



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

(11) 820657

(61) Дополнительный к патенту -

(22) Заявлено 02.08.78 (21) 2642551/23-04

(23) Приоритет - (32) 09.08.77

(31) 823096 (33) США

(51) М. Кл.³

С 07 С 21/04
С 07 С 17/02

Опубликовано 07.04.81 Бюллетень № 13

(53) УДК 547.413.15.
.07 (088.8)

Дата опубликования описания 07.04.81

(72) Автор
изобретения

Иностранец
Терри Бэйн Редвайн
(США)

(71) Заявитель

Иностранная фирма
"Е. И. Дюпон Де Немур энд Компани"
(США)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИХЛОРЕБУТЕНОВ

Изобретение относится к усовершенствованному способу получения дихлорбутенов - важных промежуточных продуктов в синтезе хлоропрена - мономера для получения ценных полимерных материалов.

Известен способ получения дихлорбутенов хлорированием бутадиена при 220-230°C при избытке хлора в кипящем слое катализатора. Выход дихлорбутенов 80 - 82% [1].

Недостатком известного способа является закоксовывание катализатора и необходимость его регенерации, что усложняет процесс.

Наиболее близким к описываемому способу по технической сущности и достигаемому результату является способ получения дихлорбутенов путем взаимодействия бутадиена с хлором при молярном соотношении 3-50:1 при 130-250°C, при подаче смеси бутадиена и хлора в реакционную зону при 70-175°C. Выход целевого продукта 93-95% [2].

Недостатками известного способа являются недостаточно высокий выход целевого продукта, а также значительные энергетические затраты на ведение процесса вследствие необ-

ходимости подогрева исходных реагентов до повышенных температур (выше 70°C) перед вводом в реакционную зону.

Целью изобретения является увеличение выхода целевого продукта и снижение энергетических затрат на ведение процесса.

Поставленная цель достигается тем, что по предложенному способу получения дихлорбутенов бутадиен подвергают взаимодействию с хлором при молярном соотношении 3-50:1 при 130-250°C при подаче смеси бутадиена и хлора в реакционную зону при 90-175°C. В начало реакционной зоны подают смесь всего хлора и 43-58% от исходного количества бутадиена, а остальной бутадиен подают при 35-75°C в 1-10 точек ввода, расположенных на расстоянии 2-36% по длине реакционной зоны, считая от ее начала.

Отличительными признаками способа является подача смеси 43-58% от исходного количества бутадиена и всего хлора в начало реакционной зоны и подача остального бутадиена в 1-10 точек ввода, расположенных

по длине реакционной зоны, как показано выше.

Способ иллюстрируется чертежом. Избыток бутадиена используют в качестве среды для переноса тепла с целью усреднения температуры реакции.

При этом бутадиен разделяют на части, которые добавляют с постепенным приращением по ходу потока от места ввода подаваемой смеси хлора бутадиена.

В смесительном тройнике 1 смешиваются хлор и бутадиен в соответствующем соотношении. Бутадиен закачивают по трубопроводу 2 через подогреватель 3 к трубопроводу 4, а хлор вводят в смесительный тройник через трубопровод 5. Смесь вводят по трубопроводу 6 снизу первичного реактора 7 в точке А. Дополнительный бутадиен вводят в первичный реактор в точке В по ходу движения точки А через трубопровод 8. Газовую смесь отводят сверху реактора 7 по трубопроводу 9 во вторичный реактор 10. Поток газа, выходящего из реактора 10, отводится по трубопроводу 11 в скруббер-конденсатор 12, из которого дихлорбутены отводятся в точке С в виде жидкости. Избыточный бутадиен, который отводится от скруббера-конденсатора 12 в точке D, рециркулируют в подогреватель по трубопроводу 13 и готовый бутадиен подают по трубопроводу 14. Охлаждение производится в скруббере-конденсаторе 12 с помощью теплообменника 12 а.

Температура точки внутри реактора 7 изменяется по длине реактора с увеличением расстояния от точки ввода хлора бутадиена. Температура может повышаться, например, от 115°C в точке А до 200°C вверху реактора. Допустим, что температура в реакторе 7 достигла в точке В 200°C. В этой точке в реакцию вступила только часть (например, половина) всего хлора. Затем в точку В вводят бутадиен при 68°C, что сразу же снижает температуру реактора от точки В до 160°C. Однако по мере реагирования остального хлора температура реакции повышается далее до 200°C наверху реактора 7, где достигается конверсия до 90%. Дальнейшая реакция, сопровождаемая повышением температуры, происходит в соединительном трубопроводе 9 так, что при входе в реактор 10 достигается температура 210°C, а уровень конверсии - 96%. Реактор 10, в котором образуется только около 4% дихлорбутенов, работает в узком температурном градиенте, например от 210°C сверху до 215°C снизу.

Молярное соотношение бутадиена к хлору в подаваемой смеси должно составлять не менее чем 3:1 с тем, чтобы избежать образования высших

продуктов хлорирования, однако, оно не должно превышать 50:1 для обеспечения быстрой экзотермической реакции в исходной стадии. Предпочтительное соотношение составляет от 4:1 до 10:1. Общее количество бутадиена как в подаваемой смеси, так и добавляемой в отдельности такого, что молярное соотношение бутадиена и хлора в предпочтительном варианте не превышает 50:1. Большие количества бутадиена могут оказаться неэкономичными. Хотя не имеется ограничений в соотношении количества точек ввода бутадиена по длине реактора, наименьший эффект достигается при наличии более чем десяти таких точек. Для обеспечения эффективного охлаждения бутадиен вводят в реактор 7 при 35-75°C. Количество бутадиена, добавляемого в каждой точке, не должно быть настолько большим, чтобы создавать избыточное охлаждение во избежание побочных реакций в жидкой фазе, что снижает выход дихлорбутенов. Предпочтительно бутадиен вводят в одной точке, (как показано на чертеже) там, где температура реакции в потоке от точки дополнительного ввода составляет около 200-230°C при количестве бутадиена, достаточном для снижения температуры до 135-165°C и обеспечения того, что температура на выходе из реактора 10 не превышает 250°C. Обычно отверстие для ввода бутадиена расположено на расстоянии 13-24% длины реактора 7 от точки А или 7-12% суммарной длины реакторов 7 и 10, не включая сюда длину трубопровода 9 от точки А (диаметр трубопровода 9 гораздо меньше диаметра реакторов 7 и 10 и составляет около 0,04-0,06 от их диаметра). Если бутадиен вводить более, чем в одной точке, повышение температуры между последовательными точками будет меньше, а температура в реакторе будет более однородной. Однако одна дополнительная точка ввода бутадиена предпочтительна из-за того, что достигается значительное усовершенствование по выходу продукта без необходимости использования сложной системы управления периодичностью загрузки. Практически независимо от количества точек ввода бутадиена вдоль реактора 7 температура добавляемого бутадиена в каждой точке должна быть на 100-200°C ниже температуры реактора в этой точке. Количество и местоположение точек добавления бутадиена можно легко установить по температурным измерениям в реакторе. Температура в реакторе зависит от количества тепла, выделяемого в процессе экзотермической реакции

хлорирования, и от охлаждающего эффекта бутадиена. В начальной стадии реакции температура приближается к температуре вводимой смеси хлорабутадиена, например 90-115°C. При дальнейшем прохождении реакции и достижении в смеси пропорции дихлорбутенов около 1 молярного процента температура реакции повышается и ее можно легко поддерживать в остальной части реакции в необходимом диапазоне температуры 130-250°C. Зона температуры ниже 130°C имеет место в начальной, очень небольшой части первичного реактора, например между точками А и Е реактора 7.

По предложенному способу увеличен выход продукта примерно на 2% по сравнению с известным способом. В промышленном масштабе это усовершенствование может создавать годовую экономию в несколько миллионов долларов.

Кроме того, достигнута значительная экономия энергии. Вследствие того, что необходимо предварительно нагревать только часть бутадиена, а не весь бутадиен, как в известном способе, количество пара, требуемое для подогревателя 3, может быть снижено наполовину.

Пример 1 (сравнительный). Используют адиабатическую реакционную систему, включающую в себя первичный реактор, вторичный реактор и систему скруббера-охладителя. Оба реактора выполнены в виде никелированных труб равных размеров, общим объемом в 1,98 м³, содержащих реакционную зону, имеющую отношение общей длины к диаметру порядка 30:1. Давление в реакторе в ходе реакции поддерживается около 4 кг/см². Стабильная непрерывная реакционная система поддерживается подачей вводимого и рециркулируемого бутадиена в количестве 972 кг/ч (180 кг-моль/ч) в смеси с 90,9 кг/ч (1,28 кг-моль/ч) хлора снизу первичного реактора при температуре около 114°C. Выходящий поток на впуске скруббера-охладителя имеет температуру около 213°C и выход дихлорбутенов - 95,1 % по хлору.

Пример 2. В этом примере процесс проводят в соответствии со способом по данному изобретению, как это показано на чертеже. Используется тот же реактор, что и в примере 1. 484 кг/ч бутадиена (8,96 кг-моль/ч) в смеси с 90,9 кг/ч хлора (1,28 кг-моль/ч) вводят при 114°C снизу первичного реактора и в точке выше дна первичного реактора на расстоянии, равном около 10% от общей длины первичной и вторичной реакционных зон, и через стенку реактора в реакционную смесь вводят 513 кг/ч бутадиена (9,50 кг-моль/ч) при 68°C.

Сразу же против места ввода бутадиена температура реакционной смеси составляет около 211°C. Выходящий из реактора поток на впуске в скруббер-охладитель имеет температуру около 184°C и выход дихлорбутенов по хлору составляет 96,9%.

Пример 3. Первичный реактор, используемый в примере 1, модифицирован для возможности ввода бутадиена в реакционную зону в точках выше дна реактора на расстояниях, равных 2%, 6%, 14% и 36% от общей длины первичной и вторичной реакционных зон. Смесь хлора и бутадиена при 160°C вводят снизу реактора при скорости 90,9 кг/ч (1,28 кг-моль/ч) и 691 кг/ч (12,8 кг-моль/ч) соответственно.

В точках ввода над дном реактора вводят бутадиен при 68°C бутадиен со скоростью соответственно - 179 кг/ч (3,31 кг-моль/ч) 221 кг/ч (4,09 кг-моль/ч), 241 кг/ч (4,47 кг-моль/ч) и 255 кг/ч (4,72 кг-моль/ч). Против каждой точки ввода температура реакционной смеси составляет около 180°C. На впуске в скруббер-охладитель температура выходящего из реактора потока составляет около 180°C, а выход дихлорбутенов - 97% по хлору.

Пример 4. Первичный реактор, используемый в примере 1, модифицирован для возможности ввода бутадиена в реакционную зону в точках выше дна реактора на расстояниях, равных 3,2%, 4,3%, 6,2%, 4% и 16,4% от общей длины первичной и вторичной реакционных зон. В ходе реакции давление в реакторах поддерживается на уровне примерно 4,07 кг/см². Хлор и бутадиен смешивают и подают при температуре около 120°C снизу реактора при скорости подачи 107,9 кг/ч (1,52 кг-моль/ч) и 328,2 кг/ч (6,08 кг-моль/ч) соответственно. В точках ввода выше дна реактора бутадиен вводят в виде жидкости с температурой около 38,9°C при скорости подачи соответственно, 40,8 кг/ч (0,76 кг-моль/ч), 46,3 кг/ч (0,86 кг-моль/ч), 52,5 кг/ч (0,97 кг-моль/ч), 59,5 кг/ч (1,10 кг-моль/ч) и 67,5 кг/ч (1,25 кг-моль/ч). Против каждой точки ввода температура реакционной смеси составляет около 200°C. На впуске в скруббер-охладитель температура выходящего из реактора потока составляет около 185°C, а выход дихлорбутенов - 97,2% по хлору.

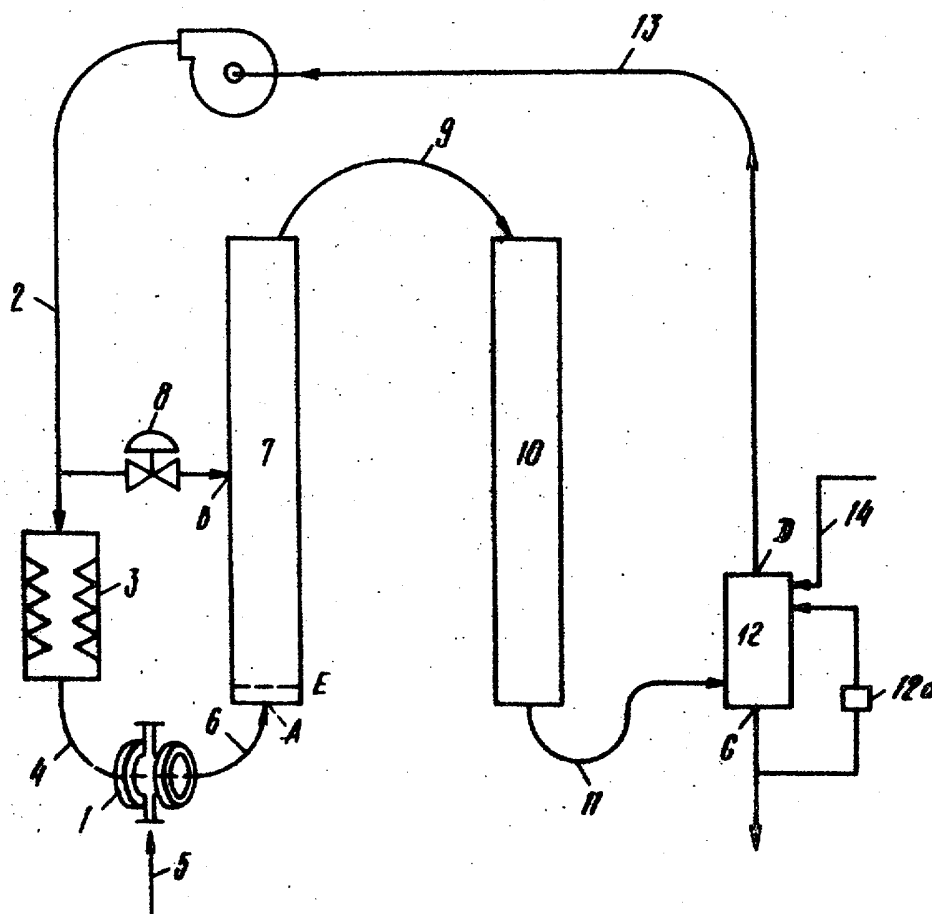
Формула изобретения

Способ получения дихлорбутенов путем взаимодействия бутадиена с хло-

ром при молярном соотношении 3-50:1 при 130-250°C при подаче смеси бутадиена и хлора в реакционную зону при 90-175°C, отличающийся тем, что, с целью увеличения выхода целевого продукта и снижения энергетических затрат на ведение процесса, в начало реакционной зоны подают смесь всего хлора и 43-58% от исходного количества бутадиена, а остальное количество бутадиена подают при 35-75°C в 1-10 точек ввода, распо-

ложенных на расстоянии 2-36% по длине реакционной зоны, считая от ее начала.

- Источники информации, принятые во внимание при экспертизе
1. Методы элементоорганической химии. Под ред. А. Н. Несмеянова, М., "Наука", 1973, с.295.
 2. Патент Англии № 1290607, кл. С 2 С, опублик. 27.09.72 (прототип).



Составитель Н. Гозалова
 Редактор Л. Утехина Техред А.Савка Корректор Н. Швидкая

Заказ 1430/38 Тираж 443 Подписное
 ВНИПИ Государственного комитета СССР
 по делам изобретений и открытий
 113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4