



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **238 967 A1**4(51) **C 07 C 43/313**  
**C 07 C 41/56****AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C / 278 245 4

(22) 04.07.85

(44) 10.09.86

(71) VEB Chemieanlagenbaukombinat Leipzig – Grimma, 7010 Leipzig, Brühl 76, DD

(72) Rost, Jochen, Dipl.-Chem.; Porz, Margitta, Dipl.-Chem.; Oeser, Roland; Matschke, Jürgen, Dipl.-Ing.; Wieduwilt, Johannes, Dipl.-Chem.; Keil, Lothar; Huß, Horst, Dipl.-Ing., DD

(54) **Verfahren zur diskontinuierlichen Herstellung von 2,2'-Dichlordiäthylformal**

(57) Die Erfindung ermöglicht die diskontinuierliche Herstellung von 2,2'-Dichlordiäthylformal mit einem Äthylenchlorhydringehalt unter 0,1 % bei gleichen oder etwas niedrigeren Chargenzeiten gegenüber bisherigen Verfahren. Prinzip der Erfindung ist es, die zweite Destillationsstufe in zwei Abschnitte zu unterteilen. Im ersten Abschnitt wird durch die Destillation bei 5,2 bis 8 kPa die Hauptmenge des Äthylenchlorhydrins abgetrennt. Im zweiten Abschnitt wird bei gleichem Druck im Sumpf eine genau definierte Wasser- oder Wasserdampfmenge eingeblasen und so der Äthylenchlorhydringehalt im Sumpf auf unter 0,1 % gesenkt. Dieses Verfahren ist geeignet für die Herstellung von 2,2'-Dichlordiäthylformal mit niedrigem Äthylenchlorhydringehalt als Ausgangsprodukt für hochwertige Thioplaste.

#### Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur diskontinuierlichen Herstellung von 2,2'-Dichlordiäthylformal, **gekennzeichnet dadurch**, daß bei der destillativen Aufarbeitung des Reaktionsproduktes, nach Abtrennung der Hauptmenge des Äthylenchlorhydrins, in den Sumpf der Kolonne Wasser eingespeist und so der Äthylenchlorhydringehalt im Sumpfprodukt auf den gewünschten Wert gesenkt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß statt reinem Wasser auch Wasser mit einem geringen Gehalt an Äthylenchlorhydrin (max. 10%) in den Sumpf der Kolonne eingespeist wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Menge des eingespeisten Wassers das 1 bis 3fache, vorzugsweise das 1,5 bis 2fache der noch abzutrennenden Äthylenchlorhydrinmenge beträgt.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Wasser sowohl flüssig als auch dampfförmig zugegeben wird.

#### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur diskontinuierlichen Herstellung von 2,2'-Dichlordiäthylformal mit niedrigem Äthylenchlorhydringehalt durch Umsetzung von Äthylenchlorhydrin und Paraformaldehyd. Das erhaltene 2,2'-Dichlordiäthylformal liefert besonders hochwertige flüssige Thioplaste.

#### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

2,2'-Dichlordiäthylformal ist ein Ausgangsprodukt zur Erzeugung von Thioplast. Es wird durch Umsetzung von Äthylenchlorhydrin mit Paraformaldehyd in Gegenwart eines Katalysators hergestellt. Bei der Umsetzung handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion. Zur vollständigen Umsetzung muß das Wasser aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Da Äthylenchlorhydrin mit Wasser ein Azeotrop bildet, kann man es gleichzeitig als Schleppmittel nutzen. Das im Überschuß eingesetzte Äthylenchlorhydrin muß zum Schluß der Destillation ebenfalls als Kopfprodukt entfernt werden, während das fertige 2,2'-Dichlordiäthylformal im Sumpf zurückbleibt. Die Destillation erfolgt in zwei Druckstufen.

Die erste Stufe kann man unter Normaldruck, wie in PL-PS 105224 beschrieben, durchführen. Die DD-PS 139574 beschreibt das Betreiben der ersten Destillationsstufe unter 13kPa (100 Torr), wobei sich unter diesen Bedingungen die Formaldehydverluste im Destillat vermindern.

Die Abtrennung des Restwassers und des überschüssigen Äthylenchlorhydrins erfolgt in einer zweiten Destillationsstufe bei einem Druck von 5,2 bis 8kPa. Dabei bereitet die Absenkung des Äthylenchlorhydringehaltes unter einen bestimmten Wert erhebliche Schwierigkeiten. Bedingt durch die konstruktive Ausführung der Destillation und der eingesetzten Werkstoffe ist die Sumpftemperatur auf ca. 140°C begrenzt. Eine weitere Temperaturerhöhung würde auch zu einer nicht vertretbaren thermischen Belastung des 2,2'-Dichlordiäthylformals führen. Da das Kopfvakuum der Kolonne durch die Kondensationstemperatur des Destillates beim Einsatz von Kühlwasser nicht unter 5,2kPa gesenkt werden kann, darf die Kolonne einen bestimmten Druckverlust nicht überschreiten, damit der Sumpf bei max. 140°C noch siedet. Damit ist die Bodenzahl der Kolonne und damit die Trennleistung begrenzt.

Um einen niedrigen Äthylenchlorhydringehalt zu erreichen, muß man entsprechend lange destillieren. Auf Grund der geringen Trennleistung geht am Ende der Destillation ein erheblicher Anteil an 2,2'-Dichlordiäthylformal ins Kopfprodukt. Oftmals wird trotzdem nicht der gewünschte niedrige Gehalt an Äthylenchlorhydrin erreicht.

Um bei dem bisherigen Verfahren eine Verbesserung zu erzielen, müßten Kolonnen mit höherer Bodenzahl und entsprechend höherem Druckverlust eingesetzt werden. Dies bedingt ein höheres Kopfvakuum, so daß zur Kondensation des Kopfproduktes Kältemittel eingesetzt werden müßten. Da sich der Durchsatz bei gleichem Durchmesser der Kolonne reduziert, ergeben sich längere Destillationszeiten. Der zusätzliche Aufwand wäre beträchtlich. Diese Nachteile sollte das neue Verfahren nicht haben.

**Ziel der Erfindung** ist es, die diskontinuierliche Herstellung von 2,2'-Dichlordiäthylformal mit niedrigem Äthylenchlorhydringehalt zu ermöglichen, sowie Qualitätsschwankungen in Bezug auf den Äthylenchlorhydringehalt zu eliminieren. Der apparative Aufwand sollte dabei nicht wesentlich höher sein als beim bisherigen Verfahren und die Destillationszeit gleich oder niedriger sein.

#### Darstellung des Wesens der Erfindung

Es bestand die Aufgabe, ein Verfahren zur diskontinuierlichen Herstellung von 2,2'-Dichlordiäthylformal zu finden, mit dem eine Senkung des Äthylenchlorhydringehaltes mit dem bisherigen apparativen Aufwand erreicht wird.

Erfindungsgemäß wurde die Aufgabe dadurch gelöst, daß in der zweiten Destillationsstufe zuerst auf herkömmliche Art der Äthylenchlorhydringehalt auf einen Wert zwischen 1 und 3% gesenkt und anschließend in den Sumpf eine geringe, genau definierte Wasser- oder Wasserdampfmenge eingeblasen wird. Der Wasserdampf bildet mit dem Äthylenchlorhydrin ein Azeotrop, welches einen höheren Partialdruck besitzt, als das reine Äthylenchlorhydrin.

Dadurch wird die Abtrennung des restlichen Äthylenchlorhydrins aus dem 2,2'-Dichlordiäthylformal erleichtert. Weiterhin verringert sich der Äthylenchlorhydringehalt im Rücklauf der Kolonne. Dies ist ebenfalls von Vorteil, da der Flüssigkeitsinhalt der Kolonne nach Beendigung der Destillation in den Sumpf zurückfließt.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß das Kopfprodukt bedeutend weniger 2,2'-Dichlordiäthylformal als beim Verfahren ohne Wassereinspeisung enthält.

Nachfolgend soll die Erfindung an zwei Beispielen erläutert werden:

#### **Beispiel 1**

Nach Beendigung der ersten Destillationsstufe enthält der Sumpf 2 320 kg Produkt mit 285 kg Äthylenchlorhydrin und 32 kg Wasser als abzutrennende Komponenten. Bei 5,2 bis 8 kPa werden zuerst 265 kg Äthylenchlorhydrin und 32 kg Wasser als Kopfprodukt abgetrennt, so daß das Sumpfprodukt noch etwa 1% Äthylenchlorhydrin enthält. Jetzt werden in einer Stunde 30 kg Wasserdampf von 130 bis 140°C oberhalb des Sumpfes eingeblasen. Danach beträgt der Äthylenchlorhydringehalt im fertigen 2,2'-Dichlordiäthylformal 0,09%.

Das Kopfprodukt enthält 16 kg 2,2'-Dichlordiäthylformal, dies sind 0,8% der Gesamtmenge an 2,2'-Dichlordiäthylformal.

#### **Beispiel 2**

Nach der ersten Destillationsstufe liegt ein Gemisch aus 2000 kg 2,2'-Dichlordiäthylformal, 310 kg Äthylenchlorhydrin und 40 kg Wasser vor. Nachdem durch normale Destillation bei 5,2 bis 8 kPa 270 kg Äthylenchlorhydrin und 39 kg Wasser abgetrieben worden sind, werden in den Sumpf 60 kg Abwasser von 70°C mit einer Geschwindigkeit von 0,01 kg/s eidosiert. Das Abwasser fällt produktionsbedingt an und enthält 7% Äthylenchlorhydrin und 1% 2,2'-Dichlordiäthylformal. Am Ende enthält das Sumpfprodukt 0,1% Äthylenchlorhydrin. Die im Kopfprodukt enthaltene Menge an 2,2'-Dichlordiäthylformal beträgt 10 kg. Der Energiebedarf ist gegenüber Beispiel 1 etwas höher, dafür wird aus dem Abwasser ca. 4 kg Äthylenchlorhydrin zurückgewonnen.

---