



ORAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

222891
(11) (21)

(22) Prihlásené 07 12 81
(21) (PV 9049-81)

(40) Zverejnené 30 11 82

(45) Vydané 15 03 86

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

(75)
Autor vynálezu

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

(54) Spôsob regenerácie vinylchloridu z odplynov

1

2

Jedná sa o zjednodušený a zdokonalený spôsob zachytávania vinylchloridu z odplynov adsorpciou a desorpciou na aktívnom uhlí.

Z procesu regenerácie aktívneho uhlia je vynechaná fáza sušenia a chladenia, čím sa cykly adsorpcie a desorpcie podstatne skráti a zvýši sa výrobnosť zariadenia. Je to umožnené tým, že desorpcia sa robí krátko (15 min) predohriatou parou za vákua (tlak napr. 26,6 kPa) protiprúdne k adsorpcii, pričom na akt. uhlí ostáva približne rovnomerne naadsorbované také množstvo vody, ktoré pri nasledujúcej adsorpcii vydesorbuje, odoberie adsorpcné teplo vinylchloridu a navyše ochladí systém. Po desorpcii ostáva na výstupnom konci pary naadsorbované rezíduum vinylchloridu, ktoré však nevadí, nakoľko adsorpcia začína z tohto konca.

Vynález sa týka účinného, technologicky a ekonomicky výhodného spôsobu regenerácie vinylchloridu z odplynov obsahujúcich viac než 1 % obj. vinylchloridu a inertné plyny.

Pri výrobe vinylchloridu a polyvinylchloridu vznikajú technologické a netechnologické odplyny s rôznou koncentráciou vinylchloridu. Zachytávanie vinylchloridu z koncentrovaných odplynov a jeho vrátenie do procesu sa robí buď absorpciou vinylchloridu vo vhodnom rozpúšťadle s následnou desorpciou za zvýšenej teploty, alebo adsorpciou na aktívnom uhlí spojenou s regeneráciou aktívneho uhlia. Pre nízkokoncentrované odplyny sa volí adsorpcia/desorpcia alebo spaľovanie vinylchloridu. Veľmi účinné oddelenie vinylchloridu z prúdu plynu, obsahujúceho 10 ppm až 100 % mol. vinylchloridu sa dosiahne podľa USA pat. 3 984 218 adsorpciou vinylchloridu na aktívnom uhlí s následnou desorpciou parou pri teplotách 100 až 150 °C, sušením aktívneho uhlia pod 1 % vlhkosti prúdom inertného plynu pri 90 až 150 °C a ochladením adsorbenta pod 30 °C prúdom chladného plynu.

Podobný spôsob, doplnený aj nepriamym zahrievaním aktívneho uhlia parným hadom pri desorpcii sa uvádza v DAS č. 2 148 954. USA pat. č. 4 128 405 je zameraný na neúplné a pozdĺž vrstvy premenlivé vysušenie aktívneho uhlia po desorpcii vinylchloridu tak, že na vstupnom konci plynov idúcich na adsorpciu, uhlie má vysokú koncentráciu vody a na výstupnom konci je skoro suché. Parciálne sušenie uhlia sa robí prúdom suchého plynu v protismere vinylchloridu idúceho na adsorpciu. Týmto spôsobom pri adsorpcii vinylchloridu uvoľneným teplom desorbuje voda z aktívneho uhlia a reguluje jeho teplotu na priaznivej úrovni pre zvýšenú adsorpciu monoméru.

Klasický spôsob oddeľovania vinylchloridu z plyných zmesí adsorpciou na aktívnom uhlí a desorpciou priamou parou o tlaku 100 až 300 kPa s nasledujúcim sušením aktívneho uhlia horúcim inertným plynom alebo vzduchom a ochladením uhlia chladným plynom je síce účinným spôsobom, ale málo ekonomickým. Regenerácie aktívneho uhlia si vyžaduje veľké energetické a časové nároky. So zvyšovaním koncentrácie vinylchloridu v plynch sa pri rovnakej rýchlosti prúdenia skraca doba adsorpcie, avšak doba regenerácie sa neskraca, a preto je nutné zmenšovať rýchlosť prúdenia plynov pri adsorpcii a stavať veľké adsorbéry a zväčšovať ich počet. Ďalším nepriaznivým faktorom, ktorý pri vyšších koncentráciách vinylchloridu než 5 % obj. v plyne negatívne ovplyvňuje adsorpciu je, že sa nedostatočne odvádza uvoľňované adsorpcné teplo. Tým nastáva vysoké prehrievanie uhlia a znižovanie jeho adsorpcnej kapacity. Pri parciálnom sušení aktívneho uhlia podľa USA pat. č. 4 128 405 nastane čiastočné zlepšenie ekonomiky tým,

že sa skráti doba regenerácie a čiastočne sa spotrebuje uvoľnené adsorpcné teplo vinylchloridu na desorpciu zbytkovej vody. Vzhľadom k tomu, že pri adsorpcii vinylchloridu má byť naadsorbované v ekvivalentnej sekcii aktívneho uhlia rovnaké merané množstvo vinylchloridu (g vinylchloridu/g aktívneho uhlia) nastane aj rovnaké uvoľnenie adsorpcného tepla v rovnakom množstve aktívneho uhlia. Pri parciálnom sušení podľa uvedeného patentu sa množstvo vody na uhlí znižuje od vstupného konca vrstvy k výstupnému, a preto v tej časti vrstvy, kde je vody nedostatok na kompenzovanie adsorpcného tepla vinylchloridu, nutne nastáva prehrievanie vrstvy uhlia. Naopak, v tej časti vrstvy, kde je vody veľký prebytok, znižuje sa adsorpcná kapacita uhlia pre vinylchlorid a predlžuje sa zóna prestupu látky (mass transfer zone).

Uvedené nedostatky odstraňuje spôsob regenerácie vinylchloridu z odplynov z výroby vinylchloridu a polyvinylchloridu, obsahujúcich viac než 1 % obj. vinylchloridu adsorpciou a desorpciou na aktívnom uhlí podľa vynálezu, pričom plyná zmes, obsahujúca vinylchlorid, sa vedie bezprostredne po predchádzajúcej desorpcii vinylchloridu parou, cez vrstvu aktívneho uhlia, vhodného na zachytávanie vinylchloridu, na ktorom je už pred začiatkom adsorpcie naadsorbované v celej vrstve aktívneho uhlia približne rovnomerné aspoň také množstvo vody, ktoré pri jej vydesorbovaní za súčasne prebiehajúcej adsorpcie vinylchloridu spotrebuje uvoľnené adsorpcné teplo vinylchloridu a na počiatku vrstvy aktívneho uhlia zo strany vstupujúcich plynov na adsorpciu jej naadsorbované 0,001 až 0,03 g vinylchloridu na gram aktívneho uhlia ako rezíduum z predchádzajúcej desorpcie a toto množstvo sa smerom k výstupnému koncu vrstvy znižuje k nule, pričom desorpcia vinylchloridu sa robí za absolútneho tlaku 5 až 50 kPa vedením prehriatej pary cez vrstvu aktívneho uhlia v protiprúdnom smere k plynom vedeným na adsorpciu tak, aby teplota aktívneho uhlia na konci desorpcie bola o 5 až 30 °C vyššia než odpovedajúca teplota nasýtenej pary za použitého tlaku pary na desorpciu.

Vedením procesu podľa vynálezu odstráni sa sušenie a chladenie vrstvy aktívneho uhlia po desorpcii a tým sa ušetrí jednak náklady na energie, skráti sa nutná doba na regeneráciu aktívneho uhlia asi na jednu desatinu a tým sa umožní podstatne zmenšiť zariadenie a znížiť spotrebu aktívneho uhlia pri zachovaní rovnakej výkonnosti. Tým, že po prevedení desorpcie, bez následného sušenia aktívneho uhlia prúdom plynu, je vlhkosť na uhlí rozložená približne rovnomerne, dosahuje sa úplného spotrebovania adsorpcného tepla vinylchloridu na desorpciu vody v celej vrstve, ba pri vhodných podmienkach nastáva aj ďalšie

ochladienie systému a tým aj ďalšie stúpnutie adsorpčnej kapacity aktívneho uhlia.

Ďalší význam vynechania sušenia a chladienia aktívneho uhlia cirkuláciou inertného plynu je v tom, že reziduálny vinylchlorid sa neprenáša na opačný koniec vrstvy, a preto nie je potrebné ho pri desorpcii odstraňovať úplne, čím sa značne zníži spotreba pary na desorpciu. Reziduálny vinylchlorid nahromadený na tom konci vrstvy aktívneho uhlia, na ktorom začína adsorpcia, nemá vplyv na priskoré prerazenie vinylchloridu cez vrstvu.

Na obrázku 1 je znázornená závislosť adsorpčnej kapacity vinylchloridu od teploty na aktívnom uhlí (čs. aktívne uhlie HS—4) pri parciálnom tlaku vinylchloridu 20 kPa a na obrázku 2 závislosť adsorpčnej kapacity vodnej pary od teploty tiež na aktívnom uhlí (HS—4) pri parciálnom tlaku pary 26,6 kPa. Z obr. 1 vyplýva, že napr. pri teplote 58,4 °C sa naadsorbuje na aktívne uhlie 0,204 g vinylchloridu na gram aktívneho uhlia. Na vykompenzovanie uvoľneného adsorpčného tepla vinylchloridu je potrebné, aby pred adsorpciou bolo na uhlí naadsorbované $0,352 \cdot 0,204 = 0,072$ g vody na gram aktívneho uhlia. Z obr. 2 možno odčítať, že 0,072 g vody sa naadsorbuje na aktívne uhlie pri tlaku 26,6 kPa a teplote 81,5 °C. Pri desorpcii vinylchloridu parou sa použije para natoľko prehriata, aby po ukončení desorpcie priemerná teplota celého systému bola 81,5 °C. V praxi nie je možné viesť proces úplne izotermicky, čo ovplyvňuje teplota vstupných plynov, straty tepla do okolia a rozdielna kinetika adsorpcie a desorpcie vinylchloridu a vody, takže sa nedosahujú úplne rovnovážne stavy. Nakoniec je žiadúcejšie, aby po ukončení adsorpcie vinylchloridu sa dosiahlo nižších teplôt vo vrstve aktívneho uhlia, než aké boli na začiatku adsorpcie, čím sa zvýši adsorpčná kapacita vinylchloridu. Pri spôsobe podľa vynálezu tomu tak skutočne aj je na rozdiel od klasického spôsobu adsorpcie na suché uhlie, kedy podľa koncentrácie vinylchloridu teplota pri adsorpcii stúpa i viac než o 100 °C. Keď po ukončenej desorpcii vlhkosť je relatívne rovnomerne rozdelená v celej vrstve aktívneho uhlia a jej obsah zodpovedá koncentrácii

vinylchloridu vo vstupnom plyne na adsorpciu, nastane v priebehu nasledovnej adsorpcie pri optimálnej teplote vysušenie aktívneho uhlia do tej miery, že sa neznižuje jeho adsorpčná kapacita k vinylchloridu.

Spôľahlivosť spôsobu podľa vynálezu dokumentuje nasledovný príklad, ktorý bol za sebou opakovaný 10krát približne za rovnakých podmienok, pričom sa dosiahli doby adsorpcie do prerazenia vinylchloridu 30 až 35 minút, z toho 35 minút sa vyskytlo striedavo 4krát. Z uvedených teplôt v príklade vidno, že systém po ukončení cyklu je prakticky v rovnakom stave ako na začiatku.

Príklad 1

Regenerácia vinylchloridu z plynnej zmesi s dusíkom sa robí vo valcovom oceľovom adsorbéri objemu 60 litrov. Adsorbér je naplnený aktívnym uhlím (HS—4) a opatrený 100 mm hrubou tepelnou izoláciou zo struskovej vaty. V ose vrstvy aktívneho uhlia je umiestnených 5 termočlánkov rovnomerne rozmiestnených a šiesty je uložený pri vnútornej stene adsorbéra v strednej časti. Zmes na adsorpciu sa mieša podľa údajov rotametrov v zmiešavači na koncentrácii vinylchloridu 20 % obj. a vovádza sa rýchlosťou $20 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ do adsorbéra. Na vstupnom a výstupnom konci adsorbéra sú umiestnené sondy pre automatický odber plynov na chromatografickú analýzu. Desorpcia vinylchloridu sa robí v protismere k adsorpcii prehriatou parou za tlaku 26,6 kPa, ktorý sa meria pred vývevou.

Medzi vývevou a adsorbérom je vodný kondenzátor na vykondenzovanie pary. Vinylchlorid vystupujúci z vývevy sa meria plynomerom.

Adsorpcia do prerazenia vinylchloridu trvá 33,5 minúty, čo odpovedá v zhode s vydesorbovaným vinylchloridom množstvu $2,233 \text{ m}^3$ vinylchloridu alebo adsorpčnej kapacity použitého uhlia 0,208 g vinylchloridu/g aktívneho uhlia. Desorpcia vinylchloridu trvá 15 minút a pri kondenzácii pary sa zachytí 5 litrov vody. Hodnoty teplôt v adsorbéri na začiatku adsorpcie, konci adsorpcie a konci desorpcie sú uvedené v nasledovnej tabuľke:

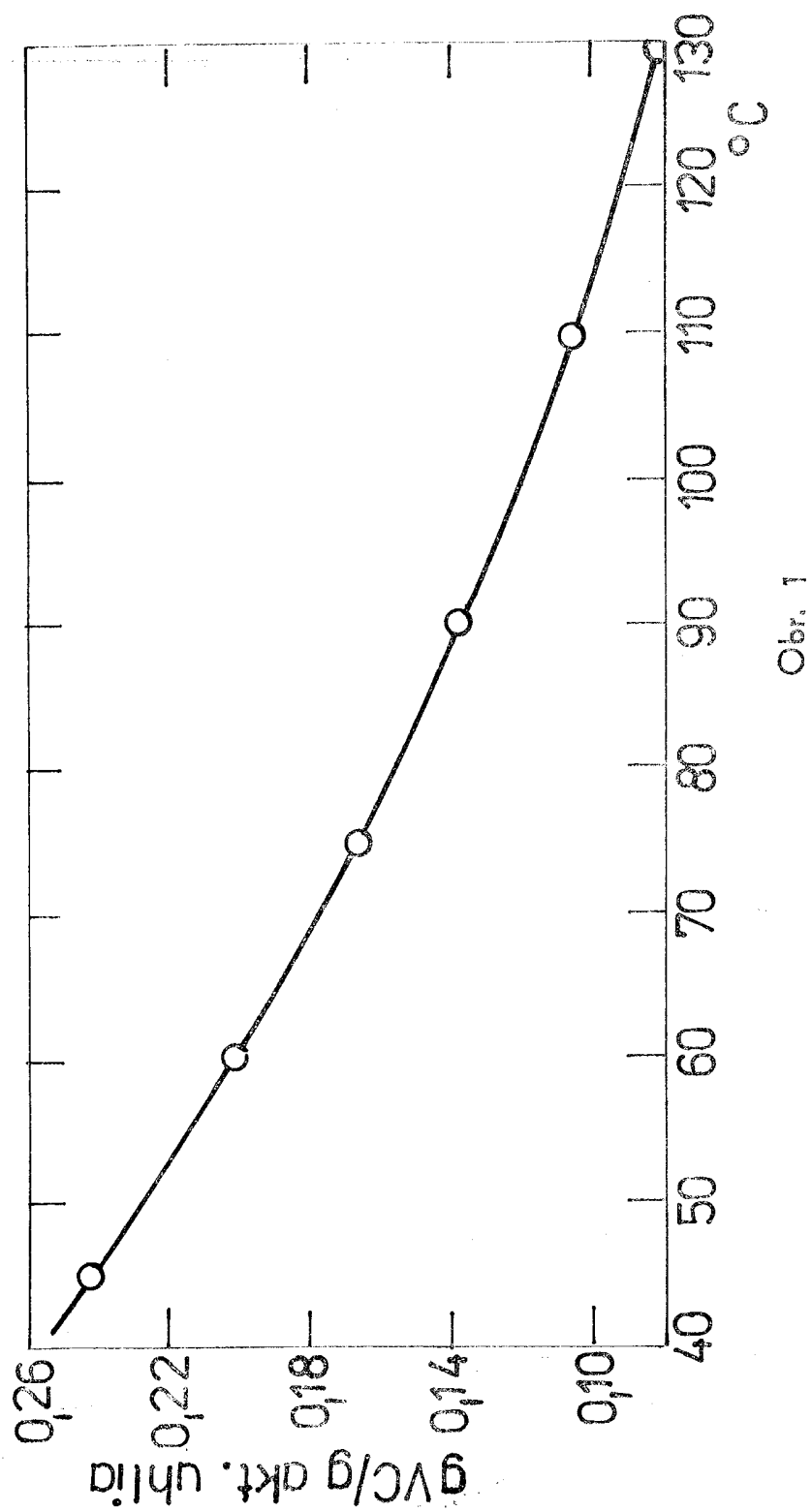
	Teplota v pozícií (°C)					
	1	2	3	4	5	6
Začiatok adsorpcie	82	84	82	88	86	80
Koniec adsorpcie	48	43	56	73	72	58
Koniec desorpcie	82	83	82	89	85	79

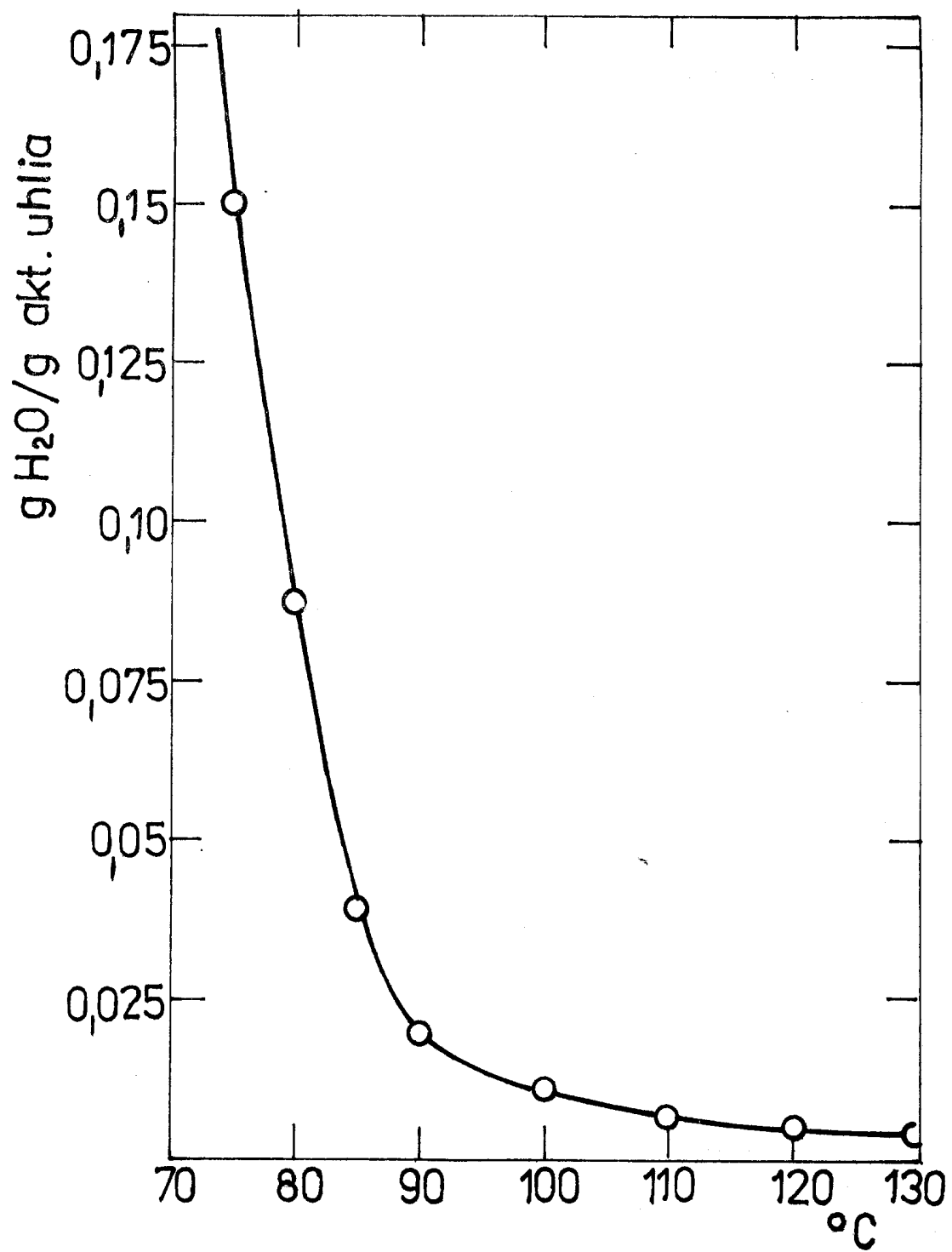
P R E D M E T V Y N Ā L E Z U

Spôsob regenerácie vinylchloridu z odplynov z výroby vinylchloridu a polyvinylchloridu, obsahujúcich viac než 1 % obj. vinylchloridu adsorpciou a desorpciou na aktívnom uhlí, vyznačujúci sa tým, že plynná zmes, obsahujúca vinylchlorid, sa vedie bezprostredne po predchádzajúcej desorpcii vinylchloridu parou, cez vrstvu aktívneho uhlia, vhodného na zachytávanie vinylchloridu, na ktorom je už pred započatím adsorpcie naadsorbované v celej vrstve aktívneho uhlia približne rovnomerne aspoň také množstvo vody, ktoré pri jej vydesorbovaní za súčasne prebiehajúcej adsorpcie vinylchloridu spotrebuje uvoľnené adsorpčné

teplo vinylchloridu a na počiatku vrstvy aktívneho uhlia zo strany vstupujúcich plynov na adsorpciu je naadsorbované 0,001 až 0,03 g vinylchloridu na gram aktívneho uhlia ako rezíduum z predchádzajúcej desorpcie a toto množstvo sa smerom k výstupnému koncu vrstvy znižuje k nule, pričom desorpcia vinylchloridu sa robí za absolútneho tlaku 5 až 50 kPa vedením prehriatej pary cez vrstvu aktívneho uhlia v protiprúdnom smere k plynom vedeným na adsorpciu tak, aby teplota aktívneho uhlia na konci desorpcie bola o 5 až 30 °C vyššia než odpovedajúca teplota nasýtenej pary za použitého tlaku pary na desorpciu.

2 listy výkresov





Obr. 2