



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

235995

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³

C 07 C 19/045
C 07 C 17/20

(22) Přihlášeno 08 12 82
(21) (PV 9366-83)
(32) (31)(33) Právo přednosti od 08 12 81
(P 31 48 450.6) Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 31 08 84

(45) Vydáno 15 12 86

(72) Autor vynálezu

HUNDECK JOACHIM dr., BONN, SCHOLZ HARALD dr., ERFTSTADT, HENNEN HANS,
HÜRTH (NSR)

(73) Majitel patentu

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, FRANKFURT/M. (NSR)

(54) Způsob výroby 1,2-dichlorethanu

Způsob výroby 1,2-dichlorethanu reakcí ethylenu s chlórem v rozpouštědle v přítomnosti směsného katalyzátoru z bezvodého chloridu železitého a další složky směsi a popřípadě v přítomnosti inhibitoru k zabránění tvorby vedlejších produktů při teplotě od 20 do 200 °C a při atmosférickém nebo zvýšeném tlaku a oddělováním 1,2-dichlorethanu z chlorační směsi destilací, vyznačující se tím, že další složkou směsi je amoniak, primární, sekundární nebo terciární alkylamin, aralkylamin, arylamin nebo alicyklický amin nebo polyamin nebo sůl této dusíkaté báze s halogenem, zejména chlorid amonný, přičemž tato další složka je přítomna ve směsi v ekvivalentním množství, vztaženo na množství chloridu železitého a koncentrace chloridu železitého činí 0,005 až 0,5 % hmotnostního, vztaženo na množství rozpouštědla.

Předložený vynález se týká způsobu výroby 1,2-dichlorethanu.

Výroba 1,2-dichlorethanu reakcí ethylenu s chlorem v 1,2-dichlorethanu jako rozpouštědla a reakčním prostředím je již známa. Jako hlavní vedlejší produkt vzniká při této reakci 1,1,2-trichlorethan substitucí dichlorethanu. K potlačení této substituční reakce se používá jako katalyzátorů vedle chloridů prvků IV. až VI. skupiny periodického systému, především bezvodého chloridu železitého, částečně za současné přítomnosti kyslíku, vzhledem k tomu, že chlorid železitý je snadno dostupný a cenově vhodný.

Vzniklý surový dichlorethan obsahující katalyzátor se obecně odvádí z reakční nádoby a za účelem odstranění katalyzátoru a chlorovodíku, který je obsažen v surovém produktu, se na něj působí vodou, popřípadě vodnými roztoky alkálií a poté se známým způsobem destilačně zpracuje.

Použití chloridu železitého jako katalyzátoru je při adiční chloraci ethylenu spojeno s určitými nevýhodami. Tak působí chlorid železitý v přítomnosti vody korozivně vůči kovovým materiálům reaktorů, kolon nebo výměníků tepla, pokud přicházejí ve styk s katalyzátorem. Chlor technického stupně čistoty, který se obvykle používá ke chloraci, obsahuje vždy stopy vlhkosti, jakož i chlorovodík z nežádoucích vedlejších reakcí.

Pokud má být tepelná energie, která se uvolňuje při chloraci ethylenu, užitečná, musí se reakce provádět při teplotách nad teplotou varu dichlorethanu při atmosférickém tlaku. Protože pak se vzrůstající teplotou stupeň koroze značně stoupá, je nevyhnutelné vybavit zařízení pro chlorační reakci materiály vzdorujícími korozi, čímž se nepříznivě ovlivňuje hospodárnost používaného postupu.

Nyní bylo zjištěno, že koroze, která je způsobována chloridem železitým jako katalyzátorem při výrobě 1,2-dichlorethanu, v reaktorech neodolávajících korozi, je možno značně snížit, jestliže se katalyzátor na bázi chloridu železitého používá s určitými přísadami. Kromě toho bylo zjištěno, že tyto přísady působí také výhodně na tvorbu vedlejšího produktu, která se tím snižuje.

Předmětem tohoto vynálezu je způsob výroby 1,2-dichlorethanu reakcí ethylenu s chlorem v rozpouštědle v přítomnosti smíšeného katalyzátoru sestávajícího z bezvodého chloridu železitého a další složky směsi, jakož i popřípadě inhibitoru k zabránění tvorby vedlejších produktů při teplotě od 20 do 200 °C a při atmosférickém nebo zvýšeném tlaku a oddělením 1,2-dichlorethanu z chlorační směsi destilací, který spočívá v tom, že další složkou směsi je amoniak, primární, sekundární nebo terciární alkylamin, aralkylamin, arylamin nebo alicyklický amin nebo polyamin nebo sůl této dusíkaté báze s halogenem, zejména chlorid amonný, přičemž tato další složka je přítomna ve směsi v ekvivalentním množství vztaženo na množství chloridu železitého a koncentrace chloridu železitého činí 0,005 až 0,5 % hmotnostního, vztaženo na množství rozpouštědla.

Podle výhodného provedení postupu podle vynálezu se jako rozpouštědla používá 1,2-dichlorethan a jako inhibitoru se používá kyslíku.

Bliže je nutno k postupu podle vynálezu uvést ještě následující podrobnosti:

Katalyzátor se obecně rozpouští popřípadě suspenduje v rozpouštědle, které je předloženo v reaktoru. Katalyzátor se však může připravovat také mimo reakční roztok tím, že bezvodý chlorid železitý suspenduje společně s další složkou katalyzátoru, například v 1,2-dichlorethanu a tato suspenze se přivádí do reaktoru. Dále je možné přidat do rozpouštědla, které je předloženo v reaktoru, bezvodý chlorid železitý a čpavek nebo amin. Při následující reakci vznikne pak v dostatečném množství chlorovodík k tvorbě odpovídající amonné popřípadě amoniové soli.

Postup podle vynálezu nutno posuzovat jako technicky pokrokový, vzhledem k tomu, že se při jeho použití značnou měrou potlačí korose při používání korosně neodolných, kovových reaktorů, ke které dochází a která se nevýhodně projevuje při známých způsobech výroby 1,2-dichlorethanu. Dále bylo zjištěno, že s výjimkou nepatrného množství prvního substitučního produktu 1,1,2-trichlorethanu a odpovídajícího nepatrného množství chlorovodíku se za podmínek postupu podle vynálezu nevytváří žádné další vedlejší produkty. Reakční roztok zůstává i při delším trvání reakce světlý, jestliže přísady podle vynálezu jsou v reakčním roztoku vzhledem na přítomný chlorid železitý přítomny v přibližně ekvivalentním množství. Případně v důsledku reakce již tmavě zbarvená reakční směs znovu zesvětlí při dalším průběhu reakce v závislosti na přidávku uvedených sloučenin. Konečně bylo zjištěno, že konverze při postupu podle vynálezu je při vysokém výtěžku vztaženém na jednotku prostoru a času téměř kvantitativní.

Postup podle vynálezu lze provádět například v reaktoru ve tvaru smyčky, který je popsán v DE-OS 24 27 045 nebo v každém jiném reaktoru, který je vhodný pro provádění tohoto postupu.

Předložený vynález blíže objasňují následující příklady, které však jeho rozsah v žádném případě neomezuji.

P ř í k l a d 1

Do reaktoru ve tvaru smyčky s obsahem asi 2 litrů se předloží 2,0 kg 1,2-dichlorethanu a 4 g bezvodého chloridu železitého. K této směsi se přidá 0,42 g amoniaku ve formě 0,67 % (% hmotnostní) roztoku v dichlorethanu při teplotě 30 až 40 °C. Vzestupná část smyčky reaktoru obsahuje vrstvu náplňových tělísek. Pod touto vrstvou náplňových tělísek se nachází přívodní trubky do reaktoru pro ethylen, chlor a vzduch, kterými se přivádí asi 60 l/h chloru a ethylenu, jakož i 15 l/h vzduchu. Reakční kapalina cirkuluje v systému reaktoru na principu mamutky a přitom se směsný katalyzátor rovnoměrně suspenduje v kapalně fázi. Během reakce se reakční teplota v reakční směsi udržuje asi na 77 °C. Koncentrace směsného katalyzátoru rozpuštěného v kapalině obsažené v reaktoru, určená jako chlorid železitý, činí po uplynutí několika dnů 0,13 % hmotnostního.

Ve vodním chladiči upraveném nad reaktorem se kondenzují páry dichlorethanu odváděné z reaktoru a potom se jedna část kondenzátu odpovídající produkovanému množství pomocí části kondenzátoru odvětvuje a odebírá, zatímco nadbytečná část kondenzátu se vede zpět do reakční zóny. Pomocí chlazené předlohy se odděluje další část dichlorethanu z odpadního plynu sestávajícího převážně z inertních plynů. Po uplynutí několika dnů kontinuálního provozu se směsný katalyzátor v podstatě úplně rozpustí v kapalině obsažené v reaktoru a kolorimetrické stanovení obsahu železa v kapalině obsažené v reaktoru udává obsah chloridu železitého asi 0,13 % hmotnostního. Množství 1,2-dichlorethanu, které každou hodinu vzniká, činí 262 g. Postup se kontinuálně provádí po dobu 14 dnů.

Analýza produktu A, vznikajícího v kondenzátoru, popřípadě kapaliny B, která je obsažena v reaktoru, po ukončení reakce skýtá následující hodnoty:

	produkt A (% hmotnostní)	produkt B (% hmotnostní)
C ₂ H ₅ Cl	< 0,002	< 0,002
1,2-dichlorethan	99,94	99,82
1,1,2-trichlorethan	0,04	0,14
HCl	< 0,001	-
ostatní	0,01	0,04

P ř í k l a d 2

Postupuje se analogicky jako v příkladu 1, přičemž se však navíc do reakční směsi cirkulující v reaktoru hodinově pomocí kapací nálevky přikape 50 ml 1,2-dichlorethanu s obsahem 0,4 % hmotnostního 1,1,2-trichlorethanu. Hodinově vznikající množství 1,2-dichlorethanu činí 326 g. Doba trvání pokusu činí 8 dnů.

Analýza produktu A, který vzniká v kondenzátoru, popřípadě kapaliny B, která je obsažena v reaktoru, skýtá po ukončení reakce následující hodnoty:

	produkt A (% hmotnostní)	produkt B (% hmotnostní)
C_2H_5Cl	< 0,002	< 0,002
1,2-dichlorethan	99,87	99,61
1,1,2-trichlorethan	0,10	0,34
HCl	< 0,001	-
ostatní	0,03	0,05

P ř í k l a d 3

Postupuje se analogicky jako je popsáno v příkladu 1 s tím rozdílem, že se koncentrace chloridu železitého v reakční směsi, jakož i molární poměr chloridu železitého vůči amoniaku mění.

Následující tabulka ukazuje, v jakém rozsahu byly tyto změny prováděny a jak tyto změny ovlivnily obsah 1,1,2-trichlorethanu a chlorovodíku v produktu vznikajícím v kondenzátoru.

T a b u l k a

koncentrace $FeCl_3$ (% hmotnostní)	molární poměr $FeCl_3:HN_3$	% hmotnostní 1,1,2-tri- chlorethanu	% hmotnostní HCl
0,07	1:2	0,2	0,004
0,34	1:2	0,6	0,002
0,45	1:1,5	0,1	0,001
0,32	1:1	0,06	< 0,001

Množství 1,2-dichlorethanu, které vzniká za hodinu, činí pro pokus s koncentrací chloridu železitého 0,32 % hmotnostního 260 g a doba trvání pokusu činí 19 dnů.

Analýza produktu A, který vzniká v kondenzátoru, popřípadě kapaliny B, která je obsažena v reaktoru, skýtá po ukončení reakce následující hodnoty:

	produkt A (% hmotnostní)	produkt B (% hmotnostní)
C_2H_5Cl	< 0,002	< 0,002
1,2-dichlorethan	99,93	99,78
1,1,2-trichlorethan	0,06	0,19
HCl	0,001	-
ostatní	0,01	0,03

Příklad 4

Postupuje se analogicky jako v příkladu 1, používá se však 1,35 g 1,2-dichlorethanu a místo amoniaku se používá 1,3 g trimethylaminu rozpuštěného ve 30 ml 1,2-dichlorethanu a tento roztok se zavádí do reakčního roztoku. Každou hodinu vznikající množství 1,2-dichlorethanu činí 276 g a doba trvání pokusu činí 6 dnů. Dále činí kolorimetricky zjištěný obsah chloridu železitého v roztoku v průměru 0,13 % hmotnostního.

Analýza produktu A, který vzniká v kondenzátoru, skýtá po ukončení reakce následující hodnoty:

	produkt A (% hmotnostní)
C_2H_5Cl	-
1,2-dichlorethan	99,86
1,1,2-trichlorethan	0,13
HCl	0,01
ostatní	0,006

Příklad 5

Postupuje se analogicky jako v příkladu 4, přičemž se však jako katalyzátor přidává do reakčního roztoku 1,7 g chloridu železitého a 0,65 g diaminoethanu. Kolorimetricky zjištěný obsah chloridu železitého v roztoku činí průměrně 0,07 % hmotnostního. Každou hodinu se získá 268 g dichlorethanu a pokus trvá více než 3 dny.

Analýza produktu A, který vzniká v kondenzátoru, skýtá následující hodnoty.

	produkt A (% hmotnostní)
C_2H_5Cl	-
1,2-dichlorethan	99,13
1,1,2-trichlorethan	0,85
HCl	0,02
ostatní	0,01

Příklad 6

Postupuje se analogicky jako v příkladu 1, k reakci se však používá 1,5 g 1,2-dichlorethanu a množství katalyzátoru činí 3,3 g chloridu železitého a 3,0 g triethanolaminu. Kolorimetricky zjištěný obsah chloridu železitého v reakčním roztoku činí průměrně 0,25 % hmotnostního. Hodinově se získá 268 g dichlorethanu a pokus trvá déle než 6 dnů.

Analýza produktu A, který vzniká v kondenzátoru, skýtá následující hodnoty:

	produkt A (% hmotnostní)
C_2H_5Cl	< 0,002
1,2-dichlorethan	99,65
1,1,2-trichlorethan	0,33
HCl	0,007
ostatní	0,01

Příklad 7

a) Do baňky s kulatým dnem o obsahu 2 litrů, která je opatřena míchadlem, kapací nálevkou a zpětným chladičem, se předloží 2 kg 1,2-dichlorethanu s 2,1 g chloridu železitého. Směs se zahřívá za míchání k varu a potom se k ní přikape 0,2 g amoniaku rozpuštěného v 58 g dichlorethanu tak, aby celkové množství katalyzátoru činilo 2,3 g. Směs se poté vaří dalších 5 hodin pod zpětným chladičem a pak se kolorimetricky zjistí obsah chloridu železitého v roztoku, který činí 0,11 % hmotnostního.

b) Směs dichlorethanu a katalyzátoru se potom naplní do reaktoru ve tvaru smyčky, který je popsán v příkladu 1, a potom se zavádí vždy asi 60 l/h chloru a ethyleny společně s asi 5 l/h vzduchu do reaktoru. Hodinově se získává 273 g dichlorethanu a pokus trvá 8 dnů.

Analýza produktu A, který se získává v kondenzátoru, skýtá následující hodnoty:

	produkt A (% hmotnostní)
C_2H_5Cl	< 0,002
1,2-dichlorethan	99,51
1,1,2-trichlorethan	0,48
HCl	0,002
ostatní	0,009

Příklad 8

a) Nejdříve se postupuje analogicky jako v příkladu 7a), přičemž se však za míchání zahřívá k varu 1,5 kg 1,2-dichlorethanu s 12 g chloridu železitého. Do směsi se přikape roztok 2,7 g chlorovodíku v 750 g dichlorethanu a potom se přikape roztok 1,26 g amoniaku ve 273 g dichlorethanu. Reakční směs se po ochlazení zfiltruje a zbytek na filtru se vysuší. Získá se 14,4 g suchého katalyzátoru.

b) Za účelem výroby 1,2-dichlorethanu se 4 g katalyzátoru, který byl připraven podle odstavce a), jakož i 2 g chloridu železitého suspendují v 2,7 kg 1,2-dichlorethanu a po zahuštění objemu směsi asi na 2 litry se směs zavede do reaktoru ve tvaru smyčky, který je popsán v příkladu 1. Hodinově se do reaktoru ve tvaru smyčky zavádí 60 l chloru a ethylenu a 15 litrů vzduchu a reakce se uvede do chodu způsobem a za reakčních podmínek, které jsou uvedeny v příkladu 1. Získá se 266 g 1,2-dichlorethanu a pokus trvá 6 dnů. Obsah chloridu železitého, který byl kolorimetricky zjišťován v reakčním roztoku, činí průměrně 0,15 % hmotnostního.

Analýza produktu A, který vzniká v kondenzátoru, popřípadě kapaliny B, která je obsažena v reaktoru, po ukončení reakce skýtá následující hodnoty:

	produkt A (% hmotnostní)	produkt B (% hmotnostní)
C_2H_5Cl	0,004	0,006
1,2-dichlorethan	99,93	99,74
1,1,2-trichlorethan	0,06	0,23
HCl	0,002	0,03
ostatní	0,003	-

Příklad 9

V reaktoru k technické výrobě 1,2-dichlorethanu se na čtyřech místech reaktoru umístí vzorky na zkoušení koroze a vzorky se vystaví podmínkám postupu podle vynálezu. Po 20 dnech se vzorky z reaktoru odeberou a zjišťuje se poškození způsobené korozí. Při použití katalyzátoru podle vynálezu tvořeného směsí chloridu železitého a amoniaku a při dodržování reakční teploty 100 až 110 °C činí průměrný stupeň koroze pro nelegovanou ocel méně než 0,05 mm za 1 rok. Provádí-li se naproti tomu postup libovolným způsobem výlučně za použití chloridu železitého jako katalyzátoru, pak činí průměrný stupeň koroze pro nelegovanou ocel 0,43 mm za 1 rok.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby 1,2-dichlorethanu reakcí ethylenu s chlorem v rozpouštědle v přítomnosti směsného katalyzátoru z bezvodého chloridu železitého a další složky směsi a popřípadě v přítomnosti inhibitoru k zabránění tvorby vedlejších produktů při teplotě od 20 do 200 °C a při atmosférickém nebo zvýšeném tlaku a oddělováním 1,2-dichlorethanu z chlorační směsi destilací, vyznačující se tím, že další složkou směsi je amoniak, primární, sekundární nebo terciární alkylamin, aralkylamin, arylamin nebo alicyklický amin nebo polyamin nebo sůl této dusíkaté báze s halogenem, zejména chlorid amonný, přičemž tato další složka je přítomna ve směsi v ekvivalentním množství, vztaheno na množství chloridu železitého a koncentrace chloridu železitého činí 0,005 až 0,5 % hmotnostního, vztaheno na množství rozpouštědla.