

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07C 19/045

C07C 17/02

C07C 17/395

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97109655.4

[45]授权公告日 2001 年 5 月 9 日

[11]授权公告号 CN 1065519C

[22]申请日 1997.3.14 [24]颁证日 2001.1.13

[21]申请号 97109655.4

[30]优先权

[32]1996.3.14 [33]FR [31]9603208

[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 S·达勒

[56]参考文献

FR-A-2038347 1971.1.8 C07C19/00

CA VOL 101, NO18 文摘号 152486 1984.10.29

BORDAS Z ETAL CHLORINATION OF THE THER-
MAL DECOMPOSITION PRODUCTS OF DICHLOR-
CETHANE IN PRODUCJNG VIN

审查员 刘广新

[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

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 在热裂解 1,2-二氯乙烷时生成的低沸点
副产物的转化方法

[57]摘要

本发明涉及在热裂解 1,2-二氯乙烷时生成的轻质
副产物的转化方法。

这种方法是在制备 1,2-二氯乙烷时所得到的产物
存在下,在制备 1,,2-二氯乙烷之后直接氯化所述的轻
质副产物。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 转化在热裂解 1,2-二氯乙烷(DCE)时生成的沸点低于 83.7% 的轻质副产物的方法,所述方法的特征在于,在制备 1,2-二氯乙烷时生成的所述产物存在下和在温度 20℃~80℃ 的温度下,在通过乙烯直接氯化制备 1,2-二氯乙烷之后直接进行所述轻质副产物的氯化。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于通过乙烯直接氯化法制备 1,2-二氯乙烷得到的所述产物主要含有 1,2-二氯乙烷、催化剂和氯气。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述温度是 50℃~70℃。

4. 根据权利要求 1~3 中任一权利要求所述方法,其特征在于所述氯化反应是用分子氯进行的。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其特征在于分子氯的浓度保持在离开轻质物氯化反应区的产物为 100—2000 毫克/公斤。

6. 根据权利要求 5 所述的方法,其特征在于,所述分子氯的浓度是 200~500 毫克/公斤。

7. 根据权利要求 1~6 中任一权利要求所述的方法,其特征在于所述停留时间至少为 10 分钟。

8. 根据权利要求 7 所述的方法,其特征在于所述停留时间为 20~40 分钟。

9. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于由制备 1,2-二氯乙烷得到的所述产物中的催化剂是三氯化铁。

10. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于由制备 1,2-二氯乙烷得到的所述产物中的催化剂浓度是 20ppm~200ppm。

在热裂解 1,2-二氯乙烷时生成 的低沸点副产物的转化方法

本发明涉及在制备氯乙烯时热裂解 1,2-二氯乙烷过程生成的副产物的转化方法。

氯乙烯的实际工业制备方法是基于热裂解 1,2-二氯乙烷。一般说来,制取 1,2-二氯乙烷的方法,一个是采用液相氯化乙烯;另一个是采用蒸汽相氯氧化乙烯,用一种含氧气体和来源于上述热裂解 1,2-二氯乙烷和/或任何其它来源的盐酸蒸汽相氯氧化乙烯。进行热裂解 1,2-二氯乙烷(下面用 DCE 代表)通常的温度是 $300^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$,压力是 8 巴 $\sim$ 40 巴。

在要裂解的 DCE 中存在一定数量可能的副产物,它们或者来源于热离解的再循环的产物,或者来源于 DCE 生产过程中的生成物。

与纯 DCE 的情形相比,这些副产物具有更快引起裂解炉焦化的性质。这种焦化招致反应区域物料损失增大,由此导致不得不经常中断生产并清理这个区域。另一方面,反应器内壁上出现结焦引起温度升高对材料的稳定性产生损害。

这些副产物可以分为轻质副产物和重质副产物。

现在规定沸点低于 83.7°C 的产物是轻质副产物(下面用轻质物代表),沸点高于 83.7°C 的产物是重质副产物(下面用重质物代表)。

在所述轻质物中,可以列举出饱和的和不饱和的,或者氯化的脂族烃类,例如 1,3-丁二烯、乙炔、2-氯-1,3-丁二烯、氯丁二烯、1,1-二氯乙烯(反式)、1,1-二氯乙烷、亚乙烯氯、氯仿、四氯化碳、1,1,2-三氯乙烯。也可以检测到芳烃,例如苯。

某些轻质物与未转化的 DCE 的分离是困难的,因为它们的沸点与 DCE 的沸点特别接近($PE_{760} = 83.7^{\circ}\text{C}$),还因为它们和 DCE 形成共沸混合物。用通常的蒸馏法几乎不能和 DCE 分离的 1,1,2-三氯乙烯尤其是这样的。

一般地,来自热裂解的这些产物用连续蒸馏进行分离。

于是在第一个蒸馏塔里,头馏份回收可以用于氯氧化乙烯的盐酸、在

第二个蒸馏塔里,头馏份回收氯乙烯。

在第三个蒸馏塔里,头馏份回收轻质物,尾馏份回收重质物和大量的 DCE。

通常地,要将重质物进行新的蒸馏,该蒸馏能够回收未转化的 DCE,其纯度足可以加到裂解区域中。

就轻质物而言,已知有许多方法用来从未转化的 DCE 中除去轻质物。

于是,根据英国专利 GB938,824,将离解产物(由氯乙烯、氯化氢气体未转化的 DCE 和各种副产物构成)剧烈冷却,如前面提到的那样,采用分离法分离 HCl、氯乙烯,然后将这些轻质物,必要时与一部分未转化 DCE 相混合,在叫作分馏塔的塔上部蒸馏除去低沸点产物,分离这种蒸馏产物,在分馏高沸点产物的塔中除去大部分未转化 DCE,以便将这种蒸馏产物与高沸点产物分离,再将该蒸馏物送回到离解蛇管中为的是新的离解。这个方法的缺点是不能消除低沸点产物循环,和以高 DCE 损失为代价。

按照专利 FR2 038 347 中所述的方法,将这些轻质物转化为高沸点,即超过 83.7℃ 的产物,并采用蒸馏法从这些高沸点产物中提取纯 DCE。这个方法的特征在于,在把乙烯氯化为 DCE 的常用的催化剂参与下,在温度 30~85℃ 下,将氯气加到不纯的 DCE 中。优选地,用 50~500ppm(以 DCE)计 FeCl_3 作为催化剂进行。可以按照如下的方式将不纯的 DCE 加到用于氯和乙烯反应生成 DCE 的已知的设备里进行,将乙烯和不纯的 DCE 在催化剂参与下一起加到所述设备里,用水洗分离催化剂和采用蒸馏从高沸点杂质中除去纯二氯乙烷。

按照第二种实施方案,为了从低沸点产物中蒸馏释放出不纯的 DCE,可以连续回收全部或部分低沸点产物浓缩物,这些低沸点产物积累在所考虑的低沸点产物的分馏塔的上部,在催化剂存在的条件下把所述量的浓缩物加入到氯气中,并将含有催化剂的混合物回送到低沸点产物的分馏塔中;将这种产物从低沸点产物的分馏塔底部连续转移到高沸点产物的分馏塔中,并采用蒸馏法从含有催化剂的高沸点产物回收纯 DCE。

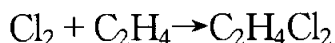
在第三个实施方案中,为了从低沸点产物中蒸馏释放不纯的 DCE,可以连续回收全部或部分在蒸馏塔上部积累的低沸点产物的浓缩物,在催化剂存在的条件下将所述量的浓缩物加到氯气中,并将含催化剂混合物回送到蒸馏塔下部,在蒸馏塔的顶部的下连续回收纯 DCE,并由该蒸馏塔的底部排出高沸点产物。

这些各种不同的操作方式尽管有效地降低了某些副产品的含量,但仍

然有某些缺点。

往直接氯化乙烯制备 DCE 的区域加轻质物的作法必须以大大过量的氯实施。这导致昂贵的后处理以破坏未消耗的氯。

另一方面,在乙烯氯化反应器中氯化轻质物会导致严重损失下列反应的选择性



该反应的特征在于生成的 1,1,2-三氯乙烷非常显著增加。

在如上述实施方案 2 和 3 中,氯化轻质物必需一个补充设备,艰难操作,达到良好控制氯化反应,以及尤其是加入后来必须除去的催化剂。

现在已经发现了一种当热裂解 1,2-二氯乙烷(DCE)时生成的轻质副产物的转化方法,所述方法的特征在于,在制备 1,2-二氯乙烷生成的所述产物的存在下,在 20℃~80℃ 的温度下,优选的是 50℃~70℃ 下,在直接氯化乙烯制备 1,2-二氯乙烷后,直接进行所述的轻质副产物的氯化。根据本发明,制备 DCE 的生成物主要含有 DCE、催化剂和氯。

根据本发明,在均相反应区域中连续进行这些轻质物的氯化反应是有利的,该区域在直接氯化乙烯的反应器下游,即把由直接氯化乙烯生成的产物、氯和所述待转化的轻质物连续加入该反应区域。

操作在无任何光照下进行。

由乙烯直接氯化生成的产物的氯重量含量可以达到 20000ppm,甚至更高,而优选的是 300~5000ppm。

根据本发明,在采用乙烯直接氯化法制备 DCE 的生成物中的催化剂可以是一种 Lewis 酸(路易斯酸),例如的三氯化铁。

根据本发明,在制备 DCE 的生成物中催化剂含量可以是 20~200ppm,优选的是 30~80ppm。如果在轻质物的转化区里域额外加入诸如上述规定的催化剂,并不超出本发明的范围。

根据本发明,所加的氯(优选的是处于分子状态的)溶解于反应介质中,其浓度保持在每公斤从轻质物氯化反应区域出来的生成物为 100 毫克~2000 毫克为宜,而优选浓度是 200—500 毫克/公斤。

根据本发明,停留时间至少是 10 分钟,优选的是 20~40 分钟。

根据本发明,使用的分子氯可以或者是在反应前进行气化的液体形式,或者是自然状态氯气的形式。例如从采用电解氯化钠水溶液制取氯的车间收集到的氯气,使用纯度为 99.9% 的液态氯或纯度为 95% 氯实际上

是无区别的,其主要杂质由 CO_2 、 O_2 、 N_2 、 H_2 和 CO 构成,这些气体在该反应的操作条件下是惰性的。所用的氯气可用刚列举的那些惰性气体稀释。这样一种稀释其稀释剂/氯气的摩尔比可以高达 1:1 而不妨害所述反应。

根据本发明,这些轻质物的氯化在直接氯化单元进行是有利的,该直接氯化单元是在位于所述直接氯化反应器下游的如缓冲罐之类的现有装置中。

从这些轻质物氯化区域出来的产物根据发明最好进行两次洗涤;第一次用水洗;第二次,用至少一种强碱溶液洗涤,然后进行蒸馏分离,这样能够把 DCE 从氯化的轻质物和由乙烯直接氯化反应产生的杂质中分离出来。这样获得的 DCE 具有足以送其去热裂解的纯度。

本发明的方法导致消耗较少的氯和使用较少量碱溶液。

还有,本发明的方法可以保持乙烯直接氯化反应良好的选择性。

我们也注意到,本发明的轻质物氯化反应不需要补充物料,因为这种反应是在乙烯直接氯化单元中进行的。下面的实施例具体说明本发明。

实施例

在一个配备保持反应器内部温度恒定的温度调节系统的普通钢制反应器内进行乙烯氯化反应。

从上述反应器出来的产物流具有以下特征:

- 流量: 38.5t/h
- 温度: 62℃
- 压力: 大气压
- 氯气: 1000ppm
- 氯化铁 30ppm(以铁表示)
- 1,2-二氯乙烷:99.8%(重量)

这个产物流流到一个缓冲罐中,此罐还回收来自直接氯化反应生成气体的冷凝结(lacondensation des events)时得到的 DCE。

加入的这个流量与轻质物的流量相同,轻质物来自 DCE 热裂解段,并且按照分馏塔分离高沸点产物。

这个轻质物流有以下的特征：

– 流量： 2300kg/h

– 重量组成：

DCE： 90 %

轻质物：10 %

这些轻质物具体地由苯、氯乙烯、亚乙烯氯、反式二氯乙烯、氯丁二烯、2-氯-1,3-丁二烯、1,1,2-三氯乙烯、氯仿、四氯化碳构成。

在缓冲罐中的停留时间是 20 分，温度接近 60℃。

补充氯气。以便维持产物中 300ppm 的氯过量。

从缓冲罐出来的这些产物先用水洗涤，再用苛性钠溶液洗涤，然后蒸馏分离。

总消耗 120kg/h 氯（其中约 30kg/h 来自直接氯化反应器的物流，90kg/h 来自补充氯气），回收 200kg/h 重质物杂质。

从缓冲罐中出来的物流具体地再也不含苯、氯乙烯和氯丁二稀。

未观察到在直接氯化反应器中生成的 DCE 的质量有中任何下降，而在直接氯化反应器中氯化轻质物却引起例如 DCE 重量下降 6000ppm。