

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2002-4243**
(22) Přihlášeno: **23.12.2002**
(40) Zveřejněno: **18.08.2004**
(Věstník č. 8/2004)
(47) Uděleno: **31.05.2006**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **12.07.2006**
(Věstník č. 7/2006)

(11) Číslo dokumentu:

296 880

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:
C07C 17/04 (2006.01)
C07C 21/067 (2006.01)
C07D 301/26 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:

GB 1 279 586; JP 7 267 887; WO 94/13611; DE 2 951 770; CS 1990- 5637; JP 61 037 746; GB 1 014 456.

(73) Majitel patentu:

SPOLEK PRO CHEMICKOU A HUTNÍ VÝROBU,
AKCIOVÁ SPOLEČNOST, Ústí nad Labem, CZ

(72) Původce:

Kubíček Pavel Ing., Děčín, CZ
Sládek Petr, Sebuzín, CZ

(74) Zástupce:

ROTT, RŮŽIČKA & GUTTMANN Patentová,
známková a advokátní kancelář, Ing. Ivana Jirotková,
Nad Štolou 12, Praha 7, 17000

(54) Název vynálezu:

**Způsob odstraňování alkadienů a alkenů ze
směsí nenasyčených chlorovaných uhlovodíků**

(57) Anotace:

Způsob odstraňování alkadienů a alkenů ze směsí nenasyčených chlorovaných uhlovodíků, vyznačující se tím, že se výchozí směs podrobí působení chloru a přitom je cíleně sycena přídatkem katalytického kyslíku v množství minimálně 10 ppm hmotnostních, vztaženo na hmotnost kapalné reakční fáze. Může být použita směs kyslíku v různých tekutinách, například jako vzduch, a tím je dosahováno vysokých konverzí chlorace nežádoucích alkenů a alkadienů na příslušné vysokovroucí chlorované produkty, které je možné následně odstranit konvenční provozní destilací. Další podmínkou pro dosažení příznivé selektivity je, aby chlorované uhlovodíky byly v systému přítomny v kapalné fázi, tedy při systémovém tlaku vyšším než autogenní při dané teplotě.

CZ 296880 B6

Způsob odstraňování alkadienů a alkenů ze směsí nenasycených chlorovaných uhlovodíků

Oblast techniky

Vynález spadá do oblasti technologie výroby epichlorhydrinu, obor chemické inženýrství.

Dosavadní stav techniky

Při průmyslové výrobě epichlorhydrinu se celosvětově majoritně využívá technologie sestávající z:

- radikálové vysokoteplotní chlorace propenu na allylchlorid,
- příprava dichlorpropanolů (dichlorhydrinů) adicí kyseliny chlorné na allylchlorid,
- dehydrochlorace dichlorhydrinů vodným roztokem alkálie na epichlorhydrin.

Příprava kyseliny chlorné a dehydrochlorace je spojena s velkým množstvím technologické vody přiváděné do systému a následně odváděné jako odpadní vody do kanalizace. Objem vod opouštějících technologii je cca. 35 m³/t produktu epichlorhydrinu. Je zřejmé, že i velmi nízké koncentrace organických reziduí představují absolutně velká množství opouštějících technologii jako nežádoucí odpad.

Organická rezidua lze hrubě rozdělit na chlorované uhlovodíky (jako AOX popř. EOCl) a ostatní, převážně glycerin. Problematikou těchto reziduí, zejména způsobem snížení obsahu chlorovaných etherů, se zabývají evropské přihlášky WO 94/13611, Process for the production of dichlorhydrin, WO 96/03362, Purification of allylchloride. Identifikace jedné ze struktur AOX (popř. EOCl) v odpadních vodách vyhovují teoretickým předpokládám vzniku chlorovaných etherů v chlorhydrinačním uzlu reakcí uhlovodíku obsahujícího karboniový ion (po adici Cl⁺ iontu) a chlorovaného alkoholu. Standardním příkladem takové reakce je vznik tetrachlorpropyl etherů reakcí dichlorpropanolu s karboniovým iontem dichlorpropanu. Zdrojem alkoholů jsou kromě allylchloridu také nenasycené C₆ uhlovodíky, zejména 1,5 a 1,4-hexadien, vznikající při vysokoteplotní chloraci propenu na allylchlorid v předchozím stupni syntézy. Mechanismus vzniku takového C₆ chlorovaného alkoholu předpokládám stejný jako v případě vzniku chlorpropanolu. Dieny mající na rozdíl od allylchloridu k dispozici 2 dvojně vazby pro adici kyseliny chlorné popř. Cl₂ tedy zvyšují množství typů vzniklých chlorovaných C₉-C₁₂(C₁₅) etherů. Tyto chlorované ethery mají vysoké normální teploty varů a při štěpení dichlorhydridu a stripování organických podílů vodní parou ve velké míře zůstávají v destilačním zbytku – v odpadních vodách.

Z patentové literatury a z našeho výzkumu vyplývá, že zdroj pro vznik C₉-C₁₅ etherů je identifikován 1,5 a 1,4-hexadien, obsažený v destilovaném allylchloridu. Pro zlepšení kvality odpadních štěpných louhů opouštějících technologii je tedy výhodné odseparovat hexadieny, obecně všechny alkeny a alkadieny, z allylchloridu pro zamezení tvorby C₉-C₁₅ chlorovaných etherů.

Dalším důvodem pro separaci hexadienů z allylchloridu je vyšší čistota komerčního produktu allylchloridu bez obsahu nečistot s volnými dvojnými vazbami ve struktuře molekul, čímž se zvyšuje užitná hodnota jako reaktivního meziprojektu v dalších chemických syntézách. Vysoká čistota allylchloridu bez hexadienů je přitom dosahována sérií dvou standardních rektifikací s nízkými provozními náklady odpovídajícími čištění allylchloridu bez započtení hexadienů.

Z publikovaných literárních dat se jeví jako nejvýhodnější selektivní chlorace molekulárních Cl₂ v kapalně fázi. Mechanismus adice Cl₂ na dvojnou vazbu olefinu je v literatuře popisován jako

elektrofilní atak Cl^+ části polarizované molekuly Cl_2 v druhém stupni pak reakce Cl^- se vzniklým kladně nabitým intermediátem.

5 Dle této teorie se tedy jedná o reakci „iontovou“, nikoli radikálovou. Tyto reakce jsou dle literatury často provázány v malé míře i substitučními reakcemi, tedy náhradou H atomu Cl za vzniku HCl. Elektrofilní adice může být katalyzována i některými katalyzátory usnadňujícími polarizaci molekuly Cl_2 , např. FeCl_3 . Reakce je dle literárních kinetických měření prvního řádu vzhledem k oběma reagentům. Jiné literární zdroje uvádějí, že mechanismus adicí Cl_2 na dvojnou vazbu olefinů má radikálový průběh už za teplot kolem 100°C .

10

Podstata vynálezu

15 Předmětem vynálezu je způsob odstraňování alkadienů a alkenů ze směsí nenasycených chlorovaných uhlovodíků, jehož podstata spočívá v tom, že se výchozí směs v kapalném stavu podrobí působení chloru v přítomnosti kyslíku jako selektivního katalyzátoru v množství minimálně 10 ppm hmotnostních, s výhodou 15 až 20 ppm hmotnostních, vztaženo na hmotnost kapalné reakční fáze. Kyslík je možno přivádět s výhodou jako směs kyslíku v různých tekutinách, například jako vzduch, a tím je dosahováno vysokých konverzí chlorace nežádoucích alkenů a alkadienů na příslušné vysokovroucí chlorované produkty, které je možné s výhodou následně odstranit konvenční provozní destilací.

25 Dále je pro dosažení příznivé selektivity nutné, aby chlorované uhlovodíky byly v systému přítomny v kapalně fázi, tedy při systémovém tlaku vyšším než autogenní při dané teplotě. Jako zdroj chloru lze s výhodou využít stávající plynný odpařený chlor nebo jako rozpuštěný chlor v inertním rozpouštědle. Jako zdroj katalytického kyslíku lze obecně využít směs tekutin obsahující kyslík, s výhodou přímo sušený vzduch dávkovaný do kapalného nástřiku před vstupem do reaktoru nebo přímo do vstupujícího chloru. Selektivita procesu závisí na množství katalytického kyslíku resp. vzduchu dávkovaného do systému. Při nižším obsahu kyslíku se selektivita procesu zhoršuje, v limitě při nulovém obsahu kyslíku nelze dosáhnout totální konverze hexadienů i při nežádoucích konverzích allylchloridu nad jednotky procent. Při vyšším obsahu kyslíku (vzduchu) se selektivita zlepšuje, ale neúměrně roste množství nežádoucího inertu v systému.

35 Výhodou zvoleného postupu jsou příznivé selektivity i konverze, dostupnost plynného Cl_2 používaného pro první stupeň syntézy epichlorhydridu, jednoduchost a nízká investiční i provozní náročnost popisovaného řešení. Pro selektivní vedení reakce lze použít všech typů reaktorů pro reakce plyn–kapalina, s výhodou trubkový, věžový či absorpční kolnu s chemickou reakcí. Pro dispergaci plynu obsahující kyslík lze použít všech typů dispergačních zařízení jako ejektor, trysky, frity, s výhodou jednoduchou trysku. Pro variantní smíchání plynného chloru s plynem obsahující kyslík lze použít všech konvenčních zařízení pro smíchání dvou plynů.

45 Pro dané provozní uspořádání je pro konverzi vyšší než 95 % směsi hexadienů o celkovém obsahu v surovině 0,1 až 0,2 % hmotn. a nežádoucí konverzi allylchloridu 0,15 až 0,3 % zapotřebí přibližně 80 až 90 NI ($1 \text{ NI} = 0,001 \text{ Nm}^3$) katalytického vzduchu na 1 tunu produkovaného allylchloridu.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

5

Vliv kyslíku je demonstrován na vsádkové laboratorní chloraci čistého destilovaného allylchloridu z provozu při různých inertizačních atmosférách v daném složení:

Mol Cl ₂ :1,5HD	Atmosféra	X _{HD}	X _{AC}
-		%	%
2,7	N ₂	40,5	0,21
2,1	Ar	41,7	0,17
2,1	50%O ₂ +50%N ₂	100,0	0,06
1,2	O ₂	89,2	0,02
2,4	Vzduch	81,8	0,11

10 X_{HD}, X_{AC} jsou dosažené konverze 1,5-hexadienu resp. allylchloridu, Mol Cl₂:1,5HD je molární poměr dávkovaného chlóru vztaženo na vstupní 1,5-hexadien.

Příklad 2

15

Vliv kyslíku je demonstrován na chloraci surového allylchloridu na pilotním trubkovém reaktoru. Výsledky konverzí 1,5-hexadienu a allylchloridu jsou uvedeny v následující tabulce:

Mol Cl ₂ :1,5HD	Vzduch/AC	X _{HD}	X _{AC}
-	Nl _{vzduch} /t _{AC}	%	%
2,3	0	2,9	0,29
2,3	26	52,5	0,15
2,3	58	70,8	0,09
3,9	42	77,1	0,16
3,9	53	88,1	0,15
3,9	63	90,8	0,16
4,9	26	53,7	0,25
4,9	38	70,5	0,22
4,9	51	82,9	0,16

Vzduch/AC je průtok dávkovaného katalytického vzduchu vtaženo na množství destilovaného allylchloridu.

20

Nl = 0,001 Nm³, t = tuna

Příklad 3

25

Vliv kyslíku je demonstrován následujícími daty získanými při dlouhodobých kontinuálních testech pilotního trubkového reaktoru v provozním měřítku, která jsou uvedena v následující tabulce:

Mol Cl ₂ :1,5HD	Vzduch/AC	X _{HD}	X _{AC}
-	Nl _{vzduch} /t _{AC}	%	%
5,1	0	28	0,28
4,8	76	94	0,19

Příklad 4

Příklad kontinuálního provozního uspořádání. Trubkový reaktor tvoří izolovaná opláštěvaná trubka. Do spodu je přiveden surový kapalný allylchlorid sycený katalytickým vzduchem přes jemnou trysku. Obsah allylchloridu 85% hmotn., obsah 1,5-hexadienu 0,15% hmotn. Chlor je přiveden rovněž dospodu reaktoru přes jednoduchou trysku. Po smísení reagensů tyto postupují souprůdě vzhůru reaktorem. Typický provozní výsledek popisovaného systému vystihuje následující tabulka:

Mol Cl ₂ :1,5HD	Vzduch/AC	X _{HD}	X _{AC}
-	Nl _{vzduch} /t _{AC}	%	%
4,4	92	97,3	0,18

10

PATENTOVÉ NÁROKY

15

1. Způsob odstraňování alkadienů a alkenů ze směsi nenasyčených chlorovaných uhlovodíků, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se výchozí směs v kapalném stavu podrobí působení chloru v přítomnosti kyslíku jako selektivního katalyzátoru v množství minimálně 10 ppm hmotnostních, vztaženo na hmotnost kapalně reakční fáze.

20

2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se použije kyslík v množství 15 až 20 ppm hmotnostních, vztaženo na hmotnost kapalně reakční fáze.

25

3. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se vzniklé vysokovroucí produkty chlorace alkenů a alkadienů následně odstraní destilací.

4. Způsob podle nároku 1 pro přípravu allylchloridu se sníženou příměsí hexadienů.

30

5. Způsob podle nároku 4 pro přípravu allylchloridu, získaného chlorací propenu, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se jako zdroj chloru použije plynný chlor, používaný rovněž v prvním stupni syntézy při chloraci propenu.

35

6. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se jako zdroj chloru použije chlor rozpuštěný v inertním rozpouštědle.

7. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se jako zdroj kyslíku použije směs tekutin obsahující kyslík, s výhodou vzduch.

40

8. Způsob podle nároku 7, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se jako zdroj kyslíku použije sušený vzduch.

9. Způsob podle nároku 7 nebo 8, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se vzduch dávkuje do kapalného nástřiku výchozí směsi.

45

10. Způsob podle nároku 7 nebo 8, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se vzduch dávkuje do vstupujícího chloru.

50

 Konec dokumentu
