



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0517848-7 B1

(22) Data do Depósito: 18/11/2005

(45) Data de Concessão: 15/12/2015
(RPI 2345)



(54) Título: REATOR E MÉTODO PARA REAGIR PELO MENOS DOIS GASES NA PRESENÇA DE UMA FASE LÍQUIDA

(51) Int.Cl.: B01J 19/24; B01J 12/00; B01F 5/04; B01F 3/04

(30) Prioridade Unionista: 19/11/2004 FR 04/12311

(73) Titular(es): SOLVAY

(72) Inventor(es): MICHEL STREBELLE, MICHEL LEMPEREUR

“REATOR E MÉTODO PARA REAGIR PELO MENOS DOIS GASES NA
PRESENÇA DE UMA FASE LÍQUIDA”

A presente invenção diz respeito a um reator para reagir pelo
menos dois gases na presença de uma fase líquida, e a um método usando este
5 reator. Mais particularmente ela diz respeito a um reator e a um método para
produzir 1,2-dicloroetano (DCE) por cloração direta de etileno.

Nas reações entre gases que ocorrem na presença de uma fase
líquida, a qualidade da mistura dos gases na fase líquida é crítica para obter
uma taxa de conversão e seletividade altas. Isto inclui a reação para produzir
10 DCE por cloração direta de etileno e a reação para produzir 1,1,2-
tricloroetano (T112) por cloração direta de cloreto de vinila.

No caso particular da reação para produzir DCE por cloração
direta de etileno, a fase líquida compreende DCE e os gases usados (cloro e
etileno) no geral são alimentados ao reator em uma mistura anterior com DCE
15 líquido que é tomado do reator, externamente circulado, e devolvido ao reator.

Assim, o pedido de patente DE 4039960 descreve um método
e um reator para a cloração direta de etileno, em que o cloro e etileno são
alimentados ao reator por intermédio de um único injetor que também os
mistura, antes de alimentá-los ao reator, em uma parte do DCE externamente
20 circulado. Um tal sistema não é ideal em termos da qualidade da mistura dos
gases na fase líquida, um parâmetro importante para obter uma taxa de
conversão e seletividade altas, e também não é ideal em termos de segurança.

É conseqüentemente o objetivo da presente invenção fornecer
um reator (e um método usando o mesmo) para reagir pelo menos dois gases
25 na presença de uma fase líquida, permitindo uma melhora significativa na
qualidade da mistura dos gases na fase líquida e conseqüentemente uma
melhoria na taxa de conversão e seletividade, e que também realça a
segurança do método, particularmente no caso de gases altamente reativos.

Para este propósito, a presente invenção diz respeito a um

reator para reagir pelo menos dois gases na presença de uma fase líquida, compreendendo uma câmara fechada provida com um dispositivo de circulação de fase líquida externo e compreendendo pelo menos um injetor para injetar os gases e a fase líquida externamente circulada, o dito injetor
5 sendo tal que a mistura dos gases entre si e com a fase líquida externamente circulada começa apenas na saída do injetor.

Reator de acordo com a presente invenção significa uma câmara fechada contendo uma fase líquida em que reações (no geral químicas) podem ocorrer, e que é provida com dispositivos para alimentar
10 gases reagentes a esta, para remover o produto de reação ou produtos desta, e para circular pelo menos parte da fase líquida interna e/ou externamente.

De acordo com a invenção, o reator compreende pelo menos um injetor. Dependendo do tamanho do reator, pode ser vantajoso ter mais do que um injetor, preferivelmente pelo menos 2, e em uma maneira
15 particularmente preferida pelo menos 3; isto torna possível, *inter alia*, desativar um ou mais dos injetores sob condições de operação do reator baixas, desse modo mantendo uma velocidade suficiente dos gases, mesmo sob condições baixas, para garantir a mistura apropriada. O número máximo de injetores será determinado pelas limitações do tamanho geométrico dos
20 circuitos e pelo custo da construção do equipamento. Vantajosamente, o número máximo de injetores não é mais do que 8, preferivelmente não é mais do que 5. É particularmente preferível que o reator de acordo com a invenção compreenda 4 injetores.

Para garantir a melhor homogeneização possível dos gases na
25 fase líquida, no caso de uma pluralidade de gases, os injetores no geral são uniformemente distribuídos no fundo do reator e/ou em seu lado. Preferivelmente, o injetor ou injetores está(ão) localizado(s) no fundo do reator.

O termo injetor usado no singular abaixo é destinado a

significar tanto o singular quanto o plural.

O injetor usado no reator de acordo com a invenção é um dispositivo tanto para otimizar a mistura dos gases entre si e com a fase líquida, quanto para circular uma parte da fase líquida. Isso é tal que a mistura dos gases entre si e com a fase líquida externamente circulada só começa na saída do injetor; assim, a reação entre os gases apenas ocorre no próprio reator, onde é mais fácil de controlar.

Para este propósito, de acordo com uma forma de realização preferida da presente invenção, o injetor compreende pelo menos três bocais para injetar separadamente a fase líquida externamente circulada e os gases.

Os bocais do injetor podem ser de qualquer forma. Eles são preferivelmente concêntricos.

Assim, de acordo com uma forma de realização particularmente preferida da presente invenção, o injetor compreende pelo menos três bocais concêntricos, isto é, pelo menos um bocal central e pelo menos dois bocais intermediários e externos respectivamente cada um compreendendo uma abertura lateral.

De acordo com uma forma de realização muito particularmente preferida da presente invenção, o injetor compreende pelo menos três bocais concêntricos, isto é, pelo menos um bocal central para alimentar a fase líquida externamente circulada e pelo menos dois bocais intermediários e externos respectivamente cada um compreendendo uma abertura lateral para alimentar um gás.

O tamanho destes bocais (e sua seção transversal em particular) é adequado para as taxas do fluxo de líquido e gás a serem previstas. Assim, o bocal externo vantajosamente tem um diâmetro superior ou igual a 200 mm, preferivelmente superior ou igual a 250 mm. O bocal externo vantajosamente tem um diâmetro inferior ou igual a 500 mm, preferivelmente inferior ou igual a 400 mm. O bocal central (isto é, o único

através do qual a parte de fase líquida externamente circulada entra no injetor) vantajosamente tem um diâmetro entre 40 e 60%, preferivelmente igual a 50% do diâmetro do bocal externo. O bocal intermediário vantajosamente tem um diâmetro entre 70 e 90%, preferivelmente igual a 80% do diâmetro do bocal externo.

Como para as aberturas de alimentação de gás lateral, elas no geral são substancialmente cilíndricas com uma seção transversal pelo menos igual à seção transversal do bocal correspondente em sua porção mais ampla.

Em uma maneira particularmente vantajosa, os bocais de alimentação de gás têm uma restrição de sua seção transversal útil na saída dos injetores. Esta restrição de seção transversal útil (disponível para o fluxo do gás) aumenta a velocidade dos gases neste ponto, onde eles fluem no reator e onde seu fluxo mistura-se com o fluxo de fase líquida externamente circulada, desse modo tornando a dita mistura mais eficaz e facilitando sua incorporação uniforme com a fase líquida presente no reator, opcionalmente na circulação interna. Nos casos particulares da cloração direta de etileno e a cloração direta de cloreto de vinila, com referência ao bocal de alimentação do etileno ou cloreto de vinila, esta restrição da seção transversal útil é vantajosamente tal que a velocidade do etileno ou do cloreto de vinila está entre 10 e 50 m/s, preferivelmente entre 12 e 36 m/s, em uma maneira particularmente preferida ela é igual a 24 m/s. Como para o bocal de alimentação de cloro, esta restrição de seção transversal útil é vantajosamente tal que a velocidade do cloro está entre 15 e 45 m/s, preferivelmente igual a 30 m/s.

A restrição de seção transversal útil pode ser obtida por quaisquer meios apropriados. Preferivelmente, ela é obtida por estreitamento progressivo do diâmetro do tubo.

O reator de acordo com a invenção pode ser de qualquer forma, em particular substancialmente esférico ou cilíndrico, os reatores

cilíndricos sendo os mais comuns. A fase líquida pode ser externamente circulada usando qualquer dispositivo conhecido para este propósito, por exemplo por meios de uma bomba. Entretanto, o dispositivo de circulação de fase líquida externo é vantajosamente fundamentado no mecanismo de
5 circulação natural.

Para os propósitos da presente invenção, a circulação natural significa o movimento espontâneo induzido pela diferença em densidade das fases. Esta diferença pode ter causas variadas, por exemplo o efeito de termossifão ou a introdução de um gás na fase líquida.

10 O reator de acordo com a invenção no geral compreende pressão, temperatura, dispositivos de controle de fluxo, etc., e também pode compreender um ou mais dispositivos de agitação (mecânicos ou outros). Vantajosamente, o reator compreende um dispositivo para circular internamente a fase líquida. Para este propósito, o reator preferivelmente
15 compreende uma ou mais paredes internas (isto é, placas de qualquer forma e orientação completamente localizada dentro da câmara) que favorecem a homogeneização da fase líquida de reação devido aos mecanismos variados: turbulência, efeito de termossifão. Em uma maneira particularmente preferida, o reator de acordo com a invenção, pelo menos ao longo de uma porção de
20 sua altura, compreende uma parede interna substancialmente paralela à câmara e na qual o injetor descarrega. Esta parede deste modo serve para explorar o mecanismo de circulação natural.

Vantajosamente, o injetor é conseqüentemente fixado de modo que sua extremidade de saída atinja uma posição mais alta do que a porção
25 mais baixa da parede interna, nivelada com esta parede ou mais baixo do que ela. Preferivelmente, ele é fixado de modo que esta extremidade atinja o nível com a porção mais baixa da parede interna ou mais baixa do que ela. Em uma maneira particularmente preferida, ele é fixado de modo que esta extremidade atinja o nível com a porção mais baixa da parede interna.

Quando o reator for cilíndrico, o diâmetro do espaço interno ligado pela parede interna é vantajosamente pelo menos igual a 50% do diâmetro do reator. Quando o reator for cilíndrico, o diâmetro do espaço interno ligado pela parede interna é vantajosamente não mais do que 90% do diâmetro do reator. Preferivelmente, o diâmetro do espaço interno ligado pela
5 parede interna é igual a 70% do diâmetro do reator.

Quando o reator for cilíndrico, a distância entre a porção mais baixa da parede interna e o fundo do reator em sua porção mais baixa é vantajosamente pelo menos igual a 15% e não mais do que 30% do diâmetro
10 do reator.

Pode ser vantajoso ter um reator compreendendo pelo menos dois injetores. De fato, um tal reator tem uma vantagem de permitir o ajuste mais fácil durante mudanças nas condições de operação, particularmente a vantagem de ser mais eficaz sob condições de operação baixas, por exemplo
15 desativando-se um ou mais injetores sob condições de operação do reator baixas, e desse modo de manter uma velocidade suficiente dos gases para garantir a mistura apropriada, mesmo sob condições de operação mais baixas.

Isto é porque, de acordo com uma variante preferida, a presente invenção diz respeito a um reator (1) para reagir pelo menos dois
20 gases na presença de uma fase líquida, compreendendo uma câmara fechada provida com um dispositivo de circulação de fase líquida externo (8) e compreendendo pelo menos dois injetores (4) para injetar cada um dos gases (9) (10) e a fase líquida externamente circulada (8).

Os injetores usados são dispositivos tanto para otimizar a
25 mistura dos gases entre si e com a fase líquida quanto para circular uma parte da fase líquida. Estes injetores podem provocar a mistura dos gases entre si dentro do injetor, ou começar esta mistura em sua saída. A última alternativa é preferida por razões de segurança no caso de gases altamente reativos porque, desse modo, sua reação apenas ocorre no próprio reator, onde ela é

facilmente controlada. Em uma maneira particularmente vantajosa, a mistura gasosa apenas entra em contato com a fase líquida e é apenas misturada com ela depois de sair dos injetores. Os injetores vantajosamente têm as características definidas previamente.

5 O reator de acordo com a invenção pode ser usado em campos técnicos numerosos envolvendo métodos em que pelo menos uma etapa consiste de uma reação entre pelo menos dois gases na presença de uma fase líquida. A presente invenção conseqüentemente também diz respeito a um método para reagir pelo menos dois gases na presença de uma fase líquida e
10 usando um reator como descrito acima. Mais particularmente ela diz respeito a um método em que o produto de reação é líquido ou fervente na temperatura de reação, e em que pelo menos parcialmente constitui a fase líquida em que a reação ocorre. Neste caso, a externa circulação da fase líquida essencialmente serve para garantir a presença de uma quantidade suficiente de fase líquida no
15 reator, porque o produto de reação no geral é retirado continuamente do reator. Dois casos particulares de um tal método são a cloração direta de etileno, isto é, a reação entre cloro e etileno para formar DCE, e a cloração direta de cloreto de vinila, isto é, a reação entre cloro e cloreto de vinila para formar T112. No primeiro caso preferido, os gases são cloro e etileno e a fase
20 líquida compreende DCE. No segundo caso preferido, os gases são cloro e cloreto de vinila e a fase líquida compreende T112.

 Para os propósitos da presente invenção, etileno significa etileno puro mas também qualquer mistura contendo uma quantidade significativa deste. O mesmo aplica-se ao cloro e cloreto de vinila. O cloreto
25 de vinila em particular pode ser cloreto de vinila recuperado depois da polimerização.

 Existem essencialmente duas tecnologias para produzir DCE ou T112 aos quais o método de acordo com a invenção pode aplicar-se: aquelas chamadas tecnologias de ebulição (sob uma pressão e uma

temperatura tal que a fase líquida ferve) e aquelas chamadas tecnologias de sub-resfriamento (em uma temperatura mantida abaixo do ponto de ebulição da fase líquida correspondendo à pressão operacional). As tecnologias de ebulição têm produzido bons resultados particularmente para a produção de DCE. Elas têm a vantagem de produzir DCE puro, visto que ele é produzido a partir de vapores gerados pela ebulição de DCE, que são simplesmente condensados por qualquer dispositivo conhecido. Elas também têm a vantagem de permitir a recuperação do calor de reação em um nível útil. No caso de tecnologias de sub-resfriamento, ao contrário, visto que o DCE ou T112 são obtidos por retirada da fase líquida, elas contêm o catalisador que deve ser removido, e isto no geral é feito por uma série de etapas que reduzem a economia do método.

Os exemplos de catalisadores conhecidos para a cloração de etileno e cloreto de vinila inclui FeCl_3 e seus complexos com outros cloretos alcalinos, particularmente tetracloroferrato de lítio (como descrito no pedido de patente NL 6901398).

Quando o método de acordo com a invenção for usado com tecnologias de sub-resfriamento, ele tem produzido bons resultados quando operando em uma temperatura mais alta do que ou igual a 50°C , preferivelmente mais alta do que ou igual a 60°C mais baixa do que ou igual a 80°C , preferivelmente mais baixa do que ou igual a 70°C e com uma pressão de fase gasosa mais alta do que ou igual a 0,5, preferivelmente mais alta do que ou igual a 1 bar absoluto, mais baixa do que ou igual a 10, preferivelmente mais baixa do que ou igual a 3 bar absoluto.

No método de acordo com a invenção, a reação vantajosamente ocorre de acordo com a tecnologia de cloração de ebulição, em que a circulação natural pode ser explorada para a circulação externa da fase líquida ao reator. Em particular, o método de acordo com a invenção tem produzido bons resultados quando operando em uma temperatura mais alta do

que ou igual a 60°C, preferivelmente a 90°C, em uma maneira particularmente preferida a 95°C, mas vantajosamente mais baixa do que ou igual a 150°C, preferivelmente a 135°C e com uma pressão de fase gasosa vantajosamente mais alta do que ou igual a 0,2, preferivelmente a 0,5, em
5 uma maneira particularmente preferida a 1,2, em uma maneira muito particularmente preferida a 1,5 bar absoluto, mas vantajosamente mais baixa do que ou igual a 10, preferivelmente a 6 bar absoluto.

No caso particular em que os gases são alimentados no fundo do reator, é particularmente vantajoso que sua pressão (e conseqüentemente
10 sua velocidade) seja suficiente para superar a pressão de ar com vapor líquido, as quedas de pressão e qualquer pressão excessiva presente na fase gasosa acima da fase líquida no reator. A pressão gasosa na saída do injetor é vantajosamente pelo menos 0,1, preferivelmente pelo menos 0,2 bar mais alta do que a pressão de fase gasosa acima da fase líquida no reator e
15 vantajosamente não mais do que 1,2, preferivelmente não mais do que 0,8 bar mais alta do que a pressão de fase gasosa acima da fase líquida no reator. Como às pressões de entrada, para um projeto de injetor dado, elas são variáveis de acordo com a pressão de saída e concentrações desejadas. Assim, no caso do cloro, etileno e cloreto de vinila, estes são vantajosamente
20 alimentados aos injetores em pressões de 0,1 a 10, preferivelmente de 0,1 a 3 bar mais alta do que a pressão de saída do injetor.

Em uma maneira particularmente vantajosa, no caso de tecnologias de ebulição aplicadas à produção de DCE, a operação ocorre em uma temperatura de 95 a 135°C, com uma pressão de fase gasosa absoluta de
25 1,5 a 6 bar, e alimentando-se o cloro e etileno em pressões adequadas para obter uma pressão de 1,7 a 6,8 bar na saída do injetor.

Em uma maneira particularmente vantajosa, no caso de tecnologias de ebulição aplicadas à produção de T112, a operação ocorre em uma temperatura de 95 a 135°C, com uma pressão de fase gasosa absoluta de

0,2 a 6 bar, e alimentando-se o cloro e cloreto de vinila em pressões adequadas para obter uma pressão de 0,4 a 6,8 bar na saída do injetor.

Em uma maneira particularmente preferida, o método de acordo com a invenção é a cloração direta de etileno.

5 O reator e o método de acordo com a presente invenção são ilustrados em uma maneira não limitante pelas Figuras 1 (visão global de um tal reator) e 2 (diagrama de um dos injetores presente neste reator).

A figura 1 mostra um reator que consiste essencialmente de uma câmara externa substancialmente cilíndrica (1) e compreendendo uma
10 parede interna cilíndrica (2) segurado por suportes (3). Graças à presença desta parede cilíndrica (2), a fase líquida de reação (DCE) é circulada internamente pelo mecanismo de circulação natural (ver as setas na direção do movimento do líquido). Uma série (quatro) de injetores (4) termina no interior desta parede, nivelada com a porção mais baixa deste. A fase líquida eleva-se
15 até o nível (5) está em ebulição e os vapores de DCE são retirados desta por intermédio do cano (6) que os transporta a um sistema de condensação (7) onde eles são convertidos ao DCE líquido (produto de reação) que é parcialmente devolvido ao reator por intermédio do cano (12) e parcialmente removido por intermédio do cano (11). O cano de circulação externa (8)
20 transborda para fornecer a porção de fundo dos injetores (4), que também são alimentados lateralmente com etileno e cloro respectivamente por intermédio dos canos (9) e (10). Conseqüentemente estes injetores alimentam o reator tanto com gases reagentes (etileno e cloro) quanto com fase líquida externamente circulada (DCE). Eles evitam a mistura de cloro e etileno na
25 ausência de uma fase líquida.

A figura 2 esquematicamente mostra um dos injetores (4) que são fornecidos com um bocal central (41) para alimentar a fase líquida externamente circulada por intermédio do cano (8) (não mostrado nesta figura), o dito bocal central (41) compreendendo um ajuste (42) para o cano

(8) e um ajuste (43) para o bocal de alimentação de cloro intermediário (44). O último compreende uma abertura lateral (45) para alimentar o cloro, um ajuste (46) para o bocal central (41) e um ajuste (47) para o bocal de alimentação de etileno externo (48). O último também compreende uma
5 abertura lateral (49) para alimentar o etileno, e dois ajustes: um ajuste (411) para o bocal intermediário (44) e um ajuste (412) para a instalação do injetor na câmara (1). Os bocais de alimentação de gás (44) e (48) têm uma seção transversal restrita na extremidade de saída do injetor.

REIVINDICAÇÕES

1. Reator (1) para reagir pelo menos dois gases na presença de uma fase líquida, compreendendo uma câmara fechada provida com um dispositivo de circulação de fase líquida externa (8) e compreendendo pelo menos um injetor (4) para injetar os gases (9) (10) e a fase líquida externamente circulada (8), caracterizado pelo fato de que o dito injetor (4) é tal que a mistura dos gases entre si e com a fase líquida externamente circulada só começa na saída do injetor.

2. Reator de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o injetor (4) compreende pelo menos três bocais para injetar separadamente a fase líquida externamente circulada e os gases.

3. Reator de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 2, caracterizado pelo fato de que o injetor (4) compreende pelo menos três bocais concêntricos, isto é, pelo menos um bocal central (41) e pelo menos dois bocais intermediários (44) e externos (48) respectivamente cada um compreendendo uma abertura lateral (45) (49).

4. Reator de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o injetor (4) compreende pelo menos três bocais concêntricos, isto é, pelo menos um bocal central (41) para alimentar a fase líquida externamente circulada (8) e pelo menos dois bocais intermediários (44) e externos (48) respectivamente cada um compreendendo uma abertura lateral (45) (49) para alimentar um gás (9) (10).

5. Reator de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que os bocais de alimentação de gás (44) (48) têm uma restrição de sua seção transversal útil na saída do injetor (4).

6. Reator de acordo com uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o dispositivo de circulação de fase líquida externo (8) é baseado no mecanismo de circulação natural.

7. Reator de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a

6, caracterizado pelo fato de que ele compreende um dispositivo para circular internamente a fase líquida.

5 8. Reator (1) para reagir pelo menos dois gases na presença de uma fase líquida, compreendendo uma câmara fechada provida com um dispositivo de circulação de fase líquida externa (8) e compreendendo pelo menos dois injetores (4) para injetar cada um dos gases (9) (10) e a fase líquida externamente circulada (8), caracterizado pelo fato de que cada injetor compreende pelo menos três bocais para injetar separadamente a fase líquida externamente circulada e os gases.

10 9. Método para reagir pelo menos dois gases na presença de uma fase líquida, caracterizado pelo fato de que usa um reator como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 8.

15 10. Método de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que os gases são cloro e etileno, e em que a fase líquida compreende 1,2-dicloroetano (DCE).

 11. Método de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que os gases são cloro e cloreto de vinila, e em que a fase líquida compreende 1,1,2-tricloroetano (T112).

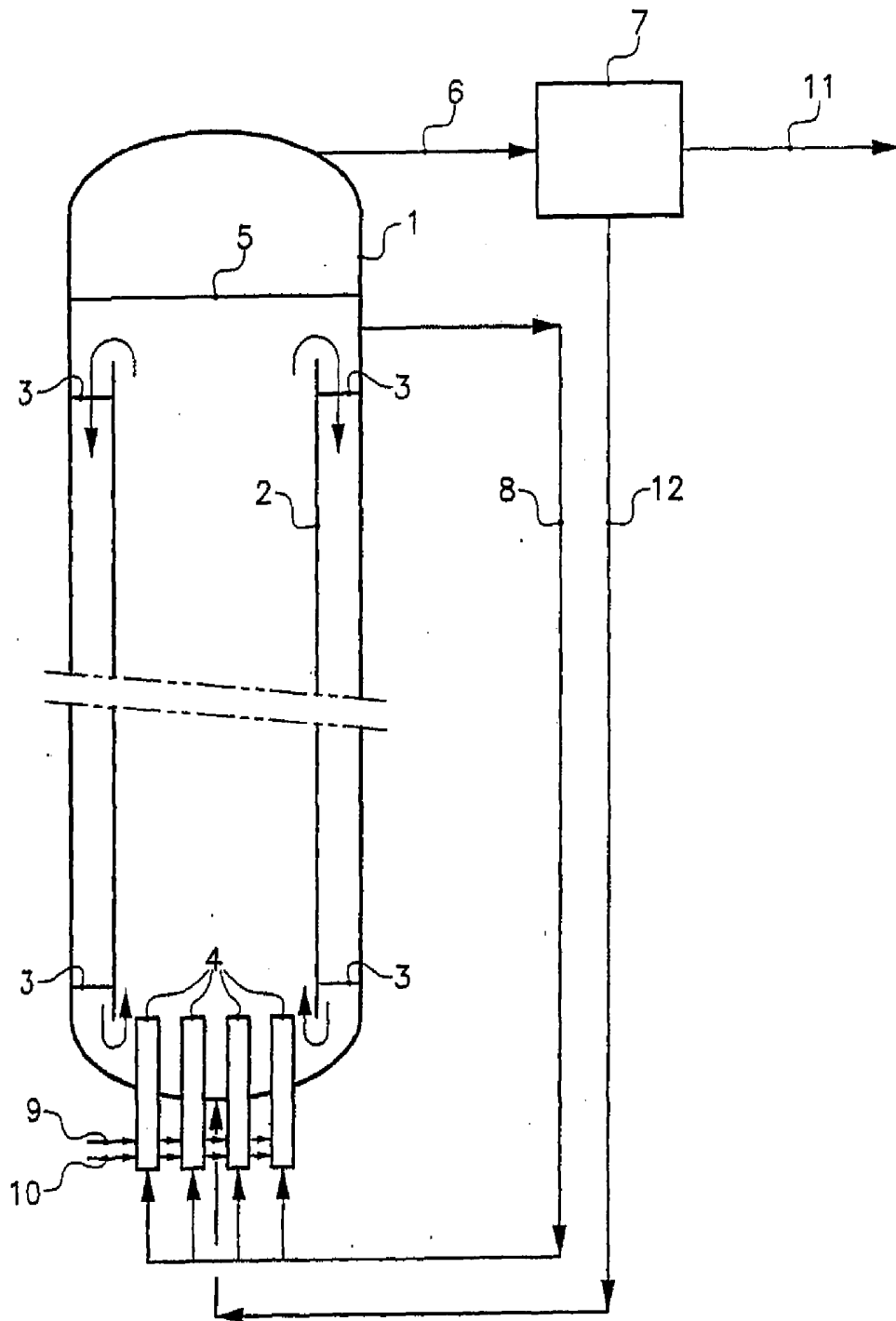


Fig. 1

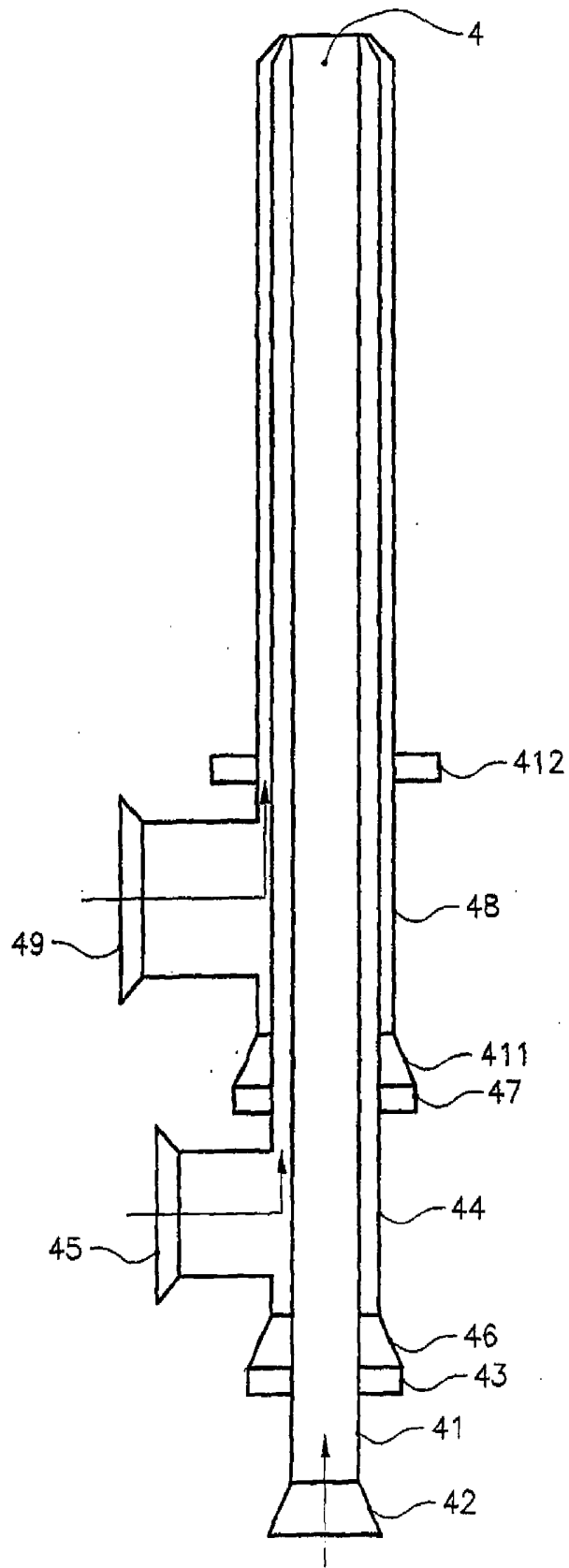


Fig. 2

RESUMO

“REATOR E MÉTODO PARA REAGIR PELO MENOS DOIS GASES NA PRESENÇA DE UMA FASE LÍQUIDA”

5 Reator para reagir pelo menos dois gases na presença de uma fase líquida, fornecido com um dispositivo de circulação de fase líquida externo e compreendendo pelo menos um injetor para injetar os gases e a fase líquida externamente circulada, o dito injetor sendo tal que a mistura dos gases entre si e com a fase líquida externamente circulada só começa na saída do injetor.