

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **038726**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.10.11

(21) Номер заявки
201990382

(22) Дата подачи заявки
2017.07.24

(51) Int. Cl. **C07C 17/275 (2006.01)**
C07C 17/383 (2006.01)
C07C 19/01 (2006.01)

(54) **СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЛОГЕНИРОВАННЫХ ПРОПАНОВ**

(31) **62/366,674**

(32) **2016.07.26**

(33) **US**

(43) **2019.06.28**

(86) **PCT/US2017/043469**

(87) **WO 2018/022488 2018.02.01**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ОКСИДЕНТАЛ КЕМИКАЛ
КОРПОРЕЙШН (US)**

(72) Изобретатель:
**Докинс Джон Л., Холлис Даррелл,
Крамер Кит С., Калдервуд Брайан
(US)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) **US-A1-2014081056**
EP-A1-0131560
US-A1-2004225166
US-A-4605802

(57) Способ получения хлорированных пропанов по реакции четыреххлористого углерода с этиленом в емкостном реакторе, который включает жидкую реакционную смесь и головное пространство над реакционной смесью, при этом газообразный этилен диффундирует из жидкой реакционной смеси в головное пространство при перемешивании реакционной смеси, причем усовершенствование заключается в переносе этилена внутри головного пространства обратно в реакционную смесь через канал внутри перемешивающего устройства, которое перемешивает реакционную смесь.

B1

038726

038726
B1

Данная заявка испрашивает приоритет по предварительной патентной заявке США № 62/366674 от 26 июля 2016 года, которая включена в настоящий документ посредством ссылки.

Область техники, к которой относится изобретение

Варианты осуществления настоящего изобретения относятся к способам получения галогенированных пропанов, получаемых взаимодействием четыреххлористого углерода с олефином.

Уровень техники изобретения

Промышленно важные гидрофторуглероды, такие как гидрофторуглероды, что используются в качестве хладагентов и вспенивающих агентов, получают из гидрохлоруглеродного сырья. Например, 1,1,1,3,3-пентафторпропан (HFC-245fa) является широко используемым гидрофторуглеродом, который, согласно патенту США № 6313360 может быть получен из 1,1,1,3,3-пентахлорпропанового (HCC-240fa) сырья.

Согласно патенту США № 6313660 1,1,1,3,3-пентахлорпропан может быть синтезирован путем реакции четыреххлористого углерода с винилхлоридом в присутствии железного катализатора и трибутилфосфата. Винилхлорид подают в реактор в виде жидкости или пара, и в реактор добавляют металлическое железо, предпочтительно в виде суспензии в четыреххлористом углероде. Содержимое реактора непрерывно отводят из реактора, предпочтительно через декантационную трубку, для сохранения непреращенного металлического железа внутри реактора. Этот процесс улучшается за счет отведения выходящего из реактора потока из спокойной зоны, образованной внутри реактора. Выходящий из реактора поток перегоняют для извлечения катализатора и, в конечном счете, выделения целевого 1,1,1,3,3-пентахлорпропанового продукта. В патентной публикации США № 2012/0310020 предполагается, что образование поливинилхлорида в реакторе можно уменьшить, подавая винилхлорид в виде пара через погружную трубу или газовый диффузор губчатого типа в реактор, предварительно загруженный четыреххлористым углеродом, трибутилфосфатом и железным порошком.

Гидрофторолефины предназначены в качестве замены гидрофторуглеродов. Например, 2,3,3,3-тетрафторпропен (HFO-1234yf) был предложен в качестве замены 1,1,1,2-тетрафторэтана (R-134a) в качестве хладагента в автомобильных кондиционерах. Как и в случае с гидрофторуглеродами, хлорированные органические соединения играют важную роль в синтезе гидрофторолефинов. Например, в патентных публикациях США № 2009/0030247 и № 2014/0256995 указано, что 1,1,2,3-тетрахлорпропен (HCC-1230xa) является предпочтительной исходной молекулой для получения 2,3,3,3-тетрафторпропана (HFO-1234yf).

В патентной публикации США № 2009/0216055 описано, что 1,1,2,3-тетрахлорпропен (HCC-1230xa) может быть получен дегидрохлорированием 1,1,1,2,3-пентахлорпропана и что 1,1,1,2,3-пентахлорпропан может быть получен в одном реакторе взаимодействием 1,1,1,3-тетрахлорпропана (HCC-250fb) с хлором в присутствии кислоты Льюиса. В соответствии с патентной публикацией США № 2004/0225166 1,1,1,3-тетрахлорпропан может быть синтезирован по реакции четыреххлористого углерода с этиленом в присутствии металлического железа, растворенного железа (II), соединений железа (III) и органомоносферного сокатализатора. В патентной публикации США № 2004/0225166 описано, что реактор, в котором реагируют четыреххлористый углерод и этилен, подвергают перемешиванию, чтобы обеспечить адекватный контакт жидких реагентов с поверхностью металлического железа, чтобы обеспечить адекватный контакт жидких реагентов с паром в головном пространстве реактора, благодаря чему этилен легко растворяется в жидкости, и чтобы обеспечить адекватный контакт реакционной смеси с теплообменными поверхностями, чтобы тем самым обеспечить адекватное регулирование температуры.

Поскольку 1,1,1,3-тетрахлорпропан является важным галогенированным пропаном, остается потребность усовершенствовать методы синтеза, используемые при его получении.

Сущность изобретения

В одном или нескольких вариантах осуществления настоящего изобретения предложен способ получения хлорированных пропанов по реакции четыреххлористого углерода с этиленом в емкостном реакторе, который включает жидкую реакционную смесь и головное пространство над реакционной смесью, при этом газообразный этилен диффундирует из жидкой реакционной смеси в головное пространство при перемешивании реакционной смеси, причем усовершенствование заключается в переносе этилена внутри головного пространства обратно в реакционную смесь через канал внутри перемешивающего устройства, которое перемешивает реакционную смесь.

В других вариантах осуществления настоящего изобретения предложен способ получения хлорированных пропанов путем реакции четыреххлористого углерода с олефином в присутствии нерастворимого или частично растворимого катализатора или предшественника катализатора в жидкой реакционной смеси, причем усовершенствование заключается в загрузке катализатора или предшественника катализатора в реакционную смесь в суспензии, которая непрерывно перемешивается.

В еще одних вариантах осуществления настоящего изобретения предложен способ получения хлорированных пропанов путем реакции четыреххлористого углерода с олефином в присутствии нерастворимого или частично растворимого катализатора или предшественника катализатора в жидкой реакционной смеси, непрерывно перемешиваемой внутри емкостного реактора, причем усовершенствование заключается в удалении хлорированного пропанового продукта из емкостного реактора, из спокойной

зоны в указанном реакторе.

В других вариантах осуществления настоящего изобретения предложен способ очистки неочищенного потока хлорированного пропана, включающего железо и необязательно соединения железа, методами дистилляции, причем усовершенствование заключается в нагревании неочищенного потока продукта в ребойлере, работающем в условиях, которые ингибируют реакцию или образование отложений внутри дистилляционной колонны и ребойлера.

Краткое описание чертежей

На фиг. 1 приводится схематическое изображение системы для получения хлорированных пропанов в соответствии с вариантами осуществления изобретения, включающими суспензионный контур.

На фиг. 2 приводится вид в разрезе реактора присоединения, используемого при осуществлении одного или более вариантов осуществления изобретения.

На фиг. 3 представлен вид в разрезе, в основном вдоль линии 3-3, показанной на фиг. 2.

На фиг. 4 приводится схематическое изображение системы очистки неочищенного потока хлорированных пропанов в соответствии с вариантами осуществления настоящего изобретения.

Подробное описание иллюстративных вариантов осуществления

Варианты осуществления изобретения основаны, по меньшей мере частично, на открытии способа получения хлорированных пропанов. В соответствии с одним или несколькими вариантами осуществления четыреххлористый углерод вступает в реакцию с этиленом внутри реактора с перемешиванием с помощью аспирационного перемешивателя. Таким образом, хотя известный уровень техники предполагает необходимость смешивания жидкого содержимого (т.е. четыреххлористого углерода) с целью обеспечения адекватного контакта между четыреххлористым углеродом и этиленом, который находится в паровой фазе, в настоящем изобретении предполагается, что эффективность реакции может быть достигнута путем переноса этилена, находящегося в головном пространстве реактора, в реакционную зону (т.е. в жидкую фазу) посредством использования аспирационного перемешивателя.

В соответствии с другими вариантами осуществления хлорированные пропаны получают взаимодействием четыреххлористого углерода с олефином (например, этиленом) в присутствии катализатора на основе железа. Железо загружают в реактор из суспензионного бака с непрерывным перемешиванием, работающего в контуре циркуляции. Таким образом, хотя известный уровень техники предполагает намерение подавать металлическое железо в суспензии с четыреххлористым углеродом, в настоящем изобретении предполагается, что эффективность производства может быть достигнута за счет улучшения подачи металлического железа в суспензию. В дополнение к этому, данный контур с динамической циркуляцией дает возможность подавать другие материалы, такие как другие каталитические материалы или лиганды, в реактор.

В соответствии с еще одними вариантами осуществления хлорированные пропаны получают взаимодействием четыреххлористого углерода с олефином (например, этиленом) в присутствии катализатора на основе железа, и хлорированные пропаны удаляют из реакционной зоны через выпускное сопло конической формы, выходящее из спокойной зоны, образованной внутри реактора. В одном или нескольких вариантах осуществления спокойная зона выполнена таким образом, чтобы минимизировать скорость потока жидкости и тем самым максимально увеличить осаждение железа, одновременно позволяя газообразным реагентам подниматься в головное пространство реактора. Таким образом, хотя известный уровень техники предлагает преимущества, связанные с отведением текучей среды из спокойной зоны реактора, в настоящем изобретении предполагается, что специфические конструкции реактора могут повысить эффективность процесса.

Кроме того, варианты осуществления изобретения направлены на способы очистки, в которых хлорированные пропаны (например, 1,1,1,3-тетрахлорпропан) отделяются от более тяжелых соединений, включая каталитические материалы (например, частицы железа), с помощью метода дистилляции, в котором жидкая смесь нагревается в ребойлере с принудительной циркуляцией. Скорость потока и тепловой поток поддерживают для предотвращения загрязнения внутри дистилляционной системы. В связи с этим было обнаружено, что локализованные горячие точки в дистилляционной системе вызывают спекание остатков катализатора на поверхностях системы. Таким образом, хотя в известном уровне техники предлагаются способы дистилляции для очистки хлорированных пропанов, в настоящем изобретении предполагается, что специфические дистилляционные системы могут повысить эффективность процесса.

Общее представление технологического процесса

Как было указано выше, способы изобретения в основном относятся к получению хлорированных углеводородов путем реакции четыреххлористого углерода с олефином. Эти реакции общеизвестны в данной области техники, и в связи с этим патент США № 6313360 и патентные публикации США № 2004/0225166 и № 2009/0216055 включены в настоящий документ посредством ссылки. Практическое применение вариантов осуществления изобретения не обязательно ограничено олефином, используемым в качестве реагента, хотя традиционные олефины для использования в этих реакциях включают этилен и винилхлорид. Как понятно специалисту, этилен представляет собой газообразный олефин, и, следовательно, варианты осуществления изобретения могут обеспечивать явные преимущества, когда в качестве реагента используется этилен. Другие варианты осуществления могут быть особенно полезными, когда в

качестве реагента используется винилхлорид. В любом случае следующие варианты осуществления могут быть описаны со ссылкой на конкретный олефин (например, этилен, хотя специалисту будет понятно, что также можно использовать и другие олефины. Кроме того, реакция между четыреххлористым углеродом и олефином может быть катализована с использованием множества каталитических соединений, многие из которых получены или происходят из соединений, которые являются нерастворимыми или только частично растворимыми в реакционной среде. Обычным катализатором или предшественником катализатора является железо, и, следовательно, варианты осуществления изобретения могут быть описаны со ссылкой на железо, однако специалисту будет ясно, что варианты осуществления изобретения также могут быть распространены и на другие нерастворимые или частично растворимые катализаторы или предшественники катализатора. Кроме того, специалисту понятно, что эти нерастворимые или частично растворимые катализаторы могут использоваться в сочетании с сокатализаторами или лигандами, которые, как полагают, дополняют катализатор; например, трибутилфосфат используется в сочетании с железным катализатором. Таким образом, хотя варианты осуществления изобретения могут быть описаны со ссылкой на трибутилфосфат в качестве сокатализатора или лиганда, используемого в сочетании с железом, специалисту будет понятно, что изобретение можно распространить и на использование других сокатализаторов или лигандов.

Один или более способов настоящего изобретения могут быть описаны со ссылкой на фиг. 1. Как показано, система 11 включает в себя суспензионный смесительный бак 21 для железа, находящийся в сообщении по текучей среде с реактором 51 (который может называться реактором 51 присоединения) через циркуляционный контур 41. В суспензионный бак 21 поступает четыреххлористый углерод 31 через впускное отверстие 22 и железный порошок 33 через впускное отверстие 23. В суспензионный бак 21 через впускное отверстие 26 могут также необязательно поступать и другие вещества 34, такие как дополнительные растворители, катализаторы, лиганды катализаторов или рециркуляционные потоки, извлекаемые далее в технологическом процессе. В одном или более вариантах осуществления четыреххлористый углерод 31 может подаваться непрерывно, или в других вариантах осуществления он может периодически вводиться в суспензионный бак 21 через впускное отверстие 22. Аналогичным образом железный порошок 33 может периодически добавляться в суспензионный бак 21 или, в других вариантах осуществления, железный порошок 33 может непрерывно загружаться в суспензионный бак 21 с помощью устройства непрерывной подачи. Например, железный порошок 33 может быть загружен в суспензионный бак 21 с помощью беспыльного ковшового опрокидывателя.

Суспензия 35 четыреххлористого углерода 31 и железного порошка 33 образуется при перемешивании смеси в суспензионном баке 21 с помощью одного или более перемешивающих элементов 24, которые могут включать перемешивающие устройства или перегородки. Перемешивающие элементы 24 могут работать таким образом, чтобы в существенной степени диспергировать катализатор (например, железо) в хлорированной углеводородной жидкости (например, четыреххлористом углероде); в частных вариантах осуществления перемешивание является достаточным для достижения по существу однородной концентрации катализатора в четыреххлористом углероде.

Суспензия 35 непрерывно циркулирует через циркуляционный контур 41 с помощью одного или более насосов 43, которые находятся выше по потоку от реактора 51, причем насосы также могут преимущественно поддерживать давление в контуре 41. Адекватное давление также может поддерживаться в контуре 41 с помощью клапана 46 обратного давления, который находится ниже по потоку от местоположения, в котором контур 41 подает суспензию 35 в реактор 51 (т.е. ниже по потоку от клапана 47 внутри контура 41). Суспензия 35, проходящая через контур 41, может нагреваться или охлаждаться нагревательными или охлаждающими элементами 45. Другие вещества 34, такие как были описаны выше, также необязательно могут вводиться в контур 41. В одном или более вариантах осуществления смешивание различных компонентов в суспензии 35 может быть улучшено посредством одного или более встроенных смесителей, которые не показаны. Циркуляционный контур 41 также включает в себя клапан 47, который, находясь в открытом положении, позволяет суспензии 35 поступать в реактор 51. Когда клапан 47 находится в своем закрытом положении, суспензия 35 циркулирует через контур 41 обратно в смесительный бак 21. Клапан 47 может включать в себя регулировочный клапан или электромагнитный клапан, который может управляться датчиком потока или подобным устройством.

Реактор 51 получает суспензию 35 из контура 41 через впускное отверстие 53. Реактор 51 также получает олефин 61, такой как этилен, через впускное отверстие 55. В дополнение к этому, и как будет более подробно описано ниже, реактор 51 также может необязательно принимать и другие загружаемые вещества 34, такие как были описаны выше, через дополнительное впускное отверстие 57. Выходящий из реактора поток 63 выходит из реактора 51 через выпускное отверстие 59. Летучие компоненты могут выпускаться через выпускное отверстие 58.

В одном или более вариантах осуществления поток суспензии 35 в реактор 51, поступление которого, по меньшей мере частично, регулируется клапаном 47, может быть пропорционален скорости подачи олефина 61 в реактор 51.

В одном или более вариантах осуществления в контуре 41 поддерживается давление, превышающее давление в реакторе 51; в частных вариантах осуществления давление в контуре 41 является достаточ-

ным для создания потока в реактор 51 (когда клапан 47 открыт) с учетом возможной помощи действия силы тяжести. Как будет понятно специалисту, в контуре 41 может поддерживаться достаточное давление, при этом клапан 47 обеспечивает поток в реактор 51 с помощью клапана 46 обратного давления. Клапан 46 может включать в себя регулировочный клапан или электромагнитный клапан, который может управляться датчиком потока или подобным устройством. В одном или более вариантах осуществления регуляторы температуры (например, элемент 45) обеспечивают охлаждение, чтобы поддерживать температуру суспензии 35 ниже температуры кипения хлорированного углеводорода (например, ниже 77°C для четыреххлористого углерода). В частных вариантах осуществления температура контура поддерживается на уровне от примерно 0 до примерно 80°C, в других вариантах осуществления от примерно 5 до примерно 60°C и в других вариантах осуществления от примерно 10 до примерно 40°C.

В одном или более вариантах осуществления концентрация железного порошка 33 в суспензии 35 может быть представлена как процентное содержание твердых веществ в массе жидкости. В одном или более вариантах осуществления процентное содержание железного порошка в суспензии 35 может составлять от примерно 0,02 до примерно 5,0 мас.%, в других вариантах осуществления от примерно 0,03 до примерно 1,0 мас.% и в других вариантах осуществления от примерно 0,05 до примерно 0,2 мас.%

Реактор присоединения

Как указано выше, четыреххлористый углерод реагирует с олефином, таким как этилен, в присутствии каталитических соединений, таких как железный порошок или его производные, с образованием хлорированного пропана в реакторе 51. В частности, четыреххлористый углерод реагирует с этиленом с образованием 1,1,1,3-тетрахлорпропана. В этой связи патентные публикации США № 2004/0225166 и № 2009/0216055 включены в настоящий документ посредством ссылки.

Реактор 51 может быть далее описан со ссылкой на фиг. 2, на которой показаны суспензия 35, поступающая в реактор 51 через выпуск 53, а также олефин 61 (например, этилен), поступающий через выпуск 55, и другие необязательные вещества, такие как трибутилфосфатный лиганд 69 и рециркуляционный поток 65 катализатора, поступающий через выпуск 57. Содержимое реактора образует уровень 67 жидкости, который является уровнем жидкости при азиривании, и специалисту будет ясно, что уровень жидкости будет ниже в спокойном состоянии (т.е. без азиривания). Реактор 51 обычно может включать в себя емкостной реактор, известный в области техники (например, CSTR).

В одном или более вариантах осуществления загрузка суспензии 35, олефина 61 и других веществ 69, 65 происходит путем введения веществ ниже уровня 67 жидкости внутри реактора 51. Как будет понятно специалисту, это может происходить с помощью погружных труб, а также различных форсунок или диффузионных устройств. В частных вариантах осуществления олефин 61 вводится в месте, ближайшем к нижнему концу 71 реактора 51. В еще более специфических вариантах осуществления олефин 61 вводится по месту или вблизи перемешивающих элементов 73 перемешивающего устройства 75. В одном или более вариантах осуществления один или несколько реагентов или катализаторов могут быть введены над уровнем 67 жидкости (т.е. в головное пространство реактора); предпочтительно использование аспирационного перемешивателя позволяет вводить газообразные вещества в головное пространство, поскольку перемешиватель будет в конечном счете подавать газообразные вещества в реакционную зону. Как указано выше, выходящий из реактора поток 63 выходит из реактора 51 через выпускное отверстие 59.

В одном или более вариантах осуществления перемешивающее устройство 75 включает канал, который обеспечивает связь по газовой среде между головным пространством 68 и жидкой смесью (т.е. суспензией 35) ниже уровня 67 жидкости. В результате летучие соединения, особенно этилен, в головном пространстве могут быть возвращены в жидкую смесь 64 для облегчения желаемой реакции. В одном или более вариантах осуществления перемешивающее устройство 75 представляет собой аспирационный перемешиватель. Как понятно специалисту, эти перемешиватели отводят газообразные вещества (например, этилен) из головного пространства и повторно вводят газообразные вещества в зону реакции (т.е. в жидкую смесь 64). В одном или более вариантах осуществления перемешивающее устройство 75 работает при отношении мощности к объему по меньшей мере 10 кВт/м³, в других вариантах осуществления по меньшей мере 30 кВт/м³, и в других вариантах осуществления по меньшей мере 50 кВт/м³, и в других вариантах осуществления от примерно 10 до примерно 100 кВт/м³.

Как также показано на фиг. 2, а также на фиг. 3, реактор 51 включает в себя одну или несколько перегородок 81, 83, 85 и 87 перемешивания. Каждая из этих соответствующих перегородок (81, 83, 85, 87) перемешивания прикреплена к стенке реактора (или к верхней или нижней части реактора). Размеры и геометрия перегородок перемешивания известны в данной области техники. Как лучше всего показано на фиг. 2, реактор 51 оснащен перегородкой 91 спокойной зоны. Перегородка 91 спокойной зоны включает противоположные стенки 93, 97, каждая из которых соответственно прикреплена к периферийной стенке 52 реактора 51. Перегородка 91 спокойной зоны также включает соединительную стенку 95, соединяющую противоположные стенки 93, 97, образуя тем самым спокойную зону 92. Перегородка 91 спокойной зоны частично простирается вдоль высоты 54 стенки 52, образуя зазор 99 перегородки (лучше всего показан на фиг. 2) вблизи донной части 71 реактора 51. Иными словами, перегородка 91 спокойной зоны имеет высоту, которая простирается выше линии уровня 67 жидкости на своем верхнем конце 96, и

на своем нижнем конце 94 не контактирует с донной частью 71 реактора 51, чтобы обеспечить зазор 99, через который жидкость может течь. Перегородка 91 спокойной зоны расположена внутри реактора 51 вокруг выпускного отверстия 59. В результате выходящий из реактора поток 63 должен войти в спокойную зону 92, образованную перегородкой 91 спокойной зоны, через зазор 99 перегородки для выхода через выпускное отверстие 59.

В результате данной конфигурации перегородка 91 спокойной зоны экранирует выпускное отверстие 59 от прямого перемешивания, вызванного перемешивающим устройством 75. Таким образом, газовые пузырьки, такие как этилен в жидкой среде 64, имеют неограниченный путь подъема к выходу из спокойной зоны 92 в головное пространство 68 реактора. Аналогичным образом конфигурация перегородки 91 спокойной зоны, которая воздействует на спокойную зону 92, обеспечивает низкую скорость потока жидкости, когда содержимое реактора входит в зазор 99 перегородки и выходит через выпускное отверстие 59. Эта низкая скорость способствует осаждению железного порошка. Как будет понятно специалисту, путем ингибирования выхода из реактора 51 железного порошка железный порошок можно рециркулировать внутри реактора, благодаря чему он может быть превращен в растворимые соединения посредством реакции или взаимодействия с одним или более компонентов в реакторе. Так, благодаря неограниченному пути выхода газообразных веществ из спокойной зоны 92 и пониженной скорости потока, способствующей осаждению железного порошка, количество газообразных реагентов (например, этилена) и железного порошка, выходящих из реактора 51 через выпуск 59, сводится к минимуму. В этих или других вариантах осуществления выпускное отверстие 59 оснащено выпускным соплом 62 конической формы, при этом широкий конец 66 прикреплен к стенке 52 реактора. Данная конфигурация также замедляет увлечение газа в выходящем потоке 63. Кроме того, высота выпускного отверстия 59 относительно высоты реактора позволяет избежать существенной или заметной турбулентности, которая присутствует в нижней части реактора. Специалисту будет понятно, что выпускное отверстие 59, тем не менее, расположено относительно низко внутри реактора, чтобы обеспечить возможность опорожнения содержимого реактора, когда это требуется.

В одном или более вариантах осуществления скорость перемещения жидкой среды 64 через зазор 99 перегородки составляет менее 0,0015 м/с, в других вариантах осуществления менее 0,0009 м/с и в других вариантах осуществления менее 0,0006 м/с.

Дистилляция/очистка

Поток 63, выходящий из реактора 51, включает в себя желаемый хлорированный пропановый продукт (например 1,1,1,3-тетрахлорпропан) вместе с непрореагировавшими реагентами (например четыреххлористым углеродом и этиленом), побочными продуктами реакции и катализатором и остатками катализатора. Таким образом, выходящий из реактора поток 63 может называться неочищенным потоком хлорированного углеводорода (например, неочищенным 1,1,1,3-тетрахлорпропаном). Этот неочищенный поток далее очищают с помощью одной или более методик дистилляции с получением очищенного потока хлорированного пропана (например, очищенного 1,1,1,3-тетрахлорпропана).

Процесс очистки одного или более вариантов осуществления может быть описан со ссылкой на фиг. 4, на которой показана система 101 очистки, включающая дистилляционную колонну 103 и ребойлер 123. Как хорошо известно в данной области техники, колонна 103 включает в себя нижнюю зону 103А, в которой кубовые остатки 106 в форме жидкости собираются и образуют уровень 106А жидкости, насадочную зону 103В, в которой расположены насадочные материалы и/или тарелки, и головное пространство 103С, через которое пар выходит из колонны 103.

В одном или более вариантах осуществления ребойлер 123, который также может называться котлом 123 с принудительной рециркуляцией, может включать одноходовой или многоходовой ребойлер. В частных вариантах осуществления, как будет описано в данном документе ниже, нагревающая текучая среда или теплоноситель перемещается в межтрубном пространстве через ребойлер 123. Практическое применение настоящего изобретения не ограничено типом используемой нагревающей текучей среды и может включать, например, водяной пар.

Дистилляционная колонна 103 и ребойлер 123 находятся в сообщении по текучей среде через контур 111 ребойлера. Неочищенный поток 63 поступает в колонну 103 в нижней части 103А, по месту или вблизи уровня 106А жидкости, где неочищенный поток 63 включается в кубовые остатки 106 колонны в нижней части дистилляционной колонны 103. Кубовые остатки 106 колонны (которые включают целевые хлорированные пропаны) поступают в контур 111 из выпускного отверстия 105. Скорость прохождения кубовых остатков 106 колонны через контур 111 регулируется, например, насосом 115. В одном или более вариантах осуществления скорость прохождения кубовых остатков колонны через контур 111 поддерживается на уровне, достаточном для снижения температуры стенок труб внутри ребойлера 123 и соответственно замедления реакций и/или образования отложений внутри ребойлера 123. Кубовые остатки 106 колонны поступают в ребойлер 123 через выпускное отверстие 125 и циркулируют через трубное пространство внутри ребойлера 123. В одном или более вариантах осуществления скорость прохождения кубовых остатков 106 колонны через ребойлер 123 составляет по меньшей мере 1 м/с, в других вариантах осуществления по меньшей мере 3 м/с и в других вариантах осуществления по меньшей мере 5 м/с. В этих или других вариантах осуществления скорость кубовых остатков 106 через ребойлер 123

составляет от примерно 1 до примерно 20 м/с, в других вариантах осуществления от примерно 2 до примерно 12 м/с и в других вариантах осуществления от примерно 3 до примерно 9 м/с.

Как было описано выше, кубовые остатки 106 колонны проходят через трубное пространство ребойлера 123, где они подвергаются воздействию тепла, которое передается от потока 127 нагревающей текучей среды (например, водяного пара), вводимого через впускное отверстие 126 в межтрубное пространство для нагрева кубовых остатков 106. В одном или более вариантах осуществления тепловой поток через трубы внутри ребойлера 123 составляет менее 44 кВт/м^2 , в других вариантах осуществления менее 33 кВт/м^2 и в других вариантах осуществления менее 22 кВт/м^2 . В этих или других вариантах осуществления тепловой поток через трубы внутри ребойлера 123 составляет от примерно 5 до примерно 44 кВт/м^2 , в других вариантах осуществления от примерно 7 до примерно 33 кВт/м^2 и в других вариантах осуществления от примерно 10 до примерно 22 кВт/м^2 .

Кубовые остатки 106 колонны выходят из ребойлера через выпускное отверстие 129 в виде горячей жидкости и вводятся в колонну 103 через впускное отверстие 107, которое расположено ниже насадочной зоны 103В; в частных вариантах осуществления кубовые остатки 106 колонны поступают по месту или вблизи уровня 106А жидкости. Кубовые остатки 106 колонны, покидающие ребойлер 123 через выпускное отверстие 129, нагреваются до такой степени, что они будут испаряться (т.е. кипеть) из-за перепадов давления, испытываемых при входе в колонну 103. Кроме того, как представлено на фиг. 4, ребойлер 123 может быть расположен на более низком уровне по отношению к нижней части дистилляционной колонны 103, чтобы таким образом обеспечить достаточное гидростатическое давление и тем самым предотвратить преждевременное кипение кубового остатка колонны внутри ребойлера 123. Соответственно сочетание скорости текучей среды, нагрева с обратным холодильником в ребойлере 123 и давления, поддерживаемого внутри контура 111, служат для ингибирования реакций и/или образования отложений на стенках труб или в дистилляционной колонне 103.

Как будет понятно специалисту, требуемые хлорированные углеводороды будут выходить из дистилляционной колонны 103 в виде потока 132 пара через выпускное отверстие 109 для пара дистилляционной колонны 103. Затем поток 132 пара может быть направлен через конденсатор 136, который вызывает конденсацию желаемого хлорированного углеводорода 138 (например, 1,1,1,3-тетрахлорпропана), который также может называться потоком 138 конденсата, одновременно позволяя более легким веществам (а также неконденсирующимся веществам) выходить в виде потока 140 легких фракций. Часть потока 138 конденсата может быть направлена обратно в колонну 103 через распределитель (не показан) и в головное пространство 103С для орошения насадки. Остальную часть конденсата 138 собирают в виде целевого продукта. В зависимости от желаемого уровня очистки дальнейшая перегонка и очистка потока 138 конденсата могут быть выполнены при обработке ниже по потоку.

Различные модификации и изменения, которые не отклоняются от объема и сущности данного изобретения, будут очевидны специалистам. Данное изобретение никоим образом не ограничивается иллюстративными вариантами осуществления, представленными в настоящем документе.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

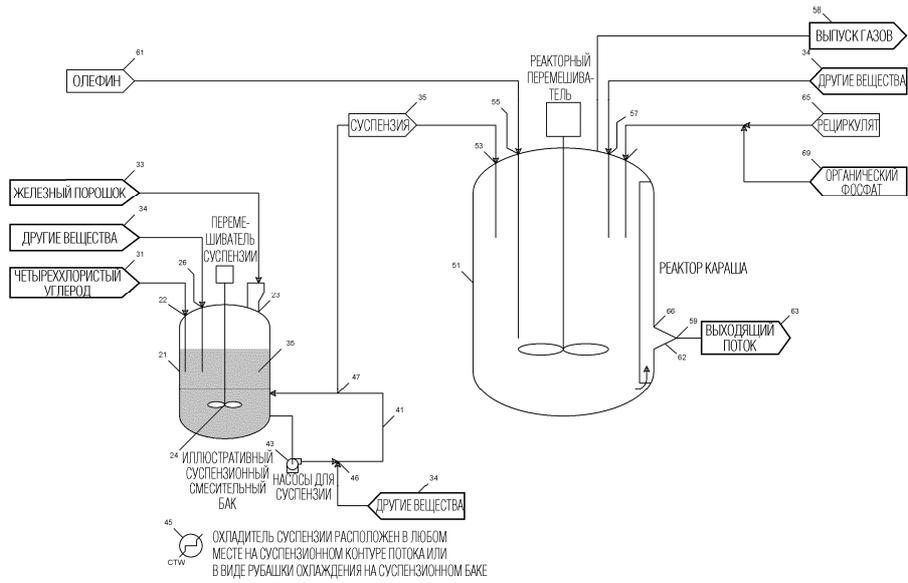
1. Способ получения хлорированных пропанов, включающий

(i) взаимодействие четыреххлористого углерода с этиленом в емкостном реакторе, который включает жидкую реакционную смесь и головное пространство над реакционной смесью, при этом газообразный этилен диффундирует из жидкой реакционной смеси в головное пространство при перемешивании реакционной смеси,

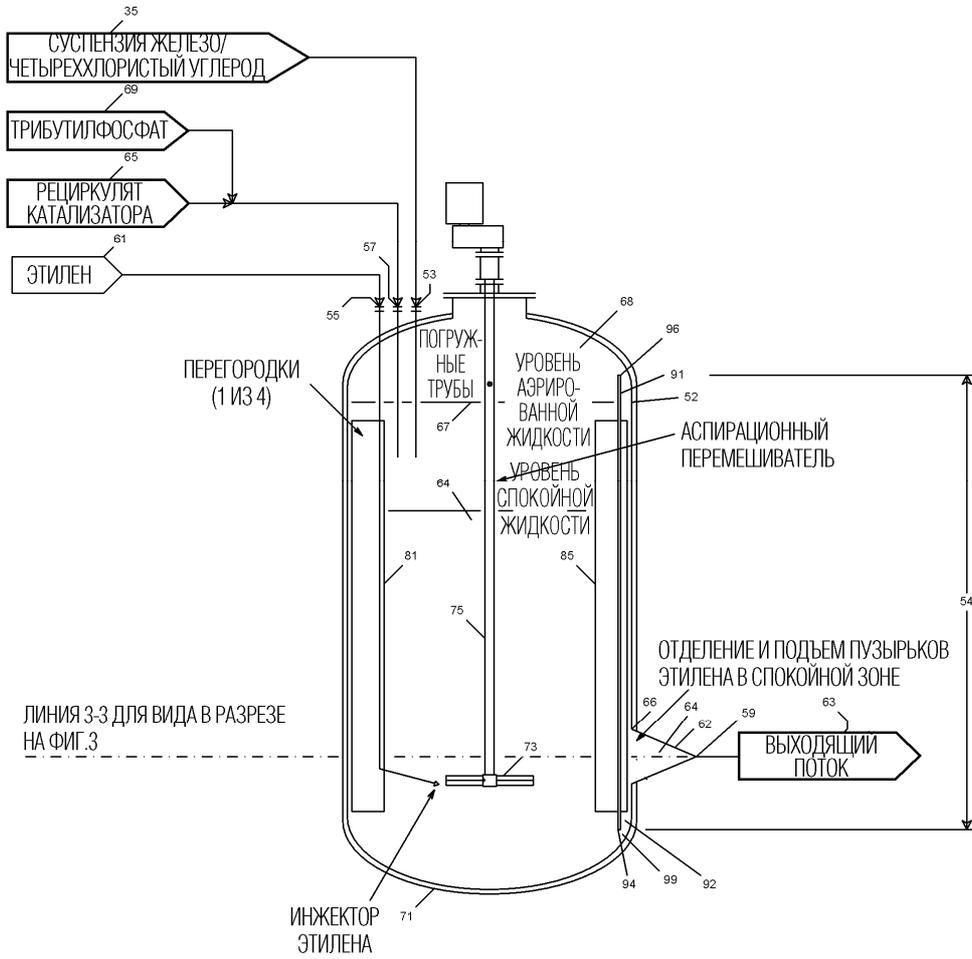
(ii) перенос этилена внутри головного пространства обратно в реакционную смесь через канал внутри перемешивающего устройства, которое перемешивает реакционную смесь.

2. Способ по п.1, в котором перемешивающее устройство представляет собой аспирационный перемешиватель.

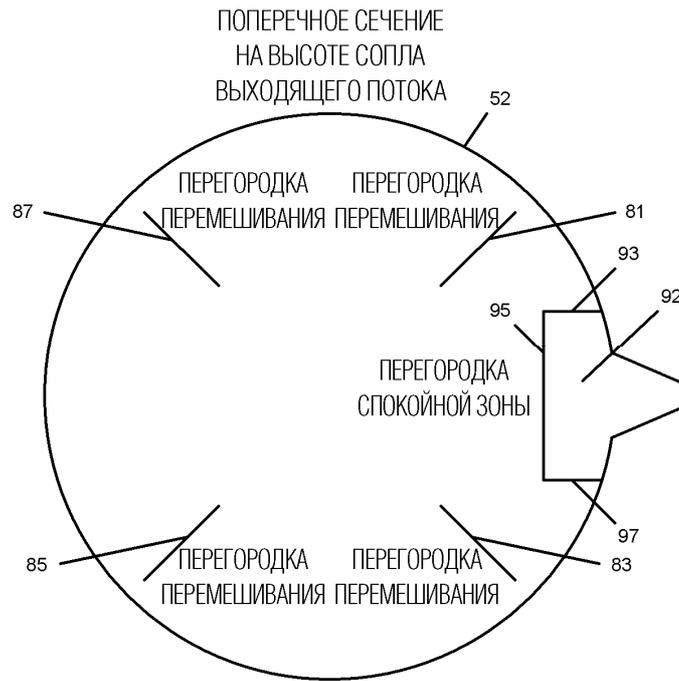
3. Способ по одному из предшествующих пунктов, в котором перемешивающее устройство работает при отношении мощности к объему не менее 10 кВт/м^3 .



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3

