[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl[6]
C07C 21/06
C07C 17/25

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93105913.5

[45]授权公告日 1997 年 5 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1034923C

[22]申请日 93.4.21 [24]颁证日 97.2.28
[21]申请号 93105913.5
[30]优先权
[32]92.4.21 [33]FR[31]9204853
[73]专利权人 埃勒夫阿托化学有限公司
地址 法国普托
[72]发明人 J·M·勒布列韦 Y·科里亚
J·J·马辛尼 J·布斯凯
M·A·贝格古努
[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 吴大建
[56]参考文献

EPA0195719	C07C21/06
FRA1132804	C07C17/25
FRA1202061	C07C17/34

审查员 刘 平

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 由1,2-二氯乙烷热解制备氯乙烯的方法

[57]摘要

在无水蒸汽情况下，由 1，2-二氯乙烷热解制备氯乙烯的方法，其特征在于，(1) 使基本上含 1，2-二氯乙烷的液流在高温下与流体或粒子流进行很短时间的接触，(2) 以便至少一部分 1，2-二氯乙烷热解成氯乙烯和 HCl，(3) 然后分离出所生成的氯乙烯。

权 利 要 求 书

1. 用 1,2-二氯乙烷热解制备氯乙烯的方法，其中在无水蒸汽的情况下将 1,2-二氯乙烷加热到至少等于 480 ℃的温度后将其与热气流或热粒子流混合，在该温度下将该混合物保持 0.010-0.5 秒，再将该混合物稀释后从此混合物中分离出形成的氯乙烯。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于将 1,2-二氯乙烷加热到 550 ℃以上。

2. 根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于将 1,2-二氯乙烷加热到 550 ℃-650 ℃。

4. 根据权利要求 1-3 中任何一项的方法，其特征在于接触时间为 0.05-0.2 秒。

说　明　书

由 1，2—二氯乙烷热解制备氯乙烯的方法

本发明涉及由 1，2—二氯乙烷热解制备氯乙烯的方法，也就是说，尽可能快地使 1，2—二氯乙烷达到高温，约 0. 1 至 0. 5 秒后，稀释以停止任何反应。

气相 1，2—二氯乙烷（D12）的热解是生产氯乙烯（聚氯乙烯原料）用得最多的工艺方法。该方法在 Ullmann 化工大全（Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry）1986 年第 5 版 A6 卷第 287—289 页上已有描述。

根据该方法，在管式炉中加热 1，2—二氯乙烷至 500℃，转化速率为 50—60%，选择性为 95—99%，停留时间为 10—20 秒。

如提高转化速率，就可能在管内沉积炭。尽管申请人对这种炭沉积采取了补救措施，即在高温分解之前，用盐酸稀释 1，2—二氯乙烷，如欧洲专利 EP195719 所述的那样，但是这种热解方法需要非常笨重而且昂贵的设备。

Paouschkin 和 Charnaia 在 Neftekhimia1970 年第 10 卷第 4 部分 583—585 页上撰文描述了按照每份 1，2—二氯乙烷为 2. 5 份水的比例在有水蒸汽存在的情况下热解 1，2—二氯乙烷。热解是在 600 至 850℃的温度下在一个其壁用沉积碳加以保护的反应器中进行的。他们指出："一旦穿过 600℃的蒸发器，具有一定速度的水蒸汽和 1，2—二氯乙烷就被引入反应器。"接着指

出，0. 73 小时$^{-1}$的体积速度确保接触时间等于 0. 003 秒，这是不一致的。看不出 1，2—二氯乙烷、水蒸汽混合物如何穿过600℃的蒸发器，在 600 至 850℃之间被加热，整个时间为 0. 003 秒。另外，结果表明乙炔副产物很多。也很难在工业规模上在有水的情况下加以实施，还难以与 HCl 分离。

欧洲专利申请 EP 281218 描述了用于制备链烯的烃的裂解方法，在该方法中，预先在 926℃至 1648℃下加热的粒子流同预先在 260℃至 690℃下加热的补充了水蒸汽（蒸汽裂解）的粗汽油或重油流接触 10 至 100 毫秒（最好是 20 至 50 毫秒）。粒子与待裂解粗汽油流的重量比是5至200，这就是说，由粗汽油而达到的最低温度为在粒子情况下是 926℃、在预加热汽油情况下是 260℃、以及在粒子/粗汽油比为 5 的情况下是约 800℃。

由粗汽油而达到的最高温度为在粒子情况下是 1648℃、在预加热粗汽油情况下是 690℃、以及在粒子/粗汽油比为 200 的情况下是约 1648℃。在第 24 页 56—58 行提出使用该法热解 1，2—二氯乙烷，也就是说提出在 800℃与 1648℃之间的温度下，最好在 0. 02—0. 05 秒的时间内、以及在有水的情况下进行热解。

使用 D. H. R. Barton 的分子运动方程（Journal of Chemical Society，1949，page148）可得，在 570℃下，在 0. 160 秒期间，在面积容积比为 3. 6cm^{-1}的反应器中，1，2—二氯乙烷的转化率为 2. 4%，1，2—二氯乙烷预先用氮稀释过，氮/1，2—二氯乙烷的摩尔比＝10。

用 0. 050 秒的时间，转化率为 0%。

另外，如果在高温下操作，就可能产生很多乙炔副产物。

申请人发现，只要尽可能快地使 1，2—二氯乙烷达到约 500

—750℃的温度，也就是说通过与一 很热的流体或者粒子混合，并保持 1，2—二氯乙烷例如 0. 010—0. 25 秒，然后稀释就够了。这样，提高了 1，2—二氯乙烷的转化，并且获得很好的氯乙烯选择性。因此，本发明是一种在无水蒸汽的情况下由 1，2—二氯乙烷热解制备氯乙烯的方法，其特征在于，(1) 使基本上含 1，2—二氯乙烷的液流与高温下的流体或粒子流进行很短时间的接触，(2) 以便至少一部分 1，2—二氯乙烷热解成氯乙烯和 Hcl，(3) 然后分离出所生成的氯乙烯。

可采用任何办法进行接触，其要点是为了使 1，2—二氯乙烷达到能脱去氯化氢而生成氯乙烯和 Hcl 的温度，要尽可能快地提供热量。这大不同于已有技术的方法，其中，1，2—二氯乙烷在炉管中加热。向液态 1，2—二氯乙烷、或者如果预先汽化则是向气态 1，2—二氯乙烷的传热，然后为达到 400℃或 500℃ 并提供脱氯化氢作用的能量而向气态 1，2—二氯乙烷的传热是很缓慢的，因为这是一种气体/气体交换：火焰或水汽/管壁/气体 1，2—二氯乙烷。

根据本发明，只要将含有 1，2—二氯乙烷的液流与诸如氮、甲烷、苯、乙烯、Hcl 之类的热气体流，或者与诸如二氧化硅、钢玉型氧化铝、绿坡缕石的硅铝酸盐之类的热粒子流混合就够了。混合是瞬时的，1，2—二氯乙烷的温度瞬间升高，从而进行热解。粒径可为 10 至 500μm，最好为 10 至 40μm。

粒子可由一流体（输送气体）输送。

含 1，2—二氯乙烷的液流可以是纯的、不纯的 1，2—二氯乙烷、或者是含有不妨碍 1，2— 二氯乙烷进行脱氯化氢作用（热解）的产物的 1，2—二氯乙烷。

使用仅由 1，2—二氯乙烷构成的液流，则更为简单。

热解在无水情况下进行。

尽管 1，2—二氯乙烷从 400℃开始热解，但是至少应从 480℃、最好从 550℃以上进行。

最好不超过 800℃。1，2—二氯乙烷在高温下与流体或粒子流一接触时，1，2—二氯乙烯就可达到这个温度。申请人发现，550 至 750℃，最好为 550 至 650℃是恰当的。

然后，由于热解的吸热反应，其温度下降。要得到很高的 1，2—二氯乙烷转化率，则 1，2—二氯乙烷（及其热解产物）的液流与液体或粒子流接触应有必不可少的时间，这个时间通常是 0. 010—0. 5 秒，最好是 0. 050—0. 200 秒。

在 D12 中或者在粒子流中添加热解引发剂，例如氯或者诸如 CCl_4、六氯乙烷、亚硫酰二氯之类的供氯的产物，并不超出本发明的范围。

本技术领域的技术人员可以选择高温下流体量或粒子量以及足以在接触期间获得很高转化率的温度。

其转化率随着温度和接触时间而增大。

可以用雾化器或者两个输出端使流体形成一个角度以便更好地进行混合的同心管之类的装置，使含有 1，2—二氯乙烷的液流在高温下与流体或粒子流接触。该装置也可以是管内喷射器。

稀释反应混合物即基本上含 1，2—二氯乙烷（及其热解产物）的液流和高温流体或粒子流，即可中止热解反应。可以用冷的 1，2—二氯乙烷进行稀释。

热解反应例如在一个简单的管子中进行，在管子的输出端喷射出冷的液态 1，2—二氯乙烷，然后所有物质进入一个气液分离器，接着进行通常的蒸馏操作以回收氯乙烯、1，2—二氯

乙烷、HCl、运载气体或流体、以及热解的副产物。

如果使用高温粒子流加热 1，2—二氯乙烷，可在进行稀释前通过旋流分离装置或相当的装置从反应混合物分离出粒子。

实施例 1 和 2

使用因科镍合金制成的水平管式反应器。在其一端借助于一喷射嘴喷出 1，2—二氯乙烷和很热的氮气。

所述喷嘴由 SONIC 开发公司（SONIC Development Corporation—305 Island Road—Mahwah New Jersry）出售，商品名称为 Sonicore 喷嘴（Sonicore Atomizers），型号为 052 MB1 型。

该喷嘴是雾化器式的，沿轴线将 1，2—二氯乙烷喷向中央，然后将热氮气喷入同心室。为避免焦炭堵塞 1，2—二氯乙烷，采用一陶瓷纱罩使 1，2—二氯乙烷隔热，直至 1，2—二氯乙烷与氮气在喷嘴出口混合。

1，2—二氯乙烷由一个蠕动泵输入反应器。泵的转速可调，喷入的 1，2—二氯乙烷的重量用天平称得。采用两种不同的方法，可获得通过反应器的 1，2—二氯乙烷的流量。

在所述的焊接到反应器入口上的喷嘴中，预先加热到 100—150℃的 1，2—二氯乙烷与载热流体（氮）混合，载热流体提供为获得要求的反应温度所需的能量。

一出喷嘴，反应就在反应器（直径为 12. 5mm、长度为 825mm 的因科镍合金制的管子）中开始进行，该反应器由电加热带予以隔离；所有装置置于绝热材料之中。沿反应器轴向配置的一组热电偶一直在温度图上显示信息。

根据加热带的功率和转化的 1，2—二氯乙烷的数量，可在这个小尺寸的仪器上提供比吸热热解所消耗要更多的热量。

一出反应器，具有环境温度的两个氮的喷嘴使反应混合物急剧冷却至400℃以下，以便立即停止1，2—二氯乙烷热解。

这些气体接着与甲烷（其流量可调）混合，甲烷起示踪原子的作用，能够由色谱分析进行物料平衡。

然后，通过两个水交换器第二次对它们进行冷却，直至环境温度。液体部分可回收在圆底烧瓶中（最重烃的冷凝）。气体部分先通过一水柱，在这里收集Hcl，接着 通过一个充满活性炭的柱，在这里收集VCM（氯乙烯），然后喷射到大气中。

对反应物进行气相色谱分析。

由指示传感器给出的所有信息，例如反应器中的温度图、氮和1，2—二氯乙烷的流量、反应器中的压力等等，一直由计算机记录下来。由此可知这些参数随时间变化的情况。

每次试验后，要用氮清洗反应器，以免形成爆炸性混合物。

实施例1和2的结果列于表1。

T1指1，2—二氯乙烷一和氮混合就达到的温度。

T2指反应器中反应混合物的平均温度。

压力为绝对巴。

转化率是指热解了的1，2—二氯乙烷的百分率。

氯乙烯的选择性是指1，2—二氯乙烷热解生成氯乙烯的百分率，其他产物类推。

实施例3（比较）

在一个已有技术的炉（Ullmann'S）中进行1，2—二氯乙烷的热解。1，2—二 氯乙烷在炉的入口是100℃，接着被加热、汽化，达到480℃。结果列于表1。

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3（比较）
实验参数：			
—反应器入口的温度（T1）（℃）	480	570	—
—平均温度（T2）（℃）	509	540	480
—基于 T2 的通过时间（ms）	181	154	20000
—氮/D12 稀释度（摩尔）	9	35	—
—总压力（绝对巴）	1．2	1．4	16
—反应器的面积/容积比（cm^{-1}）	3．2	3．2	0．4
—反应器的材料	因科镍合金 600	因科镍合金 600	合金钢
1，2—二氯乙烷的转化率（%）	8．4	63．6	56
选择性：			
—乙炔	0	1．18	0．197
—乙烯	1．77	1．21	0．015
—氯乙烯	97．38	95．62	97．93
—氯乙烷	0	0	0．01
—1，1—二氯乙烯	0．03	0．33	0．009
—二氯甲烷	0	0	—

—反 1，2—二氯乙烯	0. 14	0. 12	—
—1，1—二氯乙烷	0. 37	0. 10	0. 117
—氯丁二烯	0	1. 04	0. 111
—顺 1，2—二氯乙烯	0. 30	0. 19	—
—氯仿	0	0. 01	0. 004
—1，1，1—三氯乙烷	0	0	—
—四氯化碳	0	0	—
—三氯乙烯	0	0. 01	0. 046
—1，2—二氯丙烷	0	0	—
—顺 1，3—二氯丙烯	0	0. 01	—
—反 1，3—二氯丙烯	0	0	—
—1，1，2—三氯乙烷	0. 20	0. 12	0. 019
—四氯乙烯	0	0. 02	0. 044
—氯苯	0	0. 01	0. 038
—1，1，2，2—四氯乙烷	0	0. 01	0. 46
—1，3—二氯苯	0	0. 01	—
—1，4—二氯苯	0	0. 00	—
—1，2—二氯苯	0	0. 00	—

实施例 4 和 5

操作如实施例 1 和 2，但是使用更高的温度和更短的接触时间。

结果列于表 2。

实施例 6

使用与前述实施例相同的但无混合喷嘴的因科镍合金管，垂直放置。在该管子放置另一个直径大的管子，通过一个锥体连接到反应管上，用来混合沙子和 1，2—二氯乙烷。在该混合器上放置一个装有加热到 1100℃的 100μm 二氧化硅沙的容器。

向混合器供给氮和 1，2—二氯乙烷的混合物，调节流量和沙子用量，使因科镍合金反应管入口处气体（也就是说 1，2—二氯乙烷）的温度在 550 和 650℃之间。

在因科镍合金管中停留之前 1，2—二氯乙烷在混合器中的停留时间可以忽略不计。

在因科镍合金管出口放置一个圆筒形容器，容器的直径为 13cm、高度为 26cm，用来从气体分离出沙子。稀释由一个冷氮喷嘴进行。

所得结果与实施例 5 相同。

表 2

实施例 4	实施例4	实施例5
实验参数：		
—反应器入口温度（T1）（℃）	650	678
—平均温度（T2）（℃）	662	677

—基于 T2 的通过时间（ms）	89	94
—氮/D12 稀释度（摩尔）	9	9. 8
—总压力（绝对巴）	1. 5	1. 5
—反应器的面积/容积比（cm^{-1}）	3. 2	3. 2
—反应器的材料	因科镍合金 600	因科镍合金 600
1，2—二氯乙烷的转化率（%）	77. 0	86. 6
选择性：		
—乙炔	1. 52	2. 42
—乙烯	1. 74	2. 09
—氯乙烯	95. 54	92. 63
—氯乙烷	0. 00	0. 00
—1，1—二氯乙烯	0. 65	0. 73
—二氯甲烷	0. 01	0. 01
—反 1，2—二氯乙烯	0. 10	0. 08
—1，1—二氯乙烷	0. 14	0. 13
—氯丁二烯	0. 27	2. 17
—顺 1，2—二氯乙烯	0. 16	0. 12
—氯仿	0. 01	0. 00

—1，1，1—三氯乙烷	0. 00	0. 00
—四氯化碳	0. 01	0. 01
—三氯乙烯	0. 02	0. 01
—1，2—二氯丙烷	0. 00	0. 00
—顺 1，3—二氯丙烯	0. 00	0. 00
—反 1，3—二氯丙烯	0. 00	0. 00
—1，1，2—三氯乙烷	0. 07	0. 06
—四氯乙烯	0. 08	0. 06
—氯苯	0. 01	0. 05
—1，1，2，2—四氯乙烷	0. 00	0. 00
—1，3—二氯苯	0. 00	0. 01
1，4—二氯苯	0. 00	0. 01
—1，2—二氯苯	0. 00	0. 00