



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

203024

(11)

(B2)

(22) Přihlášeno 08 12 78
(21) (PV 8154-78)
(32)(31)(33) Právo přednosti
od 09 12 77 (P 27 54 891.0)
Německá spolková republika

(51) Int. Cl.³
C 07 C 21/06
C 07 C 17/34
C 07 C 19/02
C 07 C 17/38

(40) Zveřejněno 30 04 80

(45) Vydáno 15 05 83

(72) Autor vynálezu SCHMIDHAMMER LUDWIG dr., HAIMING/MERKTL a FREY HELMUTH,
BURGHAUSEN (NSR)

(73) Majitel patentu WACKER-CHEMIE GMBH, MNICHOV (NSR)

(54) Způsob izolace nezreagovaného 1,2-dichlorethanu z produktu 1,2-dichlorethanového štěpení

1

Vynález se týká způsobu izolace nezreagovaného 1,2-dichlorethanu z produktu 1,2-dichlorethanového štěpení.

Vinylchlorid se připraví ve velkém technickém měřítku pyrolýzou 1,2-dichlorethanu. Čím vyšší je teplota pyrolýzy a tím reakce, tím více nežádoucích vedlejších produktů vznikne při tomto štěpícím procesu. 1,2-Dichlorethan nezreagovaný během štěpení obsahuje po oddělení chlorovodíku a vinylchloridu při současném vyloučení nízkovroucích vedlejších produktů, jako 1,3-butadienu, acetyleny, monovinylacetyleny a methylchloridu, obsažených ve stopovém množství, ještě 1,1-dichlorethylen, 1,2-dichlorethylen, chloroform, chlorid uhličitý, tri-chlorethylen, benzen a především ve velkém množství 2-chlorbutadien-1,3 a malé množství 1-chlorbutadienu-1,3. Při opětovném použití nezreagovaného 1,2-dichlorethanu se ukázalo jako nezbytné tyto vedlejší produkty odstranit, aby se zamezilo rychlému zarůstání pece sazemí a koksem.

Odstranění uvedených vedlejších produktů destilací však vede k obohacování a následující polymeraci chloroprenu v destilační koloně a s tím spojenému poškození zařízení.

Z francouzského patentového spisu 2080645 je známo, že se přidá k plynu obsahujícímu 1,2-dichlorethan před oddělením vinylchloridu a chlorovodíku malé množství chloru. Kapalná reakční směs musí přitom zůstat po přidavku chloru určitý čas v nádobě, než se může provádět další zpracování. Nehledě na neúplné odstranění výše uvedené problematiky je zapotřebí provést k odstranění koroze obzvláštní ochranné opatření nebo aparatury vytvořit z velice vzácných nebo velice drahých surovin.

Při dávce chloru 0,01 až 1 % hmot., vztaženo na původně nasazený dichlorethan, rozpuštěného v 1,2-dichlorethanu podle DT-AS 2-307 376, je před oddělením vinylchloridu nevýhodné, že část přidaného chloru reaguje s vinylchloridem na bezcenný 1,1,2-trichlorethan, nebo nezreagovaný 1,2-dichlorethan se částečně substituuje za udaných reakčních podmínek. Nemůže se pozorovat kvantitativní chlorace chloroprenu.

Podle DT-AS 2 416 786 se při zpracování reakčního produktu tepelného štěpení 1,2-dichlorethanu po oddělení chlorovodíku a vinylchloridu část kolony, ve které se mají oddělit vysokovroucí produkty, zaplní bez přítomnosti katalyzátoru chlorem. Tímto ovlivněným snížením chloroprenu může stoupnout doba běhu štěpící pece a také kolony, nemůže se však dosáhnout kvantitativního vyloučení chloroprenu, které je pro optimální dobu běhu štěpící pece nezbytné. Současná přítomnost chloru ve spodku destilační kolony při teplotě 100 až 110 °C vede k patrné substituci 1,2-dichlorethanu chlorem na vysokovroucí 1,1,2-trichlorethan a tím k nehospodárnosti způsobu.

Úkolem vynálezu je proto nalézt způsob izolace nezreagovaného 1,2-dichlorethanu z produktu 1,2-dichlorethanového štěpení, při kterém se mají téměř kvantitativně odstranit jednoduchým a cílevědomým způsobem rušivé vedlejší produkty, obzvláště 1-chlorbutadien-1,3 a 2-chlorbutadien-1,3, při odstranění nevýhod dosud známých způsobů, a tím dosáhnout optimální doby běhu reaktoru pro pyrolýzu a kolon na zpracování.

Předmětem vynálezu je způsob izolace nezreagovaného 1,2-dichlorethanu z produktu 1,2-dichlorethanového štěpení po odstranění chlorovodíku a vinylchloridu, který se vyznačuje tím, že zbylý zbytek se rozloží aromáty obsahujícími hydroxylovou skupinu jako o-, m-kresolem nebo jejich mono- nebo dichlorodriváty v množství 0,0001 až 0,01 % hmot., vztaženo na nezreagovaný 1,3-dichlorethan, jednotlivými nebo ve směsi, a podrobí se chloraci a potom dechloraci při teplotě v rozmezí 0 až 80 °C, s výhodou 20 až 30 °C, při tlaku v rozmezí 0,05 až 0,6 MPa, přičemž se přidá pro dechloraci k nejvýše přípustnému přebytku chloru 800 ppm po chloraci ekvivalentní množství ethylenu a potom se 1,2-dichlorethan oddestiluje.

Výhodný způsob provedení spočívá v tom, že se přimíchá k chloru až 1 obj. % kyslíku.

Způsob podle vynálezu má výhodu, že se neztratí žádný 1,2-dichlorethan a prakticky žádný ethylen a žádný chlor. Jako překvapující je nutno konstatovat, že ke kvantitativní chloraci isomerních chlorbutadienů jsou dostatečná již nepatrná množství uvedených aromátů obsahujících hydroxylové skupiny a po krátké době prodlení v chlorační zóně se může odstranit přebytný chlor bezprostředně ethylenem. Bez přísadků aromátů obsahujících hydroxylové skupiny uvedeného druhu reaguje naproti tomu za přítomnosti stop chloridu železa známého katalyzátoru pro přenášení chloru samotný ekvimolární ethylen v předem daném zředění s rozpuštěným volným chlorem jen na 40 %, zatímco velká část chloru substituuje 1,2-dichlorethan na 1,1,2-trichlorethan.

Po pyrolýze se nezreagovaný 1,2-dichlorethan odvádí společně s nečistotami ze sběrné nádoby a upraví se pomocí vhodného protiproudého výměníku tepla na žádanou reakční teplotu 0 až 80 °C, s výhodou 20 až 30 °C a tlak 0,05 až 0,6 MPa. Přídavek aromátů obsahujících hydroxylové skupiny, jako o-, m-kresolu nebo jejich mono- nebo dichlorodrivátů, v množství 0,0001 až 0,1 % hmot., vztaženo na nezreagovaný 1,2-dichlorethan, jednotlivě nebo ve směsi, se provádí s výhodou pomocí vhodné dávkovací pumpy ze zásobní nádrže, ve které jsou tyto aromáty obsahující hydroxylové skupiny rozpuštěny v odpovídajícím množství 1,2-dichlorethanu. Přídavek se může provádět také před již zmíněnou kondicionací nezreagovaného 1,2-dichlorethanu.

Následující selektivní chlorace isomerních chlorbutadienů přítomných v nezreagovaném 1,2-dichlorethanu se může provádět v reakční trubce prázdné nebo naplněné tělisky, dechlorační reaktor je s výhodou průtoková trubice naplněná tělisky, aby se mohl ethylen lépe oddělit. Jako zdroj chloru je vhodný odpařený kapalný chlor nebo elektrolyzační chlor, ke

kterému se popřípadě přidá kyslík, aby maximální obsah kyslíku byl 1 obj. %. Vyšší obsah kyslíku způsobuje nebezpečí, že by se mohly tvořit v připojených pufrových nádržích explozivní plynné směsi.

Při způsobu podle vynálezu je dostačující, když se použijí reakční trubky z obvyklé uhlíkové oceli. Drahé speciální oceli nejsou pro tento způsob nutné. Doba prodlení v reakční trubice je pro chloraci v rozmezí 20 až 50 sekund, pro dechloraci 10 až 40 sekund. Speciální poměry průměru k délce reakční trubky nejsou rozhodující, je však výhodné zvolit poměr průměru k délce tak, aby nastalo kromě požadované doby prodlení také promíchání reakčních složek v průtokové trubici. Raschigovy kroužky přítomné při dechlorační reakci jsou ze železa.

Aromáty obsahující hydroxylové skupiny přidávané způsobem podle vynálezu se částečně chlorují a společně s ostatními vysokovroucími látkami se shromažďují na spodku destilační kolony. Takto se nezatěžuje oběh dichlorethanu při zpětném vedení k tepelnému štěpení.

Množství chloru v chlorační zóně ke chloraci 1-chlorbutadienu-1,3 nebo 2-chlorbutadienu-1,3 se měří tak, aby po chloraci vznikl přebytek chloru maximálně 800 ppm. Empirické hodnoty jsou takové, že se musí na mol 2-chlorbutadienu-1,3 obsaženého v nezreagovaném 1,2-dichlorethanu, použít 1,2 až 1,7 molu chloru a na mol 1-chlorbutadienu-1,3, obsaženého v nezreagovaném 1,2-dichlorethanu použít 2,1 až 2,3 molu chloru.

Vedlejší produkty 1-chlor-butadien-1,3 a 2-chlorbutadien-1,3, působící nanejvýš rušivě v nezreagovaném 1,2-dichlorethanu, se kvantitativně nachlorují na neškodlivé vysokovroucí látky, aniž nastává znatelná substituce 1,2-dichlorethanu na 1,1,2-trichlorethan a aniž se vytvoří reakcí mezi ethylenem a stopami chlorovodíku ethylchlorid za přítomnosti stop solí železa, jak by mohly vzniknout na ocelové aparatuře.

P ř í k l a d 1

30 t/h nezreagovaného 1,2-dichlorethanu s obsahem 6 hmot. ppm 1,1,2-trichlorethanu, 10 hmot. ppm ethylchloridu, 1 500 hmot. ppm 2-chlorbutadienu-1,3 a 150 hmot. ppm 1-chlorbutadienu-1,3, vznikajících na spodku kolony na získání vinylchloridu při tlaku 0,5 MPa a teplotě 152 °C, se ochladí za nepřetržitého přidávání 10 hmot. ppm o-kresolu, rozpuštěného v 1,2-dichlorethanu, pomocí chladicího zařízení na 30 °C a potom se zaplní 0,843 kmol/h odpařeného kapalného chloru v prázdné reakční trubce (průměr: 250 mm, délka: 5 000 mm), čímž se odstraní na výstupu z chlorační zóny v nezreagovaném 1,2-dichlorethanu isomerní chlorbutadieny na hodnotu menší než 1 hmot. ppm, zatímco koncentrace 1,1,2-trichlorethanu při přebytku 460 hmot. ppm volného chloru stoupne jen na 176 hmot. ppm. Ihned po opuštění chlorační zóny se vede nezreagovaný 1,2-dichlorethan do průtokové trubice naplněné železnými Raschigovými kroužky (průměr 220 mm, délka 3 800 mm), ve které je 0,1944 kmol/h ethylenu, přičemž přítomný volný chlor téměř kvantitativně zreaguje na 1,2-dichlorethan, aniž stoupne hladina ethylchloridu v nezreagovaném 1,2-dichlorethanu. Nezreagovaný 1,2-dichlorethan opouštějící dechloraci obsahuje ještě jen 2 hmot. ppm volného chloru, což odpovídá 99,6% konverzi ethylenu.

P ř í k l a d 2 (srovnávací příklad)

Analogicky podle příkladu 1 se nechá reagovat 30 t/h nezreagovaného 1,2-dichlorethanu se stejnými výchozími nečistotami za nepřítomnosti o-kresolu s 1,247 kmol/h odpařeného kapalného chloru a potom s 0,1944 kmol/h ethylenu za stejných reakčních podmínek, i když se tím dosáhne v chlorační zóně přebytku 460 hmot. ppm volného chloru, obsahuje nezreagovaný 1,2-dichlorethan po chloraci ještě 20 hmot. ppm 2-chlorbutadienu kromě 2 000 hmot. ppm 1,1,2-trichlorethanu, který vznikne substitucí 1,2-dichlorethanu chlorem, zatímco po de-

chloraci stoupne hladina 1,1,2-trichlorethanu ještě na 2 140 hmot. ppm a nezreagovaný 1,2-dichlorethan opouštějící dechloraci obsahuje kromě 30 hmot. ppm ethylchloridu, vznikajícího reakcí ethylenu a chlorovodíku, ještě 200 hmot. ppm volného chloru kromě asi 110 hmot. ppm ethylenu (odpovídá 40% konverzi ethylenu), který z velké části odplyní v beztlakové pufrové nádrži a tak se odstraní. Ještě přítomný volný chlor je po substituci 1,2-dichlorethanu nebo chloraci zbylého 2-chlorbutadienu-1,3 ještě obsažen ve 100 hmot. ppm, čímž stoupne hladina 1,1,2-trichlorethanu v nezreagovaném 1,2-dichlorethanu v pufrové nádrži na cca 2 300 hmot. ppm. Přitom vzniknou za přítomnosti volného chloru a velkého množství chlorovodíku, který vzniká při substituční chloraci 1,2-dichlorethanu, těžké problémy s korozi a prostředím při zaplnění této pufrové nádrže, čímž se stává nutným promývání odpadních plynů.

P ř í k l a d 3

20 t/h nezreagovaného 1,2-dichlorethanu získaného při tepelném štěpení 1,2-dichlorethanu na vinylchlorid a chlorovodík s obsahem 5 hmot. ppm 1,1,2-trichlorethanu, 7 hmot. ppm ethylchloridu, 1 000 hmot. ppm 2-chlorbutadienu-1,3 a 120 hmot. ppm 1-chlorbutadienu-1,3 se analogicky podle příkladu 1 nepřetržitě rozkládá 15 hmot. ppm m-kresolu a ochladí se na 32 °C. Potom se nezreagovaný 1,2-dichlorethan zaplní ve stejné prázdné reakční trubce, jak popsáno v příkladu 1, 0,404 kmol/h elektrolytického chloru, který obsahuje asi 0,6 obj. % kyslíku, čímž se odstraní na výstupu z chlorační zóny v nezreagovaném 1,2-dichlorethanu isomerní chlorbutadieny na hodnotu menší než 1, zatímco koncentrace 1,1,2-trichlorethanu se zvýší při přebytku 350 hmot. ppm volného chloru jen na 165 hmot. ppm. Ihned po opuštění chlorační zóny se zaplní nezreagovaný 1,2-dichlorethan ve stejné průtokové trubici, jak popsáno v příkladu 1, 0,099 kmol/h ethylenu, přičemž se přítomný volný chlor téměř kvantitativně přemění na 1,2-dichlorethan, aniž se původní hladina ethylchloridu zvýší nebo aniž vznikají další substituční produkty 1,2-dichlorethanu. Nezreagovaný 1,2-dichlorethan opouštějící dechlorační zónu obsahuje ještě jen 1 hmot. ppm volného chloru, což odpovídá 99,99% konverzi ethylenu.

P ř í k l a d 4 (srovnávací příklad)

Analogicky podle příkladu 3, avšak bez přidání m-kresolu, se zaplní 20 t/h nezreagovaného 1,2-dichlorethanu se stejnými nečistotami 0,565 kmol/h elektrolytického chloru a potom 0,384 kmol/h ethylenu. Nezreagovaný 1,2-dichlorethan obsahuje po chloraci kromě 550 hmot. ppm volného chloru 900 hmot. ppm 1,1,2-trichlorethanu a 40 hmot. ppm 2-chlorbutadienu-1,3, který se již nemůže v následující dechlorační zóně odstranit, protože následkem většího přidaného množství ethylenu než stechiometrického volný chlor odreaguje. V průběhu dechlorační zóny nachází se kromě 5 hmot. ppm volného chloru 25 hmot. ppm ethylchloridu, 960 hmot. ppm 1,1,2-trichlorethanu a 0,238 kmol/h ethylenu, což odpovídá 37,6% konverzi, který z velké části odplyní v beztlakové pufrové nádrži pro nezreagovaný 1,2-dichlorethan a tím se odstraní. Aby se mohl chloropren kvantitativně odstranit, musí se ethylen uvádět za dechlorační zónou, aby nastala delší doba prodlení pro reakci mezi chlorem a 2-chlorbutadienem-1,3.

P ř í k l a d 5

Analogicky podle příkladu 1 se uvede do styku 30 t/h nezreagovaného 1,2-dichlorethanu stejného složení za přítomnosti 5 hmot. ppm o-kresolu a 5 hmot. ppm m-kresolu při 20 °C a tlaku 0,3 MPa s 0,927 kmol/h odpařeného kapalného chloru a 0,302 kmol/h ethylenu. Nezreagovaný 1,2-dichlorethan opouštějící dechlorační zónu obsahuje následující sloučeniny:

10	hmot. ppm	ethylchloridu
<1	"	" 2-chlorbutadienu-1,3
<1	"	" 1-chlorbutadienu-1,3
74	"	" 1,1,2-trichlorethanu
1	"	" volného chloru
	žádný	ethylen

Při přípravě vinylchloridu pyrolýzou 1,2-dichlorethanu vzniká mezi jiným 1-chlorbutadien-1,3 nebo 2-chlorbutadien-1,3.

Při zpětném vedení nezreagovaného 1,2-dichlorethanu do pyrolyzačního reaktoru musí se 1- nebo 2-chlorbutadien-1,3 odstranit.

Podle vynálezu se odstraní škodlivé sloučeniny chlorací a následující dechlorací.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob izolace nezreagovaného 1,2-dichlorethanu z produktu 1,2-dichlorethanového štěpení po odstranění chlorovodíku a vinylchloridu, vyznačený tím, že se zbylý zbytek rozloží aromáty obsahujícími hydroxylové skupiny, jako o-, m-kresolem nebo jejich mono- nebo dichlorderiváty v množství 0,0001 až 0,01 % hmot., vztaženo na nezreagovaný 1,2-dichlorethan, jednotlivými nebo ve směsi, podrobí se chloraci a potom dechloraci při teplotě v rozmezí 0 až 80 °C, s výhodou 20 až 30 °C, při tlaku v rozmezí 0,05 až 0,6 MPa, přičemž se přidá pro dechloraci k nejvýše přípustnému přebytku chloru 800 ppm po chloraci ekvivalentní množství ethylenu a potom se 1,2-dichlorethan oddestiluje.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se k chloru přimíchá až 1 obj. % kyslíku.