



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

240999

(11)

(52)

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 19/045

C 07 C 17/02

/22/ Přihlášeno 22 12 83

/21/ PV 6868-84

/32/ /31//33/ Právo přednosti od 24 12 82

/P 32 47 988.3/ Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 13 06 85

(45) Vydáno 14 08 87

(72) Autor vynálezu

HUNDECK JOACHIM dr., BONN; SCHOLZ HARALD dr., ERFSTADT; HENNEN HANS,
HÜRTH /NSR/

(73) Majitel patentu

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, FRANKFURT AM MAIN /NSR/

(54) Způsob výroby 1,2-dichlorethanu

Způsob výroby 1,2-dichlorethanu reakcí ethylenu s chlorem v rozpouštědle v přítomnosti směsného katalyzátoru sestávajícího z bezvodého chloridu železitého a dusíkaté báze popřípadě soli této báze, jakož i popřípadě v přítomnosti inhibitoru k zabránění tvorby vedlejších produktů při teplotě pod teplotou varu 1,2-dichlorethanu zhruba od 20 do 100 °C a při atmosférickém nebo zvýšeném tlaku a oddělováním 1,2-dichlorethanu z chlorační směsi, vyznačující se tím, že koncentrace chloridu železitého v reakční směsi činí 0,001 až 0,5 % hmotnostního, zejména 0,002 až 0,01 % hmotnostního, vztažené na množství rozpouštědla, a do reakční směsi se přidává dusíkatá báze popřípadě soli této báze v množství, které je ekvivalentní koncentraci chloridu železitého, přičemž se chlorační směs vede přes adsorpční prostředek, katalyzátor obsažený ve směsi se adsorbuje na adsorpčním prostředku, ze vzniklého filtrátu se 1,2-dichlorethan oddělí destilací a katalyzátor se z adsorpčního prostředku získá nazpět vymýváním rozpouštědlem.

Předložený vynález se týká nového způsobu výroby 1,2-dichlorethanu.

Výroba 1,2-dichlorethanu reakcí ethylenu s chlorem v 1,2-dichlorethanu jako rozpouštědla a reakčním prostředím je známa. K urychlení adice chloru se jako katalyzátoru používá vedle chloridů prvků IV. až VI. skupiny periodického systému prvků především bezvodého chloridu železitého, popřípadě v přítomnosti kyslíku, vzhledem k tomu, že chlorid železitý je snadno přístupný a je cenově dostupný. Jako hlavní vedlejší produkt vzniká při této reakci 1,1,2-trichlorethan substitucí dichlorethanu.

Adice chloru na ethylen se v technickém měřítku provádí jak při reakčních teplotách kolem 90 °C, přičemž se reakční produkt oddestilovává z reakční směsi za využití uvolňovaného reakčního tepla, tak i při nižších teplotách od 30 do 60 °C, jak se popisuje v Ullmannově Encyklopédie der technischen Chemie, sv. 9, 4. vydání 1975, str. 427.

Reakční teplo nelze v posléze uvedeném případě zužítkovat k rektifikaci surového dichlorethanu, nýbrž je nutno, jak je uvedeno například v DE-OS 19 05 517, odvádět toto teplo přečerpáváním reakčního prostředí přes výměník tepla.

Surový dichlorethan vyrobený při nižších teplotách, který obsahuje katalyzátor, se dosud odváděl obecně z reakční nádoby a k odstranění katalyzátoru a chlorovodíku obsaženého v surovém produktu se promýval vodou popřípadě vodnými roztoky alkálií, poté se dichlorethan oddělil od vodné vrstvy a známým způsobem se destilačně zpracovával.

Použití chloridu železitého jako katalyzátoru při adiční chloraci ethylenu je spojeno s určitými nevýhodami. Tak působí chlorid železitý korosivně v přítomnosti vody vůči kovovým materiálům reaktorů, kolon nebo výměníků tepla, pokud tyto materiály přicházejí s katalyzátorem do styku. Chlor technického stupně čistoty, obvykle používaný k chloraci, obsahuje vždy stopy vlhkosti a kromě toho vzniká z nežádoucích vedlejších reakcí vždy chlorovodík.

Podle postupu, který se popisuje v DE-OS 31 48 450, lez korosi způsobenou chloridem železitým jako katalyzátorem při výrobě 1,2-dichlorethanu v reaktorech z materiálů neodolných vůči korosi značně snížit, jestliže se chlorid železitý jako katalyzátor použije s určitými přísadami.

Kromě toho bylo zjištěno, že tyto přísady působí také výhodně na tvorbu vedlejších produktů, která se tímto opatřením snižuje.

Předmětem DE-OS 31 48 450 je směsný katalyzátor, který sestává z chloridu železitého a dalších složek směsi k výrobě 1,2-dichlorethanu reakcí ethylenu s chlorem v rozpouštědla při atmosférickém nebo při zvýšeném tlaku, který spočívá v tom, že další složkou směsi je dusíkatá báze nebo sůl této báze v množství asi ekvivalentním vztaheno na množství chloridu železitého.

Dusíkatou bází může být amoniak, primární, sekundární nebo terciární alkylamin, aralkylamin, arylamin nebo alicyklický amin nebo polyamin. Soli dusíkaté báze je výhodné sůl s halogenem, například chlorid amonný.

Směsný katalyzátor popsáný v DE-OS 31 48 450 se hodí zvláště pro provádění chlorace ethylenu při zvýšené teplotě, přičemž se reakční teplo z chlorace ethylenu může využívat tak, že se vyráběný podíl 1,2-dichlorethanu odvádí z reakční směsi ve formě par. Katalyzátor přitom zůstává v reakční směsi, přičemž se nepatrné ztráty katalyzátoru čas od času musí vyrovnávat.

Naproti tomu se při chloračních postupech, které se provádějí pod rozsahem teplot varu 1,2-dichlorethanu, katalyzátor vymývá, například vodou, ze vzniklého surového dichlorethanu, přičemž je katalyzátor rozpuštěn v promývací vodě, takže takto vznikající ztráta katalyzátoru se musí vyrovnávat přidáváním čerstvého katalyzátoru.

Vzhledem k tomu, že při postupu podle DE-OS 31 48 450 používané složky tvořící katalyzátor ve formě bezvodého chloridu železitého a dusíkaté báze reagující v chlorační směsi na katalyzátor, který je vysoce účinný i v nepatrném množství, ukázalo se výhodným, získávat tento katalyzátor při zpracování chlorační směsi v závislosti na jeho koncentraci v chlorační směsi nazpět, aby jej bylo možno znovu použít pro reakci ethylenu s chlorem. Vhodný způsob zpracování chlorační směsi obsahující shora uvedené katalyzátor byl nyní nalezen v postupu, který je předmětem předloženého vynálezu.

Předmětem předloženého vynálezu je tudíž způsob výroby 1,2-dichlorethanu reakcí ethylenu s chlorem v rozpouštědle v přítomnosti směsného katalyzátoru sestávajícího z bezvodého chloridu železitého a dusíkaté báze popřípadě soli této báze a popřípadě v přítomnosti inhibitoru k zabránění tvorby vedlejších produktů při teplotě pod teplotou varu 1,2-dichlorethanu od asi 20 do 100 °C a při atmosférickém nebo zvýšeném tlaku a oddělováním 1,2-dichlorethanu z chlorační směsi, který spočívá v tom, že koncentrace chloridu železitého v reakční směsi činí 0,001 až 0,5 % hmotnostního, zejména 0,002 až 0,01 % hmotnostního, vztaženo na množství rozpouštědla, a do reakční směsi se přidává dusíkatá báze popřípadě sůl této báze v množství, které je ekvivalentní koncentraci chloridu železitého, přičemž se chlorační směs vede přes adsorpční prostředek, katalyzátor obsažený ve směsi se adsorbuje na adsorpčním prostředku, ze vzniklého filtrátu se oddělí 1,2-dichlorethan destilací a katalyzátor se z adsorpčního prostředku vymýváním rozpouštědlem získá nazpět.

Jako rozpouštědla se stejně jako v případě odpovídajících známých postupů k výrobě 1,2-dichlorethanu, používá také v tomto případě samotného 1,2-dichlorethanu.

Podle výhodného provedení postupu podle vynálezu se ukázalo účelným použití aktivního uhlí, bazických iontoměničů nebo oxidu křemičitého popřípadě oxidu hlinitého. K vymývání katalyzátoru z adsorpčního prostředku se doporučuje použití 1,2-dichlorethanu nebo jiných snadno těkavých chlorovaných uhlovodíků nebo chlorovodíkové kyseliny.

Katalyzátor používaný při postupu podle vynálezu je možno značit jako technicky pokrokový, vzhledem k tomu, že jeho použitím se potlačí popřípadě se úplně odstraní tvorba vedlejších produktů s výjimkou nepatrného množství 1,1,2-trichlorethanu a odpovídajícího nepatrného množství chlorovodíku.

Kromě toho zůstává i při delší reakční době reakční roztok světlý, jestliže dusíkatou bází, která se přidává do chlorační směsi, je například amoniak. Popřípadě během reakce ztmavělá reakční směs znovu po krátkém čase opět zesvětlí v závislosti na přídavku amoniaku.

Konečně bylo zjištěno, že při postupu podle vynálezu je koverse při vysokém výtěžku na jednotku prostoru a času téměř kvantitativní. Tohoto výsledku bylo dosaženo i při koncentracích katalyzátoru menších než 0,003 % hmotnostního, vztaženo na chlorid železitý.

Technický návod ke zpracování chlorační směsi podle tohoto vynálezu nebyl nasnadě, vzhledem k tomu, že mu musel předcházet poznatek, že chlorační směs, určená ke zpracování, neobsahuje již použité složky katalyzátoru ve formě chloridu železitého a dusíkaté báze, nýbrž, že katalyticky účinnou látkou je reakční produkt z chloridu železitého a dusíkaté báze, který co do své katalytické aktivity značně převyšuje katalytickou aktivitu chloridu železitého. Proto se ukázalo účelným získávat nazpět tento katalyzátor na rozdíl od dosud používaných postupů.

Postup podle vynálezu je možno provádět například v reaktoru ve tvaru smyčky, který se popisuje v DE-OS 24 27 045, nebo také v každém jiném vhodném reaktoru.

Následující příklady vynález blíže objasňují, avšak jeho rozsah v žádném případě neomezuje.

P ř í k l a d 1

Do reaktoru ve tvaru válce, jehož obsah činí asi 25 m³ se předloží 20 000 litrů 1,2-dichlorethanu a k náplni reaktoru se přidá 170 mg chloridu železitého na 1 kg 1,2-dichlorethanu. Navíc se k tomuto roztoku přidá asi 600 litrů amoniaku.

Při tlaku v hlavě reaktoru asi 0,13 MPa a při teplotě reakční směsi asi 40 °C se do reaktoru zavádí každou hodinu 1 008 kg ethyleny a 2 540 kg plynného chloru, který navíc obsahuje asi 4 % objemová inertních plynů, jakož i 8 m³ vzduchu. Navíc se k chlorační směsi každou hodinu přidává asi 80 litrů amoniaku a 170 mg chloridu železitého.

Z reaktoru se odvádí asi 3 542 kg/h surového dichlorethanu a přivádí se na dno destilační kolony. Přiváděný surový produkt má následující složení:

C ₂ H ₄ /ethylen/	0,0069 % hmotnostního
C ₂ H ₅ Cl /ethylchlorid/	0,0081 % hmotnostního
1,2-dichlorethan	99,8 % hmotnostního
1,1,2-trichlorethan	0,15 % hmotnostního

Kolona pracuje s mírným podtlakem /asi 0,07 MPa absolutního tlaku/ v místě hlavy kolony. Z reakční směsi se oddestilovává 95 % žádaného reakčního produktu, přičemž vyčištěný 1,2-dichlorethan má následující složení:

C ₂ H ₅ Cl /ethylchlorid/	0,01 % hmotnostního
1,2-dichlorethan	99,98 % hmotnostního
1,1,2-trichlorethan	0,01 % hmotnostního

Zbytek na dně kolony se po ochlazení vede přes filtr a filtruje se. Filtrát se přivádí k dalšímu zpracování do vakuové kolony. Oddělený katalyzátor se odnímá z filtru za vyloučení vlhkosti a přivádí se do rozpouštěcí nádrže, která obsahuje 1,2-dichlorethan.

V dalším průběhu chloračního procesu se přidává množství katalyzátoru potřebné pro reakci z takto opětovně získaného podílu, zatímco přívod chloridu železitého a amoniaku bylo možno odstavit.

P ř í k l a d 2

Ze surového produktu získaného podle příkladu 1 se každou hodinu vede asi 1,2 kg přes kolonu, která na délku 850 mm obsahuje náplň 335 g aktivního uhlí. V produktu odtékajícím z adsorbéru nebylo v průběhu 6 dnů zjistit žádné železo. Ze získaného filtrátu se 1,2-dichlorethan odděluje destilací. Aktivní uhlí se regeneruje zředěnou chlorovodíkovou kyselinou.

P ř í k l a d 3

Reakční směs, která byla vyrobena postupem podle příkladu 1, s obsahem 0,275 % hmotnostního chloridu železitého a ekvivalentního množství amoniaku, se vede k oddělení katalyzátoru přes jemnozrnný oxid křemičitý tvořící náplň absorpční kolony.

Po odevzdání katalyzátoru v množství, které odpovídá 3,85 g chloridu železitého na 100 g oxidu křemičitého adsorpčního prostředku, je adsorpční prostředek nasycen. Vymýváním adsorpčního prostředku horkým 1,2-dichlorethanem bylo možno získat nazpět 2,3 g chloridu železitého na 100 g oxidu křemičitého.

Koncentrovaný roztok katalyzátoru se vrací do chloračního reaktoru a tím se udržuje potřebná koncentrace katalyzátoru v reaktoru bez dalšího přidávání chloridu železitého a amoniaku.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby 1,2-dichlorethanu reakcí ethylenu s chlorem v rozpouštědle v přítomnosti směsného katalyzátoru sestávajícího z bezvodého chloridu železitého a dusíkaté báze popřípadě soli této báze, jakož i popřípadě v přítomnosti inhibitoru k zabránění tvorby vedlejších produktů při teplotě pod teplotou varu 1,2-dichlorethanu zhruba od 20 do 100 °C a při atmosférickém nebo zvýšeném tlaku a oddělováním 1,2-dichlorethanu z chlorační směsi, vyznačující se tím, že koncentrace chloridu železitého v reakční směsi činí 0,001 až 0,5 % hmotnostního, zejména 0,002 až 0,01 % hmotnostního, vztaženo na množství rozpouštědla a do reakční směsi se přidává dusíkatá báze popřípadě sůl této báze v množství, které je ekvivalentní koncentraci chloridu železitého, přičemž se chlorační směs vede přes adsorpční prostředek, katalyzátor obsažený ve směsi se adsorbuje na adsorpčním prostředku, ze vzniklého filtrátu se 1,2-dichlorethan oddělí destilací a katalyzátor se z adsorpčního prostředku získá nazpět vymýváním rozpouštědlem.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se jako rozpouštědla používá 1,2-dichlorethanu.

3. Způsob podle bodu 1 nebo 2, vyznačující se tím, že se jako adsorpčního prostředku používá aktivního uhlí nebo bazického iontoměniče nebo oxidu křemičitého popřípadě oxidu hlinitého.

4. Způsob podle jednoho z bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že se katalyzátor vymývá z adsorpčního prostředku 1,2-dichlorethanem nebo jinými snadno těkavými chlorovanými uhlovodíky nebo chlorovodíkovou kyselinou.