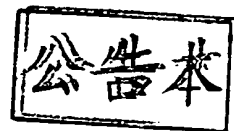


發明專利說明書



(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94138117

※申請日期：94 年 10 月 31 日

※IPC分類：B01J12/00, C07C17/02, 19/045

一、發明名稱：

(中) 在液相存在下使至少二氣體反應用之反應器及方法

(英) Reactor and method for reacting at least two gases in the presence of a liquid phase

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 首威公司

(英) SOLVAY S.A.

代表人：(中) 1. 安 凡迪古契

(英) 1. GUCHT, A. VANDE

地 址：(中) 比利時布魯塞爾B一〇五〇・普林斯亞伯特路三十三號

(英) 33, Rue du Prince Albert, B-1050 Brussels, Belgium

國籍：(中英) 比利時 BELGIUM

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 米歇爾 史崔貝爾

(英) STREBELLE, MICHEL

國 籍：(中) 比利時

(英) BELGIUM

2. 姓 名：(中) 米歇爾 雷佩歐

(英) LEMPEREUR, MICHEL

國 籍：(中) 比利時

(英) BELGIUM

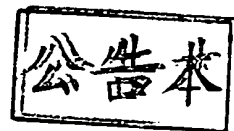
四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 法國 ; 2004/11/19 ; 0412311 ☒ 有主張優先權

發明專利說明書



(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94138117

※申請日期：94 年 10 月 31 日

※IPC分類：B01J12/00, C07C17/02, 19/045

一、發明名稱：

(中) 在液相存在下使至少二氣體反應用之反應器及方法

(英) Reactor and method for reacting at least two gases in the presence of a liquid phase

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 首威公司

(英) SOLVAY S.A.

代表人：(中) 1. 安 凡迪古契

(英) 1. GUCHT, A. VANDE

地 址：(中) 比利時布魯塞爾B一〇五〇・普林斯亞伯特路三十三號

(英) 33, Rue du Prince Albert, B-1050 Brussels, Belgium

國籍：(中英) 比利時 BELGIUM

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 米歇爾 史崔貝爾

(英) STREBELLE, MICHEL

國 籍：(中) 比利時

(英) BELGIUM

2. 姓 名：(中) 米歇爾 雷佩歐

(英) LEMPEREUR, MICHEL

國 籍：(中) 比利時

(英) BELGIUM

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 法國 ; 2004/11/19 ; 0412311 ☒ 有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於在液相存在下使至少二氣體反應用之反應器，及使用此反應器的方法。更特別地係有關於藉乙烯的直接氯化（direct chlorination）而製造 1,2-二氯乙烷（DCE）的反應器及方法。

【先前技術】

在液相存在下進行之氣體間的反應中，爲了獲得高轉化率（conversion rate）及選擇性，在液相中的混合品質係重要的。這包括藉乙烯的直接氯化而製造 DCE 的反應及藉氯乙烯之直接氯化而製造 1,1,2-三氯乙烷（T112）的反應。

在藉由乙烯的直接氯化製造 DCE 的反應之特定情況中，該液相包含 DCE 且所用的氣體（氯及乙烯）一般都在含有自反應器取得之液態 DCE 的先前混合物中供入反應器，在外部循環，返回該反應器。

藉此，專利申請案 DE 4039960 揭示供乙烯直接氯化用的方法及反應器，其中經由單一注射器將氯及乙烯供入反應器，該注射同時在它們供入反應之前，使它們混合到一部分在外部循環的 DCE 中。就氣相中的氣體之混合品質而言此系統並非最理想，該混合品質係爲了獲得高轉化率及選擇性的重要參數，且就安全方面而言亦非最理想。

(2)

【發明內容】

因此，本發明的目的在於提供在液相存在下使至少二氣體反應用之反應器（及使用該反應器之方法），其使得液相中混合之氣體的品質顯著地改良，因此在轉化率及選擇性上獲得改良，亦增進該方法之安全性，特別是在高度反應性氣體之情況下。

在此目的上，本發明係關於一種在液相存在下使至少二氣體反應用之反應器，其包含設有外部液相循環裝置的密閉室並包含注射氣體及外部循環液相用之至少一注射器，該注射器使得氣體之混合與外部循環液相之混合係在該注射器出口才開始。

【實施方式】

根據本發明的反應器表示其中可進行（一般化學）反應之含液相的密閉室，其設有用於將反應物氣體供入該密閉室，用於移除反應產物或來自該密閉室的產物，及用於在內部及/或在外部循環至少一部分液相的裝置。

根據本發明，該反應器包含至少一注射器。根據反應器的大小，有利地可具多於一個注射器，較佳地至少 2 個，且特佳地至少 3 個；這使其可，尤其，在小量反應器操作條件下關閉一或多個注射器，藉以維持足夠的氣體速度，即使在小量條件下亦同，確保適當的混合。注射器的最大數目根據圓周線的幾何大小限制及建構該設備的成本而調整。有利地，最大的注射器數目不大于 8 個，較佳地

(3)

不大於 5 個。用於根據本發明的反應特佳地包含 4 個注射器。

爲了確保液相中的氣體有最佳可行的均勻化，在多種氣體的情況下，注射器一般都均勻地分布在反應器底部及/或其側方。較佳地，注射器位在反應器的底部。

底下以單數使用的術語注射器試圖同時表示單數及複數。

用於根據本發明的反應器之注射器爲用於使氣體之混合及與液相之混合最適化，並用於循環一部分液相的裝置。所以氣體之混合及與外部循環的液相之混合係在該注射器出口才開始；藉此，該等氣體之間的反應只在反應器本身當中進行，在那裏比較容易控制。

爲達此目的，根據本發明的較佳具體例，該注射器包含至少三獨立地注射外部循環液相與該等氣體用之噴嘴。

該等注射器噴嘴可爲任何形狀。它們較佳爲同心狀。

由此，根據本發明的特佳具體例，該注射器包含至少三同心噴嘴，也就是說，至少一中心噴嘴及至少二各自包含側開口之分別在中間與外部的噴嘴。

根據本發明之非常佳具體例，該注射器包含至少三同心噴嘴，也就是說，至少一供入外部循環液相用之中心噴嘴及至少二供入氣體之各自包含側開口之分別在中間與外部的噴嘴。

這些噴嘴的大小（特別是它們的截面積）適用於所要提供的液體及氣體之流速。由此，外部噴嘴有利地具有大

(4)

於或等於 200 毫米的直徑，較佳地大於或等於 250 毫米。該外部噴嘴有利地具有小於或等於 500 毫米的直徑，較佳地小於或等於 400 毫米。該中心噴嘴（也就是說，透過彼使該部分外部循環的液相進入注射器的噴嘴）有利地具有介於外部噴嘴直徑的 40 與 60%之間的直徑，較佳地等於 50%。該中間噴嘴有利地具有外部噴嘴直徑的 70 與 90%之間的直徑，較佳地等於 80%。

● 至於側方氣體供入開口（side gas feed opening），它們一般實質上係截面積至少等於對應噴嘴之最寬部分的截面積之圓筒狀。

在特別有利的情況下，該氣體供入噴嘴在該注射器出口處的有用截面積有限制。此（氣體能流動的）有用截面積的限制提高氣體流入反應器及氣流與外部循環的液相流混合之點的氣體速度，藉以任意地在內部循環中，使該混合更有效率並促成氣體與存在反應器中的液相均勻合併。

● 在乙烯直接氯化及氯乙烯直接氯化的特定情況下，有關乙烯或氯乙烯供入噴嘴，此有用截面積的限制有利地使得乙烯或氯乙烯的速度介於 10 與 50 米/秒之間，較佳地介於 12 與 36 米/秒之間，特佳的情況下等於 24 米/秒。至於氯噴嘴，此有用截面積的限制有利地使得氯的速度介於 15 與 45 米/秒之間，較佳地等於 30 米/秒。

此有用截面積的限制可藉適當的手段達成。較佳地，藉由逐漸窄化管徑而達成。

根據本發明的反應器可為任何形狀，特別是實質地球

(5)

形或圓筒形，圓筒形反應器最為普遍。該液相可使用習知任何能達此目的之裝置在外部循環，舉例來說藉由泵。然而，該外部液相循環裝置有利地係根據自然的循環機制。

為達本發明的目的，自然循環表示由相密度不同而引發的自發性移動。此差異可能有各種不同的成因，舉例來說熱虹吸管（thermosiphon）效應或氣體導入液相。

根據本發明的反應器一般都包含壓力、溫度、流動控制裝置等等，且亦可包含一或多個攪拌裝置（機械或其他）。有利地，該反應器包含使該液相在內部循環的裝置。為達此目的，該反應器較佳地包含有利各種不同機制：紊流、熱虹吸管效應，引起的反應液相均勻化之一或多個內壁（也就是說，完全位於該室內部之任何形狀及取向的板子）。在特佳的情況下，根據本發明的反應器，至少沿著其高度的一部分，包含實質上平行於該室且注射器注入其中的內壁。此壁藉以用於利用自然循環的機制。

有利地，如前所述地固定注射器使其出口端達到比內壁最底部的部分更高，與此壁齊平或比此壁更低。較佳地，固定該注射器使此端達到與內壁最底部的部分齊平或比此壁更低。在特佳的情況下，固定該注射器使此端達到與內壁最底部的部分齊平。

若該反應器係圓筒狀，內壁圍起來的內部空間直徑有利地至少等於反應器直徑的 50%。若反應器係圓筒狀，內壁圍起來的內部空間直徑有利地不大於反應器直徑的 90%。較佳地，內壁圍起來的內部空間直徑等於反應器直

(6)

徑的 70%。

若該反應器係圓筒狀，內壁最底部的部分與反應器底部之最底部部分之間的距離有利地至少等於反應器直徑的 15% 且不大於反應器直徑的 30%。

有利地可具有含至少二注射器的反應器。事實上，此反應器具有令操作條件變換的期間更易於調整的優點，特別是在小量操作條件下更有效率的優點，舉例來說在小量反應器操作條件下關閉一或多個注射器，藉以維持足夠的氣體速度以確保適當的混合，即使在小量操作條件下亦同。

這就是為何，根據較佳的變體，本發明係有關於在液相存在下使至少二氣體反應用之反應器（1），其包含設有外部液相循環裝置（8）的密閉室並包含各自注射氣體（9）（10）及外部循環液相（8）用之至少二注射器（4）。

所用的注射器為用於使氣體之混合及與液相之混合最適化，並用於循環一部分液相的裝置。這些注射器可在注射器內引發氣體混合，或在該等注射器出口開始此混合。在高反應性氣體的情況中為安全起見較佳為後面的替代案，因為藉以該等氣體的反應只在反應器本身當中進行，在那裏反應易於控制。在特別有利的情況下，該氣體混合物僅進入與液相接觸並僅在自注射器噴出之後才與該液相混合。該等注射器有利地具有先前定義的特性。

根據本發明的反應器可用於多種領域，該等技術領域

(7)

涉及至少有一個步驟由液相存在的情況下至少二氣體之間的反應組成之方法。因此本發明亦係有關於在液相存在下使至少二氣體反應並使用上述的反應器之方法。更特別地係有關於其中反應產物為液態或在反應溫度下沸騰，及其中該反應產物至少部分地構成進行反應的液相的方法。在此情況下，該液相的外部循環基本上用於確保該反應器中有足量的液相存在，因為一般都會自反應器連續地抽取反應產物。此方法有兩種特別的情況為乙烯直接氯化，也就是說，氯與乙烯之間反應形成 DCE，及氯乙烯直接氯化，也就是說，氯與氯乙烯之間反應形成 T112。在第一個較佳情況下，該等氣體為氯及乙烯且該液相包含 DCE。在第二個較佳情況下，該等氣體為氯及氯乙烯且該液相包含 T112。

為達本發明的目的，乙烯表示純乙烯，也可為含顯著量乙烯的任何混合物。這同樣適用於氯及氯乙烯。氯乙烯特別是可為聚合之後回收的氯乙烯。

基本上有兩種用於製造 DCE 或 T112 的技術可供根據本發明的方法應用：所謂的沸騰技術（在液相沸騰的壓力及溫度下）及所謂的次冷卻（subcooling）技術（保持在對應操作壓力之液相沸點以下的溫度下）。沸騰技術可產生良好的結果，特別是對於 DCE 的製造。它們具有產生純 DCE 的優點，因為其係由 DCE 的沸騰所產生的蒸氣製造而成，該等蒸氣可藉任何習知的裝置簡單地凝結。它們亦具有令有用量的反應熱回收的優點。在次冷卻技術的情

(8)

況下，相反地，因為自液相抽取而獲得 DCE 或 T112，所以它們含必須予以移除的觸媒，且這一般都得藉一系列步驟來完成，降低該方法的經濟價值。

用於乙烯及氯乙烯的氯化之習知觸媒的例子包括 FeCl_3 及其與其他鹼氯化物的錯合物，特別是四氯鐵酸鋰（如專利申請案 NL 6901398 中所說明的）。

若根據本發明的方法配合次冷卻技術使用，在高於或等於 50°C 的溫度下操作時將具良好的結果，較佳地高於或等於 60°C 但低於或等於 80°C ，較佳地低於或等於 70°C ，且配合高於或等於 0.5 的氣相壓力，較佳地高於或等於 1 巴（絕對壓力），但低於或等於 10，較佳地低於或等於 3 巴（絕對壓力）。

在根據本發明的方法中，該反應有利地根據沸騰氯化技術（boiling chlorination technology）進行，其中液相外部循環到反應器可利用自然循環。特別是，根據本發明的方法在高於或等於 60°C 的溫度下操作時將具良好的結果，較佳地高於或等於 90°C ，特別是高於或等於 95°C ，但有利地低於或等於 150°C ，較佳地 135°C ，並配合有利地高於或等於 0.2 的氣相壓力，較佳地 0.5，特佳地 1.2，非常佳地 1.5 巴（絕對壓力），但有利地低於或等於 10，較佳地低於或等於 6 巴（絕對壓力）。

在特別的情況下該等氣體在反應器底部供入，特別有利為它們的壓力（進而它們的速度）係足夠克服液壓頭（liquid head）、壓力降及反應器中的液相上方之任何氣

(9)

相過壓。在注射器出口的氣壓有利地為比反應器中的液相上方之氣相壓力更高至少 0.1，較佳地至少 0.2 巴且有利地比反應器中的液相上方之氣相壓力更高不大於 1.2，較佳地不大於 0.8 巴。至於入口壓力，對特定的注射器設計，它們可根據想要的出口壓力及濃度而變化。由此，在氯、乙烯及氯乙烯的例子中，這些可在比注射器出口壓力更高 0.1 至 10，較佳地 0.1 至 3 巴的壓力下有利地供入注射器。

在特別有利的情況下，在 DCE 的製造應用沸騰技術的例子中，在 95 至 135°C 的溫度下，配合 1.5 至 6 巴的絕對氣相壓力，並在注射器出口處適於獲得 1.7 至 6.8 巴的壓力之壓力下供入氯及乙烯進行操作。

在特別有利的情況下，在 T112 的製造應用沸騰技術的例子中，在 95 至 135°C 的溫度下，配合 0.2 至 6 巴的絕對氣相壓力，並在注射器出口處適於獲得 0.4 至 6.8 巴的壓力之壓力下供入氯及氯乙烯進行操作。

在特佳的情況下，根據本發明的方法為乙烯的直接氯化。

以非限定的方式藉第 1（此反應器的全圖）及 2 圖（存在此反應器當中其中之一注射器的圖形）舉例說明根據本發明的反應及方法。

第 1 圖顯示基本上由實質呈圓筒狀的外室（1）組成並包含支撐體（3）所固定之圓筒狀內壁（2）的反應器。由於此圓筒狀壁（2）的存在，反應液相（DCE）可藉自

(10)

然循環（參見液體移動的箭頭）的機制在內部循環。一系列（四個）注射器（4）的終端在此壁的內部，與此壁最底部部分齊平。升到水位（5）的液相正在沸騰並經由導管（6）抽取 DCE 蒸氣，導管（6）將 DCE 蒸氣輸送到可將 DCE 蒸氣轉化成液態 DCE（反應產物）的凝結系統（7），液態 DCE 部分地經由導管（12）返回該反應器並部分地經由導管（11）移除。外部循環導管（8）溢流以供應該等注射器（4）的底部部分，該等注射器亦分別地經由導管（9）及（10）自側邊供入乙烯及氯。這些注射器進而以反應物氣體（乙烯及氯）並以外部循環的液相（DCE）供入反應器。該等注射器避免在沒有液相的情況下的氯及乙烯混合。

第 2 圖概略地顯示設有中心噴嘴（41）以經由導管（8）（未示於此圖形中）供應外部循環液相的注射器（4）其中之一，該中心噴嘴（41）包含導管（8）的套件（42）及中間氯供入噴嘴（44）的套件（43）。後者包含供入氯用的側開口（45）、中心噴嘴（41）的套件（46）及外側乙烯供入噴嘴（48）的套件（47）。後者亦包含供入乙烯用的側開口（49）及兩個套件：一個供中間噴嘴（44）用的套件（411）及一個供室（1）中的注射器絕緣用的套件（412）。氣體供入噴嘴（44）及（48）在注射器的出口端具侷限的截面積。

【圖式簡單說明】

(11)

第 1 圖示本發明的反應器。

第 2 圖示存在於第 1 圖所示之反應器中其中之一注射器。

【主要元件符號說明】

- 1：外室
- 2：內壁
- 3：支撐體
- 4：注射器
- 5：水位
- 6：導管
- 7：凝結系統
- 8：外部循環導管
- 9：導管
- 10：導管
- 11：導管
- 12：導管
- 41：中心噴嘴
- 42：套件
- 43：套件
- 44：中間氬供入噴嘴
- 45：側開口
- 46：套件
- 47：套件

(12)

48：外側乙 烯 供 入 噴 嘴

49：側 開 口

411：套 件

412：套 件

五、中文發明摘要

發明之名稱：在液相存在下使至少二氣體反應用之反應器及方法

一種在液相存在下使至少二氣體反應用之反應器，設有外部液相循環裝置 (external liquid phase circulation device) 並包含注射氣體及外部循環液相用之至少一注射器，該注射器使得氣體之混合及與外部循環液相之混合在係該注射器出口才開始。

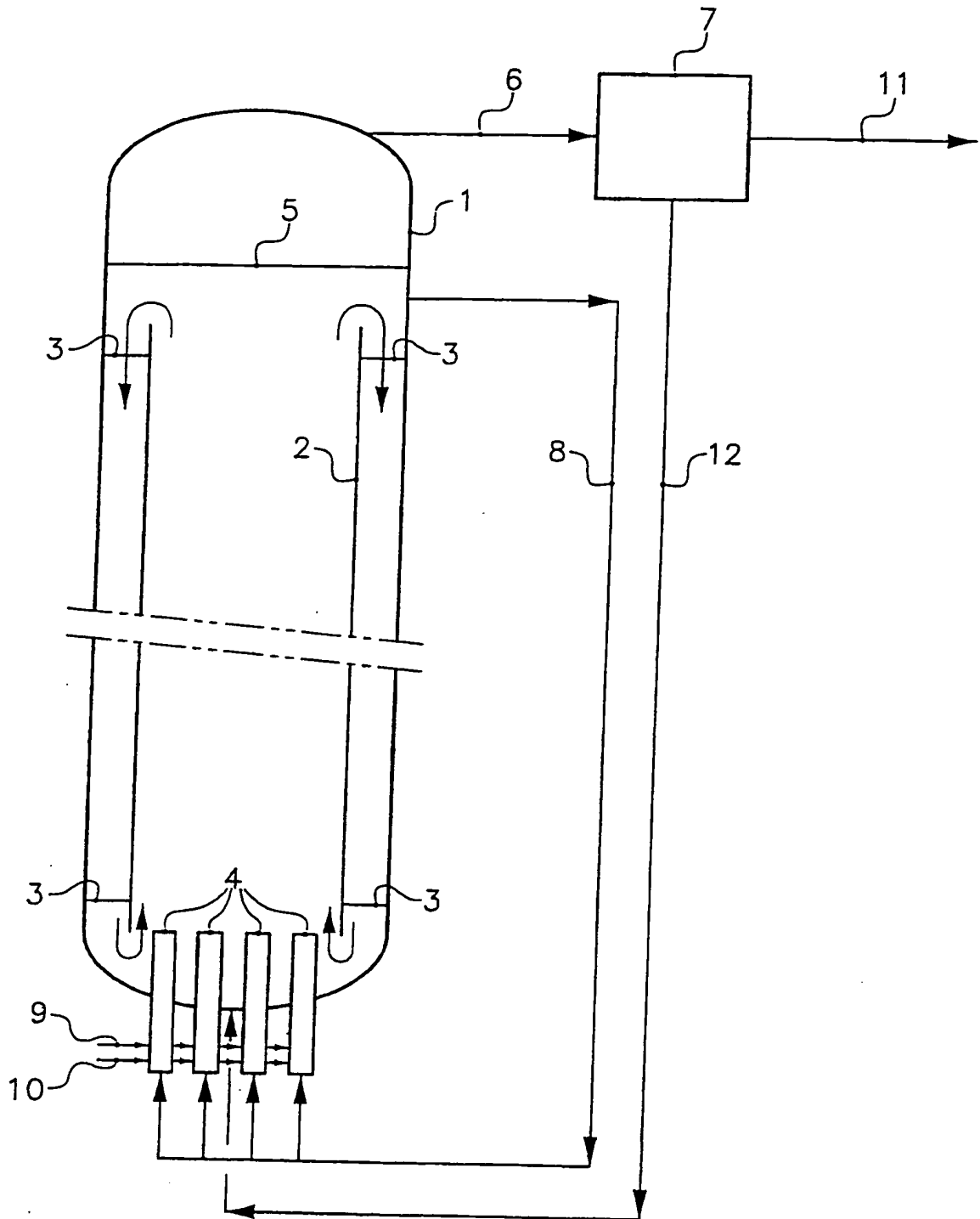
六、英文發明摘要

發明之名稱：

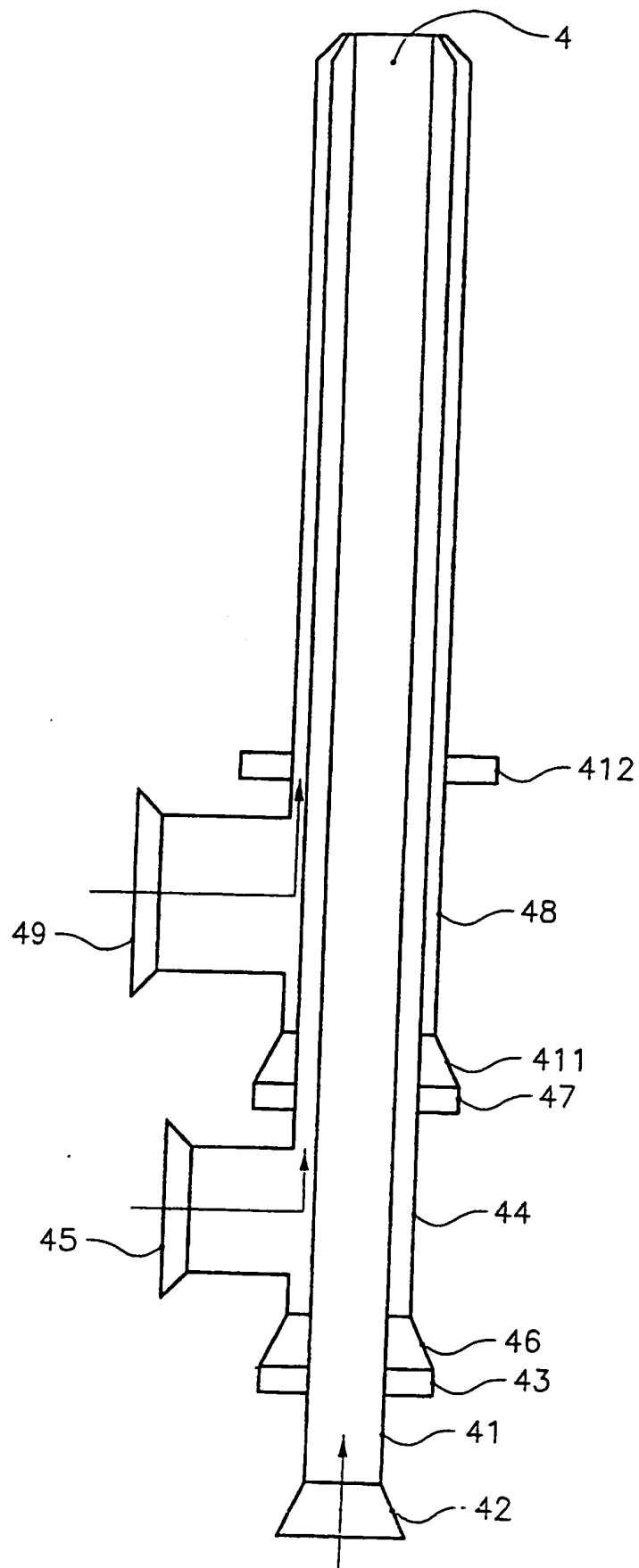
Reactor and method for reacting at least two gases in the presence of a liquid phase

Reactor for reacting at least two gases in the presence of a liquid phase, provided with an external liquid phase circulation device and comprising at least one injector for injecting the gases and the externally circulated liquid phase, the said injector being such that the mixing of the gases together and with the externally circulated liquid phase only begins at the outlet of the injector.

第1圖



第2圖



七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：第(1)圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

- 1：外室
- 2：內壁
- 3：支撐體
- 4：注射器
- 5：水位
- 6：導管
- 7：凝結系統
- 8：外部循環導管
- 9：導管
- 10：導管
- 11：導管
- 12：導管

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

民國 101 年 7 月 5 日修正

十、申請專利範圍

1.一種在液相存在下使至少二氣體反應用之反應器（1），其包含設有外部液相循環裝置（8）的密閉室並包含注射氣體（9）（10）及外部循環液相（8）用之至少一注射器（4），該外部循環液相（8）係取至反應器並返回至反應器，該注射器（4）使得該等氣體之混合及與外部循環液相之混合係在該注射器出口才開始。

2.如申請專利範圍第 1 項之反應器，其中該注射器（4）包含至少三分別地注射外部循環液相與該等氣體用之噴嘴。

3.如申請專利範圍第 1 項之反應器，其中該注射器（4）包含至少三同心噴嘴，也就是說，至少一中心噴嘴（41）及至少二各自包含側開口（45）（49）之中間（44）與外部（48）噴嘴。

4.如申請專利範圍第 1 項之反應器，其中該注射器（4）包含至少三同心噴嘴，也就是說，至少一供入外部循環液相（8）用之中心噴嘴（41）及至少二供入氣體（9）（10）之各自包含側開口（45）（49）之中間（44）與外部（48）噴嘴。

5.如申請專利範圍第 3 或 4 項之反應器，其中該氣體供入噴嘴（44）（48）在該注射器（4）出口處的有用截面積有限制。

6.如申請專利範圍第 1 或 2 項之反應器，其中該外部液相循環裝置（8）係根據自然的循環機制。

7.如申請專利範圍第 1 或 2 項之反應器，其中該反應器包含使該液相在內部循環的裝置。

8.一種在液相存在下使至少二氣體反應用之反應器（1），其包含設有外部液相循環裝置（8）的密閉室並包含各自注射氣體（9）（10）及外部循環液相（8）用之至少二注射器（4），每個注射器包含至少三個分別用於注射該外部循環液相及該等氣體之噴嘴。

9.一種在液相存在下使至少二氣體反應並使用如申請專利範圍第 1 或 8 項之反應器的方法。

10.如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該等氣體為氯及乙烯，及其中該液相包含 1,2-二氯乙烷（DCE）。

11.如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該等氣體為氯及氯乙烯，及其中該液相包含 1,1,2-三氯乙烷（T112）。