

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

49813

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 22. V. 1963 (P 101 663)

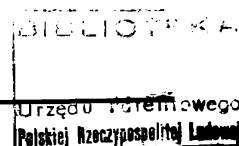
Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 26. VI. 1965

Kl. 12 g, 1/01

MKP B 01 j 1100

UKD



Współtwórcy wynalazku: prof. Aleksander Pilc, inż. Jan Kubica,
dr. Zbigniew Leszczyński, inż. Hipolit Dobrowolski,
mgr inż. Włodzimierz Bacia

Właściciel patentu: Instytut Chemii Ogólnej, Warszawa (Polska)

Sposób prowadzenia ciągłego procesu amonolizy chlorku etylenu do etylenoamin i ich chlorowodorków

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób prowadzenia ciągłego procesu amonolizy chlorku etylenu w celu otrzymania etylenoamin i ich chlorowodorków.

Ograniczona rozpuszczalność chlorku etylenu w wodnych roztworach amoniaku wymaga doboru odpowiednich warunków mieszania reagentów, a uzyskanie w produkcie reakcji odpowiednio korzystnego stosunku etylenodwuaminy do wyższych etylenoamin zmusza do stosowania wielokrotnych nadmiarów amoniaku w stosunku do ilości stechiometrycznie potrzebnej do amonolizy chlorku etylenu. Selektywność procesu wymaga dodatkowo zastosowania warunków zmniejszających do minimum szybkość reakcji następczych, w toku których powstają wyższe etylenoaminy.

Jeden ze znanych ciągłych sposobów otrzymywania etylenoamin polega na przepuszczaniu reagentów przez urządzenie w kształcie kolumny rektyfikacyjnej. Posiada on jednak szereg wad, z których do najistotniejszych zaliczyć należy znaczne różnice stężenia amoniaku i chlorku etylenu w fazie gazowej i ciekłej na różnych poziomach wysokości kolumny, co nie daje możliwości selektywnego prowadzenia procesu amonolizy.

Inny sposób prowadzenia procesu amonolizy polega na przeprowadzaniu ciekłej mieszaniny substratów przez reaktor wieżowy, wielosekcyjny z dolnym segmentem wyposażonym w dwie przeciwległe skierowane dysze wprowadzające chlorek etylenu i roztwór amoniaku. Mieszanina substratów

2

przepływa do górnych segmentów wieży przez zwężki o przegrodach między segmentami celem ponownego przemieszania substratów. Reaktor tego typu nie zapewnia trwałej homogenizacji substratów bez niepożądanego oddzielania się warstwy chlorku etylenu, ani odpowiedniej regulacji temperatury reakcji w poszczególnych segmentach.

Ciągły sposób amonolizy chlorku etylenu do etylenoamin i chlorowodorków będący przedmiotem niniejszego wynalazku polega na przetwarzaniu wodnych roztworów amoniaku i chlorku etylenu pod ciśnieniem równym lub wyższym od prężności par substratów przez pionowe rury połączone szeregowo, z których pierwsze człony, zawierające jeszcze 15 dwie fazy ciekłe, składają się z rur na przemian wąskich i szerokich. W wąskich rurach mieszanina wznosi się ku górze ruchem burzliwym, powodując emulgowanie składników, a w rurach szerokich spływa ku dołowi. Dodatkowe zwiększenie powierzchni faz reagujących uzyskuje się przez 20 wmontowanie dysz rozpylających mieszadeł, lub wypełnienie rur reakcyjnych kształtkami ceramicznymi.

W tych warunkach przy zachowaniu tego samego stosunku substratów oraz temperatury w zakresie 80—150°C osiąga się, w porównaniu z innymi 25 metodami, dużą wydajność z jednostki pojemności reaktora, wysoki stopień przereagowania substancji w kierunku etylenodwuaminy, a więc większą ogólną wydajność etylenoamin z jednego kilograma chlorku etylenu. Poza tym nie następuje zaleganie 30

warstw chlorku etylenu w dolnych częściach reaktora, co zmniejsza korozję tych części aparatów i zwiększa selektywność prowadzonego procesu, głównie do etylenodwuaminy.

Sposób ten umożliwia prowadzenie reakcji w szerokim zakresie ciśnień i stężeń amoniaku oraz zapewnia łatwy odbiór ciepła reakcji i regulację temperatury.

Końcowe człony reaktora, w którym nie ma już oddzielnej fazy chlorku etylenu, składają się z rur lub pojemników o dowolnej średnicy. Z reaktora odbiera się całą ilość surowego produktu lub przedtem oddestylowuje część nadmiaru amoniaku, zawracając ją do reakcji przez rozpuszczenie w strumieniu świeżego roztworu amoniaku. W ten sposób wykorzystuje się ciepło rozpuszczania na podgrzanie doprowadzonego z zewnątrz roztworu amoniaku i tym samym powoduje wyraźne obniżenie zużycia ciepła i związanych z tym kosztów produkcji.

Surowy produkt otrzymywany z reaktora poddaje się dalszym operacjom oddzielania pozostałej ilości amoniaku i etylenoamin. Powstałe w procesie amonolizy produkty gazowe, jak chlorek winylu, lub doprowadzane z substratami gazy obojętne odprowadzane są z reaktora razem z produktami ciekłymi lub oddzielnie z parowej części reaktora.

Przykład. Proces amonolizy chlorku etylenu w przedstawionym na fig. 1 reaktorze prowadzi się z 50%-owym wodnym roztworem amoniaku, przy molowym stosunku amoniaku do chlorku etylenu 20:1. Temperatura procesu wynosi 100°C, a ciśnienie 32 atn.

Do wieży absorpcyjnej 3 przewodem 1 doprowadza się 30%-owy wodny roztwór amoniaku, wydzielony z surowego produktu oraz ciekły bezwodny amoniak. Ilość dozowanego ciekłego bezwodnego amoniaku odpowiada ilości amoniaku zużytego w reakcji z uwzględnieniem strat amoniaku powstałych w procesie. W wieży absorpcyjnej 3 dozowany amoniak nasycza się gazowym amoniakiem oddestylowanym w temperaturze 130—140°C z destylatora 7 aż do uzyskania stężenia 50%.

Absorber 3 umieszczony jest na odpowiedniej wysokości, tak aby ciśnienie słupa roztworu amoniaku powodowało przepływ substratów przez układ reakcyjny. 50%-owy roztwór amoniaku spływa z absorbera 3 poprzez wymiennik ciepła 4 do pierwszej wąskiej rury reakcyjnej 5, do której dozowany jest również chlorek etylenu przewodem 2. W rurach 5 na skutek utrzymywania w nich przepływu burzliwego uzyskuje się potrzebne zmieszanie substratów. W rurach 6 przepływ substratów odbywa się z góry na dół. Rury te mają połączenia z górną przestrzenią gazową reaktora dla wyrównania ciśnienia.

Z przestrzeni reakcyjnej 5 i 6 mieszanina poreakcyjna przepływa do destylatora 7, w którym około 50% niezwiązanego amoniaku ulega odparowaniu w temperaturze 130—140°C. Po schłodzeniu lub skropleniu w chłodnicy 8 amoniak absorbowany jest w

absorberze 3. Surowy produkt pozbawiony części amoniaku podlega rozprężeniu i dalszym operacjom rozdzielania znanymi metodami. Rury reakcyjne 5 i 6 oraz absorber 3 są umieszczone w płaszczu parowym, przez który cyrkuluje wrząca woda pod ciśnieniem atmosferycznym.

Parę wodną z płaszcza reaktora wykorzystuje się do celów ogrzewczych w dalszych operacjach wydzielania etylenoamin z produktów reakcji. Powstające w reakcji amonolizy nieznaczne ilości produktów gazowych, jak np. chlorek winylu, odprowadza się częściowo z surowym produktem reakcji zaworem 9, a częściowo z przestrzeni gazowej reaktora zaworem 10.

Stopień przereagowania chlorku etylenu do etylenodwuaminy wynosi w tych warunkach 70—80%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób prowadzenia ciągłego procesu amonolizy chlorku etylenu do etylenoamin i ich chlorowodorków **znamienny tym**, że mieszaninę o dowolnym stosunku chlorku etylenu do amoniaku w wodnym roztworze o różnym stężeniu przetłacza się pod ciśnieniem równym lub wyższym od prężności par substratów przez pionowe, połączone szeregowo rury, których pierwsze człony zawierające jeszcze dwie fazy ciekłe stanowią rury na przemian wąskie i szerokie, przy czym w wąskich rurach mieszanina reakcyjna wznosi się ku górze ruchem burzliwym, powodując emulgowanie składników, a w rurach szerokich spływa ku dołowi, natomiast pozostałe człony reaktora składają się z rur o dowolnej średnicy.
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że amoniak regeneruje się częściowo przez oddestylowywanie go z przereagowanej mieszaniny pod ciśnieniem panującym w układzie i zawraca go do wyjściowej mieszaniny.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2 **znamienny tym**, że prowadzi się go w reaktorze wyposażonym w dodatkowe urządzenia do zwiększania powierzchni faz reagujących, jak dysze rozpylające, mieszadła lub wypełnienie go z kształtkami ceramicznymi.
4. Sposób według zastrz. 1, 2 i 3 **znamienny tym**, że powstałe w reakcji produkty gazowe lub też doprowadzone z substratami gazy obojętne odprowadzane są z reaktora razem z produktami ciekłymi lub oddzielnie z parowej przestrzeni reaktora.
5. Sposób według zastrz. 1, 2, 3, i 4 **znamienny tym**, że proces prowadzi się w zakresie temperatur 80—150°C, przy czym temperatury te utrzymuje się przez przeponowe odprowadzanie ciepła reakcji poprzez ścianki rur reakcyjnych, albo przez odparowywanie części amoniaku z przestrzeni reakcyjnej, lub też równocześnie za pomocą obu tych sposobów.

