[19]中华人民共和国专利局

[11]授权公告号

[12] 发明专利说明书

CN 1020588C

[21] 专利号 ZL 89 1 01601

[51]Int.Cl[5]

C07C 17/38

[45]授权公告日 1993 年 5 月 12 日

[24]颁证日 93.3.5

[21]申请号 89101601.5

[22]申请日 89.3.21

[30]优先权

[32] 88.3.23[33] US[31]171,995

[73]专利权人 B.F·谷德里奇公司

地 址 美国俄亥俄州

[72]发明人 沃尔夫冈·沃尔特·施尼德

威廉姆·阿兰·瓦格纳

C07C 19/045

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利代理部

代理人 戴真秀

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 高温氯化反应器底部排出物的解毒方法

[57]摘要

本发明叙述了一种破乳方法,其中的乳液是用盐酸水溶液酸化含大量 1，2-二氯乙烷物流时形成的,该物流中至少还含有 15%（重量）的高沸点氯代烃并已被铁盐所污染．将高温氯化反应器底物中铁盐氯化催化剂的浓度保持在含 2000PPm～4000PPmFe 的浓度，在该反应器温度为 90°C～120°C，压力为 9～12 磅/平方英寸（表压）时，则得到酸化时不形成乳液的不可滤反应器底部排出物．将至少 50 体积盐酸水溶液与一体积底部排出物混合也可避免乳液生成．

权　利　要　求　书

1．一种使含氯烃废物流解毒的连续方法，所说的方法是将所说的物流与对存在铁反向敏感的氧化催化剂接触，其中包括（a）在氯化反应器中，在90℃～120℃温度范围内和5—25psig（表压）压力下以及在足以提供2000～4000ppm铁（元素Fe）的含铁氯化催化剂存在下，使乙烯在富含1，2－二氯乙烷的液体中与氯接触，（b）从所说的氯化反应器中排出底部排出物，所说的排出物包含所述浓度的Fe，而且主要由至少60%（重量）1，2－二氯乙烷和至少15%（重量）的液体含氯烃高沸物（其中包括平固态的焦油）所组成，所说的高沸物沸点高于1，2－二氯乙烷，（c）使每体积的上述底部排出物与至少50体积的浓度为2%～4%（重量）的稀盐酸水溶液混合，以便形成不可滤的混合的二相物流，其中一相是含氯化铁的含酸水相，另一相是含上述高沸物的有机相，（d）使上述不可滤的两相物流在不分离出其中任何固体情况下流入一个提供小于0.5 小时停留时间的静止区，在此时间内，含酸水相和有机相在所说的静止区的上部和下部得到分离，（e）从所说静止区的下部排出分离出的废有机物流，此物流中含小于5ppm的Fe，（f）使上述分离出的废有机物流与足量碱接触，以提供出其中所说的氯化铁转变为氢氧化铁的碱性分离出的废有机物流，（g）使分离出的碱性废有机物流在不分离出其中任何固体的情况下直接流入浓缩区，回收上述的1，2－二氯乙烷，（h）从上述浓缩区的顶部排出基本上纯的1，2－二氯乙烷，从其底部排出重组分浓缩物，（i）使上述重组分浓缩物在不分离出其中任何固体的情况下流到带有γ氧化铝之流化床的氧化区，所说的氧化区保持在足以使上述分离出的碱性废有机物流氧化并基本上转化为盐酸，二氧化碳，一氧化碳和水的温度和

压力下，（ｊ）在基本上不失去催化活性的条件下连续操作上述氧化区。

２。根据权利要求１的方法，其中从氯化反应器排出底物的速率约为５ｇｐｍ～１５ｇｐｍ。

３。根据权利要求２的方法，其中所说的浓缩区包括轻馏份分离区，重组份分离区和焦油分离区，而且上述分离出的碱性废有机物流中的元素Ｆｅ含量在所说焦油分离区的底部被浓缩至低于50ppm。

说　　明　　书

高温氯化反应器底部排出物的解毒方法

本发明涉及一种用盐酸水溶液酸化优势成分为1，2－二氯乙烷（二氯乙烷，“ＥＤＣ”）的物流时形成的乳液的破乳方法，该物流至少还含有１５%（重量）（Ｗｔ）的高沸点氯代烃（也称为高沸物，或简称“ＣＨＣ”）并且已被铁盐所污染。如果不进行乳液破乳，水相和有机相混合物就不能靠重力得到分离，使这种相的混合物澄清。由于对这种混合物进行相分离的其它方法并不经济，因此破乳和分离能力在工业化上可行的方法中就十分关键。本发明涉及对来自高温氯化（ＨＴＣ）反应器中酸化的底部排出物进行破乳，然后使水相和有机相分离的方法，反应器的排出物中优势成分为二氯乙烷（（ＥＤＣ），其中约含２０００ｐｐｍ至４０００ｐｐｍ以盐形式存在的铁及至少１５%（Ｗｔ）的高沸物。该有机相含不足１０ppmFe，在有机废物流中浓缩后通过与一种不被其毒化的流化床催化剂接触而被焚烧。这种催化剂置于每年生产6亿多磅氯乙烯工业设备内的催化氧化（“Catoxid”，即“催氧”）反应器中。

乙烯的直接氯化是工业上广泛用于生产ＥＤＣ的催化法基础。该反应受传质控制，因为作为限制性因素的乙烯的吸收情况，取决于该反应是在送入反应器中稍过量乙烯的条件下进行，还是反之在向其中送入稍过量氯的情况下进行。反应热的移出既可以通过典型低温氯化（“ＬＴＣ”）反应器的常规水冷却方式达到，这种反应器在约５０℃～６５℃范围内操作，因而也称作“非沸腾反应器；反应热的移出也可以通过使反应器在或接近ＥＤＣ沸点温度及从高于大气压至约２５磅／平方英寸（表压）（Ｐｓｉｇ）之间压力下，最好约在５～２５磅／平方英寸（表压）之间压力下操作的方式达到，这种反

应器叫作高温氯化（HTC）反应器，当反应器在EDC沸点下操作时也称作“沸腾反应器”。

直接氯化反应可表达如下：

$$CH_2 = CH_2 + Cl_2 \rightarrow ClCH_2CH_2Cl$$

从理论上讲，水或HCl 都不是作为本反应产物而形成的。实际上，在氧存在下，某些付反应可能生成部分水，而可由下式表达的另一种付反应生成部分HCl：

$$ClCH_2CH_2Cl + Cl_2 \rightarrow ClCH_2CHCl_2 + HCl$$

生成HCl的具体数量取决于高温氯化反应器中使用的催化剂类型、反应在其中进行的液体介质（一般为氯代烃，如EDC）以及反应条件。

直接氯化反应使用多种含铁催化剂，如氯化铁，四氯高铁酸的钠或钾盐，以及四氯高铁酸铵，这些催化剂在反应物中必需保持一定浓度，反应期间生成多种必须加以除去的氯代付产物，以免影响高效生成所需的EDC。当然，最好在不除去催化剂的情况下就能除去付产物。然而这是不可能的，随着付产物从反应器中排出，催化剂也被耗尽。

排出物的优势成分是EDC，在高温氯化反应器中约占液态反应介质重量的50～98%，一般占60～95%，其余为“重组分”。“重组分”一词是指沸点高于EDC的多氯代高沸点氯代烃。这些重组分包括聚合物，其中部分是固体或半固体。从经济上看，应该在适于重组分用蒸馏塔（重组分塔）中回收排出物中的EDC。问题是在重组分塔底存在的$FeCl_3$导致形成附聚物，而附聚物结块后粘附到塔内部、塔再沸器的管道表面以及节门等物上，因此需要频繁停工，

清洗设备。

此外，如果要在催化氧化反应器中使用某种催化剂，通过燃烧处理重组分塔底部排出物（“重组分”排出物），而这种催化剂因存在金属（特别是铁、钠、钾等）而逐渐失活，那么必须将氧化反应器的进料中金属含量降低到氧化催化剂的失活处于可接受的水平。

本发明具体涉及使用四氯高铁酸盐和$FeCl_3$等这样一些盐，即要浓缩高温氯化反应器的底部排出物并且在特定的催化氧化反应器（即“Catoxid”反应器）中氧化其浓缩物时，这类盐和$FeCl_3$必须从底部排出物中加以除去。该催化氧化反应器使用一种r氧化铝催化剂，这种催化剂通过与铁、钠、钾等金属接触（即便其浓度极低）而失活。一般在将重组分排出物送至催化氧化反应器前用氢氧化铵或氨水中和。当中和而且浓缩过的排出物中以Fe Cl，或高铁酸盐形式存在的铁大于50ppm 时，催化剂则在不可接受的短时间内失活。因此，被送入催化氧化反应器的废物流中含Fe大于50ppm 时，则称之为对氧化催化剂有毒性，称该催化剂对存在的金属是反向敏感的，因为再补充失活的催化剂并不经济。

底部排出物中的铁浓度（以Fe的ppm计算）取决于该排出物酸化后的$FeCl_3$浓度。因为已经发现，在经过仔细调整的条件下同时操作重组分塔和／或焦油蒸馏釜，高温氯化反应器以及催化氧化反应器时，高温氯化底部排出物中浓度为2000ppm～4000ppm的Fe（可能以$FeCl_3$，或四氯高铁酸盐的形式存在）在下述条件下基本上消除其乳化作用。这些条件是(1)使排出物与浓度为2～4%（重量）的盐酸水溶液接触；(2)使排出物与至少大于高温氯化底部排出物量50倍的盐酸水溶液混和；(3)只可能在酸化的高温氯化底物加入低温

氯化反应器（如果在装置内运行时）的排出物，而不可能加入其它含铁污物的含氯烃物流，然后将其破乳并分成水相和有机相。

显然必须将高温氯化反应器中催化剂浓度再补充到 使该反应器底部排出物流中Fe浓度达到2000至约4000ppm，然后用盐酸水溶液将其酸化。同样明显的是，因为本解毒方法的目的是提供一种Fe含量小于50ppm 的重组分塔排出物和／或焦油蒸馏釜排出物，而且从高温氯化反应器排出的重组分废物最终要送到重组分塔，所以看起来需要尽可能减少高温氯化底物中的Fe浓度，而不是有意地使Fe保持在2000～4000ppm的范围内。

高温氯化反应器底部排出物的抽出速度要使在该反应器中重的高沸点氯化付产物积累（浓度）得以控制。高温氯化反应器底部排出物中的EDC必须回收在重组分塔的塔顶馏出物中。并且从其余的底部残留物中除去EDC和所需的高沸点物，然后在流化床氧化反应器中通过焚烧加以处理。在底部排出物中专门针对高沸物固体和聚合物等乳液形成剂的具体补充量取决于高温氯化反应器中使用的氯化催化剂浓度及其过程的操作条件。

在这里感兴趣的一个具体工业化方法中，底部排出物含有高于60%，优选约80%（重量）的EDC以及约15%（重量）的较高沸点（与EDC相比）液体高沸点氯化烃付产物（“高沸物”）。此付产物中含有多氯化的高沸点氯代烃半固体和其它未经鉴明，一般统称为“焦油”的相当高分子量化合物（因为它是不可过滤的粘稠物）。“不可过滤”一词是指不能通过筛孔大于约0.0625英寸（1.59mm）（例如约12目美国标准筛）粗筛筛目的篮式滤器。然而以工业规模用筛目小于177微米（80目）的筛过滤是不实际

的，既便这样过滤除去物流中的乳化剂也不行。从理论上讲，一旦形成乳液，就不能过滤。既使在加入助滤剂后，高温氯化底部物流的过滤也是不实际的，因为过滤器会在不到1小时内被堵塞。通过105微米过滤器（140目）过滤时，就是用10倍体积稀盐酸稀释此有机物流也几乎会立即堵塞筛网。

就是这种用HCl稀释的含有EDC的焦油状两相乳液（重组分及含水氯化铁）要通过简单的笼析步骤将其分离为水相和有机相。乳液的形成不再能通过笼析法分离为水相和有机相，因为上层含水层并不形成。当乳液形成时，若要进行这种分离则必须破乳，否则各相不能在一个相分离桶中得到分离。

水相被送到废水处理处。分出的有机相（以后称为“分出的废有机物流”，因为它是分离的相）用碱，通常用苛性钠、氨或氢氧化铵中和，使氯化铁转变为氢氧化铁。把中和过的分出的废物流送入轻组分塔。把轻组分塔的底物送入重组分塔，然后最好送入焦油釜回收EDC。

如果高温氯化反应器的底部排出物中Fe浓度高到不可忽视的程度，那么针对此问题的显而易见的解决办法是用稀HCl酸化该排出物流。但是这样做会造成严重乳化，在工业规模上采用先有技术方法不能够使这种乳液破乳，而且有机相和水相不能通过沉降得到分离。如何将这种酸化的高沸点氯化烃破乳，以及如何分离出含酸水相和有机相是个关键问题。以前的技术中从未足够详细地谈及过此问题并提出实质性的关键教导使本行业中的技术人员解决此问题。这一不足是非常明显的，因为人们清楚地认识到不同乳液体系的行为特征差异极大，所以期望在没有关于如何破乳方面特殊教导的条件下就能使某体

系破乳是不实际的。

我们知到一般对物流破乳方法的一些原理，其中包括（a）使物流絮凝到细小液滴的聚集不再受界面间膜妨碍的程度，（b）从界面除去乳化剂，和（c）形成一种相反类型的乳液。我们也知道实现上述方法的许多途径，其中包括特殊的机械处理，热处理，电沉积，冻结，超声振动，通过优先被乳液的非连续相湿润的过滤介质过滤，以及加入表面活性剂或其它特殊化学品。用已有技术方法，我们尚不能对所形成的乳液破乳。尽管我们可以进行试验，但是我们知道就是仅仅在实验室的试验台上也没有人做到这一点。

授与Burks, Jr.等人而后又转让给斯塔弗化学公司的美国专利4，533，473中公开了这样一种已有技术方法，其中提到与我们生产EDC的装置中相同,与分离$FeCl_3$有关的基本问题以及同样的操作方法，差别是如何处理高沸点氯化烃废物流。在这份美国专利中，几股高沸点氯化烃废物流汇合后在焦油釜中或通过真空蒸馏浓缩，得到高沸点物残余产品（“残物”），这是传统方法而且依然属于已有技术。这种残物含有EDC，1，1－二氯乙烷，二氯乙烯类，三氯乙烯，过氯乙烯，五氯乙烯，1，1，2－三氯乙烷（triane），氯仿，1，1，1－三氯乙烷（甲基氯仿），1，1，2，2－四氯乙烷；五氯和六氯乙烷以及氯丁二烯等氯代丁二烯类。首先，废物流的混合导致形成一种酸化的含水乳液的乳化剂组合物。这种乳液很稳定，尽管有关于破乳的种种肯定看法及主张，但是几股高沸点氯化烃废物流的组合物却不能被破乳进而不能在相分离桶中得到分离。

这份美国专利没有认识到特别是来自高温氯化底物的高沸点氯化

烃重组分物流中的乳化剂有极强的乳化作用，以致酸化时形成的乳液无法分离，除非在很窄的规定条件下，特别是用于破乳的稀ＨＣｌ浓度非常苛刻，而且破乳所需的稀酸用量比估计足够的数量大几个数量级。由含铁盐的高温氯化底物所形成的乳液的处理问题被随便地忽略了，这可以由下段叙述证明：“根据废物流的性质和金属污染物种类，可以形成容易破乳的乳液”（见第4栏４０～４３行）。这个忽略进一步由下段叙述证明：“既便乳液形成，已经发现按本发明处理产生一些可以被容易破乳的乳液，方法是使处理过的物料通过过滤器和凝聚器，其中可任意加入助滤剂，或者通过离心（Ｓｉｃ）”（见第５栏２４～２８行）。

４，５３３，４７３专利具体说明如何在浓缩前或浓缩后使任何高沸点氯化烃物流解毒以及如何对一种或多种组合的废物流解毒，所说的废物流来自（ｉ）制备ＥＤＣ过程中的高温氯化反应器及（ii）生产氯化烃（如氯化苯和各种氯代甲烷）的其它过程这些在这份文献中图１－４里进行了描述和图解说明。图５示意说明的方法中指出，首先将来自一种或多种前述氯化过程的废残物过滤，除去固体粒子，然后令该残物的滤液与一种无机酸的稀水溶液接触，再对酸化过的残物凝聚，过滤或离心步骤，“需要时将可能形成的乳液破乳”（见第９栏，４４～１５行）。其中不仅没有记载到乳化问题的严重性，而且还声称很宽范围的含水酸都是有效的。其中指出稀水溶液最好含２％至约１０％（重量）的酸，稀酸与废物流中有机物的体积比至少为１：１，会使ＦｅＣｌ，溶解在所说残物中。

如果乳液已成功地被破乳，那么显然为了使人们能实现此方法，破乳分离就是压倒一切的问题。合并几股废重组分高沸点氯代烃物流

除铁的经济上要求无疑地要让位于破乳的急切需要。

我们用含水ＨＣｌ酸化法除去略高于５０ｐｐｍ浓度Ｆｅ的尝试因为形成不能经济地分开水相和有机相的乳液而未获成功。因此，令人惊奇的是，高温氯化底物中浓度高得多的Ｆｅ（即２０００～４０００ｐｐｍ）看来似乎产生一些形成适于破乳之乳液的乳化剂，而且这样高浓度的Ｆｅ是成功分离的关键。

我们发现，在酸化含２０００～４０００ｐｐｍＦｅ的排出物之前或之后，该排出物都不能通过小于８０目（美国标准）的筛网过滤。我们发现，任何滤出可能引起乳液生成的小固体粒子的尝试都导致滤器堵塞。我们已经发现没有一种化合物能使该乳液凝聚，而且也没有一种吸附剂能以任何实践方式吸附所说的污染物。篮式滤器的唯一目的是除去大块固体和被称为“破布”（因为其外观）的乳油状重的半固体聚结物，以减少设备的结垢。

从来没有人适当认识到处理所说的高温氯化底物时的操作困难，即使在授与Doan的美国专利４，６１４，６４３（共同发明人Burks Jr.在美国专利４，５３３，４７３之后很久提交的，也转让给斯塔弗公司）中也是如此，其中建议来自蒸馏釜的焦状底部物流可以用水处理，然后过滤或离心。具体地讲，美国专利4,614,643提出将多种含ＦｅＣｌ，的含氯烃物流混合；再在采用一个或多个“单元操作”步骤的一个中间加工阶段对产品进行处理；然后在蒸釜中蒸馏处理过的物流，回收有价值的含氯烃。来自蒸馏釜的底部物流含有待除去的ＦｅＣｌ，。向这种底物流中加入刚够使ＦｅＣｌ，转变为$FeCl_3 \cdot 6H_2O$（六水合物）的水，再通过过滤或离心物流将其除去。操作的可能性取决于所存在能被离心分离的固体

$FeCl_3 \cdot 6H_2O$，因为甚至稀释过的废物流都是不可滤的。

4，614，643号专利承认，德国专利2，540，292谈到对EDC的普通水洗一般不能令人满足地除去$FeCl_3$，因此采用一个多级旁路泵（side channel pump）。4，614，643和4，533，473号专利均谈到日本专利公开13606／1966的内容，其中提出由于乳化问题（水洗时），用稀酸洗涤产物EDC物流较用水好。然而值得注意的是，产品EDC（即使它是低温氯化反应器的底物）含Fe远远小于100ppm；如果EDC是高温氯化塔或过程中其它塔的塔顶馏出物，那么EDC中含Fe不足10ppmFe，一般含Fe小于1ppm。

当用稀HCl（无论酸浓度如何）酸化时，上述任何来源的EDC都不会生成乳液。显然用稀HCl对含FeEDC物流进行上述显而易见的处理既不能够使人发现在一个元素Fe浓度的特定范围内，至少含15%高沸点氯化烃重组分及焦油，其余大部分为EDC的底部物流会产生这样的不易解决的乳化问题；也不能使人发现如果使这种乳液与至少50倍过量2%～4%范围内的稀HCl充分混合就能解决这个问题。

在'473和'643专利中提到的许多已有技术文献无一例外地谈到主要被未限定数量的$FeCl_3$（而且限定时，则是少量$FeCl_3$）污染EDC的物流，其中既没有谈到在2000～4000ppmFe这一关键范围内的浓度；也没有谈到被大比例高沸物和固体所污染的EDC。这些已有技术文献中无一提出我们所发现的内容，即如对于至少含15%（重量）高沸点氯化烃高沸物和焦油状固体的EDC中这样高的Fe浓度如何真正解决乳化问题。

显然，如果通过在重组分塔中蒸馏使铁以氢氧化铁沉淀，那么沉淀的氢氧化铁就不会从送到催化氧化反应器的进料中除去，而且也不能除去氢氧化铁，因为它将随着要加以燃烧的重组分离开重组分塔底物。在被1000ppmFe和少于5%（重量）高沸物污染的基本上是EDC的物流中，吸收，蒸馏及后续的过滤都不会存在操作问题。只要高温氯化反应器的底部排出物中FeCl，浓度处在2000～4000ppmFe范围之外，那么无论高沸物和焦油的物理化学结构，还是其生成的数量都不是导致形成乳液的关键的制约因素。

用酸水溶液处理含氯烃时产生的问题在技术上到底有多难，在授与Beard 等人的美国专利4，307261和4，412，086中作了详细描述，其中谈到“从氯化烃物流中除去氯化铁的最显而易见的方法是 用酸水溶液萃取氯化铁。但是没有料到按这种方法氯化铁很难被除去。显然，部分氯化铁通过与聚合物形成络合物而使其在有机层中有一定溶解度。此外，生成的氯化烃产物必须加以干燥，这在工业规模上是很昂贵的步骤”。（见'261专利1栏27～36行，'086专利1栏31～40行）。按句话说，要不是乳化问题，用稀酸萃取高沸点氯化烃物流中的氯化铁是显而易见的。除了我们不“干燥”该产物之外，我们同意使之在催化氧化反应器中燃烧。

除了粗的焦油状材料可以用筛目大到足以避免堵塞的篮式滤器除去之外，我们的发明免除了过滤操作，由于不形成乳液所以可以用倾泻法分离不能过滤的酸化水相和有机相，而且可以使无毒、已中和而呈微碱性的经酸处理的有机相直接流到重组分塔回收EDC，可以使重组分塔或焦油釜的底物在催化氧化反应器中焚烧。因此，本发明提供了即简单又实用的解决难题的方法。

已经发现，在某些操作条件下，来自高温氯化反应器且酸化过的不可滤焦油状底物物流的乳液在相分离罐中可以破乳和分离。自相分离罐底层抽出的已分出的有机废物流主要含至少５０%（优选６０～７０%）（Ｗｔ）（重量）ＥＤＣ，其余是被其中小于５ppm Ｆｅ污染的含氯烃。分离出的有机废物中存在小于５ｐｐｍＦｅ的ＦｅＣｌ，时，使“重组分”塔（　其中浓缩分离出有机相　）的再沸器和较低内壁上结垢，并使催化氧化流动床反应器（浓缩物在其中燃烧）中的催化剂失活。

进一步发现通过使一种铁盐氯化催化剂在酸化的高温氯化反应器底物中保持２０００～４０００ｐｐｍ的浓度范围Ｆｅ，通过在约９０℃～１２０℃及9～１２psig（磅/平方英寸，表压）压力下以及在乙烯用量大于所需化学计算量的3～５%（ｗｔ）条件下操作高温氯化反应器，得到一种可以酸化而不形成乳液的不可过滤的反应器底部排出物。通过使每体积高温氯化底部排出物与至少５０体积浓度为2～４%的稀盐酸水溶液混合，可以避免形成乳液，得到不含乳液的水相和有机相的混合物。通过倾析，使该混合物在相分离罐中重力分离。上层是废水物流，在弃掉之前要送去进一步处理；下层是重组分，含Ｆｅ小于５ｐｐｍ。下层被送到重组分塔浓缩，回收ＥＤＣ塔顶馏出物　并且得到其中Ｆｅ可被浓缩至小于５０ｐｐｍ的底部浓缩物。采用经测定对铁高度敏感的无载体γ氧化铝催化剂，可以在催化氧化反应器中经济地处置这种浓缩物。

具体地讲，本发明基于下述发现如果按照指定参数操作高温氯化反应器，即使用的排出物至少含６０%（ｗｔ）ＥＤＣ和１５%（ｗｔ）重组分，保持反应器中铁盐催化剂浓度，使酸化排出物含２０００～

４０００ｐｐｍ浓度Ｆｅ，那么与固体或半固体付产物及聚合含氯烃等形成的这种有机络合物导致形成能被破乳靠重力分离的乳液。如果同时满足上述条件，那么将５０倍或更多的过量稀盐酸水洗液〔浓度为２～４％（wt），以每１００份水的ＨＣｌ重量计〕与高温氯化反应器底物排出物混合时，乳液破乳。

因此本发明的具体目的是利用上述发现提供一种简单、经济和有效的方法，其中高温氯化反应器，重组分塔及催化氧化反应器的共同操作可以连续进行，而不会使重组分塔内部大量结垢或使氧化催化剂失活。一般来讲，重组分塔在不停车下可操作约６个月，催化氧化反应器中的催化剂至少在类似期间内不需要更换。

本发明的上述目的及其它目的和优点通过下面参照图示说明本发明优选实施方案的附图所作的描述将更充分表示出来。附图是一个简化示意流程图，它说明典型的沸腾反应器（一种具体的高温氯化反应器），再循环相分离罐，从分离出的有机废物中回收ＥＤＣ的系统以及“催化氧化”流化床反应器之间的关系。高温氯化反应器的底部排出物流被酸化，分离成两相，并在无不可接受的毒害催化剂情况下在催化氧化反应器中处理。

本发明基于利用如何对在一些特定条件下形成的乳液进行破乳的发现。因此，对本发明的描述特别涉及到高温氯化反应器（一个沸腾反应器）与流化床催化氧化反应器（其中氧化催化剂是无载体γ氧化铝催化剂）之间的操作关系。这种氧化铝催化剂对氯化铁不敏感，特别是存在的ＦｅＣｌ，浓度使要在所说反应器中氧化的废有机物流中的Ｆｅ大于５０ｐｐｍ时更是如此。人们会知道，本发明同样适用于任何下述条件的直接氯化反应器，其中氯和乙烯的反应通过控制铁盐

浓度（使Fe为2000ppm至4000ppm）得到催化；并且需要用底部排出物清洗，否则会连续增加催化剂和高沸物的所说反应器。虽然高温氯化反应器生产出基本纯（99%以上）的EDC流出物（其中含约100ppm～0.5%（w_t）的氯）和相对于少量（相对于高温氯化反应器排出物的体积）的氮，HCl，乙烯，氧和水蒸汽，但是如果不用底部排出物进行控制，在液体1，2－二氯乙烷反应介质中多氯化高沸物的积累就是不可避免的。

一般讲，EDC流出物中含约500ppm～1.0%的乙烯，约50ppm～0.1%的多氯化化合物，约0.5%～7%HCl，约0.4%～20%氮和约0.1%～5%的氧（按高温氯化流出物的构成组分重量计）以及少量二氧化碳和乙烷。

在附图中，为了简单没有绘出泵，塔顶馏出物冷凝器以及主设备的其它工艺辅助设备，图中示出了由参照号10标出的高温氯化反应器的示意流程图，其中的液体EDC保持在其沸点温度及升高的压力，最好约9～15psig下，该液体中含有浓度足够的FeCl，或其它铁盐，以便提供上述的Fe浓度。稍过量（克分子）乙烯通过乙烯进料管11送入（乙烯量按与氯反应生成EDC所必须的化学计算量克分子过量约1%～5%，这里称为“过量乙烯”），而氯气通过氯进料管12进入。这两条管线均接近底部，以使两种气体在热液体氯化烃（氯代烃或含氯烃“CHC”液体）（主要为EDC）内进行放热反应。该液体是放在反应器中的液体反应介质。

液体CHC一般含少量1，1，2－三氯乙烷（“triane”），1，1，1，2－或1，1，2，2－四氯乙烷，五氯乙烷和在高温氯化反应器中由付反应形成的其它CHC杂质。

反应热使EDC蒸出，同时控制此反应使反应物保持在大约115℃温度下和上述压力范围内。

在典型的商业化装置中，还有一个低温氯化反应器15，它在EDC沸点以下操作。但是反应器15中也进行有液体介质的乙烯催化氯化反应。氯气和氧气分别经管线16和17送入，反应物通过取出低温氯化底部物流18（明显不含半固体和乳化剂）被排出，然后进入泵32的吸入口，提供添加的有机相，以便帮助破坏由高温氯化底物形成的乳液。可以用基本是任何浓度的稀HCl水溶液酸化低温氯化底部物流18本身，酸的用量应足以使其与物流中的全部铁盐反应和使该盐溶解，然后可通过倾析容易地进行分离，因为所形成的乳液（如果有的话）不足以干扰这种分离。

氯有意识地被存在的约0·1%-1%(按乙烯，氯气和氧气的组合物流重量计）的氧“掺杂”，以便增加对EDC的选择性，抑制产生三氯乙烷和每分子中有2个以上Cl原子的其它多氯化高沸物的游离基反应。从高温氯化器底部排出排出物的速度应能有意识保持高浓度的至少为15重量%的液体高沸物（在高温氯化反应器的操作温度和压力下不沸腾的高沸点氯化烃）及半固体焦油（如果焦油未悬浮或溶解在EDC中，则以后在高温氯化操作条件下不能流动），这种不含EDC的半固体焦油状物的特点是，可将其铲在平面上形成一堆，而这堆物质在室温下依然保持其整体形状。由于高温氯化反应器反应介质中的Fe浓度保持在2000ppm～4000ppm，因此排出物中Fe浓度亦如此。

氧便于通过将空气喷入氯气进料管或一个单独的清洗器的方法通入。这种喷射空气法引入相对大量的氮气（与流出物中过量的乙烯容

积相比,)，氮气仅仅流过该系统。尽管存在的这种氧气有利于生成EDC的反应，但是也不可避免地产生沸点在约130℃以上的大量高沸物，当然其中包括不能沸腾除掉的半固体。

鉴于某种或它种原因，送入的氯无论是液体或气体都不是无水的。来自于电解池的氯气一般总含有湿气。湿气量约在20(ppm)至1%(wt)(占氯气)的范围内变化，更可能的范围约是50～300ppm。除了这部分随氯气加入到反应器中的水外，随乙烯也可以进入较少量水，根据乙烯的来源，水量为1ppm至约50ppm。此外反应器中的付反应也可以生成少量水。所引入的全部水在离开反应器时都分布在接近反应器顶部离开反应器的顶部流出物(通过管线14)和底部管线13中。底部排出物的水含量约为0～10ppm。尽管对于焚烧之前处理底部物流来说，水含量不是特别重要的，但是水含量很好地指示出高温氯化反应器的操作特性。

通过管线14的流出物在接近底部的地方进入产品塔20。该塔的顶部馏出物是产品EDC，纯度至少为98%。产品从管线23离开产品塔并按常规方法加以回收，例如按照Cowfer的待批美国申请(申请号908，744)的方法回收。该申请的公开内容在此参照并入本文，就象在此充分公开一样。产品塔是装有塔盘或其它常规多级汽—液平衡部件的蒸馏塔。产品塔的部分底物通过再循环管线21进入高温氯化反应器。这种自产品塔出发的再循环工序仅仅在本发明中才有意义，因为这种再循环工序的目的在于增加高温氯化反应器的底部排出物中高沸物和焦油的浓度。产品塔底物通过管线22被送去进一步提纯，回收某些指定的含氯烃；或者根据需要可以将其送入重组分塔或焦油蒸馏釜80进一步回收EDC。

底部物流１３是有机相和水相的混合物，该混合物通过篮式滤器３０，除去约大于１０目（２ｍｍ）的结块，使半固体焦油以细悬浮物的形式存在于被约１５%至多到４０%（ｗｔ）高沸物污染的富含ＥＤＣ的物流中并流过管线３１，而含有高浓度铁并含有能形成乳液的液体和半固体乳化剂的这种物流，直到出现本发明，才成功地得以破乳。

物流３１由泵３２经管线３３打到相分离槽４０中。该相分离槽的大小应使停留时间不大于３０分钟，最好小于１５分钟。在此期间内，混合相被分离成上层水层和下层有机层。更长的停留时间是没有益处的因为可能形成乳液。显然，高效分离要求　实际停留时间短。停留时间短表示破乳的效率高.

上层液作为再循环物流通过管线４３排出，在管线４３中通有自管线４２流入的ＨＣｌ。控制流动的ＨＣｌ量和浓度，使管线４３的水相中ＨＣｌ浓度为２%～４%（ｗｔ）．补充水由管线４６加入，其量约等于高温氯化反应器底部排出物量，即约５ｇｐｍ（加仑／分钟）至１５ｇｐｍ。此水量也足以取代从相分离槽上层含酸水相中排出并送去进行废水处理的废水量。补充水容积低于高温氯化底物排出量是一个特殊的优点，因为低补充量使再循环物流中稀ＨＣｌ浓度更容易保持在指定范围内。

为了使流入槽４０的乳液破乳并在所要求时间内实现相分离，管线４３中酸化水再循环物流与管线３１中高温氯化底物流之间的流速比至少为５０，最好为７５～１５０．明显的是，因为小于１ｇｐｍ的酸水溶液足以超过溶解不大于２０ｇｐｍ的高温氯化底物流中２０００～４０００ｐｐｍＦｅ所需的用量，所以这个比值相对于将

被萃取进入水溶液中的Fe盐量是非常大的。然而高比值对破乳是必须的。当这个比值保持在指定范围内并且HCl浓度保持在2%～4%范围内时，管线31和43中混合的再循环物和底物流在指定停留时间内分离成含酸水相和有机相。

从槽40排出的下层高沸点氯代烃是分离出的废有机物流，它经管线45进入苛性碱洗槽50。来自另一部分设备中氧氯化反应器的EDC经管线52也进入槽50。来自45和52的组合物流与流经管线51流入的足够碱接触，中和HCl。最好使用稍过量的碱，一般为NaOH水溶液。这时流经管线53流动的微碱性物流含小于10ppm最好小于5ppm的Fe。该物流由泵直接打入回收段的浓缩区。所说的回收段包括几个区，其中第一个是轻馏份塔60，在此塔中沸点比EDC低的各组分与少量碱性水经管线61从塔顶排出。

轻组分塔60的塔底物经管线62流进重组分塔70。纯度至少98%的EDC经管线71从塔70顶部排出。重组分塔底物经管线72流进焦油蒸馏釜80，纯度至少为98%的EDC经管线81再次以塔顶馏份排出。从物流53中汽提有价值EDC的作用是浓缩焦油蒸馏釜底物流82中的Fe。正是这种物流82在进入催化氧化反应器90之前使Fe含量保持在50ppm或更低，否则反应器中的γ氧化铝催化剂就会中毒。催化氧化反应器的进料基本由大重量比例高沸点氯化烃重组分和小比例EDC组成。此反应器在约50～100psig(磅／平方英寸，表压)压力和约232℃～288℃温度及过量空气条件下操作。空气经管线92在接近底部处进入反应器90，使催化剂流化并氧化物流54中的废高沸点氯化烃。催化氧化器的排出物在被弃掉之前经管线91被送去进一步处理。

特别值得注意的是，正是无载体γ氧化铝催化剂的这种独特的特

性，即其对氯化铁的减活作用或不敏感性使本过程成为必不可少的。

几种载于惰性载体上的氧化催化剂对于由金属，特别是Fe而造成的中毒更不敏感，但是却有许多其它缺点。主要缺点是高沸物和半固体物的氧化效率差。更换γ氧化铝催化剂的问题在经济上是最重要的。因此，对年产约6亿磅EDC的设备来说，超过6个月周期而不更换γ氧化铝，这种操作能力在商业上是极其重要的。

下面的例子详细说明用工业规模EDC装置按下面规定的流速操作的本发明方法：

进入高温氯化器的乙烯	20,000～25,000磅／小时
进入高温氯化器的氯气	60,000～65,000磅／小时
保持在指定浓度下的无水HCl	1000～2000英尺³／小时
产品塔至高温氯化器再循环的量	900～1000gpm
高温氯化器底部排出物	8～12gpm
补充水	8～12gpm
进入分离槽的混合相	1100～1200gpm
分离槽上层液的再循环量	1000～1100gpm
分离槽中的停留时间	小于30分钟
来自分离槽上层的废水	8～12gpm
来自下层的被分离出的有机废物	60～70gpm
使进入轻馏份塔的物料具有微碱性的碱流速	5～10 gpm 5%NaOH
催化氧化器的进料	500～1000磅／小时
来自低温塔（如果有此设备）的EDC	150～750gpm

六个月后催化剂未失活。

下面每个例子中，除另有说明，否则将按上述参数操作的高温氯

化反应器的底部排出物均以１０ｇｐｍ的速度通过装有１０目(2mm)筛网的篮式过滤器过滤，除去非常大的固体和附聚物，然后进一步处理所说的排出物.

实施例1

Ａ．使未酸化的底部排出物通过装有８０目筛网的１８"×18"压滤机过滤．８０目筛网在１小时内堵塞。

Ｂ．用１０倍体积的３%稀ＨＣｌ酸化底部排出物，再经装有８０目筛网的压滤机过滤．８０目筛网于１小时内也被堵塞。

实施例2

Ａ．使底部排出物与１００倍体积的３%稀ＨＣｌ充分混合后进行重力沉降。３０分钟内分离出水相和有机相。

Ｂ．使底部排出物与10倍体积的３%稀ＨＣｌ充分混合后进行重力沉降。２４小时内水相和有机相不分离。

Ｃ．使底部排出物与（ａ）按前述条件操作下的低温氯化反应器的１６０ｇｐｍ产品ＥＤＣ〔ＥＤＣ约含２０ｐｐｍ（以ＦｅＣｌ，形式存在的）Ｆｅ〕和（ｂ）９００ｇｐｍ的３%稀ＨＣｌ充分混合。然后进行重力沉降。３０分钟内分离出水相和有机相。

Ｄ．使底部排出物与（ａ）按前述条件操作的低温氯化反应器的１６０ｇｐｍ产品ＥＤＣ（ＥＤＣ约含以ＦｅＣｌ，形式存在的２０ｐｐｍＦｅ），（ｂ）１０ｇｐｍ组合重组分高沸点氯化烃物流（同时约含以ＦｅＣｌ，形式存在的１００～２００ｐｐｍＦｅ）和(c)９００ｇｐｍ的３%稀ＨＣｌ充分混合。然后进行重力沉降。２４小时后，水相和有机相不分离。

实施例3

A．使底部排出物与９６０ｇｐｍ的１%稀ＨＣｌ充分混合并靠重力使之沉降。２４小时内水相和有机相不分离。

B．通过篮式过滤器过滤后的底部排出物再经刚装上８０目筛网的１８"×１８"压滤机过滤。在筛网被堵塞前，取出滤液样品，将其与3倍体积的１．０ＮＨＣｌ水溶液充分混合2分钟，然后借重力沉降。２４小时内水相和有机相不分离。

C．在８０目筛网被堵塞之前使得到的部分滤液通过３２５目筛网（４４微米）过滤。１小时内，该筛网被堵塞。

D．在８０目筛网被堵塞之前使得到的部分滤液与３倍体积的３%稀水ＨＣｌ水溶液充分混合２分钟并借重力使之沉降。２４小时内水相和有机相不分离。

专利号 89 1 01601
Int. Cl.[5] C07C 17/38
授权公告日 1993年5月12日

