



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

235027
(11) (52)

(22) Přihlášeno 20 09 82
(21) (PV 6735-82)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 21 09 81
(P 31 37 513.8) a od 09 07 82
(P 32 25 732.5)
Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 13 08 84
(45) Vydáno 15 02 87

(51) Int. Cl.⁵
C 07 C 19/045
C 07 C 17/02

(72)
Autor vynálezu HUNDECK JOACHIM dr., BONN, SCHOLZ HARALD dr., ERFTSTADT,
HENNEN HANS, HÜRT, KUXDORF BERNHARD, BRÜHL,
PÜSCHE HERBERT, VOMBERG HEINZ, ERFTSTADT, LINK GERHARD ing.,
MAINZ (NSR)

(73)
Majitel patentu HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, FRANKFURT/M. (NSR)

(54) Způsob výroby a čištění 1,2-dichlorethanu

1

Předložený vynález se týká způsobu výroby a čištění 1,2-dichlorethanu reakcí ethylenu a chlóru v kapalném 1,2-dichlorethanu v přítomnosti pro tento účel obvyklého katalyzátoru, přičemž se užitečně využívá reakčního tepla vznikajícího při reakci a dalekosáhle se zabráňuje nežádoucí tvorbě výše chlorovaných produktů, jako trichlorethanu, tetrachlorethanu a penta-chlorethanu v reaktoru a zamezuje se hromadění takovýchto produktů v reakční zóně.

Chlorace olefinů chlórem je — jak známo — exotermní reakcí. V případě chlorace ethylenu chlórem činí tepelné zabarvení 2200 kJ na 1 kg 1,2-dichlorethanu. Při výrobě jedné tuny 1,2-dichlorethanu vzniká tedy množství tepla, které postačí k výrobě asi 1 tuny páry. Při známých způsobech výroby dichlorethanu se reakční teplo odvádí buď chlazením reaktoru, nebo se více nebo méně úplně využívá částečně k bezprostřednímu odpařování a oddělování dichlorethanu vzniklého při reakci z reakční směsi, popřípadě z reaktoru, a v jednotlivých případech také již výlučně k rektifikaci 1,2-dichlorethanu vyrobeného jiným způsobem.

Kombinované odvádění reakčního tepla při chloraci ethylenu chlórem se dále provádí například postupem popsáním v ně-

2

meckém patentním spisu č. 1 543 108. Zde je železný reaktor, ve kterém se má reakce provádět, opatřen chladicím zařízením, ve kterém je chladicí voda, aby bylo možno odvádět teplo vznikající při reakci a aby bylo možné udržovat reakční teploty 50 až 70 °C, které jsou pro reakci stanoveny. Udržování reakční teploty ležící pod teplotou varu 1,2-dichlorethanu se během reakce provádí tak, že se vznikající 1,2-dichlorethan odstraňuje ve formě par kontinuálně z reakčního prostoru. Při tomto způsobu výroby nedochází sice k hromadění výše chlorovaných produktů v reaktoru, přesto však se tvoří přitom 3,3 % trichlorethanu a reakčního tepla nelze využít, protože zkondenzovaný 1,2-dichlorethan se musí ještě zbavit nežádoucího vedlejšího produktu.

V principu stejný postup, jako je popsán v německém patentním spisu č. 1 543 108, se popisuje v DE-OS 29 35 884, přičemž charakteristické znaky posléze uvedeného postupu spočívají v tom, že se obsah reaktoru po dobu reakce cirkuluje v okružním potrubí, které je spojeno s reaktorem, a produkty odebírané ve formě par z hlavy reaktoru se rozdělují v rektifikační koloně za získávání 1,2-dichlorethanu. Výše vroucí vedlejší produkty se přitom nevýhodně vedou zpět ze spodní části rektifikační kolony do

reaktoru, čímž je v tomto případě potřebné zvláštní zpracování diskontinuálně odebíraných množství reakčního produktu ze dna a reakční teplo lze využít jen částečně.

Konečně spočívá další způsob výroby k výrobě ethylenchloridu podle DE-OS 24 27 045 v tom, že se

a) ethylen a chlór zavádí do reakční zóny nacházející se pod zvýšeným tlakem, která obsahuje cirkulující kapalně médium s obsahem chlorovaných uhlovodíků se dvěma atomy uhlíku nebo směsí těchto chlorovaných uhlovodíků, které se udržuje při teplotě pod teplotou odpařování média při tlaku panujícím v reakční zóně, přičemž se tvoří surový kapalný ethylendichlorid;

b) surový kapalný ethylendichlorid se spolu s cirkulujícím médiem vede do zóny nacházející se pod nižším tlakem, přičemž tlak a teplota v této zóně se udržují na hodnotách, při kterých se odpařuje nečistý ethylendichlorid reakčním teplem, které se uvolňuje při reakci chlóru a ethylenu a

c) nečistý ethylendichlorid ve formě par se zavádí do rektifikační zóny a rektifikuje se pomocí reakčního tepla, které se uvolňuje při reakci chlóru a ethylenu, přičemž se z rektifikační zóny odebírá čistý ethylendichlorid, zatímco produkt ze dna rektifikační kolony se vrací do zóny nižšího tlaku a spojuje se s cirkulujícím médiem.

Vracení produktu ze dna rektifikační kolony do reaktoru je nevýhodné potud, že se cirkulující kapalně médium obohacuje výše vroucími produkty chlorace, které se pak z tohoto cirkulujícího média musí odstraňovat. Podle příkladu 4 DE-OS 24 27 045 činí podíl 1,1,2-trichlorethanu v cirkulujícím médiu asi 60 %. To znamená, že známá chlorační reakce probíhá za vzniku značných nežádoucích vedlejších produktů.

Existoval úkol zlepšit známé způsoby výroby v tom směru, aby se maximální mírou zabránilo vzniku vedlejších produktů, a aby se reakční teplo vznikající při reakci optimálně využilo. Tento úkol se primárně řeší tím, že se z reakční směsi odebírají při předem stanovené prodlevě složek směsi vždy vyrobené podíly surového dichlorethanu ve formě par a čistí se v separátní rektifikační koloně. Výše chlorované vedlejší produkty, které popřípadě vznikají jako produkt na dně, se odebírají z rektifikační kolony bez vracení do reakční zóny výchozích látek a vedou se k jinému využití. Rektifikace surového dichlorethanu se může provádět pomocí tepelné energie, která se uvolňuje při reakci ethylenu s chlórem, přičemž se tepelná energie spotřebovává jen zčásti, zatímco zbytek tepla je možno využít jinak nezávisle na daném postupu, např. k výrobě páry.

Předmětem tohoto vynálezu je způsob výroby 1,2-dichlorethanu reakcí ethylenu a chlóru v reakční zóně, která obsahuje cirkulující kapalně prostředí s obsahem chlorovaných uhlovodíků se dvěma atomy uhlí-

ku, při teplotě pod teplotou odpařování prostředí při tlaku panujícím v reakční zóně a v přítomnosti obvyklého katalyzátoru k přenosu chlóru a popřípadě inhibitoru ke snížení tvorby vedlejších produktů, za vzniku surového 1,2-dichlorethanu, který se odebírá z reakční zóny a čistí se v následující separátní frakcionační koloně, který se vyznačuje tím, že se

a) do cirkulujícího kapalněho prostředí přivádí ekvimolární množství ethylenu a chlóru a po intenzivním promíchání ve směšovací zóně se směs uvádí v reakci v reakční zóně při teplotě od 75 do 200 °C a při tlaku od 0,1 do 1,5 MPa, přičemž střední doba prodlevy reakční směsi ve směšovací a reakční zóně činí 1 až 15 hodin,

b) z reakční zóny se část kapalně reakční směsi odebírá a tato část se rozděluje do dvou dílčích proudů, přičemž jeden dílčí proud slouží k odevzdávání tepelné energie ve výměníku tepla a potom se se sníženou teplotou vrací zpět do směšovací a reakční zóny, zatímco druhý dílčí proud se vede do nádoby pro uvolňování tlaku, ve které se ze druhého dílčího proudu odpaří odpovídající množství reakčního produktu vzniklého v reakční zóně, přičemž se tyto páry zavádějí do frakcionační kolony, zatímco neodpařený kapalný podíl druhého dílčího proudu se vrací do směšovací a reakční zóny cirkulujícího kapalněho prostředí a

c) z par přiváděných do frakcionační kolony se destilačně odděluje 1,2-dichlorethan za použití části tepelné energie přenášené výměníkem tepla a 1,2-dichlorethan se odebírá hlavou kolony, přičemž na dně kolony se vyskytující výše chlorované produkty se odebírají a zpracovávají se zvlášť.

V souhlasu s výhodným provedením vynálezu se provádí reakce ethylenu s chlórem při teplotě od 95 do 160 °C, tlaku od 0,1 do 1,5 MPa a za dodržování střední doby setrvání 2 až 10 hodin. Cirkulující kapalně prostředí sestává výhodně z 1,2-dichlorethanu, přičemž 1,2-dichlorethan může být znečištěn malým množstvím vyšších chloračních produktů ethylenu, které vznikají při reakci jako vedlejší produkty. Dílčí proud kapalně reakční směsi odebíraný k výměně tepla se po projití výměníkem tepla vrací zpět s teplotou sníženou o asi 5 až 50 °C do směšovací a reakční zóny.

Pokud se výchozí látky řadí inertními plyny, odebírají se tyto plyny z reakční směsi společně se snadnovroucími chlorovanými uhlovodíky, jako je ethylchlorid, tak, že se odebírají z horní části reakční zóny a ochlazují se v dále zařazeném chladiči, přičemž kondenzuje dichlorethan unikající spolu s inertními plyny a vrací se do reakční zóny nebo se vede k jinému účelu použití.

Konečně lze do postupu podle vynálezu zařadit i čištění surového 1,2-dichlorethanu, který byl vyroben jinými způsoby než po-

stupem podle vynálezu. Za tímto účelem se přivádí surový dichlorethan buď do chladiče zařazeného za reaktor a vede se odváděcím potrubím z chladiče do reakční zóny, nebo se přivádí do jednoho z obou dílčích proudů po výměně tepla, popřípadě po odpaření produktu před jeho návratem do reakční zóny. Množství cirkulující reakční směsi odebírané z reakční zóny odpovídá asi 3- až 30násobku objemu reaktoru. Vznikající využitelná tepelná energie se může použít k rektifikaci vzniklého, jakož i přidavného množství 1,2-dichlorethanu, který byl vyroben jiným způsobem, může se však také úplně nebo částečně použít mimo daný postup pro účely topení nebo pro výrobu páry.

Jednotlivě lze k postupu podle vynálezu uvést ještě následující poznámky:

Reakční složky ethylen a chlór se mohou ředit inertními plyny. Chlór lze do směšovací zóny přivádět v kapalně formě nebo ve formě plynu, je však účelné odpařit kapalný chlór před vstupem do reaktoru pomocí části reakční enthalpie ve výměníku tepla. Jako katalyzátor se doporučuje použití chloridu železitého a jako inhibitoru k zabránění tvorby vedlejších produktů se používá výhodně kyslíku.

Cirkulace kapalného prostředí v reaktoru se může provádět například pomocí čerpadla nebo/a na termosifonovém principu, popřípadě na principu mamutky. Rychlost cirkulace kapalného prostředí nemá být ve směšovací zóně menší než 0,1 m/s. Cirkulace za účelem výměny tepla a za účelem výroby páry se může provádět rovněž pomocí čerpadla nebo na základě termosifonového principu, je dokonce možné, oba tyto pochody zařadit za sebou do jediného cyklu kapalného prostředí.

Příklad provedení postupu podle vynálezu je v následující části blíže objasněn v souvislosti s proudovým schématem na obr. 1, přičemž však postup podle vynálezu není v žádném případě omezen jen na tuto formu provedení.

Válcový reaktor 1, který je opatřen vnitřním válcem 2 otevřeným zdola a shora jako směšovací zónou, přičemž vnitřní válec 2 obsahuje výplňová tělíska nebo vestavěné prvky, se nejprve naplní kapalným 1,2-dichlorethanem a ten se zaváděním ethyleny do reaktoru vedením 3, jakož i plynného chlóru vedením 4, uvede v cirkulaci na principu mamutky. Po zahájení reakce ethyleny s plynným chlórem, která začíná ve směšovací zóně a dokončuje se v reakční zóně 5, vznikne ve vnitřním válci 2 přidavný vztlak, pokud jsou ve výchozích látkách obsaženy inertní plyny, jakož i v důsledku rozdílu teplot vzhledem k uvolňování reakčního tepla. Teplota v reaktoru 1 je poněkud nižší než teplota varu 1,2-dichlorethanu při tlaku panujícím v reaktoru. Inertní plyny, popřípadě přítomné v reaktoru 1 se odebírají vedením 6 a chladí

se v chladiči 7 za účelem kondenzace spolu přiváděných par 1,2-dichlorethanu. Nezkondenzované plyny se vypouštějí vedením 8, zatímco kondenzát teče zpět vedením 9 do reaktoru 1. Regulací proudu inertních plynů lze v reaktoru 1 nastavit požadovaný tlak. Pro účely přivádění surového dichlorethanu jiného původu je upraveno vedení 29.

K získání 1,2-dichlorethanu vyrobeného v reaktoru 1 se z reaktoru odebírá proud kapaliny reakční směsi cirkulačním vedením 10, rozdělený do dvou dílčích proudů, přičemž jeden dílčí proud odevzdává svůj obsah tepla ve výměníku tepla 16 a vrací se do okruhu přes cirkulační vedení 10 do reaktoru 1, zatímco druhý dílčí proud přitéká vedením 11 do nádoby pro uvolňování tlaku 12. Množství proudu kapaliny opouštějící reaktor 1 činí asi patnáctinásobek celkového objemu náplně reaktoru.

V nádobě pro uvolňování tlaku 12 se z přiváděného proudu kapaliny odpaří odpovídající množství reakčního produktu vzniklého v reakční zóně, přičemž se páry vedou vedením 13 do frakcionační kolony 14, zatímco neodpařený, kapalný podíl se odebírá z nádoby pro uvolňování tlaku 12 a vrací se přes vedení 11 a 10 do reaktoru 1 pomocí čerpadla 15. Ve frakcionační koloně 14 se zaváděné páry podrobují frakční destilaci. Zde potřebná tepelná energie se odebírá z výměníku tepla 16 tím, že se produkt ze dna frakcionační kolony 14 vede cirkulačním vedením 17 do výměníku tepla 16. Čistý 1,2-dichlorethan se odebírá v hlavě frakcionační kolony 14 vedením 18, kondenzuje se v chladiči 19 a z chladiče 19 se odvádí vedením 20. Část kondenzátu slouží jako zpětný tok pro frakcionační kolonu 14 a přivádí se do této kolony vedením 21. Pokud směs destilovaná ve frakcionační koloně 14 obsahuje vedle 1,2-dichlorethanu ještě snadno vroucí složky, odebírají se tyto snadnovroucí složky vedením 20 a 1,2-dichlorethan se odebírá vedením 30.

Intenzivnějšího čištění produktu ze dna kolony 14, sestávajícího z převážně výše chlorovaných produktů ethyleny, jakož i nepatrných zbytkových množství 1,2-dichlorethanu, lze popřípadě dosáhnout tím, že se produkt ze dna frakcionační kolony 14 přivádí vedením 17 a 22 do kolony 23 a destiluje se ve vakuu.

Také v tomto případě lze tepelnou energii potřebnou pro destilaci odebírat z výměníku tepla 24, jehož tepelný obsah může být kryt reakční enthalpií. Produkt z hlavy kolony 23 se přivádí přes vedení 25, 26 a 10 po předchozím zkapalnění v kondenzátoru 27 do reaktoru 1. Produkt ze dna kolony 23 se odebírá vedením 28.

Shora popsany postup podle vynálezu se vyznačuje oproti známým způsobům různými výhodami. Jedna z těchto výhod vyplývá z kontinuálního odebírání části kapalného

obsahu reaktoru a jeho rozdělení do dvou dílčích proudů, z nichž jeden dílčí proud umožňuje průběžné znovuzískávání a přenos reakčního tepla, zatímco parciální odpařování druhého dílčího proudu a následující zpracování podílu par vede k tomu, že do frakcionační kolony přichází pouze surový dichlorethan zbavený katalyzátoru. Se shora uvedenými parami se však přivádějí do frakcionační kolony také výše chlorované vedlejší produkty, tzn., že kapalný podíl druhého dílčího proudu je zmenšen o podíl vedlejších produktů, který vznikl při reakci, a takto přitéká do reaktoru, čímž se zabraňuje hromadění vedlejších produktů na dně reaktoru. Posléze uvedená skutečnost způsobuje totiž u známých postupů obohacování výše chlorovanými vedlejšími produkty a nutně vede k oddělování vedlejších produktů z produktů odebíraných ze dna reaktoru. Přitom dochází ke ztrátám katalyzátoru, které se musí doplňovat, čímž je nepříznivě ovlivněna ekonomika těchto postupů.

Průběhem postupu postupu podle vynálezu se sníží střední doba setrvání všech látek podílejících se na reakci za daných reakčních podmínek v reaktoru tak, že se značnou měrou zabrání vedlejším reakcím, které vedou ke vzniku vedlejších produktů. Konečně umožňuje postup podle vynálezu použití výchozích látek znečištěných inertními plyny, které jak je známo, způsobují potíže při čištění dichlorethanu ve frakcionační koloně. Podle vynálezu se tyto inertní plyny odebírají vedením inertních plynů již z reaktoru, takže nemohou rušit další proces zpracování reakční směsi.

Pro provádění postupu podle vynálezu není zapotřebí žádné zvláštní nákladné zařízení. Tak je možné vybavit dosud existující běžná zařízení, která se dosud používala k chloraci ethylenu adicí, nepatrnými prostředky, což se navíc výhodně projeví v ekonomice postupu.

Jak již bylo uvedeno, lze k postupu podle vynálezu přiřadit také čištění surového 1,2-dichlorethanu, který byl získán jinými způsoby výroby než postupem podle vynálezu.

Čištění surového 1,2-dichlorethanu, který byl vyroben jiným způsobem — označovaného v dalším jako cizí-EDC — v souvislosti s výrobou 1,2-dichlorethanu chlorací ethylenu chlórem se navrhuje již v DE-OS 24 27 045. Podle něho se proud cizí-EDC, který může pocházet například z oxychloračního procesu, výhodně ve formě kapaliny o teplotě asi 85 °C až 130 °C za panujícího tlaku zavádí do chloračního reaktoru, ve kterém může tvořit část cirkulujícího prostředí, popřípadě se odpaří reakčním teplem vznikajícím reakcí ethylenu s chlórem, přičemž se páry přivádějí do dále zařazené frakcionační kolony. Výševroucí nečistoty, jak z přímé chlorační reakce, tak i z proudu cizí-EDC, které se shromažďují v reakčním

prostředí, se čas od času odvádějí z reaktoru.

Se stoupajícím přiváděním cizí-EDC do chloračního reaktoru je pochopitelně spojen vzestup tlaku v koloně a v reaktoru. V případě postupu podle DE-OS 24 27 045 působí vzrůst tlaku na odpařování 1,2-dichlorethanu v reaktoru a na jeho oddělování z reaktoru negativně. Při shora popsaném postupu podle vynálezu klesá s narůstajícím přiváděním cizí-EDC do chloračního reaktoru rozdíl tlaku mezi kolonou a reaktorem. Při daném tlaku přiváděného plynného chlóru nelze tlak v reaktoru libovolně zvyšovat, protože by odpařování z reakčního prostředí při dalším zvyšování přívodu cizí-EDC pokleslo.

Shora uvedenou nevýhodou lze překonat tím, že se při provádění postupu podle vynálezu dbá na to, aby mezi tlakem v reaktoru a tlakem ve frakcionační koloně existoval dostatečný tlakový spád, čímž je dána možnost odpařit z reakční směsi více cizí-EDC i tehdy, když by shora uvedené tlakové poměry a rozměry zařízení již nepřipouštěly žádné zvýšení.

Modifikace postupu podle vynálezu k účelům přídatného čištění cizí-EDC spočívá v tom, že se na frakcionační koloně určené k oddělování 1,2-dichlorethanu z reakční směsi upraví takové vakuum, aby poměr tlaků mezi tlakem v reaktoru a tlakem ve frakcionační koloně činil asi 2 až 10 : 1.

Podle výhodného provedení modifikovaného způsobu činí tlak v reaktoru asi 0,1 až 0,5 MPa a tlak ve frakcionační koloně asi 0,09 až 0,02 MPa, zejména 0,07 až 0,05 MPa.

Příklad provedení modifikovaného postupu podle vynálezu se blíže objasňuje v další části v souvislosti s proudovým schématem podle obr. 2, přičemž postup podle vynálezu není v žádném případě omezen na tento způsob provedení.

Válcový reaktor 1, který je opatřen vnitřním válcem 2 otevřeným zdola i shora jako směšovací zónou, přičemž vnitřní válec 2 obsahuje výplňová tělíska nebo vestavěné prvky, se nejprve naplní kapalným 1,2-dichlorethanem a ten se zaváděním ethylenu do reaktoru vedením 3, jakož i plynného chlóru vedením 4, uvede v cirkulaci na principu mamutky. Po zahájení reakce ethylenu s plynným chlórem, která začíná ve směšovací zóně a dokončuje se v reakční zóně 5, vznikne ve vnitřním válci 2 přídatný vztlak, pokud jsou ve výchozích látkách obsaženy inertní plyny, jakož i v důsledku rozdílu teplot vzhledem k uvolňovanému reakčnímu teple. Teplota v reaktoru 1 leží poněkud níže než teplota varu 1,2-dichlormethanu při tlaku panujícím v reaktoru 1.

Inertní plyny popřípadě přítomné v reaktoru 1 se odebírají vedením 6 a chladí se v chladiči 7 za účelem kondenzace spolu přiváděných par 1,2-dichlorethanu. Nezkondenzované plyny se vypouštějí vedením 8, za-

tímco kondenzát teče zpět vedením 9 do reaktoru 1. Regulací proudu inertních plynů lze v reaktoru 1 nastavit požadovaný tlak. Pro účely přivádění surového dichlorethanu jiného původu je upraveno vedení 23a.

K získání 1,2-dichlorethanu vyrobeného v reaktoru 1 se z reaktoru odebírá kapalný proud reakční směsi cirkulačním vedením 19 rozdělený do dvou dílčích proudů, přičemž jeden dílčí proud odevzdává svůj obsah tepla ve výměníku tepla 16 a vrací se do okruhu přes cirkulační vedení 10 do reaktoru 1, zatímco druhý dílčí proud přitéká vedením 11 do nádoby pro uvolňování tlaku 12. Množství proudu kapaliny opouštějící reaktor 1 činí asi patnáctinásobek celkového objemu náplně reaktoru.

V nádobě pro uvolňování tlaku 12 se z přiváděného proudu kapaliny odpaří odpovídající množství reakčního produktu vzniklého v reakční zóně a přivedený cizí-EDC, přičemž se páry vedou vedením 13 do frakcionační kolony 14, zatímco neodpařený, kapalný podíl se odebírá z nádoby pro uvolňování tlaku 12 a vrací se přes vedení 11 a 10 do reaktoru 1 čerpadlem 15. Ve frakcionační koloně 14 se zaváděné páry frakčně destilují za sníženého tlaku, přičemž snížení tlaku ve frakcionační koloně 14 se dosahuje připojením vakuového čerpadla do vedení 24a. Tepelná energie potřebná k destilaci se odebírá z výměníku tepla 16 tím, že se produkt ze dna frakcionační kolony 14 přivádí cirkulačním vedením 17 do výměníku tepla 16. Čistý 1,2-dichlorethan se odebírá hlavou frakcionační kolony 14 vedením 18, kondenzuje se v chladiči 19 a z chladiče 19 se odvádí vedením 20.

Část kondenzačního produktu slouží jako zpětný tok pro frakcionační kolonu 14, kam se přivádí vedením 21. Pro případ, že se má odvádět veškeré reakční teplo přímou výměnou tepla, vytváří se zpětný tok pro frakcionační kolonu 14 pomocí přídavného výměníku tepla 26a, který je vyhříván sytou párou. Pokud směs destilovaná ve frakcionační koloně 14 obsahuje vedle 1,2-dichlorethanu ještě snadnovroucí složky, odebírají se tyto snadnovroucí složky vedením 20 a a 1,2-dichlorethan se odebírá vedením 25a. Produkt ze dna frakcionační kolony 14 se odebírá vedením 17 a 22a a může se přivádět k oddělenému zpracování.

Modifikace postupu podle vynálezu, spočívající ve snížení tlaku ve frakcionační koloně zařazené za chloračním reaktorem, umožňuje překonání nevýhodných následků nedostatečných tlakových poměrů při chlorační ethyleny adicí. Tak umožňuje modifikovaný pracovní postup při daném tlaku chlóru snížením tlaku ve frakcionační koloně příznivě změnit podíly přímého a nepřímého využití tepla ve prospěch přímé výměny tepla, takže v extrémním případě lze veškeré využitelné reakční teplo využít k odpařování 1,2-dichlorethanu z reakční směsi, aniž by tím bylo způsobeno obohacení

reakční směsi výševroucími vedlejšími produkty.

Příklad 1 (srov. obr. 1)

Nejdříve se naplní reaktor 1, jehož objem činí asi 25 m³, 20 000 litry 1,2-dichlorethanu a k náplni reaktoru se přidá 300 mg chloridu železitého na 1 kg 1,2-dichlorethanu jako katalyzátor. Při tlaku 0,25 MPa a při teplotě 105 až 110 °C se do reaktoru hodinově zavádí 2 277 kg ethyleny, 5 737 kg plynného chlóru, který navíc obsahuje asi 4 % objemová inertních plynů, jakož i 20 Nm³ vzduchu.

K získání 1,2-dichlorethanu vyrobeného v reaktoru 1, jakož i reakčního tepla, se z reaktoru 1 odebírá kapalný proud reakční směsi cirkulačním vedením 10, rozdělí se na dva dílčí proudy, přičemž jeden dílčí proud odevzdává svůj obsah tepla ve výměníku tepla 16 a vrací se do okruhu cirkulačním vedením 10 do reaktoru 1, zatímco druhý dílčí proud přitéká vedením 11 do nádoby pro uvolňování tlaku 12. V okruhu výměníku tepla se přečerpá asi 350 m³/h reakční směsi, zatímco z dílčího proudu vedeného do okruhu přes nádobu pro uvolňování tlaku 12 se odpaří asi 8000 kg surového 1,2-dichlorethanu.

1,2-dichlorethan přiváděný vedením 13 do rektifikační kolony 14 obsahuje asi 0,1 % hmotnostního 1,1,2-trichlorethanu a asi 0,01 procent hmotnostního ethylchloridu a 1,1-dichlorethanu. Obohacení výševroucími složkami v reakční směsi reaktoru 1 nebylo zjistitelné vzhledem k tomu, že produkty vznikající vedlejšími reakcemi byly při pouhé 3- až 4hodinové době setrvání v reakční směsi zcela odstraňovány spolu s párami dichlorethanu z nádoby pro uvolňování tlaku 12. Teplota na dně rektifikační kolony 14 činila asi 78 °C.

Odpadní plyn z reaktoru 1 se vedením 6 přivádí do chladiče 7. 102 Nm³/h nezkondenzovaných podílů odpadního plynu s obsahem 2,5 % objemového 1,2-dichlorethanu a po 3 % objemových ethylchloridu a ethyleny se odebírá vedením 8 a přivádí se do spalovacího zařízení.

Vedením 20 se z rektifikační kolony 14 odstraňují níže vroucí podíly. Zbytek ze dna kolony 14 se vede vedeními 17 a 22 ke koloně 23 a tam se odděluje 1,1,2-trichlorethan. Z postranního odvodu 30 rektifikační kolony 14 bylo možno odebírat 7 972 kg/h 1,2-dichlorethanu.

Příklad 2 (srov. obr. 2)

V reaktoru 1 se při tlaku 0,30 MPa a při teplotě 119 °C vyrábí 5,1 t/h 1,2-dichlorethanu reakcí ethyleny s chlórem v kapalném 1,2-dichlorethanu v přítomnosti chloridu že-

ležitého jako chloračního katalyzátoru a kromě toho se navíc přivádí 12,4 t/h suchého surového dichlorethanu s obsahem vyševroucích podílů asi 0,4 % hmotnostního a teplotou asi 25 °C vedením 23a do reakční zóny. Z reaktoru 1 se současně vedením 10 a 11 přivádí 181 t/h reakční směsi za využití tlakového spádu do nádoby pro uvolňování tlaku 12, ve které se odpaří 17,5 t/h dichlorethanu při tlaku asi 0,14 MPa a vedením 13 proudí do rektifikační kolony 14.

163,5 t/h reakční směsi se vrací za přispění cirkulačního čerpadla 15 přes vedení 11 a 10 při snížené teplotě, odpovídající odpařenému množství dichlorethanu zpět do reaktoru 1.

V rektifikační koloně 14 byly na dně a v hlavě kolony naměřeny teploty 82 °C, popřípadě 68 °C, přičemž tlak v hlavě kolony činil asi 0,06 MPa a rozdíl tlaku mezi hlavou a dnem kolony činil asi 0,035 MPa. Při refluxním poměru asi 0,6 obsahoval čistý dichlorethan odcházející vedením 25 méně než 0,01 % hmotnostního vysoce vroucího podílu.

Reakční teplo vznikající při reakci bylo zcela využito přímou výměnou tepla, takže

přívod tepla k výměníku tepla 16 rektifikační kolony 14 byl uzavřen. Odpařování refluxu v koloně se provádí z maximální části pomocí přídavného výměníku tepla 26a vyhříváného sytou párou a z menší části přehřátými párami dichlorethanu vstupujícími vedením 13.

Produkt ze dna rektifikační kolony 14 s obsahem asi 2,4 % hmotnostního vysoce vroucích podílů se odebírá vedením 17 a 22a a zpracovává se odděleně.

Příklad 3 (srovnávací příklad)

Postupuje se analogicky jako v příkladu 2, avšak rektifikační kolona 14 pracuje při normálním tlaku. V nádobě pro uvolňování tlaku 12 se upraví tlak na 0,18 MPa. Na rozdíl od příkladu 2 nebylo možno vedením 13 přivádět do rektifikační kolony 14 17,5 t/h, nýbrž pouze 12,5 t/h par dichlorethanu. Část reakčního tepla se musela odvádět přes výměník tepla 16 na dno kolony. V koloně 14 činila teplota na dně 95 °C a teplota v hlavě této kolony činila 84 °C.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby a čištění 1,2-dichlorethanu reakcí ethylenu a chlóru v reakční zóně, která obsahuje cirkulující kapalně prostředí s obsahem chlorovaných uhlovodíků se dvěma atomy uhlíku, při teplotě pod teplotou odpařování prostředí při tlaku panujícím v reakční zóně a v přítomnosti obvyklého katalyzátoru k přenosu chlóru a popřípadě inhibitoru ke snížení tvorby vedlejších produktů, za vzniku surového 1,2-dichlorethanu, který se odebírá z reakční zóny a čistí v následující oddělené frakcionační koloně, vyznačující se tím, že se

a) do cirkulujícího kapalněho prostředí přivádí ekvimolární množství ethylenu a chlóru a po intenzivním promíchání ve směšovací zóně se směs uvádí v reakci v reakční zóně při teplotě od 75 do 200 °C a při tlaku od 0,1 do 1,5 MPa, přičemž střední doba setrvání reakční směsi ve směšovací a reakční zóně činí 1 až 15 hodin,

b) z reakční zóny se část kapalně reakční směsi odebírá a tato část se rozděluje do dvou dílčích proudů, přičemž jeden dílčí proud slouží k odevzdávání tepelné energie ve výměníku tepla a potom se se sníženou teplotou vrací zpět do směšovací a reakční zóny, zatímco druhý dílčí proud se vede do nádoby pro uvolňování tlaku, ve které se ze druhého dílčího proudu odpaří odpovídající množství reakčního produktu vzniklého v reakční zóně, přičemž se tyto páry zavádějí do frakcionační kolony, zatímco neodpařený kapalný podíl druhého dílčího proudu se vrací do směšovací a reakční zóny cirkulujícího kapalněho prostředí, a

c) z par přiváděných do frakcionační kolony se destilačně odděluje 1,2-dichlorethan za použití části tepelné energie přenášené výměníkem tepla a 1,2-dichlorethan se odebírá hlavou kolony, přičemž na dně kolony se vyskytující výše chlorované produkty odebírají a zpracovávají se zvlášť.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že cirkulujícím kapalným prostředím je převážně 1,2-dichlorethan.

3. Způsob podle bodu 1 nebo 2, vyznačující se tím, že reakce ethylenu s chlórem se provádí při teplotě od 95 do 160 °C, tlaku od 0,1 do 1,5 MPa a za udržování střední doby prodlevy 2 až 10 hodin.

4. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačující se tím, že dílčí proud kapalně reakční směsi se po projití výměníkem tepla vrací s teplotou sníženou o 5 až 50 °C do směšovací a reakční zóny.

5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že se inertní plyny obsažené v reakční směsi nebo snadno vroucí chlorované uhlovodíky, jako je ethylchlorid, odebírají z horní části reakční zóny a ochlazují se v dále zařazeném chladiči tak, aby dichlorethan unikající s odpadními plyny zkondenzoval, načež se zkondenzovaný dichlorethan vede zpět do reakční zóny nebo se vede pro jiný využití.

6. Způsob podle bodů 1 až 5, vyznačující se tím, že se surový 1,2-dichlorethan vyrobený jiným způsobem buď zavádí do dále zařazeného chladiče a přivádí se odtokovým vedením chladiče do reakční zóny, nebo se

přivádí do jednoho z obou dílčích proudů po výměně tepla popřípadě po odpařování produktu před jejich návratem do reakční zóny.

7. Způsob podle bodů 1 až 6, vyznačující se tím, že množství cirkulující reakční směsi odebírané z reakční zóny činí 3- až 30násobek objemu reaktoru.

8. Způsob podle bodů 1 až 7, vyznačující se tím, že vznikající využitelná tepelná energie se používá k rektifikaci vzniklého, jakož i přídavného množství jiným způsobem vyrobeného 1,2-dichlorethanu.

9. Způsob podle bodů 1 až 7, vyznačující

se tím, že vznikající využitelná tepelná energie se zcela nebo částečně mimo postupu používá pro topné účely nebo pro výrobu páry.

10. Způsob podle bodů 1 až 9, vyznačující se tím, že se ve frakcionační koloně určené k oddělování 1,2-dichlorethanu z reakční směsi upraví vakuum tak, aby poměr tlaků mezi tlakem v reaktoru a tlakem ve frakcionační koloně činil 2 až 10 : 1.

11. Způsob podle bodu 10, vyznačující se tím, že tlak v reaktoru činí 0,1 až 0,5 MPa a tlak ve frakcionační koloně činí 0,09 až 0,02 MPa, zejména 0,07 až 0,05 MPa.

Obr. 1



