



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

224 684

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 01 12 81

(21) PV 8881-81

(51) Int. Cl.³ C 07 C 21/06
C 08 F 14/06

(40) Zverejnené 27 05 83

(45) Vydané 01 10 84

(75)

Autor vynálezu

PAULECH JOZEF ing., PRIEVIDZA
DOBROTKA PAVOL prom. chem., CHRENOVEC
FABIAN PETER prom. chem., PRIEVIDZA
PAULECHOVÁ MÁRIA, PRIEVIDZA
JAROŠEK KAROL ing., NOVÁKY

NOVÁK FRANTIŠEK ing., NOVÁKY

(54) Spôsob parciálneho oddeľovania vinylchloridu z plyných zmesí

Vynález rieši technicky jednoduchý a energeticky nenáročný spôsob oddeľovania vinylchloridu z plyných zmesí, obsahujúcich viac než 3 % obj. vinylchloridu, pri ktorom sa z plynov vyizoluje podstatná časť prítomného vinylchloridu.

Pri výrobe vinylchloridu a polyvinylchloridu vznikajú odpyny, z ktorých sa vinylchlorid oddeľuje najvýhodnejšie fyzikálnymi metódami, najmä však adsorpciou a desorpciou na aktívnom uhlí. Doterajšie známe metódy oddeľovania vinylchloridu

224 684

ridu z plyných zmesí sa zakladajú na úprave klasického termického spôsobu adsorpcie a desorpcie, ktorý je pretržitým cyklickým procesom so štyrmi fázami: adsorpcia, desorpcia parou, sušenie a chladenie adsorbenta. Podľa vyloženého spisu DAS č. 2 148 954 oddelenie vinylchloridu z plyných zmesí, obsahujúcich okrem neho inertné plyny sa robí tak, že zmes sa vedie pri teplotách -10 až $+35$ °C cez vrstvu aktívneho uhlia a naadsorbovaný vinylchlorid sa vydesorbuje vedením pary cez vrstvu ako aj nepriamym zahrievaním. V popise sa uvádza, že adsorpčná kapacita aktívneho uhlia prudko klesá od cykla k cyklu a preto sa doporučuje uhlie impregnovat hydrochinónom proti polymerizácii vinylchloridu. Naopak, v USA pat. č. 3 984 218 sa tvrdí, že regenerácia aktívneho uhlia po adsorpcii vinylchloridu sa môže opakovať veľmi dlho bez straty adsorpčnej kapacity alebo tvorby polyvinylchloridu na jeho povrchu. Podľa tohto patentu sa prúd plynu obsahujúci 10 ppm až 100 % mol. vinylchloridu vedie cez vrstvu aktívneho uhlia vyrobeného zo škrupín kokosových orechov alebo ropných produktov, kým vystupujúci plyn neobsahuje viac než 10 ppm vinylchloridu. Potom sa cez vrstvu vedie para pri 100 až 150 °C, kým nevydesorbuje aspoň 99 % hmot. vinylchloridu. Vodou nasýtené aktívne uhlie sa vysuší vedením prúdu inertného plynu pri 90 až 150 °C, kým uhlie neobsahuje menej než 1 % vody. Nakoniec sa uhlie ochladí pod 30 °C vedením chladného inertného plynu cez horúce uhlie. Ďalší USA pat. č. 4 128 405 je zameraný práve na neúplné vysušenie aktívneho uhlia po desorpcii vinylchloridu parou tak, aby pri vstupnom konci plynov idúcich na adsorpciu uhlie obsahovalo vysokú koncentráciu

vody a pri výstupnom konci bolo skoro suché. Tým sa má dosiahnuť nižšieho zahrievania systému pri adsorpcii, nakoľko uvoľnené adsorpčné teplo sa kompenzuje súčasne prebiehajúcou desorpciou zbytkovej vody na uhlí. V japonskom patente č. 77 27,707 sa doporučuje plyn pred adsorpciou vinylchloridu najskôr sušiť molekulovým sitom a potom chladiť na -14 až -159 °C. Desorpcia sa robí pomocou dusíka pri 100 °C.

Oddeľovanie vinylchloridu z plynných zmesí adsorpciou na aktívnom uhlí s následnou totálnou termickou desorpciou a úplným alebo parciálnym vysušením a vychladením aktívneho uhlia je metóda, pri ktorej je možné vinylchlorid prakticky úplne vyizolovať a vrátiť do výroby na spätné použitie. So stúpajúcou koncentráciou vinylchloridu v plyne skracuje sa však pri adsorpcii doba, po ktorú je aktívne uhlie schopné vinylchlorid zachytávať. Pri koncentráciách vinylchloridu vyšších než 5 % obj. už nie je obvyklé možné počas adsorpcie v jednom adsorbéri previesť desorpciu a regeneráciu uhlia v druhom adsorbéri. Aby sa získal čas /niekoľko hodín až 10 hodín/ pre potrebnú regeneráciu aktívneho uhlia, stavajú sa veľké adsorbéry a batérie s viacerými adsorbérmi. So stúpajúcou koncentráciou vinylchloridu vo vstupnom plyne zvyšuje sa tiež značne teplota pri adiabatickej adsorpcii a tým sa znižuje adsorpčná kapacita aktívneho uhlia, čo opätovne vyvoláva jeho zvýšenú potrebu. Regeneračnú dobu, spotrebu pary a energií značne zvyšuje požiadavka na nízku koncentráciu vinylchloridu vo vystupujúcom plyne. Periodicita procesu, adsorpcie, desorpcie a regenerácie si vyžaduje prerušovaný od-

224 884

ber energií, čo môže vyvolávať poruchové stavy pri odbere energií aj v iných prevádzkach závodu.

Uvedené nedostatky odstraňuje spôsob parciálneho oddeľovania vinylchloridu z plyných zmesí, obsahujúcich 3 až 99 % obj. vinylchloridu podľa vynálezu, jednostupňovou alebo viacstupňovou adsorpciou a desorpciou na aktívnom uhlí, pričom adsorpcia vinylchloridu sa robí neúplne a adiabaticky vedením plynnej zmesi cez vrstvu aktívneho uhlia, na ktorom je už od počiatku adsorpcie naadsorbované také množstvo vinylchloridu, ktoré je úmerné parciálnemu tlaku vinylchloridu nad vrstvou aktívneho uhlia na konci predchádzajúcej desorpcie a desorpcia vinylchloridu, naadsorbovaného vo fáze adsorpcie sa po jej ukončení robí tiež adiabaticky znížením absolútneho tlaku pod hodnotu parciálneho tlaku vinylchloridu vo vstupnom plyne, ktorý sa vedie na adsorpciu.

V znižovaní koncentrácie vinylchloridu vo vystupujúcom plyne z adsorbéra pri adsorpcii možno pokračovať podobným spôsobom v ďalších stupňoch alebo zvyšky vinylchloridu možno odstrániť úplne iným známym postupom, napr. spôsobom termickej adsorpcie/desorpcie na aktívnom uhlí alebo spáliť.

Medzi hlavné výhody riešenia podľa vynálezu patrí, že pracovná adsorpčno-desorpčná jednotka je veľmi jednoduchá, pozostáva z dvoch adsorbérov s minimom potrubí a ventilov, pracovný režim je veľmi jednoduchý, v jednom adsorbéri prebieha adsorpcia, kým v druhom desorpcia. Celý pracovný cyklus prebieha za adiabatických podmienok. Desorpcia sa robí iba znížením tlaku (evakuáciou). Rýchlosť desorpcie je veľká

/5 až 15 minút/, takže možno pracovať v krátkych cykloch na malom zariadení. Proces sa dá ľahko automatizovať. K ďalším výhodám riešenia patria nízke investičné a prevádzkové náklady. Účinnosť oddeľovania vinylchloridu možno zvýšiť zaradením niekoľkých adsorpčno-desorpčných jednotiek do série.

Spôsobom podľa vynálezu sa neoddeľuje vinylchlorid z plyných zmesí úplne, ale iba jeho podstatná časť, pričom z koncentrovaných zmesí sa získavajú nízkokoncentrované zmesi vinylchloridu. Prevažná väčšina vinylchloridu sa takto vyizoluje za ekonomicky výhodných podmienok. Aké množstvo vinylchloridu sa pri určitej teplote a určitom parciálnom tlaku naadsorbuje na aktívne uhlie alebo po ukončenej desorpcii ostáva naadsorbované na uhlí sa stanoví z adsorpčných izoteriem. Účinnosť procesu a pracovný postup sú zrejmé z pripojených obrázkov. Na obr. 1 je znázornená závislosť adsorpčnej kapacity aktívneho uhlia /typ HS-4/, pre vinylchlorid v závislosti od jeho parciálneho tlaku pri 15 °C a na obr. 2 je schéma oddeľovania vinylchloridu z plyných zmesí adsorpciou a desorpciou podľa vynálezu. Z obr. 1 možno odčítať, že pri teplote 15 °C a parciálnom tlaku vinylchloridu 40 kPa sa naadsorbuje 0,407 g vinylchloridu na 1 g aktívneho uhlia; pri 10 kPa 0,30 g a pri 3 kPa 0,218 g. Uvedené hodnoty znamenajú tiež, že pri adsorpcii plynnej zmesi o celkovom tlaku 100 kPa, obsahujúcej 40 % obj. vinylchloridu, ak predchádzajúca desorpcia bola urobená pri tlaku 10 kPa, teplote 15 °C, adsorpcia začína na uhlí, na ktorom je už naadsorbované 0,300 g vinylchloridu/g aktívneho uhlia a z adsorbéra odchádza plyn obsahujúci 10 % obj. vinylchloridu, teda 83,335 % ze vstupujúceho vinylchloridu sa zachytá-

224 684

va na aktívnom uhlí. Pri predchádzajúcej desorpcii za tlaku 3 kPa, nasledujúca adsorpcia začína na uhlí, na ktorom je naadsorbované už 0,218 g vinylchloridu/g aktívneho uhlia a z adsorbéra odchádza plyn obsahujúci 3 % obj. vinylchloridu. Zachytené množstvo vinylchloridu v tomto prípade predstavuje 95,36 % zo vstupujúceho vinylchloridu na adsorpciu. Koncentrácia vinylchloridu v plyne vystupujúcom z adsorbéra sa nemení, kým hrot zóny prestupu látky nenarazí na hraničnú vrstvu na výstupe z adsorbéra. Potom koncentrácia vinylchloridu rýchle rastie až na hodnotu aká je vo vstupnom plyne.

Zariadenie podľa obr. 2 pozostáva z adsorbérov 1 a 2, dúchadla 3, vývevy 4, prírodného potrubia plynnej zmesi 5, vývodného potrubia ochudobeného plynu 6, vákuového potrubia vinylchloridu 7, ventilov 51 a 52 na prírodnom potrubí plynnej zmesi, ventilov 61 a 62 na vývodnom potrubí ochudobeného plynu a ventilov 71 a 72 na vákuovom potrubí vinylchloridu. Oddeľovanie vinylchloridu podľa vynálezu sa robí striedavo v oboch adsorbéroch. Keď v adsorbéri 1 prebieha adsorpcia vinylchloridu, v adsorbéri 2 prebieha desorpcia a v nasledujúcom cykle funkcie sa obrátia. Zmena pracovného cyklu, započatie adsorpcie v adsorbéri 1 a desorpcie v adsorbéri 2 sa prevedie takto: pri adsorbéri 1 uzatvorí sa ventil 71 na vákuovom potrubí vinylchloridu 7 a otvorí sa ventil 51 na prírodnom potrubí plynnej zmesi 5 a ventil 61 na vývodnom potrubí ochudobeného plynu 6; pri adsorbéri 2 uzatvorí sa ventil 52 a 62 a otvorí sa ventil 72. Dúchadlo 3 dopravuje plynnú zmes do adsorbéra 1, kde prebieha adsorpcia vinylchloridu a výveva 4 znižuje tlak v adsorbéri 2, čím

sa vyvoláva desorpcia vinylchloridu. Oba adsorbéry sú naplnené aktívnym uhlím vhodným pre adsorpciu vinylchloridu /naapr. čs. aktívnym uhlím, typ HS-4/. V okamihu popísanej zmeny pracovného cyklu v adsorbéri 1 na aktívnom uhlí je naadsorbované také množstvo vinylchloridu, ktoré odpovedá približne adsorpcnej kapacite aktívneho uhlia za teploty a parciálneho tlaku vinylchloridu v adsorbéri na konci predchádzajúcej desorpcie. Aktívne uhlie v adsorbéri 1 nie je teda vinylchloridom dosýtené vzhľadom k parciálnemu tlaku vinylchloridu vo vstupujúcom plyne a preto na jeho povrchu prebieha adsorpcia vinylchloridu. Zóna prestupu látky postupuje vrstvou aktívneho uhlia od vstupného konca k výstupnému. V tomto čase vystupuje z adsorbéra 1 plynná zmes ochudobená vinylchloridom. Teplota v adsorbéri pri adsorpcii stúpa, čo je odvislé od prírastku naadsorbovaného vinylchloridu a od počiatočného naadsorbovaného merného množstva vinylchloridu. Plynná zmes vystupujúca z adsorbéra 1 sa vedie vývodným potrubím ochudobeného plynu 6 zo systému von, buď na spracovanie iným známym postupom alebo na ďalšie oddeľovanie vinylchloridu podľa vynálezu, kde desorpcia sa sobí pri nižšom tlaku než v prvom stupni a tým sa získa plyn vystupujúci z adsorbéra pri adsorpcii o nižšej koncentrácii než v prvom stupni. Zmena cyklu, prepnutie adsorpcie na desorpciu a opačne sa robí automaticky, buď na základe signálu zo stúpnutia koncentrácie vinylchloridu vo vystupujúcom plyne pri adsorpcii, buď zo stúpnutia sledovanej teploty v adsorbéri alebo zo stúpnutia pretlaku, či podľa nastaveného programu na časovom spínači. V okamihu zmeny pracovného cyklu v adsorbéri 2, t.j. na počiatku desorpcie, na aktívnom

224 684

uhlí v rovnovážnej sekcii je naadsorbované také množstvo vinylchloridu, ktoré odpovedá rovnovážnemu naadsorbovanému množstvu pri danom parciálnom tlaku vinylchloridu vo vstupnej plynnej zmesi a príslušnej teplote v adsorbéri, kým v zóne prestupu látky na konci adsorbéra naadsorbované množstvo vinylchloridu sa znižuje. Výveva 4 odsáva vinylchlorid z adsorbéra 2, čím porušuje rovnováhu a v dôsledku tohoto ďalšie a ďalšie množstvá vinylchloridu vydesorbovávajú. Desorpčné teplo sa odobera z systému a preto klesá jeho teplota. Po ustálení tlaku a klesania teploty systém sa dostáva do novej rovnováhy a proces desorpcie sa končí. Odeávaný vinylchlorid sa vedie na kondenzáciu alebo na spracovanie iným spôsobom. Tým adsorbér 2 je pripravený na novú zmenu cyklu, po ktorej v adsorbéri 2 sa robí adsorpcia vinylchloridu a v adsorbéri 1 desorpcia.

Účinnosť spôsobu oddeľovania vinylchloridu z plyných zmesí podľa vynálezu a jeho výhodnosť je zrejmá z nasledujúcich experimentálnych príkladov.

Príklad

Pokusné zariadenie pozostáva z valcového oceľového adsorbéra o obsahu 60 litrov, naplneného aktívnym uhlím /HS-4/, zmiešavača vinylchloridu s dusíkom, vodokružkovej vývevy, spojovacích potrubí, armatúr, meriacich prvkov a analyzátorov. Do adsorbéra sa privádza plyná zmes vinylchloridu a dusíka o koncentrácii 80 % obj. vinylchloridu rýchlosťou $11,1 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Vstupný i výstupný plyn sa analyzuje chromatograficky. Prietok a koncentrácia plynu na vstupe do adsorbéra sú konštantné. Po stúpnutí koncentrácie vinylchloridu vo výstupnom plyne nad

11 % obj. sa preruší adsorpcia a adsorbér sa evakuuje 6 minút na tlak 9 kPa. Potom sa započne nový cyklus a proces sa opakuje. Analýzy vystupujúceho plynu pri adsorpcii v rôznych časových intervaloch od počiatku adsorpcie sú nasledovné: 1,1 min. - 9,7 % obj. vinylchloridu; 2,8 min. - 9,5 % obj. vinylchloridu; 4,4 min. - 9,7 % obj. vinylchloridu; 6,1 min. - 9,8 % obj. vinylchloridu. Zmena teplôt medzi počiatkom a koncom adsorpcie v rôznych pozíciach pozdĺž vrstvy aktívneho uhlia je 13 až 18 °C.

Príklad 2

Do toho istého zariadenia ako v príklade 1 sa vedie zmes vinylchloridu a dusíka o koncentrácii 49,1 % obj. vinylchloridu prúdom $13,3 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Pracovný postup je rovnaký ako v príklade 1. Koncentrácia vinylchloridu vo vystupujúcom plyne z adsorbéra pri adsorpcii je nasledovná: po 4 min. 9,0 % obj. vinylchloridu, po 5,7 min. 9,7 % obj. vinylchloridu, po 7,3 min. 10,0 % obj. vinylchloridu. Rozdiely teplôt medzi začiatkom a koncom adsorpcie sú v rôznych polohách v adsorbéri 8 až 13 °C.

Príklad 3

Do toho istého zariadenia ako v príklade 1 sa vedie zmes vinylchloridu a dusíka o koncentrácii 20 % obj. vinylchloridu rýchlosťou $23,6 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Pracovný postup je rovnaký ako v príklade 1. Vystupujúci plyn z adsorbéra vykazuje nasledovné zloženie: po 1,9 minúte 9,2 % obj. vinylchloridu,

224 684

po 3,6 min. 9,9 % obj. vinylchloridu, po 5,3 min. 9,8 % obj. vinylchloridu, po 6,9 min. 11,0 % obj. vinylchloridu. Rozdiely teplôt medzi začiatkom a koncom adsorpcie sú v rôznych polohách v adsorbéri 4 až 5 °C.

Predmet vynálezu

224 684

Spôsob parciálneho oddeľovania vinylchloridu z plynných zmesí, obsahujúcich 3 až 99 % obj. vinylchloridu jednostupňovou alebo viacstupňovou adsorpciou a desorpciou na aktívnom uhlí, vyznačujúci sa tým, že adsorpcia vinylchloridu sa robí neúplne a adiabaticky vedením plynnej zmesi cez vrstvu aktívneho uhlia, na ktorom je už od počiatku adsorpcie naadsorbované také množstvo vinylchloridu, ktoré je úmerné parciálnemu tlaku vinylchloridu nad vrstvou aktívneho uhlia na konci predchádzajúcej desorpcie a desorpcia vinylchloridu, naadsorbovaného vo fáze adsorpcie sa po jej ukončení robí tiež adiabaticky znížením absolútneho tlaku pod hodnotu parciálneho tlaku vinylchloridu vo vstupnom plyne, ktorý sa vedie na adsorpciu.

