



(12) PATENT

(19) NO

(11) 338689

(13) B1

NORGE

(51) Int Cl.

C07C 17/02 (2006.01)

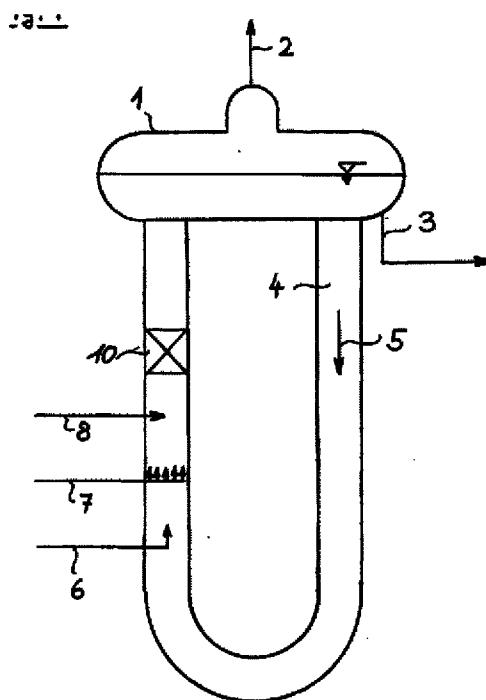
C07C 19/045 (2006.01)

B01F 3/04 (2006.01)

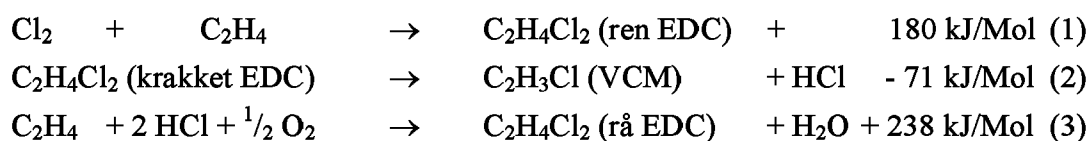
Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20073775	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2005.12.15 PCT/EP2005/013535
(22)	Inng.dag	2007.07.19	(85)	Videreføringsdag	2007.07.19
(24)	Løpedag	2005.12.15	(30)	Prioritet	2004.12.22, DE, 10 2004 063 090
(41)	Alm.tilgj	2007.09.14			
(45)	Meddelt	2016.10.03			
(73)	Innehaver	Uhde GmbH, Friedrich-Uhde-Str. 15, DE-44141 DORTMUND, Tyskland Vinnolit GmbH & Co KG, Profitcenter VinTec, Industrieparkstr. 1, DE-84508 BURBKIRCHEN, Tyskland			
(72)	Oppfinner	Michael Benje, Barkhausstrasse 6, DE-64289 DARMSTADT, Tyskland Harald Hafenscher, Im Herrenwald 29, DE-65779 KELKHEIM, Tyskland Reinhold Weis, Altenhainer Strasse 29, DE-65779 KELKHEIM, Tyskland			
(74)	Fullmektig	Zacco Norway AS, Postboks 2003 Vika, 0125 OSLO, Norge			
(54)	Benevnelse	Prosess og innretning for fremstilling av 1,2-dikloretan ved anvendelse av direkteklorering			
(56)	Anførte publikasjoner	WO 03070673 A DE 19910964 A1			
(57)	Sammendrag				

Prosess for fremstilling av 1,2-dikloretan med høy renhet fra oppløst klor og oppløst etylen som kommer i kontakt med hverandre i nærvær av et sirkulerende væskereaksjonsmiddel, der det nevnte middelet hovedsakelig består av 1,2-dikloretan og en katalysator, ved å anvende minst en reaksjonsenhet plassert vertikalt og designet som en sløyfe, der to benseksjoner i sløyfen står i forbindelse med en avgassingsbeholder plassert over enheten, der avgassingsenheten tjener til uttrekk av reaksjonsproduktet i gass- eller væskeform eller i begge former, fødepunktene for klor og oppløst etylen er plassert i sløyfens benseksjon der væsken stiger opp, ethvert oppstrøms fødepunkt for etylen etterfølges av et nedstrøms fødepunkt for oppløst klor, ethvert fødepunkt for klor etterfølges av minst ett fødepunkt for væskeformig 1,2-dikloretan, der innblanding av 1,2-dikloretan utføres med så mye kinetisk energi at en fullstendig blanding av 1,2-dikloretan, oppløst klor og etylen oppnås. Tilsatsen av væskeformig 1,2-dikloretan utføres fortrinnsvis ved hjelp av en eller flere dyseblandere. (Fig. 1)



Oppfinnelsen vedrører en prosess og innretning for fremstilling av 1,2-dikloretan, heretter referert til som EDC, som primært tjener som et mellomprodukt i fremstillingen av vinylklorid monomer, heretter referert til som VCM, som igjen er anvendt for å fremstille polyvinylklorid (PVC). Når EDC reagerer for å danne VCM, oppstår hydrogenklorid (HCl). Følgelig fremstilles EDC fortrinnsvis fra etylen (C_2H_4) og klor (Cl_2) på en måte, slik at balanse mellom hydrogenklorid (HCl) fremstilt og forbrukt i de forskjellige reaksjoner opprettholdes, som representert ved følgende reaksjonslikninger:



Proessen for fremstillingen av VCM med en adekvat HCl balanse – heretter referert til som “balansert VCM prosess” – består av følgende prosesstrinn:

- direktekloring, der en del av det nødvendige EDC er fremstilt fra etylen (C_2H_4) og klor (Cl_2) i nærvær av en homogen katalysator og blir gjort tilgjengelig som såkalt ren EDC;
- oksykloring, der den resterende del av det nødvendige EDC er fremstilt fra etylen (C_2H_4), hydrogenklorid (HCl) og oksygen (O_2) og blir gjort tilgjengelig som såkalt rå EDC;
- separasjonsrensning av EDC, der rå EDC sammen med resirkulert EDC returnert fra VCM separasjonstrinnet og, valgfritt, sammen med ren EDC fødes fra de sekundære produkter dannet i oksykloringen og EDC pyrolysetrinnene for å oppnå en såkalt føde EDC egnet for anvendelse i EDC pyrolysetrinnet; som et valg er det også mulig å destillere det rene EDC fra direktekloringstrinnet i den høyt kokende kolonnen i EDC destillasjonsseksjonen;
- EDC pyrolyse, der føde EDC krakkes termisk, og blandingen som forlater reaktoren, kjent som krakket gass, består av VCM, hydrogenklorid (HCl) og ureagert EDC så vel som sekundærprodukter;
- VCM separasjon, der det ønskede rene VCM produktet separeres fra den krakkede gassen, mens andre vesentlige stoffer, dvs hydrogenklorid (HCl) og ureagert EDC, som den krakkede gassen inneholder, gjenvinnes separat

som verdifulle stoffer og returneres som resirkulert HCl eller resirkulert EDC til den balanserte VCM prosessen.

I de fleste industrielle prosesser anvendes en sirkulasjonsstrøm av EDC reaksjonsprodukt som reaksjonsmiddelet i direktekloreringen. Dette kan oppnås i en sløyfereaktor med ekstern eller intern sirkulasjon. Sirkulasjonen kan også oppnås i et system med naturlig eller tvungen sirkulasjon. I de fleste tilfeller anvendes jernklorid som katalysator og i tillegg kan natriumklorid, som er istand til å hindre dannelsen av høyt kokende stoffer, bli tilsatt som et additiv.

Teknikkens stand med hensyn til direkteklorering er, for eksempel, beskrevet i DE 19 910 964 A1. Prosessen ifølge DE 19 910 964 A1 sikter mot å undertrykke bireaksjoner, spesielt fortsettelsen av kloreringsprosessen av EDC til 1,1,2-triklorethan, ved å la mesteparten av kloreringsreaksjonen foregå i den homogene væskefasen. Etylenet som er mindre løselig i EDC enn klor, er fullstendig oppløst i hovedstrømmen av det sirkulerende EDC reaksjonsfluidumet i en medstrøms boblekolonne. Kloreten som er mer lettløselig i EDC enn etylen, oppløses i en underavkjølt EDC delstrøm og den resulterende oppløsning av klor i EDC fødes til den sirkulerende hovedstrøm, som allerede inneholder det oppløste etylenet.

Reaksjon (1) kjøres som regel med et svakt etylenoverskudd for å unngå i hvert fall enhver korrosjon i reaktorsystemet, dannelsen av sekundærprodukter ved avslutningen av direktekloreringsreaksjonen og andre problemer forbundet med behandlingen av klorførende utløpsstrømmer. Klor og etylen fødes til reaktoren ved hjelp av en forholdsregulator, der styringsvariabelen er etyleninnholdet i reaksjonens utløpsstrøm. I dette tilfellet tas det alltid sikte på å minimalisere etylenoverskuddet ved reaktorutløpet så mye som mulig for å forhindre for store etylentap.

Det ble også funnet at reaksjon (1) frembrakte en særskilt høy rate av sekundærprodukter når den ble kjørt som væskefasereaksjon som vist i WO 03/070 673 A1. Dette nødvendiggjør at etylen er fullstendig oppløst i reaksjonsrøret før klor tilsettes. De små gassboblene som genereres i gassfordeleren vokser sakte ved koalesens når de beveger seg langs denne seksjonen og de når til slutt en konstant likevektsstørrelse som et resultat av koalesens og dekomposisjonsaktiviteter. Denne innvirkning påvirker masseoverføringen negativt da forstørrelsen av boblediameteren ved et gitt totalt gassvolum, reduserer overflaten som er tilgjengelig for masseoverføring.

Kinetikken i reaksjon (1) som finner sted i den tilstøtende reaksjonssone på en for en stor del homogen måte, følger hastighetsprinsippet av annen orden, følgelig med en meget høy hastighet. Reaksjonshastigheten faller brått ved slutten av reaksjonssonen når etylen- og klorkonsentrasjonene avtar gradvis.

De overlappende effekter som angår etylenløsningens oppførsel, selve reaksjonen og starten på kokingen, styrer åpenbart størrelsen på en i teknikkens stand kokende reaktor og gjør en påfølgende kapasitetsøkning vanskeligere.

Oppfinnelsens målsetting er derfor å fremskaffe en økonomisk og effektiv prosess som tillater et høyt produktutbytte i et så lite volum som mulig og dermed en kapasitetsøkning som ikke krever en større ekstern reaktordiameter og som samtidig leverer EDC med høy renhet.

Denne oppgaven realiseres med overholdelse av de tekniske detaljer i patentkrav 1. Det nevnte formålet løses som beskrevet nedenfor, der fødepunktene for klor og oppløst etylen arrangeres i benet på sløyfen, der væsken kan stige opp, og ethvert oppstrøms fødepunkt for etylen etterfølges av et fødepunkt for oppløst klor:

- ethvert fødepunkt for klor etterfølges av minst ett fødepunkt for EDC,
- tilsatsen av væskeformig EDC finner sted med så mye kinetisk energi at en fullstendig blanding av EDC, oppløst klor og etylen effektueres.

I et aspekt vedrører foreliggende oppfinnelse således en prosess for fremstilling av 1,2-diklorethan med høy renhet fra oppløst klor og oppløst etylen, som kommer i kontakt med hverandre i nærvær av et sirkulerende væskereaksjonsmiddel, der det nevnte middelet hovedsakelig består av 1,2-diklorethan og en katalysator, ved å anvende minst en reaksjonsenhet plassert vertikalt og designet i en sløyfe, der to benseksjoner i sløyfen står i forbindelse med en avgassingsbeholder plassert over enheten, der avgassingsbeholderen tjener til uttrekk av reaksjonsproduktet i gass- eller væskeform eller i begge former, fødepunktene for klor og oppløst etylen er plassert i sløyfens benseksjon der væsken stiger opp, ethvert oppstrøms fødepunkt for etylen etterfølges av et nedstrøms fødepunkt for oppløst klor, kjennetegnet ved at

- ethvert fødepunkt for klor etterfølges av minst ett fødepunkt for væskeformig 1,2-diklorethan, og
- tilsatsen av væskeformig 1,2-diklorethan finner sted med så mye kinetisk energi at fullstendig blanding av 1,2-diklorethan, oppløst klor og etylen er effektuert.

I et ytterligere aspekt vedrører foreliggende oppfinnelse en innretning for fremstilling av høyrent 1,2-dikloreten fra oppløst klor og oppløst etylen, som kommer i kontakt med hverandre i nærvær av et sirkulerende væskereaksjonsmiddel, der reaksjonsmiddelet hovedsakelig består av 1,2-dikloreten og en katalysator, ved å anvende utstyrsenheter beskrevet nedenfor:

- minst en reaksjonsenhet plassert vertikalt og designet som sløyfe,
- de to sløyfebenene står i forbindelse med en avgassingsbeholder plassert over enheten, der den nevnte beholderen tjener til å trekke ut reaksjonsproduktet i gass- eller væskeform,
- fødepunktene for klor og oppløst etylen er plassert i sløyfens benseksjon der væsken stiger opp,
- ethvert oppstrøms fødepunkt for etylen etterfølges av et nedstrøms fødepunkt for oppløst klor, kjennetegnet ved at
- ethvert fødepunkt for klor etterfølges av minst ett fødepunkt for 1,2-dikloreten, og
- tilsatsen av væskeformig 1,2-dikloreten finner sted med så stor kinetisk energi at fullstendig blanding av 1,2-dikloreten, oppløst klor og etylen er effektivt.

Væskeformig EDC er normalt tilgjengelig i de fleste anlegg av denne type fordi EDC som regel trekkes ut fra reaksjonsbeholderen og resirkuleres for varmegjenvinning. Svakt nedkjølt EDC resirkuleres normalt til benseksjonen på reaktorbeholderen, der nedoverstrømmen av væsken blir svakere. Dette tillater nedoverstrømmen av væsken til å bli forsterket ved et tilleggsstøt som styrker den naturlige sirkulasjon. Det ble nå funnet at dette tilleggsstøtet ikke er nødvendig hvis utbyttet pr oppholdstidsenhet økes tilsvarende og følgelig den totale omsetningen av EDC, fordi den termiske effekten som oppnås slik, fører til en tilfredsstillende økning av den naturlige sirkulasjon. Med henblikk på det faktum at en gass-/væskefase kontaktflate fortsetter å være fraværende innenfor hovedreaksjonssonen, som kunne katalysere dannelsen av sekundærprodukter, spesielt 1,1,2-trikloreten.

En ytterligere utførelsesform av oppfinnelsen fremskaffer innblanding av væskeformig 1,2-dikloreten ved å anvende en eller flere dyseblandere/e som også kalles blandetanker. Driftsmåten for en slik blander er i samsvar med en væskeinjektor. Typiske anvendelser for dyseblandere er blandingen av væskeinnholdet i beholdere eller tanker med sikte på å undertrykke enhver temperatur- eller konsentrasjonsgradient. Blanderen opereres i en neddykket posisjon for å få den kinetiske energi fra strålen til å dra det omgivende medium og å blande det omgivende beholderinnholdet med

drivmiddelet. Utløpsstrømmen fra dyseblanderen er mangedobbelt av drivmiddelet, slik at selv store beholderinnhold kan bli fullstendig blandet. Oppfinnelsens formål er å gjøre bruk av dyseblandere for å utnytte den kinetiske energien i EDC sløyfen, slik at reaksjonsparene klor og etylen kan bli blandet så raskt som mulig nedstrøms fødepunktet for oppløst klor.

Ytterligere utførelsesformer av oppfinnelsen vedrører plasseringen for dyseblanderen eller flere dyseblandere, hvis det er anvendelig. De/-n nevnte blander/-e kan plasseres inni reaktorsløyfen på en slik måte at væsken som forlater dem genererer enten en tangentiell strøm sett fra rørtverrsnittet og med hovedstrømmen strømmende oppover, eller en oppadgående strøm sett fra lengdesnittet og som forsterker den oppadgående strømmen, eller slik at begge strømningsretningene forsterkes. Dyseblanderplasseringen er anbrakt på tvers sett fra lengdesnittet eller rørtverrsnittet.

I det siste tilfellet strømmer utløpsstrømmen fra dyseblandere/-n i en oppadgåendeorientert retning. Når strømmen rettes inn aksielt er det ikke skadelig for strømmen om den inneholder en radiell komponent, et kriterie som verken vil påvirke blandingsforholdet vesentlig eller øke det på noen måte. En fagspesialist vil velge en oppadgående aksiell retning når og hvis en statisk blander i tillegg monteres over dyseblandernivået.

Forholdsreglene beskrevet over åpenbarer at en kokende reaktor med konvensjonell størrelse kan bli utblokket ifølge den foreliggende oppfinnelsen, slik at omsetningshastigheten dobles ifølge reaksjon (1). Den vesentlige fordelen med oppfinnelsen består følgelig i den naturlige utblokking av den respektive enhet når kapasiteten økes i eksisterende anlegg. Det er logisk at denne fremgangsmåten blir spesielt effektiv i tilfeller med storskalaanlegg hvis den initielle planlegging allerede inkluderer teknikaliteter for fødeinnretningen som beskrevet i denne oppfinnelsen.

Oppfinnelsen omfatter også innretningen som kreves for å kjøre denne prosessen ved hjelp av en kokende reaktor som består av en avgassingsbeholder, en reaksjonssløyfe med naturlig sirkulasjon og uttrekksinnretninger for produsert EDC, og en eller flere dyseblandere installert på minst ett nivå og plassert på måten beskrevet ovenfor. Den nevnte innretningen kan valgfritt være utstyrt med statiske blandere.

Oppfinnelsen er illustrert på basis av eksemplet vist i Fig. 1 til Fig. 3. Fig. 1 viser en direktekloreringsreaktor som består av en avgassingsbeholder 1, der gassformig EDC 2

og væskeformig EDC 3 trekkes ut, og sløyfen 4 med sirkulerende væske EDC 5, som er representert ved en retningspil, og der reaksjonen (1) finner sted. Den oppstigende seksjonen av sløyfen 4 har plass til etterfølgende fødepunkter for etylen 6, oppløst klor 7 og EDC 8; imidlertid kan en mengde fødepunkter også bli plassert i selve reaktorsløyfen.

Fig. 2 er et tverrsnittsutsnitt av den oppstigende rørformede seksjonen av sløyfe 4 med plasseringen av tre dyseblandere 9a, 9b og 9c referert til i dette eksempel og føde med EDC 8. EDC anvendt for dette formål kan dannes enten fra det væskeformige uttrekket EDC 3 ved frigivelse av varme eller fra kondensert EDC 2 som var gassformig før og blir returnert. Det er selvfølgelig mulig å nyttiggjøre en blanding av begge. I overensstemmelse med Fig. 1, kan en statisk blander bli installert over nivået til dyseblanderne.

Fig. 3 viser et lengdeutsnitt av den oppstigende seksjon av sløyfe 4 der oppløsningen av etylen allerede har funnet sted. I dette tilfellet måles det oppløste klor 7 og blandes inn via en mengde dyser plassert over hele tverrsnittet. Dyseblanderen 9a, som fødes med EDC 8, er installert direkte over den nevnte klormålerseksjonen; de andre dyseblanderne er ikke vist på tegningen, men kan bli fremskaffet, og over blanderen 9a er det en statisk blander 10. Dyseblanderen 9a er rettet inn aksielt oppover og øker strømmen og bidrar til en støtkomponent, som skal kompensere for trykktapet forårsaket av den statiske blanderen, slik at det samtidig produseres en så fullstendig strømvirvling som mulig.

Tegnforklaring til referansenumrene

- 1 Avgassingsbeholder
- 2 Gassformig EDC
- 3 Væskeformig EDC
- 4 Sløyfe
- 5 Væskeformig EDC
- 6 Fødepunkt for etylen
- 7 Fødepunkt for klor
- 8 EDC
- 9a Dyseblender
- 9b Dyseblender
- 9c Dyseblender
- 10 Statisk blender

P a t e n t k r a v

1.

Prosess for fremstilling av 1,2-dikloreten med høy renhet fra oppløst klor og oppløst etylen, som kommer i kontakt med hverandre i nærvær av et sirkulerende væskereaksjonsmiddel, der det nevnte middelet hovedsakelig består av 1,2-dikloreten og en katalysator, ved å anvende minst en reaksjonsenhet plassert vertikalt og designet i en sløyfe, der to benseksjoner i sløyfen står i forbindelse med en avgassingsbeholder plassert over enheten, der avgassingsbeholderen tjener til uttrekk av reaksjonsproduktet i gass- eller væskeform eller i begge former, fødepunktene for klor og oppløst etylen er plassert i sløyfens benseksjon der væsken stiger opp, ethvert oppstrøms fødepunkt for etylen etterfølges av et nedstrøms fødepunkt for oppløst klor,

k a r a k t e r i s e r t v e d a t

- ethvert fødepunkt for klor etterfølges av minst ett fødepunkt for væskeformig 1,2-dikloreten, og
- tilsatsen av væskeformig 1,2-dikloreten finner sted med så mye kinetisk energi at fullstendig blanding av 1,2-dikloreten, oppløst klor og etylen er effektivt.

2.

Prosess ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at tilsatsen av væskeformig 1,2-dikloreten er effektivt ved hjelp av en eller flere dyseblandere.

3.

Prosess ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at dyseblanderen/dyseblanderne er plassert i sløyfereaktoren på en slik måte at væsken som forlater blanderne, strømmer på tvers av den oppadgående hovedstrømretningen.

4.

Prosess ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at dyseblanderen/dyseblanderne er plassert i sløyfereaktoren på en slik måte at væsken som forlater blanderne, genererer en tangentiell strøm sett fra rørtverrsnittet, der den nevnte strømmen overlapper og strekker seg ut over den oppadgående hovedstrømretningen.

5.

Prosess ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at dyseblander/dyseblanderne er plassert i sløfereaktoren på en slik måte at væsken som forlater blanderne, genererer en oppadgående strøm sett fra lengdesnittet, der den nevnte strømmen forsterker den oppadgående hovedstrømretning.

6.

Prosess ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at dyseblander/dyseblanderne er plassert i sløfereaktoren på en slik måte at væsken som forlater blanderen/blanderne, genererer en oppadgående strøm sett fra lengdesnittet, der den nevnte strømmen forsterker den oppadgående hovedstrømretning.

7.

Prosess ifølge ett av de foregående kravene 2 til 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at det er mulig også å sette til en statisk blander til dyseblanderne, der den statiske blanderen plasseres i den oppadgående sløfeseksjonen i sløfereaktoren.

8.

Innretning for fremstilling av høyrent 1,2-diklorethan fra oppløst klor og oppløst etylen, som kommer i kontakt med hverandre i nærvær av et sirkulerende væskereaksjonsmiddel, der reaksjonsmiddelet hovedsakelig består av 1,2-diklorethan og en katalysator, ved å anvende utstyrsenheter beskrevet nedenfor:

- minst en reaksjonsenhet plassert vertikalt og designet som sløyfe,
- de to sløyfebenene står i forbindelse med en avgassingsbeholder plassert over enheten, der den nevnte beholderen tjener til å trekke ut reaksjonsproduktet i gass- eller væskeform,
- fødepunktene for klor og oppløst etylen er plassert i sløfens benseksjon der væsken stiger opp,
- ethvert oppstrøms fødepunkt for etylen etterfølges av et nedstrøms fødepunkt for oppløst klor,

k a r a k t e r i s e r t v e d at

- ethvert fødepunkt for klor etterfølges av minst ett fødepunkt for 1,2-diklorethan, og
- tilsatsen av væskeformig 1,2-diklorethan finner sted med så stor kinetisk energi at fullstendig blanding av 1,2-diklorethan, oppløst klor og etylen er effektivt.

9.

Innretning ifølge Krav 8, k a r a k t e r i s e r t v e d at innretningen som er egnet for føden med høy kinetisk energi, slik at fullstendig blanding av 1,2-dikloreten, oppløst klor og etylen sikres, består av flere dyseblandere.

10.

Innretning ifølge Krav 9, k a r a k t e r i s e r t v e d at dyseblanderen/dyseblanderne er plassert i sløyfereaktoren på en slik måte at væsken som forlater blanderen/blanderne strømmer på tvers av den oppadgående hovedstrømretningen.

11.

Innretning ifølge Krav 9, k a r a k t e r i s e r t v e d at dyseblanderen/dyseblanderne er plassert i sløyfereaktoren på en slik måte at væsken som forlater blanderen/blanderne genererer en tangentiell strøm sett fra rørtverrsnittet, der den nevnte strømmen overlapper og strekker seg ut over den oppadgående hovedstrømretningen.

12.

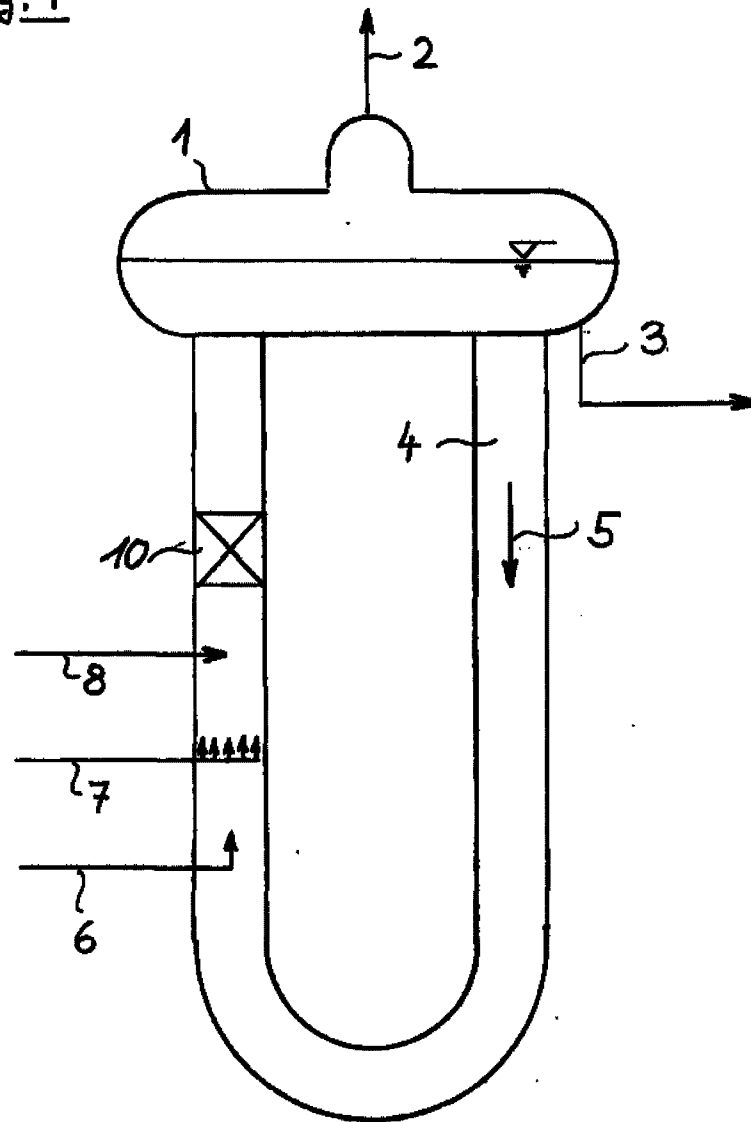
Innretning ifølge Krav 9, k a r a k t e r i s e r t v e d at dyseblanderen/dyseblanderne er plassert i sløyfereaktoren på en slik måte at væsken som forlater dyseblanderen/dyseblanderne genererer en oppadgående strøm sett fra lengderetningen, der den nevnte strømmen forsterker den oppadgående hovedstrømretningen.

13.

Innretning ifølge Krav 9, k a r a k t e r i s e r t v e d at dyseblanderen/dyseblanderne er plassert i sløyfereaktoren på en slik måte at væsken som forlater dyseblanderen/dyseblanderne genererer en tangentiell strøm sett fra rørtverrsnittet, der den nevnte strømmen overlapper den oppadgående hovedstrømretning, så vel som en oppadgående strøm sett fra lengdesnittet, derved forsterkende den oppadgående strøm.

14.

Innretning ifølge et hvilket som helst av de foregående Krav 9 til 13, k a r a -
k t e r i s e r t v e d at det er mulig å kombinere også en statisk
blander med dyseblanderne, der den statiske blander plasseres i den oppadgående
sløyfeseksjon i sløyfereaktoren.

Fig. 1Fig. 2