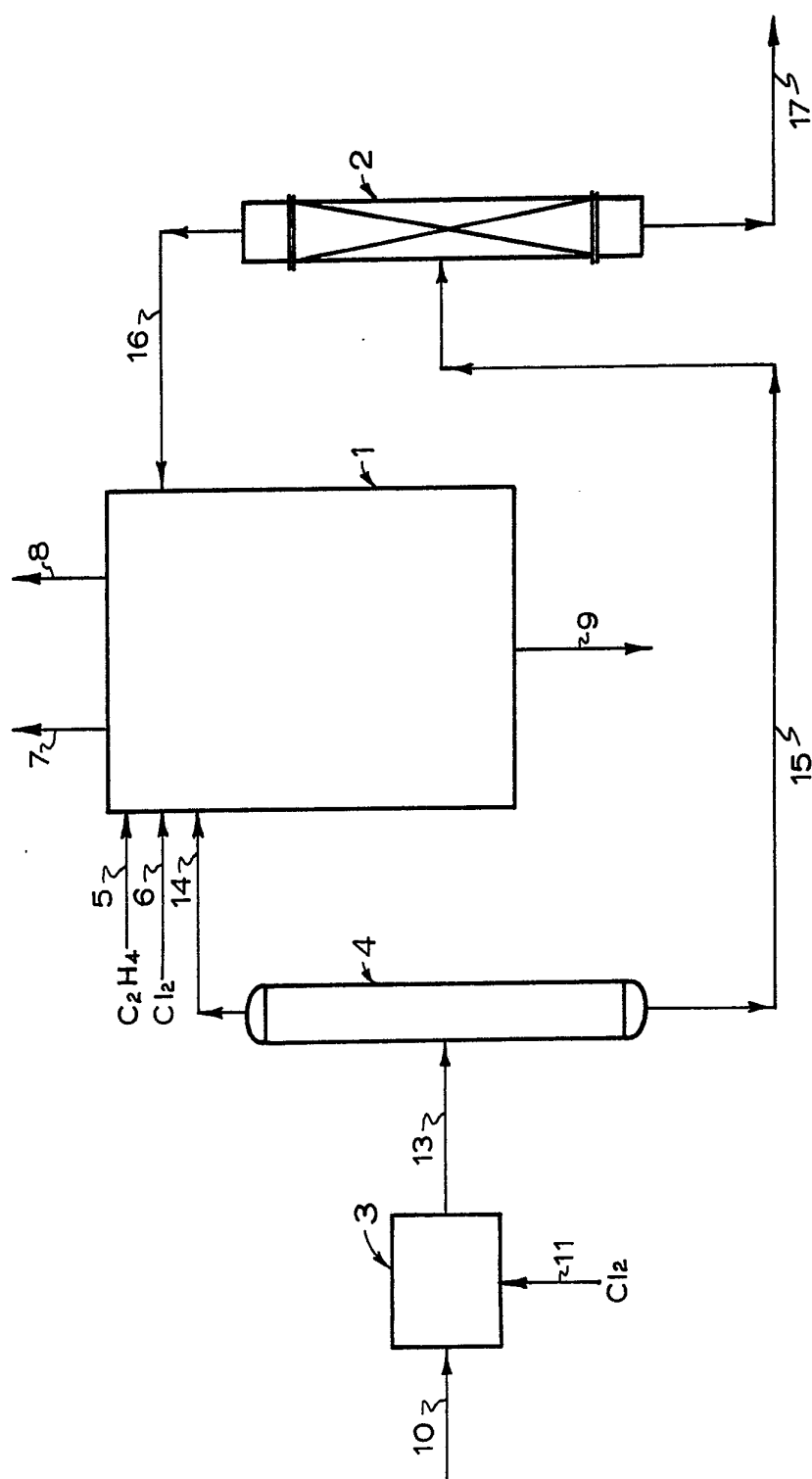


FIG. 1

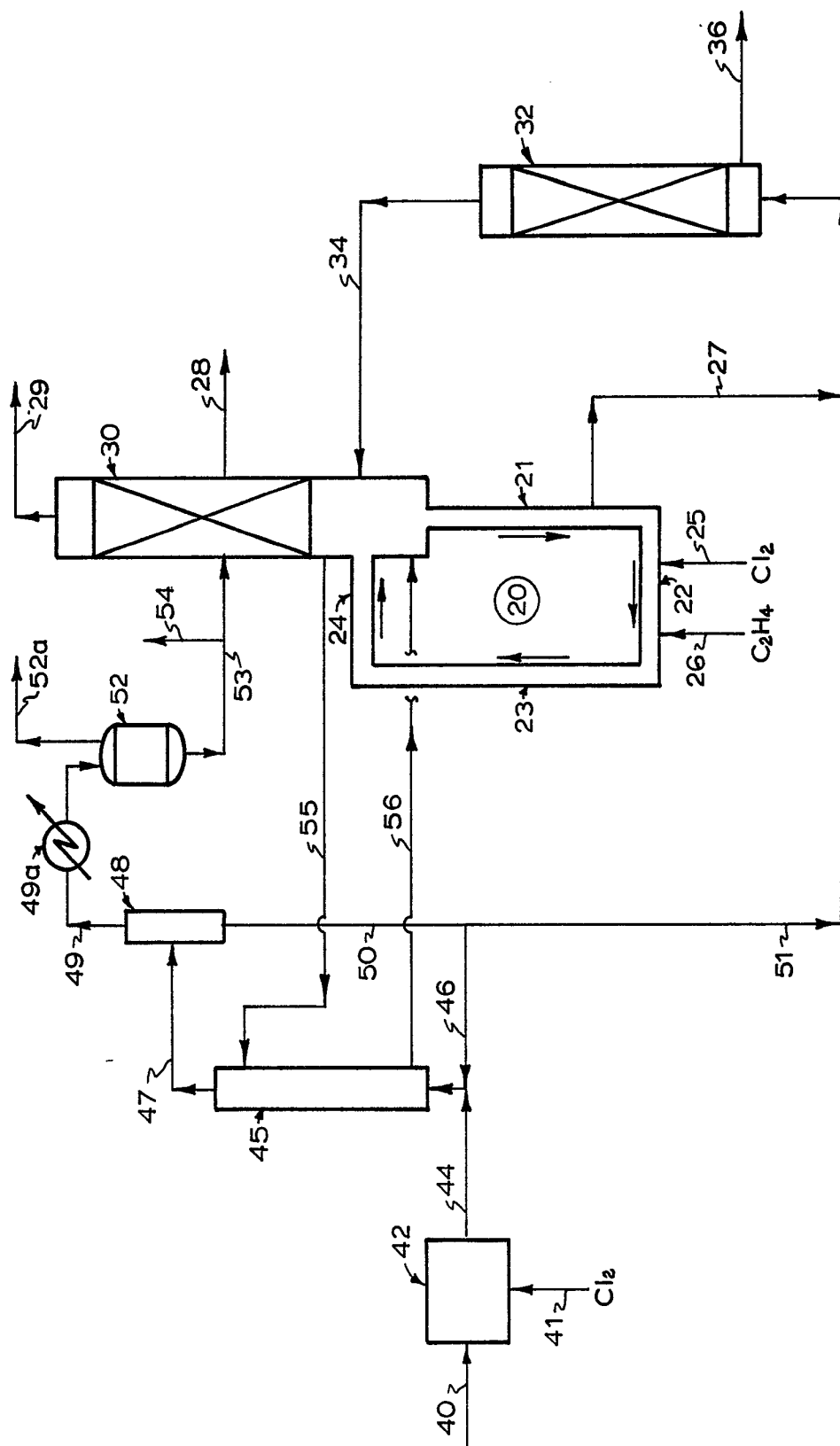


FIG. 2