



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

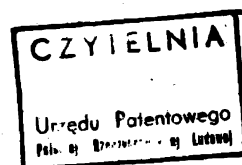
Zgłoszono: 23. 07. 79 (P. 217340)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 13. 03. 81

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1984

Int.Cl.³ C07C 17/38



Twórcy wynalazku: Manfred Stajszczyk, Jolanta Zobel, Marian Barus,
Wojciech Lalewicz

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej
„Blachownia”, Kędzierzyn-Koźle (Polska)

**Sposób wydzielania produktów wysokotemperaturowego
chlorowania metanu i chlorku metylu**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania produktów chlorowania z gazów poreakcyjnych po wysokotemperaturowym chlorowaniu metanu i chlorku metylu, zapobiegający odkładaniu się produktów stałych w urządzeniu sprężającym podczas sprężania gazów pozbawionych chlorowodoru, po wstępnym ich osuszeniu.

Otrzymywanie chlorku metylu, chlorku metylenu, chloroformu i czterochlorku węgla polega na wysokotemperaturowym chlorowaniu metanu i chlorku metylu przy niedomiarze chloru. W celu utrzymania temperatury reakcji w granicach 680—780°K stężenie chloru w gazach kierowanych do reaktora utrzymuje się poniżej 25% objętościowych. Gazy poreakcyjne chłodzi się w chłodnicy powietrznej, po czym usuwa się z nich chlorowódór, zwykle przez absorpcję w wodzie lub w rozcieńczonym kwasie solnym. Resztki chlorowodoru, chloru i innych składników o kwaśnym charakterze usuwa się przez mycie roztworem ługu sodowego, po czym gazy osusza się, najczęściej kwasem siarkowym.

Większość chlorowęglowodorów wydziela się następnie przez sprężanie gazów oraz schłodzenie wodą i czynnikiem chłodzącym albo przez absorpcję w oziębionych chlorowęglowodorach.

W procesie firmy Chemische Werke Hüls (Ullmanns Encyklopädie, Band 9, 1975, s. 412) chlorowódór usuwany jest przez absorpcję adiabatyczną w wodzie, po czym gazy przemywa się rozcieńczonym roztworem ługu sodowego, suszy za pomocą stę-

2

żonego kwasu siarkowego, spręża do 0,8 MPa i chłodzi do temperatury 258—261°K w celu wykroplenia chloropochodnych metanu. Strumień gazowy jest zawracany do reaktora chlorowania, a ciepla mieszanina chloropochodnych metanu jest rozdzielana przez rektyfikację.

W procesie firmy Farbwerke Hoechst (Ullmanns Encyklopädie, Band 9, 1975, s. 412) z gazów poreakcyjnych usuwa się chlorowódór przez absorpcję izotermiczną w wodzie lub w rozcieńczonym kwasie solnym, po czym przemywa się je rozcieńczonym roztworem ługu sodowego, spręża i silnie chłodzi w szeregowym układzie wymienników ciepła. Gazy nie są osuszane przed sprężaniem, a usuwanie wilgoci następuje podczas chłodzenia po sprężeniu, w wyniku tworzenia hydratów z chloropochodnymi metanu. Z tego powodu wymienniki pracują parami: gdy w jednym zachodzi chłodzenie, drugi jest odmrażany. Strumień gazowy jest zawracany do reaktora chlorowania, a ciepla mieszanina chloropochodnych metanu jest rozdzielana przez rektyfikację.

Inny sposób obróbki gazów poreakcyjnych z chlorowania metanu znany jest z opisu patentowego RFN nr 1 568 575, zgodnie z którym po schłodzeniu i sprężeniu gazów usuwa się z nich chlorowódór i chloropochodne metanu przez absorpcję w chlorku metylu.

W opisie patentowym RFN nr 2 507 505 opisano sposób wydzielania produktów chlorowania metanu,

charakteryzujący się tym, że gazy poreakcyjne, pozbawione chlorowodoru i osuszone, spręża się do ciśnienia 0,5–1,5 MPa i częściowo skrapla przez schłodzenie do temperatury 273–313°K, po czym resztę chloropochodnych metanu, głównie chlorek metylenu, chloroform i czterochlorek węgla absorbuje się w kolumnie zraszanej cieklą chlorkiem metylu. Ciecz odbieraną z dołu kolumny rozdziela się przez rektyfikację, a strumień gazowy ze szczytu kolumny zawraca się do reaktora.

We wszystkich podanych powyżej procesach gazy poreakcyjne przed wydzieleniem z nich chloropochodnych metanu, poddaje się sprężaniu. Jak wykazują doświadczenia eksploatacyjne na elementach kompresora i w chłodnicach międzystopniowych występuje wtedy zjawisko odkładania się stałych produktów, co pogarsza intensywność wymiany ciepła i zmusza do dokonywania częstego czyszczenia wnętrza kompresora, aby nie dopuścić do jego uszkodzenia.

Badania wykonane na instalacji, wyposażonej w dwustopniową sprężarkę śrubową, sprężającą gazy poreakcyjne pozbawione chlorowodoru przez przemycie wodą i roztworem ługu sodowego oraz osuszonych stężonym kwasem siarkowym wykazały, że wydzielające się produkty stałe są mieszaniną związków nieorganicznych i organicznych. Związki nieorganiczne są produktami korozji aparatury, a związki organiczne — produktami skomplikowanych procesów chemicznych, zachodzących pomiędzy składnikami gazów poreakcyjnych w czasie nagrze-

wania przy sprężaniu. Procesy te są katalizowane śladowymi ilościami chlorowodoru, mgły kwasu siarkowego i produktami korozji.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wydzielenia produktów chlorowania metanu z gazów poreakcyjnych, zapobiegającego odkładaniu się produktów stałych w procesie sprężania gazów.

Istota wynalazku polega na tym, że gazy poreakcyjne z procesu wysokotemperaturowego chlorowania metanu i chlorku metylu, po wydzieleniu chlorowodoru przez absorpcję w wodzie lub w rozcieńczonym kwasie solnym i po zneutralizowaniu pozostałych składników kwaśnych przez przemycie gazów wodnym roztworem alkaliów oraz po ich osuszeniu, poddaje się wstępnemu schłodzeniu do temperatury 253–268°K, przy ciśnieniu 100–110 hPa, a po oddzieleniu wykroplonej fazy ciekłej, fazę gazową kieruje się do operacji sprężania i chłodzenia dla całkowitego rozdzielenia produktów chlorowania.

Okazało się bowiem nieoczekiwanie, że ilość wydzielających się produktów stałych, osadzających się wewnątrz sprężarki, można zdecydowanie zmniejszyć, jeżeli gazy poreakcyjne schłodzi się przed sprężaniem tak, aby część chloropochodnych metanu uległa wykropleniu.

Przykład I. W instalacji chloropochodnych metanu poddano ochłodzeniu do temperatury 258–268°K 0,30–0,40 kg/s gazów poreakcyjnych z chlorowania metanu i chlorku metylu, pozbawionych chlorowodoru przez absorpcję izotermiczną w wo-

Tabela 1
Składy i parametry gazów przy chłodzeniu wstępnym i końcowym po sprężaniu

Próba	Gaz wejściowy % wagowy			Gaz po chłodzeniu wstępnym (I) % wagowy			Gaz po chłodzeniu kończącym (II) % wagowy			Wykropliny (I) % wagowy			Wykropliny (II) % wagowy		
Składnik	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Metan	21,93	25,95	25,70	22,72	27,26	29,36	30,41	33,63	32,93	—	—	—	—	—	—
Inerty	26,46	14,75	19,00	27,41	15,51	21,71	35,89	18,73	23,83	—	—	—	—	—	—
Chlorek metylu	25,35	35,40	29,57	26,12	36,84	32,73	28,31	39,90	34,28	4,11	7,30	7,26	18,59	21,38	15,77
Chlorek metylenu	16,65	18,31	16,69	15,88	16,53	12,26	4,48	6,95	7,55	38,11	53,16	47,89	51,75	60,54	56,45
Chloroform	7,62	4,34	7,10	6,55	3,25	3,43	0,85	0,73	1,30	47,37	25,31	32,88	24,46	14,95	23,53
Czterochlorek węgla	1,33	0,60	1,27	1,02	0,35	0,42	0,06	0,06	0,11	10,53	5,24	7,34	3,99	1,74	3,44
Inne chlorowęgłowodory	0,66	0,65	0,67	0,30	0,26	0,09	—	—	—	9,88	8,99	4,63	1,21	1,39	0,81
Razem	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Temperatura, °K	303	313	308	268	262	258	258	263	263	268	263	258	258	263	263
Ciśnienie, kPa	100	110	105	100	110	105	300	270	250	100	110	105	300	270	250
Przepływ, kg/s	0,403	0,360	0,317	0,389	0,342	0,277	0,295	0,281	0,251	0,014	0,018	0,040	0,094	0,061	0,026

dzie, przemitych rozcieńczonym roztworem ługu sodowego i osuszonych stężonym kwasem siarkowym. Gazy przed ochłodzeniem miały ciśnienie 100–110 kPa i temperaturę 300–310°K. W procesie tym wykropleni uległo 0,014–0,040 kg/s chloropochodnych metanu, co stanowi od 3,5 do 12,5% ilości gazów poddanych chłodzeniu.

Następnie gazy te sprężono do 250–300 kPa przy użyciu dwustopniowej sprężarki śrubowej z suchą komorą sprężania, wyposażonej w chłodnicę międzystopniową chłodzoną wodą. Podczas drugiego oziębiania, po sprężaniu, do temperatury 258–263°K, ulegało wykropleni 0,026–0,094 kg/s chloropochodnych metanu, co stanowi od 8 do 24% początkowej ilości gazów. Składy i parametry gazów zestawiono w tabeli 1.

Po dwumiesięcznej eksploatacji stwierdzono, że w korpusie i na częściach ruchomych sprężarki wydzielila się nieznaczna ilość produktów stałych, nie zakłócająca normalnej eksploatacji urządzenia.

Przykład II. (porównawczy). W instalacji chloropochodnych metanu poddawano sprężaniu i chłodzeniu 0,30–0,440 kg/s gazów poreakcyjnych z chlorowania metanu i chlorku metylu, pozbawionych chlorowodoru przez absorpcję izotermiczną w wodzie, przemitych rozcieńczonym roztworem ługu sodowego i osuszonych stężonym kwasem siarkowym. Do sprężania gazów używano dwustopniowej sprężarki śrubowej z suchą komorą sprężania, wyposażonej w chłodnicę międzystopniową chłodzo-

ną wodą. Gazy przed sprężarką miały ciśnienie 100–110 kPa i temperaturę 300–310°K. Po sprężeniu do 250–300 kPa i schłodzeniu gazów przy pomocy solanki do 258–268°K oddzielono fazę ciekłą, której ilość w tych warunkach mieściła się w granicach 0,09–0,10 kg/s, co stanowi około 25% masy gazów poddawanych sprężaniu i chłodzeniu. Składy i parametry gazów zestawiono w tabeli 2.

Po trzytygodniowej pracy, w korpusie i na częściach ruchomych sprężarki odłożyła się czarna, twarda warstwa stałych produktów uniemożliwiająca dalszą eksploatację urządzenia bez narażenia go na poważne uszkodzenie i zmuszająca do dokonywania czyszczenia.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wydzielania produktów wysokotemperaturowego chlorowania metanu i chlorku metylu, z gazów poreakcyjnych, na drodze wydzielania chlorowodoru przez absorpcję w wodzie lub w rozcieńczonym kwasie solnym, neutralizacja pozostałych składników kwaśnych przez płukanie gazów wodnym roztworem alkaliów, osuszenia gazów, sprężenia i schłodzenia, **znamienny tym**, że gazy po osuszeniu poddaje się wstępnemu schłodzeniu do temperatury 253–268 K, przy ciśnieniu 100–110 kPa i po oddzieleniu wykroplonej fazy ciekłej fazą gazową kieruje się do operacji sprężania i chłodzenia.

Tabela 2
Składy i parametry gazów przy chłodzeniu wyłącznie po sprężaniu

Próba Składnik	Gaz wejściowy % wagowy			Gaz wylotowy % wagowy			Wykropliny % wagowy		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Metan	25,59	28,23	27,13	34,00	37,15	36,31	—	—	—
Inerty	20,40	18,11	19,14	27,10	23,82	25,62	—	—	—
Chlorek metylu	28,63	27,66	26,69	32,30	31,41	30,35	17,42	15,78	15,83
Chlorek metylenu	16,75	17,30	18,44	5,41	6,22	6,37	51,26	52,34	54,01
Chloroform	6,92	6,99	6,91	1,07	1,23	1,18	24,72	25,19	23,86
Czterochlorek węgla	1,05	1,03	1,02	0,12	0,12	0,12	3,99	3,96	3,72
Inne chlorowęglowodory	0,66	0,68	0,67	—	0,05	0,05	2,61	2,73	2,58
Razem	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Temperatura, K	303	308	308	258	261	263	258	261	263
Ciśnienie, kPa	110	105	100	250	270	300	250	270	300
Przepływ, kg/s	0,398	0,390	0,394	0,299	0,296	0,294	0,099	0,094	0,100