

(19)



REPUBLIKA SLOVENIJA
Urad RS za intelektualno lastnino

(10) **SI 9620009 A**

(12)

PATENT

(21) Številka prijave: **9620009**

(51) MPK⁶: **C07C 29/64**, **C07C 31/36**

(22) Datum prijave: **28.03.1996**

(45) Datum objave: **31.08.1997**

(87) PCT objava: **WO 96/30324, 03.10.1996**

(86) PCT prijava: **28.03.1996 WO PCT/SK96/00004**

(30) Prednost: **31.03.1995 SK PV 419-95**

(72) Izumitelj: **ČAMAJ VLADIMIR, 971 01 Prievdza, SK;**
ŠPACIR JOZEF, 971 01 Prievdza, SK;
KOLISEK MIKULAŠ, 972 71 Novaky, SK

(73) Nosilec: **NOVACKE CHEMICKE ZAVODY A.S., 972 71 Novaky, SK**

(74) Zastopnik: **PATENTNA PISARNA D.O.O., Čopova 14 p.p. 322, 1000 Ljubljana, SI**

(54) POSTOPEK ZA PROIZVODNJO BREZVODNEGA ETILENKLOROHIDRINA VISOKE ČISTOTE

(57) Reaktor prve stopnje (R01) z etilenklorohidri-
nom z neprekinjenim kroženjem reakcijske šarže
napolnimo s suhim vodikovim kloridom in nato z
etilenoksidom preko mešalnika (Z01). Reakcijsko
toploto odvezujemo s toplotnim izmenjevalnikom
(E01). Istočasno ob nasičevanju z vodikovim kloridom
začnemo v absorberju (R01) zgoraj s spiranjem plinov
z ohlajenim surovim etilenklorohidrinom iz reaktorja
druge stopnje (R02) in etilenoksid preko mešalnika

(Z03) vodimo v (R02). Odpadni plin iz (R02) vodimo v
spodnji del drugega absorberja. Protitočno ga spere-
mo s surovim etilenklorohidrinom, nasitimo z vodikov-
nim kloridom, ki izhaja iz (R01) preko preliva. Surovi
etilenklorohidrin kontinuimo odvajamo v shranjevalni
rezervoar (H01) in ga iz njega vodimo na rektifikacijo.
Čist brezvodni produkt, etilenklorohidrin, odvajamo
kot destilat iz glave rektifikacijske kolone (C01).

SI 9620009 A

NOVÁCKE CHEMICKÉ ZÁVODY A.S.

Postopek za proizvodnjo brezvodnega etilenklorohidrina visoke čistote

Tehnično področje

Izum se nanaša na postopek za proizvodnjo brezvodnega etilenklorohidrina (ECH) visoke čistote s presnovo etilenoksida (EO) z vodikovim kloridom (HCl) v dvostopenjskem reaktorju.

Stanje tehnike

ECH je bil prvič pripravljen 1859 s presnovo etilenglikola z vodikovim kloridom in kasneje s presnovo etilenglikola z dižveplovim dikloridom. Najpomembnejša je postala reakcija etilena s klorovodikovo kislino - klorohidrogeniranje, ki pa daje razredčeno raztopino ECH v vodi. Obstaja še več drugih postopkov za pripravo ECH, ki pa se v praksi ne uporabljajo. Brezvodni ECH lahko lažje pridobimo z reakcijo EO s HCl. Reakcijo izvedemo z uporabo 10 % molarnega prebitka HCl v navpičnih kolonah s keramičnim ali steklenim polnilom. Reakcijske pline vodimo v gornji del, ECH, ki se tvori, kondenzira in teče navzdol v shranjevalni rezervoar. Ta postopek lahko uporabljamo tako v laboratorijskem, kot v proizvodnjem merilu (referenca št. 2). Stranski produkt te sinteze je 2, (2 kloroetoksi)etanol, ki se tvori z reakcijo ECH z EO. Pogoji takšne sinteze so: temperatura 30°C, molsko razmerje

EO:HCl = 1:1, hitrost doziranja reaktantov 650 - 750 g/h (referenca št. 1).

V industrijskem merilu uporabljamo mokri postopek proizvodnje ECH, ki izkorišča reakcijo etilena s klorom v vodnem mediju, pri čemer dobimo tako 1,1-dikloroetan kot ECH. Pridobivanje brezvodnega ECH ni ekonomično in 5 do 6 % vodno raztopino ECH izpostavimo dehidroklorinaciji in proizvodnji EO (referenca št. 1).

Najbolj primeren postopek za pridobivanje brezvodnega ECH je sinteza HCl in EO. Ta reakcija je močno eksotermna, reakcijska toplota je 150,72 KJ/mol ECH. Češkoslovaški patent 100737 (referenca št. 3) reši problem kontinuirne proizvodnje brezvodnega ECH iz EO in HCl v tekoči fazi tako, da se EO in HCl uvajata v cilindrični reaktor z uporabo perforiranih cevi, diskov ali keramičnih frit. Reaktor je napolnjen s tekočino, ki se meša z ECH in raztaplja EO in HCl, toda kemijsko ne reagira s katerokoli izmed omenjenih spojin. Uvedena količina je 100 - 1000 l/h na liter volumna reaktorja. Reakcijska temperatura je prednostno 70°C. Zmes, segreta z reakcijsko toploto, se dvigne v termosifon, kjer se ohladi in gre nazaj v reaktor, pri čemer reakcijska zmes kroži zaradi razlike v specifični teži. Oprema, s katero proizvajamo brezvodni ECH po zgoraj omenjenem postopku, sestoji iz cilindričnega stolpnega reaktorja iz korozijsko odpornega materiala, prednostno železa od znotraj prevlečenega s svincem, ki je na spodnjem delu opremljen s perforiranimi cevmi za vnos EO in HCl, pri čemer je reaktor povezan z vstopnimi in izstopnimi cevovodi s termosifonskim hladilnikom, v zgornjem delu pa je reaktor opremljen s prelivom za tekoči produkt in s povezavo z ločilnikom odpadnega plina in odvajane tekočine.

Britanski patent št. 660835 (4) opisuje postopek za proizvodnjo etilenglikola in ECH z uvajanjem EO par v vodno raztopino HCl. V primeru tega postopka proizvajamo ECH kot azeotrop z vodo in takšen produkt je primeren le za proizvodnjo EO s klasično bazično dehidroklorinacijo.

Nemški patent št. 968902 (5) izhaja iz plinov, ki vsebujejo EO ali alkilenoksid, ki jih uvajamo v brezvodni alkilenhidrin nasičen s HCl. Postopek proizvodnje se v glavnem uporablja za proizvodnjo etilen- in propilenklorohidrina in je prednosten v primerjavi s (4) zaradi tega, ker ne potekajo nobene stranske reakcije in ker deluje pri običajnih temperaturah in tlakih. Ustrezne odpadne pline, ki vsebujejo alkilenoksid, dobimo npr. med destilacijo EO, med odplinjevanjem rezervoarjev za shranjevanje EO ali med proizvodnjo EO z neposredno oksidacijo. V primerjavi z do sedaj znanimi postopki je njegova v prednost v tem, da dobimo v enem postopku visokodostotni brezvodni alkilen klorohidrin iz odpadnih plinov, ki vsebujejo alkilenoksid,

ki ga obdelamo, da doseže sprejemljivo čistoto za sintezo z enostavno destilacijo. Pomanjkljivost tega postopka je ta, da je težko nadzorovati sintezo v eni stopnji in da je aparatura neprimerna za procesiranje koncentriranega alkilenoksida.

Sovjetski patent št. 130502 (6) opisuje postopek za proizvodnjo brezvodnega ECH s hidroklorinacijo EO v okolju ECH v prisotnosti fosfata, ki povečuje dobiček produkta in zmanjšuje korozijo aparature. Molsko razmerje kontinuirnih doz reaktantov, suhega HCl in EO, je od 1:1,3 do 1:1,5. Temperatura je 50°C. Dimenzije reaktorja in hitrost doziranja reagentov so izbrani tako, da je zadrževalni čas produkta v reakcijski coni okoli 10 ur. Uporaba fosfata omogoči uporabo navadnega jekla kot materiala za opremo.

Pomanjkljivost tega postopka je, da je produkt onesnažen z železovim trikloridom in fosfatom, kakor tudi, da je reakcija manj selektivna zaradi molarnega prebitka EO in da je čiščenje produkta tvegano zaradi prebitka EO.

Pomanjkljivosti zgoraj omenjenih postopkov, npr. nizko kapaciteto reaktorja zaradi nedovoljšnjega odvzemanja toplote, nizko selektivnost reakcije in tvorbo 2(2 kloroetoksi)etanola zaradi nedovoljšnjega mešanja reaktantov in nizkega prebitka do 10 molskih odstotkov HCl oziroma molarnega prebitka EO, onesnaženje produkta s kovinami ali primesmi razredčenega EO, nedovoljšnje odstranjevanje preostalih reaktantov in majhno možnost nadzorovanja postopka in njegove varnosti odstranimo s postopkom proizvodnje v smislu predloženega izuma.

Povzetek izuma

Postopek za proizvodnjo brezvodnega etilenklorohidrina z visoko čistoto s presnovo etilenoksida z vodikovim kloridom v dvostopenjskem reaktorju v smislu izuma sestoji iz tega, da izvedemo presnovo v okolju tekočega etilenklorohidrina z 10 do 40 mol. % prebitkom vodikovega klorida v prvi stopnji in nevtralizacijo prebitnega vodikovega klorida z etilenoksidom v drugi stopnji reaktorja. Prebitek vodikovega klorida v etilenklorohidrinu v obeh reaktorskih stopnjah nadzorujemo s homogenizacijo reaktantov v mešalnikih preko funkcijskega razmerja prevodnosti reakcijskega okolja proti koncentraciji vodikovega klorida pri dani temperaturi. Dobimo do 96 % selektivnost in 98 do 99 % konverzijo etilenoksida. V prvi stopnji reakcijo izvedemo pri temperaturah prednostno od 20 do 60°C, pri čemer prebitek vodikovega klorida omogoči doseganje od 90 do 100 % selektivnosti, v drugi stopnji pa izvedemo reak-

cijo prednostno pri temperaturi med 10 in 30°C. Odpadni plin iz prve stopnje reaktorja vodimo v spodnji del absorberja, ki je nameščen nad prvo stopnjo reaktorja in ga protitočno spiramo s surovim nevtraliziranim etilenklorohidrinom iz druge reaktorske stopnje, ki je ohlajen na temperaturo med 10 in -20°C in odpadni plin iz druge reaktorske stopnje vodimo v spodnji del drugega absorberja in ga protitočno spiramo s surovim etilenklorohidrinom, ki je nasičen z vodikovim kloridom, ki odteka preko preliva iz prve reaktorske stopnje. Čist, 98 do 99 % etilenklorohidrin odvezujemo kot destilat iz glave rektifikacijske kolone, pri čemer etilenklorohidrin dopolnjujemo z etilenklorohidrinom v gornjem delu pri temperaturi grelca prednostno do 110°C in za izdelavo aparatur uporabimo steklo, politetrafluoretilen, poliolefine.

Prednost postopka za proizvodnjo ECH v smislu predloženega izuma sestoji v tem, da visok molarni prebitek HCl v tekočem ECH v območju od 10 do 40 mol. % v prvi reaktorski stopnji omogoča doseganje visoke selektivnosti s povečanjem verjetnosti, da se bodo reaktanti srečali, kar hkrati zmanjšuje tvorbo 2, (2 kloroetioksi)etanola, ki se tvori s stransko reakcijo ECH z EO. Prirasli produkt kontinuirno odteka skozi absorber v drugo reaktorsko stopnjo, kjer molarni prebitek HCl v ECH nevtraliziramo z EO do zahtevane vrednosti.

Popolna homogenizacija plinastih reaktantov v ECH, ki jo dosežemo v posebnih mešalnikih, ki so nameščeni zunaj reaktorja, pri čemer uporabimo zelo dobro topnost obeh reaktantov v ECH, poveča verjetnost, da pridejo reaktanti v stik drug z drugim in tako pomaga povečati selektivnost.

Prebitek HCl v ECH v obeh reaktorskih stopnjah nadzorujemo s funkcijskim razmerjem prevodnosti reakcijskega medija pri dani temperaturi proti koncentraciji HCl, kar omogoča prilagoditev neposrednega delovanja postopka.

Ob upoštevanju toksičnosti in agresivnosti odpadnega plina nadzorujemo postopek tako, da odpadni plin iz prve reaktorske stopnje prenesemo v spodnji del absorberja, ki je nameščen nad prvo stopnjo reaktorja in ga protitočno spiramo z nevtraliziranim ECH iz druge reaktorske stopnje, ki je ohlajen do temperature od 10 do -20°C. Odpadni plin iz druge reaktorske stopnje vodimo v spodnji del drugega absorberja, kjer ga protitočno spiramo s surovim ECH, ki je nasičen s HCl, ki izhaja iz prve reaktorske stopnje preko preliva. Ta izvedba omogoča pridobitev odličnih rezultatov tudi z ozirom na varovanje okolja.

Destilacijo surovega ECH izvedemo pod vakuumom z uporabo napolnjene ali

kakšne druge rektifikacijske kolone z vsaj štirimi teoretičnimi nivoji. Ohlajeni surovi ECH polnimo na zgornji nivo ali nad polnilo kolone. ECH visoke čistote odvezamo iz glave kolone, deli z višjim vreliščem pridejo kot refluks v kolonski grelnik, pri čemer preprečimo razpad 2(2 kloroetoksi)etanola v 1,4-dioksan tako, da vzdržujemo temperaturo grelca pod 110°C.

Industrijska uporaba

Ta postopek uporablja steklo, politetrafluoretilen in poliolefine. To omogoča doseganje visoke čistote produkta skorajda brez kakršnekoli prisotnosti kovin. Takšen produkt lahko v glavnem uporabljamo v farmacevtski industriji.

Primeri

Primer 1

Reaktor (R01), po diagramu prikazanem v priloženi risbi, napolnimo z 2750 g ECH. Reaktor (R02) napolnimo s 1500 g ECH. Oba reaktorja in celotno tehnološko opremo po diagramu v risbi inertiziramo z dušikom. Pod neprekinjenim kroženjem reakcijske šarže začnemo s polnjenjem suhega HCl v reaktor (R01) preko mešalnika (Z01) in nadaljujemo do zahtevanega molarnega prebitka, ki ga kvantificiramo z merjenjem prevodnosti zmesi. Nato začnemo z dodajanjem EO preko mešalnika (Z02). Razvito reakcijsko toploto odvezamo preko izmenjevalnika (E01), tako da temperatura reakcijske zmesi ne preseže zahtevane vrednosti. Polnjenje EO in HCl v mešalnike postopoma naravnomo tako, da zagotovimo zahtevani molarni prebitek HCl. Skupaj z nasičevanjem HCl začnemo tudi s spiranjem odpadnega plina v absorberju nad (R01) z ohlajenim navzdol nevtraliziranim ECH iz reaktorja (R02). Ko začne prevodnost zmesi v reaktorju (R02) in s tem tudi koncentracija HCl naraščati, začnemo dozirati EO preko mešalnika (Z03) tako, da vrednost prevodnosti, t.j. koncentracija HCl ne preseže zahtevane vrednosti. Temperatura zmesi v reaktorju (R02) ne sme preseči 30°C. Surov nevtraliziran ECH kontinuirno prenašamo v shranjevalni rezervoar (H01), od koder ga vodimo na rektifikacijo.

Karakteristike postopka po primeru 1

(R01) HCl vnos:	8,89	mol/h
EO vnos:	7,06	mol/h
HCl prebitek:	33,4	mol. %
temperatura:	31,4	°C

(R02) EO vnos:	1,82	mol/h
temperatura:	20	°C
selektivnost:	95,1	%
konverzija EO	95,2	%

Primer 2

Ponovimo postopek primera 1 z izjemo karakteristik postopka.

Karakteristike postopka po primeru 2

(R01) HCl vnos:	19,61	mol/h
EO vnos:	17,18	mol/h
HCl prebitek:	28,2	mol. %
temperatura:	39	°C

(R02) EO vnos:	2,40	mol/h
temperatura:	30	°C
selektivnost:	89,85	%
konverzija EO	98,72	%

Primer 3

Ponovimo postopek primera 1 z izjemo karakteristik postopka.

Karakteristike postopka po primeru 3

(R01) HCl vnos:	25,90	mol/h
EO vnos:	23,53	mol/h
HCl prebitek:	21	mol. %
temperatura:	50	°C

(R02) EO vnos:	2,19	mol/h
temperatura:	25	°C
selektivnost:	91	%
konverzija EO	98,9	%

Za
NOVÁCKÉ CHEMICKÉ ZÁVODY A.S.:

PATENTNÁ PISARNA

DUBELJANA

[Signature]

Patentni zahtevek

1. Postopek za proizvodnjo brezvodnega etilenklorohidrina visoke čistote s presnovo etilenoksida z vodikovim kloridom v dvostopenjskem reaktorju, označen s tem, da izvedemo presnovo v mediju tekočega etilenklorohidrina z 10 do 40 mol. % prebitkom vodikovega klorida v prvi stopnji in nevtralizacijo prebitnega vodikovega klorida z etilenoksidom v drugi stopnji reaktorja, prebitek vodikovega klorida v etilenklorohidrinu v obeh reaktorskih stopnjah nadzorujemo s funkcijskim razmerjem prevodnosti reakcijskega medija proti koncentraciji vodikovega klorida pri dani temperaturi, pri čemer dobimo s homogenizacijo reaktanov v mešalnikih do 96 % selektivnost in 98 do 99% konverzijo etilenoksida, izvedemo presnovo v prvi stopnji pri temperaturah prednostno od 20 do 60°C, pri čemer prebitek vodikovega klorida omogoči doseganje od 90 do 100% selektivnosti in izvedemo presnovo v drugi stopnji pri temperaturi med 10 in 30°C, vodimo odpadni plin iz prve stopnje reaktorja v spodnji del absorberja, ki je nameščen nad prvo reaktorsko stopnjo in ga protitočno spiramo s surovim nevtraliziranim etilenklorohidrinom iz druge reaktorske stopnje, ki je ohlajen na temperaturo med 10 in -20°C in odpadni plin iz druge reaktorske stopnje vodimo do spodnjega dela drugega absorberja in ga protitočno spiramo s surovim etilenklorohidrinom, ki je nasičen z vodikovim kloridom, ki odteka preko preliva iz prve reakcijske stopnje, čist, 98 do 99% etilenklorohidrin odvezemamo kot destilat iz glave rektifikacijske kolone, pri čemer etilenklorohidrin dopolnjujemo z etilenklorohidrinom v zgornjem delu pri temperaturi grelca prednostno do 110°C in da za izdelavo apartur uporabimo steklo, politetrafluoroetilen, poliolefine.

Za
NOVÁCKÉ CHEMICKÉ ZÁVODY A.S.:
PATENTNÁ PISARNA
LJUBJANA
[Signature]

Izvleček

Postopek za proizvodnjo brezvodnega etilenklorohidrina visoke čistote

Reaktor prve stopnje (R01) z etilenklorohidrinom z neprekinjenim kroženjem reakcijske šarže napolnimo s suhim vodikovim kloridom in nato z etilenoksidom preko mešalnika (Z01). Reakcijsko toploto odvezujemo s toplotnim izmenjevalnikom (E01). Istočasno ob nasičevanju z vodikovim kloridom začnemo v absorberju (R01) zgoraj s spiranjem plinov z ohlajenim surovim etilenklorohidrinom iz reaktorja druge stopnje (R02) in etilenoksid preko mešalnika (Z03) vodimo v (R02). Odpadni plin iz (R02) vodimo v spodnji del drugega absorberja. Protitočno ga speremo s surovim etilenklorohidrinom, nasitimo z vodikovim kloridom, ki izhaja iz (R01) preko preliwa. Surovi etilenklorohidrin kontinuirno odvajamo v shranjevalni rezervoar (H01) in ga iz njega vodimo na rektifikacijo. Čist brezvodni produkt, etilenklorohidrin, odvajamo kot destilat iz glave rektifikacijske kolone (C01).

