



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

250776

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 08 05 85
(21) (PV 3325-85)

(40) Zverejnené 18 09 86

(45) Vydané 15 07 88

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 17/34

(75)

Autor vynálezu

HAGARA ANTON ing., RICHTER JÁN ing., BOJNICE,
KOUDELKA LADISLAV ing. CSc., KONČKOVÁ KATARÍNA ing.,
PRIEVIDZA

(54) Spôsob izolácie technicky čistého chlorovodíka a zariadenie pre tento spôsob

1

Vynález sa týka spôsobu izolácie chlorovodíka v plynnej zmesi látok vznikajúcich termickou dehydrochloráciou technicky čistého 1,1,2,2-tetrachlóretánu a zariadenia na uskutočňovanie tohto spôsobu.

Pri termickej dehydrochlorácii technicky čistého 1,1,2,2-tetrachlóretánu za optimálnych podmienok, t. j. pri teplote 440 °C a tlaku 1 600 kPa vzniká viaczožková plyná zmes, obsahujúca trichlóretylén, 1,1,2,2-tetrachlóretylén, vyššie vriace látky, chlorovodík a vodu. Izolácia chlorovodíka ako technicky čistého z tejto plynnej zmesi zatiaľ nie je známa.

Známy je postup izolácie chlorovodíka z plynnej zmesi látok vznikajúcich termickou dehydrochloráciou 1,2-dichlóretánu. Pri tomto procese sa plyn najprv ochladí v kvenčovacej veži za súčasnej kondenzácie väčšej časti chlórovaných uhľovodíkov, najmä vinylchloridu a nezreagovaného 1,2-dichlóretánu a potom sa plyný nástreok zvrchu kvenčovacej veže privádzajú do rektifikačnej kolóny, pracujúcej pri takom tlaku, aby čistý chlorovodík kondenzoval z pár odchádzajúcich z hlavy rektifikačnej kolóny pri teplote dosiahnuteľnej chladiacim vriacim propylénom alebo iným chladiivom v kondenzátore, pričom teplota varu vo va-

2

ráku rektifikačnej kolóny pri pracovnom tlaku v kolóne nesmie prekročiť dovolenú hranicu z hľadiska tepelnej stability chlórovaných uhľovodíkov vo varáku.

Na hlave kolóny je pri tlaku 1 242 kPa teplota -24 °C a vo varáku pri o niečo vyššom tlaku teplota varu 91 °C. Tento spôsob izolácie čistého chlorovodíka je možný vďaka nízkej teplote varu vinylchloridu a tým aj jeho zmesi s 1,2-dichlóretánom.

Aplikovať tento známy postup na plynú zmes látok z termickej dehydrochlorácie 1,1,2,2-tetrachlóretánu nie je možné, pretože teplota varu kvapalnej zmesi vo varáku rektifikačnej kolóny by bola vyššia, ako je prípustná teplota, ktorej zúčastnené chlórované uhľovodíky môžu byť podrobené dlhší čas (Mc Govern E. W.: Chlorohydrocarbon solvents, Ind. Eng. Chem. **35**, 1 230, 1943).

Podstatou tohto vynálezu je spôsob izolácie chlorovodíka z plynnej zmesi látok vznikajúcich termickou dehydrochloráciou technicky čistého 1,1,2,2-tetrachlóretánu, ktorý sa uskutočňuje tak, že plyná zmes z termickej dehydrochlorácie sa pri tlaku 1 MPa až 2 MPa, s výhodou 1,5 MPa, priamym stykom s protiprúdnou sprchovacou kvapalinou, s výhodou tetrachlóretánom, ochladí na teplotu blízku teplote sprchovacej kvapaliny, s výhodou 60 až 40 °C, z plynnej

zmesi vykondenzujú látky a zmiešajú sa so sprchovacou kvapalinou, pričom plynná zmes sa postupne v troch stupňoch ďalej ochladzuje na teplotu -10 až -60 °C, s výhodou -20 až -25 °C, z nej vykondenzovaná kvapalina sa vedie na desorpciu a plynný prúd sa z 3. stupňa chladenia vracia do 2. stupňa, kde sa výmenou tepla oteplí a odchádza ako technicky čistý chlorovodík s obsahom minimálne 98 % hmot. chlorovodíka, kvapalná zložka sa odčerpáva, pričom časť z nej recirkuluje ako sprchovacia kvapalina a časť sa po ochladení nasťrekuje do desorpcnej kolóny, z hlavy ktorej po desorpcii pri tlaku 100 až 300 kPa, s výhodou 185,5 kPa, sa odvádzajú pary, postupne sa ochladia v troch stupňoch na teplotu -10 až -60 °C, s výhodou -20 až -25 °C, získaný ochladený plynný prúd sa oteplí výmenou v 2. stupni a odchádza ako technicky čistý chlorovodík s obsahom minimálne 98 % hmot. chlorovodíka a vykondenzované chlorované uhľovodíky sa vracajú do desorpcnej kolóny, z ktorej spodku sa odvádzajú už zbavené chlorovodíka.

Zariadenie pre izoláciu chlorovodíka podľa tohto vynálezu pozostáva z kvenčovacej veže, desorpcnej kolóny, kondenzátorov, tepelných výmenníkov a príslušných pomocných aparatúr, pričom prírodné potrubie plynnej zmesi z termickej dehydrochlorácie 1,1,2,2-tetrachlórétanu je zapojené do kvenčovacej veže opatrenej navrchu odvádzacím potrubím plynnej zložky a naspođu odvádzacím potrubím vykondenzovanej kvapaliny, napojeným na čerpadlo, ktoré je rozdelené na potrubie recirkulujúcej kvapaliny a na nástrekové potrubie vedúce s výhodou cez zásobník, čerpadlo a s výhodou cez chladič do desorpcnej kolóny opatrenej varákom, odvádzacie potrubie vyúsťuje do kondenzátora spojeného potrubím s tepelným výmenníkom a potrubím s kondenzátorom, ktorý je spojený odvádzacím potrubím s tepelným výmenníkom, z ktorého vyúsťuje odvod technicky čistého chlorovodíka a tieto tri zariadenia sú opatrené odvádzacím potrubím vykondenzovanej kvapaliny zapojeným do desorpcnej kolóny, ktorá je spojená odvodom pary s kondenzátorom napojeným na tepelný výmenník a potrubím na kondenzátor, pričom z nich je vyvedené potrubie vykondenzovanej kvapaliny do desorpcnej kolóny a z kondenzátora odchádza potrubie ochladenej plynnej zložky do tepelného výmenníka, ktorý je opatrený odvodom technicky čistého chlorovodíka a z desorpcnej kolóny je vedený odvod chlórovaných uhľovodíkov, s výhodou do zásobníka alebo priamo na ich destilačné delenie.

Plynná zmes z reaktora sa privádza prívodom 16 najprv do kvenčovacej veže 1, kde sa pri tlaku 1 až 2 MPa, s výhodou 1,5 MPa, protiprúdym sprchovaním uhľovodíkmi obsiahnutými v reakčnej zmesi ochladí na teplotu čo najbližšiu teplote sprchujúcej kvapaliny, s výhodou na teplotu 60 až 40 °C,

pričom z plynu vykondenzuje podstatná časť chlórovaných uhľovodíkov, ktorá sa odvodom 18 čerpadlom 5 odvádza do zásobníka 7 a časť kvapaliny sa cez chladič 6 vracia do kvenčovacej veže 1. Čerpadlo 5 je rozdelené na potrubie 19 recirkulujúcej kvapaliny a na nástrekové potrubie 20.

Ďalšia časť chlórovaných uhľovodíkov vykondenzuje z plynného prúdu 17 postupným ochladzovaním vo vodnom kondenzátore 2, spojenom potrubím 22 s tepelným výmenníkom 3, ktorý je potrubím 24 napojený na kondenzátor 4 chladený vriacim propylénom alebo iným chladivom až na teplotu -24 °C, prípadne nižšiu, pričom vykondenzovaná kvapalina po spojení prúdov sa privádza prírodným potrubím 21 navrch desorpcnej kolóny.

Plynný prúd z kondenzátora 4 vstupuje prívodom 25 do tepelného výmenníka 3, z ktorého odvodom 23 odchádza technicky čistý plynný HCl, vhodný napr. na hydrochloráciu acetylénu. Zo zásobníka 7 sa z kvapaliny čerpadlom 8 desorpciou v desorpcnej kolóne 10 odstráni chlorovodík odchádzajúci z hlavy desorpcnej kolóny spolu s parami chlórovaných uhľovodíkov pri teplote asi 100 °C odvodom 26 do sústavy kondenzátorov, najprv vodou chladeného kondenzátora 11 spojeného potrubím 28 s tepelným výmenníkom 12, ktorý je potrubím 30 napojený na kondenzátor 13 chladený vriacim propylénom alebo iným chladivom. Prítom kondenzáty zo sústavy kondenzátorov pre paraplynnú zmes z desorpcnej kolóny sa spájajú a prívodom 27 sa privádzajú navrch desorpcnej kolóny.

Z kondenzátora 13 prívodom 31 vstupuje plynný prúd do tepelného výmenníka 12, z ktorého odchádza odvodom 29 technicky čistý chlorovodík pri teplote -24 °C, prípadne nižšej a pripája sa k prúdu chlorovodíka izolovaného z prúdu plynu z kvenčovacej veže 1. Kvapalná zmes chlórovaných uhľovodíkov zospodu desorpcnej kolóny 10, prakticky zbavená chlorovodíka, odchádza odvodom 32 cez zásobník 15 na ďalšie rektifikačné delenie.

V kvenčovacej veži a k nej patriacej sústave kondenzátorov sa udržiava tlak 1 500 kPa, prípadne o niečo nižší, v desorpcnej kolóne a k nej patriacej sústave kondenzátorov sa udržiava tlak s výhodou okolo 185 kPa.

Uvádzaný príklad ilustruje, ale nevymedzuje spôsob použitia tohto vynálezu.

Pr í k l a d

Na spodok kvenčovacej veže 1 prichádza z reaktora pri tlaku 1 500 kPa a teplote 440 stupňov C plynná zmes látok v množstve $4\,720\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ a tomto zložení v % hmot.:

52,96 C_2HCl_3 ,
29,87 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ (1,1,2,2-tetrachlórétanu),

1,92 C₂Cl₄,
0,42 vyššie vriacich látok,
14,83 HCl a
1 420 hmot. ppm H₂O.

V kvenčovacej veži sa plynná zmes pri tlaku 1 500 kPa postupne ochladzuje priamym stykom s protiprúdnou sprchovacou kvapalinou na teplotu 60 °C a odchádza z hlavy kvenčovacej veže do kondenzátora 2, chladeného vodou. Pri postupnom ochladzovaní v kolóne dochádza k vykondenzovaniu látok z plynného prúdu a ich zmiešavaniu so sprchovacou kvapalinou. Pri uvádzaní kvenčovacej veže do chodu sa začína sprchovať tetrachlórétánom.

Kvapalina zo spodku veže 1 pri teplote 150 °C sa čerpadlom 5 odčerpáva a prírastok sa kontinuálne odvádza do zásobníka 7, pričom zároveň 17 403 kg · h⁻¹ kvapaliny je tlačenej cez vodou chladený chladič 6, kde sa ochladí na 40 °C a vracia sa do kvenčovacej veže ako sprchovacia kvapalina. Vo vodou chladenom kondenzátore 2, tepelnom výmenníku 3 a vo vriacim propylénom pri teplote -37 °C chladenom kondenzátore 4 sa plynná zmes postupne ochladzuje na 30, -10 a -24 °C, pričom vykondenzovaná kvapalina po spojení prúdov prichádza navrch desorpčnej kolóny 10.

Kvapalina má zloženie v hmot. %:

61,69 C₂HCl₃,
5,62 C₂H₂Cl₄,
0,91 C₂Cl₄ a
11,78 HCl.

Plynný prúd z kondenzátora 4 vstupuje do tepelného výmenníka 3 pri teplote -24 stupňov °C a prechodom cez tento sa oteplí na 23,5 °C. Obsahuje 99,925 % hmot. HCl, zvyšok sú chlоровané uhľovodíky C₂HCl₃, C₂H₂Cl₄ a C₂Cl₄ a voda.

Kvapalná zmes zo zásobníka 7 o zložení v % hmot.:

61,19 C₂HCl₃,
35,08 C₂H₂Cl₄,
2,23 C₂Cl₄,
1,00 HCl a
0,50 vyššie vriacich látok

sa dostáva čerpadlom 8 cez vodou chladený chladič 9 na 8. etáž desorpčnej kolóny 10 pri maximálnej teplote 142,8 °C. V desorpčnej kolóne sa z chlоровaných uhľovodíkov odstraňuje prakticky úplne rozpustený HCl. Desorpčná kolóna pracuje pri tlaku 185,5 kPa a pri tomto tlaku je teplota varu zmesi vo varáku 120,0 °C.

Z hlavy desorpčnej kolóny odchádzajú pary pri teplote 100 °C a postupne z nich vykondenzávajú chlоровané uhľovodíky spolu s čiastočne rozpúšťajúcim sa chlorovodíkom vo vodou chladenom kondenzátore 11, kde sa ochladia na teplotu 30 °C, ďalej v tepelnom výmenníku 12, kde sa ochladia na teplotu 20 °C a v kondenzátore 13, chladenom vriacim propylénom pri teplote -37 stupňov °C, kde sa ochladia na teplotu -24 stupňov °C a vystupujúci plynný chlorovodík prechádza tepelným výmenníkom 12, kde sa oteplí na 16 °C, potom sa spája s prúdom chlorovodíka odchádzajúcim z výmenníka 3 a odchádza z výroby trichlórétylénu ako technicky čistý chlorovodík s obsahom 99,85 percent hmot. HCl. Kondenzáty z kondenzátorov 11, 13 a z tepelného výmenníka 12 sa spájajú a spolu sa vracajú navrch desorpčnej kolóny 10.

Varák 14 desorpčnej kolóny je vyhrievaný parou 0,6 MPa. Zmes chlоровaných uhľovodíkov sa zo spodku desorpčnej kolóny dostáva do zásobníka 15, odkiaľ sa čerpadlom dostáva na ďalšie rektifikačné delenie.

Má zloženie v hmot. %:

62,18 C₂HCl₃,
35,08 C₂H₂Cl₄,
2,24 C₂Cl₄,
0,50 vyššie vriace látky a stopy HCl.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob izolácie technicky čistého chlorovodíka z plynnej zmesi látok vznikajúcich termickou dehydrochloráciou technicky čistého 1,1,2,2-tetrachlórétánu kondenzáciou a desorpciou, vyznačujúci sa tým, že plynná zmes z termickej dehydrochlorácie sa pri tlaku 1 až 2 MPa priamym stykom s protiprúdnou sprchovacou kvapalinou ochladí na teplotu blízku teplote sprchovacej kvapaliny, z plynnej zmesi vykondenzujú látky a zmiešajú sa so sprchovacou kvapalinou, pričom plynná zmes sa postupne v troch stupňoch ďalej ochladzuje na teplotu -10 až -60 °C, z nej vykondenzovaná kvapalina sa vedie na desorpciu a plynný prúd sa z 3. stupňa chladenia vracia do 2. stupňa, kde sa výmenou tepla oteplí a odchádza ako

technicky čistý chlorovodík s obsahom minimálne 98 % hmot. chlorovodíka, kvapalná zložka sa odčerpáva, pričom časť z nej recirkuluje ako sprchovacia kvapalina a časť sa po ochladení nastrekuje do desorpčnej kolóny, z hlavy ktorej po desorpcii pri tlaku 100 až 300 kPa, sa odvádzajú pary, postupne sa ochladia v troch stupňoch na teplotu -10 až -60 °C, získaný ochladený plynný prúd sa oteplí výmenou tepla v 2. stupni a odchádza ako technicky čistý chlorovodík s obsahom minimálne 98 % hmot. chlorovodíka a vykondenzované chlоровané uhľovodíky sa vracajú do desorpčnej kolóny, z ktorej spodku sa odvádzajú už zbavené chlorovodíka.

2. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že plynná zmes z termickej dehydrochlorácie sa priamym stykom s tetrachlór-etánom ochladí na teplotu 60 až 40 °C, z plynnej zmesi vykondenzujú látky a zmiešajú sa s tetrachlór-etánom, pričom plynná zmes sa postupne v troch stupňoch ďalej ochladzuje na teplotu -20 až -25 °C.

3. Spôsob podľa bodu 1, vyznačujúci sa tým, že desorpcia prebieha pri tlaku 185,5 kPa.

4. Spôsob podľa bodov 1 a 2, vyznačujúci sa tým, že pary po desorpcii sa postupne ochladia v troch stupňoch na teplotu -20 až -25 °C.

5. Zariadenie pre uskutočňovanie spôsobu 1, pozostávajúcej z kvenčovacej veže, desorpčnej kolóny, kondenzátorov, tepelných výmenníkov a príslušných pomocných aparátúr, vyznačujúce sa tým, že prírodné potrubie (16) plynnej zmesi z termickej dehydrochlorácie 1,1,2,2-tetrachlór-etánu je zapojené do kvenčovacej veže (1) opatrenej navrchu odvádzacím potrubím (17) plynnej zložky a naspodu odvádzacím potrubím (18) vykondenzovanej kvapaliny a sprchovacej kvapaliny, napojeným na čerpadlo (5), ktoré je rozdelené na potrubie (19) recirkulujúcej kvapaliny a na nástrekové potru-

bie (20) vedúce s výhodou cez zásobník (7), čerpadlo (8) a s výhodou cez chladič (9) do desorpčnej kolóny (10) opatrenej varákom (14), pričom odvádzacie potrubie (17) vyúsťuje do kondenzátora (2) spojeného potrubím (22) s tepelným výmenníkom (3) a potrubím (24) s kondenzátorom (4), ktorý je spojený odvádzacím potrubím (25) s tepelným výmenníkom (3), z ktorého vyúsťuje odvod (23) technicky čistého chlorovodíka a tieto tri zariadenia sú opatrené odvádzacím potrubím (21) vykondenzovanej kvapaliny zapojeným do desorpčnej kolóny (10), ktorá je spojená odvodom (26) pary s kondenzátorom (11) napojeným potrubím (28) na tepelný výmenník (12) a potrubím (30) na kondenzátor (13), pričom z nich je vyvedené potrubie (27) vykondenzovanej kvapaliny do adsorpčnej kolóny (10) a z kondenzátora (13) odchádza potrubie (31) ochladenej plynnej zložky do tepelného výmenníka (12), ktorý je opatrený odvodom (29) technicky čistého chlorovodíka a z desorpčnej kolóny (10) je vedený odvod (32) chlorovaných uhľovodíkov zbavených chlorovodíka, s výhodou do zásobníka (15) alebo priamo na ich destilačné delenie.

