



(12) **PATENT**

(19) **NO**

(11) **340582**

(13) **B1**

NORGE

(51) **Int Cl.**

C07C 17/02 (2006.01)

C07C 19/045 (2006.01)

Patentstyret

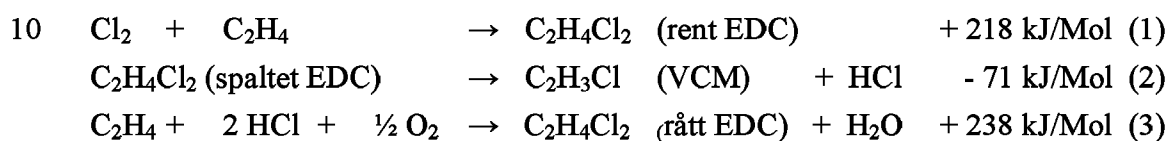
(21)	Søknadsnr	20081759	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2006.09.27 PCT/EP2006/008703
(22)	Inng.dag	2008.04.10	(85)	Videreføringsdag	2008.04.10
(24)	Løpedag	2006.09.27	(30)	Prioritet	2005.09.15, DE, 10 2005 044 177
(41)	Alm.tilgj	2008.04.10			
(45)	Meddelt	2017.05.15			

(73)	Innehaver	Uhde GmbH, Friedrich-Uhde-Str. 15, DE-44141 DORTMUND, Tyskland
(72)	Oppfinner	Peter Kammerhofer, Ortlehner Strasse 48, DE-84508 BURGKIRCHEN, Tyskland Michael Benje, Barkhausstrasse 6, DE-64289 DARMSTADT, Tyskland Sven Petersen, Am Feldbergblick 3, DE-65779 KELKHEIM, Tyskland
(74)	Fullmektig	Zacco Norway AS, Postboks 2003 Vika, 0125 OSLO, Norge

(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte for drift av en destillasjonskolonne for rensing av 1,2-dikloreten og for koblet natriumhydroksidinndampning.
(56)	Anførte publikasjoner	WO 0134542 A2 DE 4039960 A1
(57)	Sammendrag	

Det er beskrevet en fremgangsmåte for drift av en destillasjonskolonne for fjerning av vann og laverekokende komponenter enn 1,2-dikloreten fra 1,2-dikloreten for i det minste en del av varmen fra kondensasjon av de vandige dampene fra destillasjonskolonnen anvendes for å konsentrere kaustisk sodaoppløsning ved inndampning; videre anvendes minst del av 1,2-dikloretenet dannet når klor og etylen reagerer i en direkte kloreringsenhet til å oppvarme nevnte destillasjonskolonne og kan deretter også anvendes som et varmeoverføringsfluid for å konsentrere kaustisk sodaoppløsning ved inndampning.

Foreliggende oppfinnelse fremgangsmåte vedrører en fremgangsmåte for fremstilling av 1,2-dikloreten, i det følgende betegnet som EDC. EDC anvendes primært som et mellomprodukt ved fremstillingen av monomer vinyl klorid, i det følgende betegnet som VCM, som i sin tur anvendes for å fremstille polyvinyl klorid (PVC). Når EDC reagerer for å danne VCM oppnås hydrogen klorid (HCl). Følgelig fremstilles EDC fortrinnsvis fra etylen (C₂H₄) og klor (Cl₂) på en slik måte at det opprettholdes en balanse mellom det fremstilte hydrogenklorid (HCl) og det som forbrukes i reaksjonene, som vist i de følgende reaksjonslikningene:



Fremgangsmåten for fremstilling av VCM med en egnet HCl balanse, i det følgende betegnet som "balansert VCM fremgangsmåte", omfatter:

- 15 • et direkte kloreringstrinn, hvori en del av det påkrevde EDC fremstilles fra etylen (C₂H₄) og klor (Cl₂) og genereres som rent EDC; utnyttelse av reaksjonsvarmen fremstilt i dette direkte kloreringstrinnet er et sentralt trekk ved oppfinnelsen;
- 20 • et oksykloringstrinn, hvori resten av EDC fremstilles fra etylen (C₂H₄), hydrogenklorid (HCl) og oksygen (O₂) og genereres som rått EDC;
- et fraksjonerende EDC rensetrinn, hvori rå EDC, sammen med resirkulerings EDC returnert fra VCM fraksjoneringstrinnet, befris fra biproduktene dannet i oksykloringen og EDC pyrolysetrinnene for å oppnå et råstoff EDC som er egnet for anvendelse i EDC pyrolysetrinnet;
- 25 • et EDC pyrolysetrinn, hvori det rene EDC kombineres med råstoff EDC og en resulterende EDB blandingen spaltes termisk; den oppnådde spaltede gassen består av VCM, hydrogen klorid (HCl) og uomsatt EDC så vel som biprodukter;
- 30 • et VCM fraksjoneringstrinn, hvori det rene VCM som er ønsket som produkt separeres fra den spaltede gassen, og de andre hovedstoffene inneholdt deri, nemlig hydrogen klorid (HCl) og uomsatt EDC, og utvinnes separat som resirkulerbare bestanddeler og returneres til den balanserte VCM fremgangsmåten som gjenanvendbart råstoff i form av resirkulerings HCl eller resirkulerings EDC.
- 35

Kloret (Cl_2) som kreves for det direkte kloreringstrinnet fremstilles normalt i et natrium klorid (NaCl) elektrolyseanlegg, med kaustisk soda (NaOH) med en konsentrasjon på 33% oppnådd som ledsagende produkt. På grunn av den høye toksisiteten av det fremstilte klor (Cl_2) unngås transport over lange avstander når dette er mulig. Følgelig fremstilles klor (Cl_2) som er påkrevet for det direkte kloreringstrinnet ofte i nærheten av den direkte kloreringsenheten.

Det er vanlig kjent at bestanddelene dannet i mindre mengder i den spaltede gassen under EDC pyrolysetrinnet reduserer renheten av VCM produktet. Fjernelse av disse bestanddelene for å forbedre enheten av VCM er kostbart. Følgelig anvendes spaltet EDC, som i stor grad er befridd for slike forurensninger i EDC pyrolysetrinnet. Av det store antallet teknikker som eksisterer for å forebygge eller, om nødvendig, å fjerne slike uheldige biprodukter og/eller bestanddeler vises det spesielt til patentbeskrivelsen WO 01/34542 A2, og spesielt til teknikken som her er omtalt. Denne viser at varmen frigitt når etylen (C_2H_4) og klor (Cl_2) reagerer for å danne flytende EDC under den direkte kloreringsfremgangsmåten er tilstrekkelig til å drive renskolonnene for EDC fremstilt i den "balanserte VCM prosessen".

Imidlertid er en ulempe ved fremgangsmåten som der er beskrevet at reaksjonsvarmen anvendt for å oppvarme renskolonnene krever fjernelse av en tilsvarende mengde varme for å kondensere dampene. Dette gjøres i henhold til en konvensjonell teknikk ifølge teknikkens stand, vanligvis ved hjelp av kjølevann, som må tilveiebringes i store mengder. Selv om renskolonnene ikke trives ved spillvarmen som oppstår fra reaksjonsvarmen fra den direkte kloreringsenheten, må imidlertid kjølevann tilveiebringes i store mengder for å kondensere dampene fra renskolonnene.

Følgelig er formålet med oppfinnelsen ytterligere å optimalisere anvendelsen av spillvannet fra den "balanserte" VCM fremgangsmåten", og i vesentlig grad å redusere kjølevannsbehovet.

Oppfinnelsen oppnår dette målet ved å anvende varmen fra kondensasjon av dampene som oppstår ved den destillasjonen av lavtkokende komponenter av EDC for i det minste delvis å konsentrere ved hjelp av fordampning av oppløsningen av kaustisk soda fremstilt som samprodukt under fremstillingen av klor. Denne typen destillasjonskolonne, kjent som en lett fraksjonskolonne, er en normal komponent av den "balanserte VCM fremgangsmåten". I denne fremgangsmåten er de laverekokende

komponentene som skal separeres hovedsakelig reaksjonsvann tilført til lett fraksjonskolonnen under oksykloring, som deretter må separeres fra EDC, og organiske laverekokende komponenter enn EDC.

- 5 Spesielt i fjerntliggende områder er kostnadene ved å transportere den kaustiske sodaoppløsningen (NaOH) oppnådd i NaCl elektrolyseanlegget en viktig faktor. Disse kostnadene kan reduseres vesentlig dersom oppløsningen på cirka 33% som oppnås konsentreres til 50% oppløsning ved inndampning. Anlegg for inndampning av kaustisk sodaoppløsning (NaOH) kan følgelig for eksempel drives under vakuum ved et absolutt
- 10 trykk på 133 mbar og en temperatur på 60°C. Selv i tilfeller hvor EDC fremstillingsenheten og NaCl elektrolyseanlegget ikke er lokalisert nær hverandre, er det verd å transportere oppløsningen med 33% kaustisk soda som er oppnådd til EDC produksjonsenheten først for å konsentrere NaOH oppløsningen i en vakuum inndampningsenhet drevet ved EDC. Naturligvis kan oppløsningen inndampes til konsentrasjoner som
- 15 er forskjellige fra 50%, avhengig av kundens krav og den frembrakte spillvarmen.

I en utførelsesform av oppfinnelsen anvendes minst en del av det dannede EDC når klor og etylen reagerer i en direkte kloreringsenhet til å oppvarme destillasjonskolonnen for fjernelsen av vann og laverekokende komponenter enn EDC.

20

- I en ytterligere utførelsesform av oppfinnelsen kan deretter minst del av dette EDC som var anvendt for å oppvarme destillasjonskolonnen for fjernelsen av vann og laverekokende komponenter enn EDC også anvendes som et varmeoverføringsfluid for å konsentrere kaustisk sodaoppløsningen ved inndampningen. Dette er mulig fordi
- 25 temperaturnivået hvortil lett fraksjonskolonnen oppvarmes er høyere enn den av inndampningsenheten for kaustisk soda, og det er derfor mulig å ytterligere redusere temperaturen av EDC dampene som kondenserer under oppvarming av destillasjonskolonnen ved frigivelse av energi i inndampningsenheten for kaustisk soda.

- 30 Fremgangsmåteutstyret og apparaturen anvendt for å overføre kondensasjonsenergien består av det vanlige utstyret for balansert VCM fremgangsmåte og apparaturen for å konsentrere den kaustiske sodaoppløsningen (NaOH) ved inndampning. Sistnevnte refererer hovedsakelig til en vertikal skall-og-rørvarmeveksler med to fikserte rørslag og en NaOH bunnpanne, hvori den kaustiske sodaoppløsningen (NaOH) flytter ned
- 35 gjennom rørene og de lavtkokende dampene utenfor rørene. Varmeoverføringen mellom

skallet og rørsiden finner sted i samstrøm. Dampene innført i toppen av rørbunten kondenserer og kan tas ut som væske ved bunnen.

5 En annen egnet fremgangsmåte for varmeoverføringen er ved hjelp av en varmeveksler-
rørbunt innført i bunnpannen for kaustisk soda eller ved hjelp av en fraksjonerings-
koker, f.eks. av kjeletypen, anbrakt utenfor bunnpannen for kaustisk soda.

10 Alle fremgangsmåtene beskrevet ovenfor kan også anvendes additivt eller i kombina-
sjon. Dersom fremgangsmåten skal anvendes i kombinasjon med andre fremgangsmåter
som også omfatter inndampning av kaustisk soda og dersom dette skal gjøres ved at
andre damper anvendes samtidig kan rørbunten være oppdelt horisontalt. Naturligvis må
det sikres at de individuelle strømmene av damper fra forskjellige destillasjonskolonner
ikke blandes med hverandre.

15 I henhold til prinsippet beskrevet i WO 01/34542 A2, viser figur 1 et forenklet
prosesstrømningsdiagram som illustrerer en EDC renseenhetskonfigurasjon (300) med
en direkte kloreringsenhet (100) og en inndampningsenhet for kaustisk soda (200) i et
anlegg basert på den ”balanserte VCM fremgangsmåten”, hvor

- dampene fra lett fraksjonskolonnen (301) av EDC renseenheten (300)
- 20 kondenseres i en inndampningsenhet (200) for kaustisk soda i henhold til
hovedkravet,
- lett fraksjonskolonnen (301) oppvarmes ved hjelp av EDC dampene fra den
direkte kloreringsenheten (100) i samsvar med krav 2, og
- etter oppvarming av lett fraksjonskolonnen (301) anvendes kondensatet fra EDC
- 25 dampene i inndampningsenheten (200) for kaustisk soda i samsvar med krav 3.

Den direkte kloreringsenheten (100) består av en væskefylt krets (101), en etylenmater
(102), en mater for klor som er oppløst i EDC (103) – med foroppløsningen av klor-
gassen (104) i flytende EDC (106) i en injektor (105) og før dette avkjølingen av det
30 flytende EDC til en lavere temperatur i EDC kjøleren (107) for å få bedre oppløselighet
– og i tillegg en inndampningstrommel (108), en tømmeinnretning for flytende EDC
(109) med en EDC sirkulasjonspumpe (110), en tømmeinnretning for dampformig EDC
(111) og et matepunkt for resirkulerings EDC (112) – selv om det av praktiske grunner
kan være mer enn ett av hver av matepunktene og tømmeinnretningene. I den væske-
35 fylte kretsen (101) reagerer klor med etylen for å danne kokende EDC, som inndamper i

inndampningstrømmen (108) sammen med de uomsatte råstoffene og mindre inerte bestanddelsgasser.

5 Del av det dampformige EDC (113) mates til fraksjoneringskoker-bunnpannen (302) av lett fraksjonskolonne (301). Delen av det samlede dampformige EDC (113) tatt ut fra den direkte kloreringsenheten som skal mates til den fraksjoneringskokeren avhenger av driftsmodus som anvendes ved lett fraksjonskolonnen (301), spesielt av det respektive vanninnholdet i det rå EDC (303) og spesifikasjonene vedrørende separasjonsrenhet, og utgjør normalt rundt en femtedel til en tredjedel derav. Det gjenværende bærende damp-
10 formige EDC (114) anvendes vanligvis for øvrig i den balanserte VCM fremgangsmåten, eller kan også anvendes for å konsentrere den kaustiske sodaoppløsningen ved inndampning.

15 Temperaturen av bunnpannen i lett fraksjonskolonnen (301) er typisk rundt 115°C, mens det dampformige EDC kan tas ut fra den direkte kloreringsenheten (100) ved cirka 120-125°C. På bakgrunn av denne lille forskjellen i temperatur er det knapt mulig på denne måten å fjerne eventuelt mer spillvarme fra EDC utover kondensasjonen selv for å drive lett fraksjonskolonnen (301), hvilket er grunnen til at EDC kondensatet (304), som fremdeles inneholder dampformig EDC og inertgasskomponenter, tømmes fra
20 bunnpanne-fraksjoneringskokeren (302) som en flerfaseblanding ved en temperatur på cirka 120°C.

EDC kondensatet (304) sendes til inndampningsenheten for kaustisk soda (200), om nødvendig etter å være blandet med dampformig EDC (115). I inndampningsenheten,
25 som er utformet som en vertikal rørbunt med en forstørret bunnpanne, føres det til skallsiden (201) av skall-og-rørvarmeveksleren (202) mens en fallende filmfordampning av den kaustiske sodaoppløsningen finner sted på rørsiden ved cirka 60°C. Ikke-kondenserbare bestanddeler tømmes via ett inertgassutløp (203). Her må det tas egnede tekniske forholdsregler for å forhindre dannelsen av eksplosive gassblandinger på skallsiden
30 (201) av skall-og-rørvarmeveksleren (202). Slike forholdsregler er kjente for fagpersonen og er ikke en gjenstand for foreliggende oppfinnelse.

Den lette dampen (305) fra lett fraksjonskolonnen (301) sendes også til inndampningsenheten (200) for kaustisk soda, hvor den kondenseres i neddykkingskjøleren (204)
35 installert i bunnpannen (205) av inndampningsenheten (200) for kaustisk soda. En del av det lette kondensatet oppnådd (206) returneres til toppen av lett fraksjonskolonnen

(301) som lett tilbaketilbake (306) ved hjelp av kondensatpumpen (207) og en del tømmes som spillvann (208). Den store temperaturforskjellen mellom inndampningsenheten (200) for kaustisk soda ved cirka 60°C og toppen av lett fraksjonskolonnen (301) ved cirka 90°C gjør en kompakt utførelse mulig.

5

Den kaustiske sodaoppløsningen på 33% (209) mates til bunnpannen (205) av inndampningsenheten (200) for kaustisk soda og konsentreres under vakuum til cirka 50%. Dette trykket opprettholdes ved hjelp av en vakuumpumpe (210), som tømmer vandedampenen ettersom den frigjøres (211). En pumpe (212) for kaustisk soda tømmer del av den konsentrerte kaustiske sodaoppløsningen som produkt NaOH (213) og pumper den gjenværende delen til den kaustiske sodafordeleren (214), som fordeler den kaustiske sodaoppløsningen som skal konsentreres til rørsiden av skall-og-rørvarmeveksleren (202).

15 De EDC-holdige bunnproduktene (307) fra lett fraksjonskolonnen (301) sendes til tungfraksjonskolonnen (308). I denne kolonnen og i den etterfølgende vakuumkolonnen (309) renses de ytterligere på vanlig måte. Reaksjonsvarmen fra fremstillingen av EDC kan også fordelaktig anvendes for å oppvarme disse kolonnene, men dette er ikke en gjenstand for forebyggende oppfinnelse.

20

Produkt EDC (216) tappes fra det rene EDC (215) tatt av fra skallsiden (201) av skall-og-rørvarmeveksleren (202); det gjenværende rene EDC pumpes til kretsen i den direkte kloreringsenheten (100) ved hjelp av en EDC pumpe (217) og kombineres med flytende EDC (109).

25

Her er kretsen for dampene fra den direkte kloreringsenheten (100) og lett fraksjonskolonnen (301) vist utelukkende som eksempel. Det vil også være mulig å anvende en ekstern fraksjoneringskoker i inndampningsenheten for kaustisk soda (200) eller å fordele skallsiden (201). Her er det en viss frihet med hensyn til hvilken damp som kan mates til hvilken komponent som et oppvarmingsmiddel – hvilket en fagperson ville måtte optimalisere for å fremme effektivitet i hvert spesielle tilfelle samtidig som det naturligvis sikres at EDC strømmer av forskjellig kvalitet ikke blandes med hverandre.

35 Et typisk eksempel er vist nedenfor på basis av en beregning ved anvendelse av simulering: det er basert på et anlegg med en kapasitet på 400.000 tonn per år av EDC. Med denne størrelsen kan det oppnås et anlegg med termisk utbytte på cirka 3,9 MW i

lett fraksjonskolonnen ved et topptrykk på 1,5 bar abs. og en temperatur på cirka 91°C for anvendelse i inndampningsenheten for kaustisk soda, hvilket tillater cirka 6,8 t/time av kaustisk sodaoppløsning (beregnet som 100%) og konsentreres fra 33 til 50 vekt-%.

- 5 5,2 MW fra den direkte kloreringsenheten innføres i bunnpanne-fraksjoneringskokeren for å drive lett fraksjonskolonnen, hvilket utgjør 30% av den samlede reaksjonsvarmen.

Liste over anvendte henvisningstall

10	100	Direkte kloreringsenhet
	101	Væskefylt krets
	102	Etylenmater
	103	Oppløst klor
	104	Klogass
15	105	Injektor
	106	Flytende EDC
	107	EDC kjøler
	108	Inndampningstrummel
	109	Flytende EDC
20	110	EDC sirkuleringspumpe
	111	Dampformig EDC
	112	Resirkulerings EDC
	113	Dampformig EDC
	114	Dampformig EDC
25	115	Dampformig EDC
	200	Inndampningsenhet for kaustisk soda
	201	Skallside
	202	Skall-og-rørvarmeveksler
30	203	Inertgassutløp
	204	Neddykkingskjøler
	205	Bunnpanne
	206	Lettkondensat
	207	Kondensatpumpe
35	208	Spillvann
	209	33% kaustisk sodaoppløsning

	210	Vakuumpumpe
	211	Vanndamp
	212	Pumpe for kaustisk soda
	213	Produkt NaOH
5	214	Kaustisk sodafordeler
	215	Rent EDC
	216	Produkt EDC
	217	EDC pumpe
10	300	EDC renseenhet
	301	Lett fraksjonskolonne
	302	Bunnpanne-fraksjoneringskoker
	303	Rått EDC
	304	EDC kondensat
15	305	Lett damp
	306	Lett tilbakeløp
	307	Bunnfraksjoner
	308	Tung fraksjonskolonne
	309	Vakuumkolonne
20		

P a t e n t k r a v

1.

- 5 Fremgangsmåte for drift av en destillasjonskolonne for fjernelse av vann og lavere-
kokende komponenter enn 1,2-diklorethan, k a r a k t e r i s e r t
v e d at minst en del av varmen fra kondensasjon av de vandige dampene fra
destillasjonskolonnen anvendes for å konsentrere kaustisk soda ved inndampning.

2.

- 10 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at
minst del av det 1,2-diklorethanet dannet når klor og etylen reagerer i en direkte
kloreringsenhet anvendes for å varme destillasjonskolonnen for fjernelsen av vann og
laverekokende komponenter enn 1,2-diklorethan fra 1,2-diklorethan.

15 3.

- Fremgangsmåten ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at
minst del av 1,2-diklorethanet som ble anvendt for å varme destillasjonskolonnen for
fjernelsen av vann og laverekokende komponenter enn 1,2-diklorethan deretter anvendes
som et varmeoverføringsfluid for å konsentrere den kaustiske sodaoppløsningen ved
20 inndampning.

