

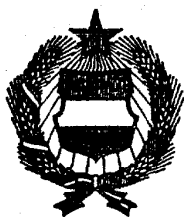
(19) HU

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) (13)

191 194B

MAGYAR
NÉPKÖZTÁRSASÁG



ORSZÁGOS
TALÁLMÁNYI
HIVATAL

(21) (3737/82) (22) A bejelentés napja: 82. 11. 19.

A bejelentés elsőbbsége:

(33) DE

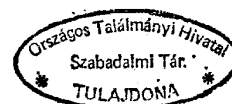
(32) 81. 11. 21

(31) (P 31 46 246.4)

Nemzetközi
osztályjelzet:
(51) Int. Cl.₄:

C 07 C 19/045

C 07 C 17/02



(41) (42) Közzététel napja: 84. 07. 28.

(45) A leírás megjelent: 89. 05. 20.

Feltaláló(k): (72)

dr. Hundefck Joachim (vegyészmérnök, Bonn, Hennen Hans, művezető, Hürth, DE

Szabadalmas: (73)

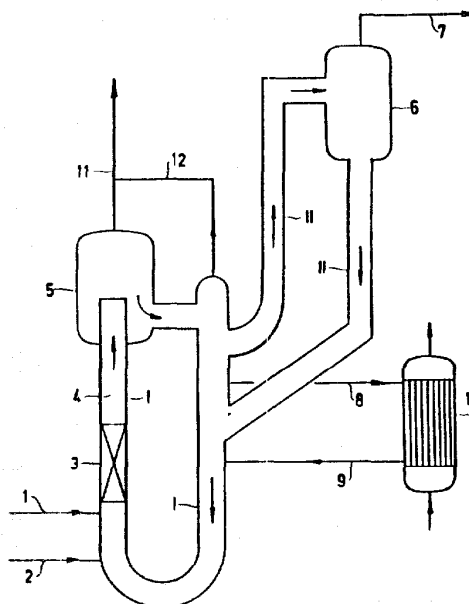
Hoechst AG., Frankfurt/Main, DE

(54)

ELJÁRÁS 1,2 - DIKLÓR - ETÁN ELŐÁLLÍTÁSÁRA

(57) KIVONAT

A találmány tárgya eljárás 1,2 - diklór - etán előállítására etilén és klór reakciójával egy reakciózónában, amely két szénatomos klórozott szénhidrogént tartalmazó keringtetett folyékony közeget és klórátvitelhez szokásos katalizátort tartalmaz 75–200 °C közötti hőmérsékleten és 1–15 bar nyomáson, amikor is a reakcióelegy átlagos tartózkodási ideje a keverő- és reakciózónában 1–15 óra. Az eljárás jellemző vonása, hogy az 1,2 - diklór - etán előállítását egy kettős körveze-tékkel ellátott reaktorban végzik.



A találmány tárgya eljárás 1,2 - diklór - etán előállítására etilén és klór folyékony 1,2 - diklór - etánná történő átalakításával a szokásos katalizátorok jelenlétében, ahol a reakció közben keletkező reakcióhőt felhasználjuk és a nem kívánatos magasabb klórszámú, így tri-, tetra- és pentaklór-etán képződését a reaktorban messzemenően megakadályozzuk, valamint ilyen termékek kumulálódását a reakciózónában meggátoljuk.

Olefinek klórral történő klórozása ismert exoterm reakció. Etilén klórral történő klórozása esetén a reakcióhő 2 200 kJ/kg 1,2 - diklór - etán. Egy tonna 1,2 - diklór - etán előállításakor tehát olyan mennyiségű hő keletkezik, amely elegendő mintegy egy tonna gőz előállításához. A diklór-etán előállítására szolgáló ismert eljárásoknál a reakcióhőt vagy a reaktor hűtésével vezetik el vagy részben a reakció közben keletkező diklór-etán közvetlen elpárolgatására és a reakcióelegyből, illetve a reaktorból történő kiűzésére vagy egyes esetekben csupán a más eljárással előállított 1,2 - diklór - etán rektifikálására hasznosítják többé vagy kevésbé.

Az etilén klórral történő klórozásakor keletkező reakcióhő kombinált elvezetését ismerteti a 15 43 108 számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi leírásban ismertett eljárás. Itt a reakció foganatosításához használt vasreaktort hűtőzónával látták el, melybe hűtővizet vezetnek a reakció közben keletkező hő elvezetésére és az átalakításhoz előre meghatározott 50-70 °C közötti hőmérséklet beállításához. Az 1,2 - diklór - etán forráspontja alatt lévő reakcióhőmérséklet beállítását úgy szabályozzák, hogy a képződő 1,2 - diklór - etánt gőz formájában folyamatosan eltávolítják a reakcióteréből. Bár ennél a munkamódszernél magasabb klórszámú termékek nem kumulálnak a reaktorban, mégis képződik 3,3 % triklór-etán és a reakcióhő nincs hasznosítva, mert a kondenzált 1,2 - diklór - etánt még meg kell szabadítani az említett mellékterméktől.

A 15 43 108 számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi leírás szerinti eljárással lényegében azonos eljárást ismertet a 29 35 884 számú német szövetségi köztársaságbeli közrebocsátási irat, mely eljárás jellemzője, hogy a reaktortöltetet a reakció alatt a reaktorhoz csatlakozó körvezetéken keringtetik és a reaktor tetején gőz halmazállapotban távozó termékből rektifikálókolonnában 1,2 - diklór - etánt nyernek ki. Az eljárás hátránya, hogy a magasabb forráspontú melléktermékeket a rektifikálókolonna aljáról a reaktorba visszavezetik, és így a szakaszosan elvett fenékterméket külön fel kell dolgozni és a reakcióhő csak részben hasznosítható.

További eljárást ismertet etilén-klorid előállítására a 24 27 045 számú német szövetségi köztársaságbeli közrebocsátási irat, amely szerint

a) etilén és klórt vezetnek be egy nyomás alatt lévő reakciózónába, amely két szénatomos klórozott szénhidrogént vagy ilyen szénhidrogének elegyét tartalmazó átfolyó folyékony közeget tartalmaz, mely közeg hőmérsékletét a reaktorban uralkodó nyomáshoz tartozó forráspont alatt tartják és ily módon nyers folyékony etilén-kloridot kapnak;

b) a nyers folyékony etilén -kloridot az átfolyó közeggel együtt egy alacsonyabb nyomású zónába vezetik, ahol a nyomást és a hőmérsékletet olyan

értéken tartják, hogy a szennyezett etilén-klorid, a klór és etilén reakciója közben keletkezett reakcióhő által elpárolog és

c) a gőz halmazállapotú szennyezett etilén-kloridot egy rektifikálózónába vezetnek és a klór és etilén reakciója közben keletkezett reakcióhő segítségével rektifikálják, ahol a tisztított etilén-klorid a rektifikálózónából eltávozik, míg a rektifikálózóna fenéktermékét az alacsonyabb nyomású zónába visszavezetik és az átfolyó közeggel egyesítik.

A fenéktermék visszavezetése a reaktorba azért hátrányos, mert az átfolyó közeget magasabb forráspontú klórozott termékkel szennyezi, melyet abból el kell távolítani. A 24 27 045 számú német szövetségi köztársaságbeli közrebocsátási irat 4. példája szerint az 1,1,2 - triklór - etán mennyisége az átfolyó közegben mintegy 60 %. Ez azt jelenti, hogy az ismert klórozási reakció jelentős mennyiségű nemkívánatos melléktermék képződése mellett játszódik le.

A feladat tehát az ismert eljárások javítása volt, oly módon, hogy a melléktermékek képződését messzemenően elkerüljük és a reakció közben keletkező reakcióhőt optimális mértékben kihasználjuk. Ezt a feladatot szinte teljesen megoldja a P 31 37 513.8 számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi bejelentésben ismertett eljárás.

Ennek a bejelentésnek a tárgya egy eljárás 1,2 - diklór - etán előállítására etilén és klór reakciójával egy reakciózónában, amely két szénatomos klórozott szénhidrogént tartalmazó keringtetett folyékony közeget tartalmaz, a folyékony közegnek a reakciózónában uralkodó nyomáshoz tartozó forráspontjánál alacsonyabb hőmérsékleten a klórátvitelhez szokásos katalizátor jelenlétében és adott esetben a melléktermékek képződését meggátoló inhibitor jelenlétében nyers 1,2 - diklór - etán képződése közben, melyet a reakciózónából eltávolítunk és egy külön frakcionálókolonnában tisztítunk.

Az eljárás jellemző vonása, hogy

a) ekvimoláris mennyiségű etilént és klórt vezetünk a keringtetett folyékony közegbe és egy keverőzónában végzett intenzív keverés után a reakcióelegyet a 75-200 °C hőmérsékletű és 1-15 bar nyomású reakciózónában reagáltatjuk, ahol a reakcióelegy közepes tartózkodási ideje a keverő- és reakciózónában 1-15 óra;

b) a reakciózónából a folyékony közeg egy részét elvezetjük és két rész áramra osztjuk, ahol az egyik részáramot hőenergia leadása céljából egy hőcserélőbe vezetjük, majd csökkentett hőmérsékleten a keverő- és reakciózónába visszavezetjük, míg a másik részáramot egy nyomásmentesítőbe vezetjük, ahol a reakciózónában képződött reakciótermék, valamint adott esetben a reakciózónába vezetett és más eljárással előállított 1,2 - diklór - etán megfelelő része a második részáramból elpárolog és a gőzöket egy frakcionálókolonnába vezetjük, míg az el nem párolgott részét a második részáramnak a keringtetett folyékony közeg keverő- és reakciózónájába visszavezetjük és

c) a frakcionálókolonnába vezetett gőzökből az 1,2 - diklór - etánt desztillációs úton eltávolítjuk a hőcserélőben átadott hő egy részének felhasználásával és a kolonna fejrészen eltávolítjuk, míg a kolonna fenék-részen magasabb klórszámú termékeket gyűjtünk össze, ezeket eltávolítjuk és külön feldolgozzuk. A talál-

mány tárgya egy új eljárás 1,2 - diklór - etán előállítására a P 31 37 513.8 számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi bejelentésben ismertetett eljárás tökéletesítésével, melynek során az eljárást egy kettős körvezetékkel ellátott reaktorban hajtjuk végre.

A találmány tárgya tehát javított eljárás 1,2 - diklór - etán előállítására etilén és klór reakciójával egy reakciózónában, amely két szénatomos klórozott szénhidrogént tartalmazó keringtetett folyékony közeget, a klórátvitelben szokásos katalizátort és adott esetben a melléktermékek képződését meggátló inhibitor tartalmaz.

A találmány szerinti eljárás jellemző vonása, hogy az 1,2 - diklór - etán előállítását egy kettős körvezetékkel ellátott reaktorban végezzük, oly módon, hogy

A) az I vezetéken keresztül etilént, a 2 vezetéken keresztül klórgázt vezetünk az I körvezeték felszálló részébe a felszálló részben található 3 keverőzóna alá és bevezetett anyagot az I körvezetékben keringtetett folyékony közegben finoman eloszlatjuk, majd a reakciókomponenseket 75–200 °C közötti hőmérsékleten, 1–15 bar közötti nyomás és 1–15 óra átlagos tartózkodási idő mellett a 3 keverőzónához kapcsolódó 4 reakciózónában, illetve 5 tartózkodási zónában reagáltatjuk;

B) az I körvezetékben keringtetett reakcióelegyből két részáramot elvezetünk, amelyből egy részáramot hőenergiája leadása céljából a 8 vezetéken keresztül a 10 hőcserélőbe vezetünk, majd a 9 vezetéken keresztül az I körvezeték leszálló részébe visszavezetjük, míg a másik részáramot az I körvezetékhez kapcsolódó II körvezetékben lévő 6 nyomásmentesítő zónába vezetjük, amelyben a 4 reakciózónában képződött reakciótermék megfelelő része elpárolog a második részáramból és a gőzöket a 7 vezetéken keresztül egy frakcionáló kolonnába vezetjük, míg a második részáram el nem párolgott folyékony részét a II körvezeték leszálló ágán keresztül az I körvezeték 3 keverőzónájába, illetve 4 reakciózónájába visszavezetjük.

A találmány szerinti eljárás egy további jellemzője, hogy a reakcióelegyben lévő gázokat és alacsony forráspontú szénhidrogéneket, így az etil-kloridot az 5 tartózkodási zónából a 11 vezetéken keresztül vagy az I körvezeték leszálló részéből a 12 vezetéken keresztül leszívjuk.

A találmány szerinti eljárás az alábbi megjegyzéseket fűzzük:

Az etilén és klór reakciópartnereket inert gázzal, például legfeljebb 25 tf% mennyiségű nitrogénnel, hidrogénnel vagy széndioxiddal hígíthatjuk. A klór alkalmazható folyadék formájában vagy gáz halmazállapotban a keverőzónába bevezetve, azonban célszerűen a folyékony klórt a reaktorba történő belépés előtt egy hőcserélőben a reakció entalpiájának egy részével elpárologtatjuk. Katalizátorként célszerűen vas(III)-kloridot és a melléktermékek képződését akadályozó inhibitorként célszerűen oxigént használunk, például levegő formájában, amikor is az oxigén mennyisége legfeljebb 10 tf% a távozó gázban, és a robbanásveszélyes határt nem lépheti túl.

A reaktorban lévő folyékony közeget például a termoszfion, illetve a mamutszivattyú elve szerint keringtetjük. A folyékony közeg keringtetési sebessége a keverőzónában ne legyen kisebb, mint 0,1 m/sec. A folyékony közeget szintén a termoszfion elv segítség-

gével vezetjük a hőcserélőbe vagy a termék elpárologtatásához.

A hőcserélőt a termék köráramába kapcsoljuk vagy szivattyú segítségével külön töltjük fel.

A találmány szerinti eljárást a rajz segítségével világítjuk meg közelebbről:

Az I és II körvezetékkel ellátott reaktort először folyékony 1,2 - diklór - etánnal töltjük meg és ezt az I vezetéken keresztül bevezetett etilén és a 2 vezetéken keresztül bevezetett klórgáz segítségével a mamutszivattyú elve alapján keringtetjük. Az etilén és a klórgáz reakciójának megindulása után, amely a testekkel töltött 3 keverőzónában kezdődik és a 4 reakciózónában, illetve 5 tartózkodási zónában fejeződik be, az I körvezeték felszálló részében egy további felhajtó erő keletkezik a felszabaduló reakcióhő által. Az I körvezetékben a hőmérséklet valamivel alacsonyabb, mint az 1,2 - diklór - etán forráspontja a reaktorban uralkodó nyomáson. Az I körvezetékben esetleg jelenlevő inert gázokat a 11 és 12 vezetéken keresztül elvezetjük és egy, a rajzon nem ábrázolt hűtőben a magával ragadott 1,2 - diklór - etán gőzök kondenzálása érdekében lehűtjük. A nem kondenzált gázokat lefűvatjuk és a szokásos módon feldolgozzuk. A lefűvatott inert gáz mennyiségének szabályozásával állítjuk be az I körvezetékben a kívánt nyomást. Az I körvezetékben előállított 1,2 - diklór - etán kinyerése érdekében a folyadékáramot két részáramra osztjuk, amikor is az egyik részáramot hőenergiájának leadása céljából a 8 vezetéken keresztül a 10 hőcserélőbe vezetjük, majd a 9 vezetéken keresztül az I körvezeték leszálló részébe visszavezetjük, míg a második részáramot az I körvezetékhez kapcsolódó II körvezetékben található 6 nyomásmentesítő zónába vezetjük, amelyben a 4 reakciózónában képződött reakciótermék megfelelő része a második részáramból elpárolog és a gőzöket a 7 vezetéken keresztül egy, a rajzon nem ábrázolt frakcionáló kolonnába vezetjük, míg a második részáram el nem párolgott folyékony részét a II körvezeték leszálló részén keresztül az I körvezetékben lévő 3 keverőzónába és a 4 reakciózónába visszavezetjük. A reakcióelegyben lévő inert gázokat vagy alacsony forráspontú szénhidrogéneket, így az etil-kloridot az 5 tartózkodási zónából a 11 vezetéken keresztül vagy az I körvezeték leszálló részéből a 12 vezetéken keresztül leszívjuk.

A találmány szerinti eljárás ugyanazokkal az előnyökkel rendelkezik, mint a P 31 37 513.8 számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi bejelentésben ismertetett eljárás. Az egyik előny a folyékony reaktorközeg folyamatos elvételéből és annak két részáramra történő felosztásából ered, mely részáramok közül az egyik a reakcióhő folyamatos visszanyerését és elvezetését teszi lehetővé, míg a másik részáram parciális elpárologtatása és a gőzök kizárólagos feldolgozása ahhoz vezet, hogy csak katalizátormentes nyers diklór-etán kerül a frakcionálókolonnába. Az említett elpárologtatással magasabb klórszámú melléktermékek is kerülnek a frakcionálókolonnába, és így a melléktermékek felhalmozódása az I körvezeték alján elkerülhető. Ez utóbbi az ismert eljárásoknál megtörténik, és így a reaktor fenéktermékéből el kell távolítani a felhalmozódott melléktermékeket. Az ezzel járó katalizátorvesztéseket pótolni kell, ami az ismert eljárások gazdaságosságát befolyásolja. A ta-

lálmány szerinti eljárás során a reakcióban résztvevő anyagok tartózkodási ideje az adott reakció körülmények között a reaktorban olyan kicsi, hogy a nemkívánatos, melléktermékek képződéséhez vezető mellékreakciók messzemenően vissza vannak szorítva. Végül a találmány szerinti eljárás lehetővé teszi, hogy inert gázzal szennyezett kiindulási anyagokat használjuk fel, melyek, mint ismeretes a diklór-etán tisztítása során a frakcionálólolonában nehézségeket okoznak. A találmány szerinti eljárás során az inert gázokat a 11 és 12 vezetéken keresztül elvezetjük és így azok nem zavarják a reakcióelegy további feldolgozását.

Végül a találmány szerinti eljárás a P 31 37 513.8 számú német szövetségi köztársaságbeli szabadalmi bejelentésben ismertetett eljárással szemben is előnyös, amennyiben a kettős körvezetékkel ellátott reaktor alkalmazása, amelyben a reakcióelegy a termoszfion vagy a mammutszivattyú elve alapján áramlik folyamatosan az I és II körvezetékben, lehetővé teszi a reakcióelegy elállítását végző külön szivattyú alkalmazásának elkerülését, ami energia-megtakarítást eredményez.

Példa

Az 1. ábra szerinti reaktorba, amely mintegy 15 liter térfogatú, mintegy 15 kg 1,2 - diklór - etán vezetünk, amely katalizátorként 0,1 % vas(III) - kloridot tartalmaz. Az 1 vezetéken keresztül mintegy 110 liter/h etilént és a 2 vezetéken keresztül mintegy 110 liter/h klórt, valamint 10 liter/h levegőt vezetünk be. A reaktor hőmérséklete mintegy 115 °C, a nyomás az 5 tartózkodási zónában mintegy 3 bar és az 5 tartózkodási zóna és a 6 nyomásmentesítő zóna közötti nyomáskülönbség mintegy 0,5 bar. A reaktorból távozó gázokból, amelyet az 5 tartózkodási zónából a 11 vezetéken keresztül vezetünk el, egy hűtőcsapdában -30 °C hőmérsékleten leválasztjuk a kondenzálható részeket. A 7 vezetéken keresztül 480,1 g/h gőzformájú diklór-etánt vezetünk a 6 nyomásmentesítő zónába és ott kondenzáljuk.

A reakcióhő elvezetése érdekében a 8 és 9 vezetékken keresztül mintegy 200 liter/h reakcióelegyet szivattyúzunk át. A 10 hőcserélőben leadott hő desztillációhoz használjuk fel a megfelelő kolonna 80-85 °C fenékhőmérséklete mellett.

48 óra üzemidő után az elvezetett 1,2 - diklór - etán analízise az alábbi eredményeket adta:

C ₂ H ₂ Cl	0,0024 tömeg %
1,1-EDC	<0,002 tömeg %
1,2-EDC	99,86 tömeg %
1,1,2-ETC	0,13 tömeg %

5

Szabadalmi igénypontok

10 1. Eljárás 1,2 - diklór - etán előállítására etilén és klór reakciójával egy reakciózónában, amely két szénatomos klórozott szénhidrogént tartalmazó keringtetett folyékony közeget, klórátvitelhez szokásos katalizátort és adott esetben a melléktermékek képződését meggátló inhibitorot tartalmaz, *azzal jellemezve*, hogy egy kettős körvezetékkel ellátott reaktorba

15 A) egy vezetéken (1) keresztül etilént és egy másik vezetéken (2) keresztül klórgázt vezetünk be az I körvezeték leszálló részébe a leszálló részben található keverőzóna (3) alá és az I körvezetékben keringtetett folyékony közegben finoman csozlatjuk, majd a reakciókomponenseket 75-200 °C közötti hőmérséklet, 1-15 bar közötti nyomás és 1-15 óra átlagos tartózkodási idő mellett a keverőzónához (3) kapcsolódó reakciózónában (4), illetve tartózkodási zónában (5) reagáltatjuk;

20 B) az I körvezetékben keringtetett reakcióelegyből két részáramot elvezetünk, amelyből az egyik részáramot hőenergiája leadása céljából egy vezetéken (8) keresztül egy hőcserélőbe (10) vezetjük, majd egy másik vezetéken (9) keresztül az I körvezeték leszálló részébe visszavezetjük, míg a második részáramot az I körvezetékhez kapcsolódó II körvezetékbe, valamint a II körvezetékben lévő nyomásmentesítő zónába (6) vezetjük, amelyben a reakciózónában (4) képződött reakciótermék megfelelő része elpárolog a második részáramból és a gőzöket egy vezetéken (7) keresztül egy frakcionáló kolonnába vezetjük, míg a második részáram el nem párologott folyékony részét a II körvezeték leszálló részén keresztül az I körvezeték keverő - (3) és reakciózónájába (4) visszavezetjük.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás *azzal jellemezve*, hogy a reakcióelegyben lévő inert gázokat és alacsony forráspontú szénhidrogéneket, így az etil-kloridot a tartózkodási zónából (5) egy vezetéken (11) keresztül vagy az I körvezeték leszállórészéből egy másik vezetéken (12) keresztül leszívjuk.

50

1 db rajz

