



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

248209
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 17/38//
C 07 C 19/055

(22) Prihlášené 14 02 85
(21) (PV 1025-85)

(40) Zverejnené 12 06 86

(45) Vydané 15 07 88

(75)

Autor vynálezu

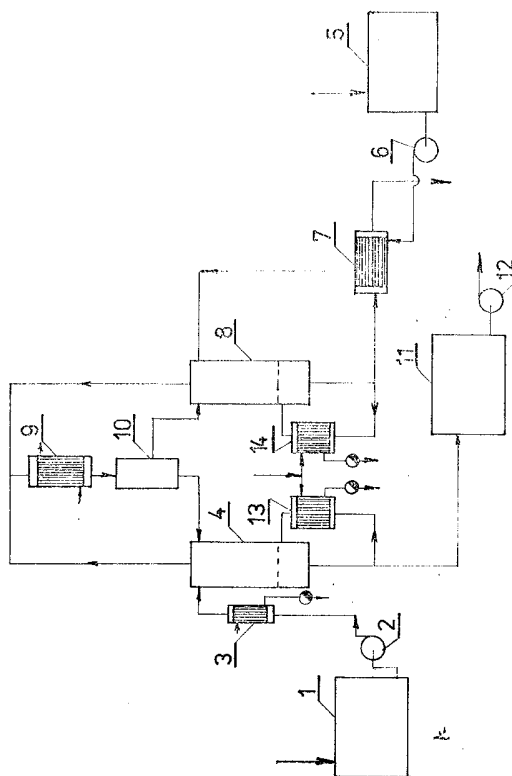
HAGARA ANTON ing., RICHTER JÁN ing., BOJNICE,
PÁTEK VLADIMÍR ing., PRIEVIDZA, POLÁK FRANTIŠEK ing., NOVÁKY

(54) Spôsob komplexnej izolácie suchého tetrachlóretánu z dvojfázovej kvapalnej sústavy

1

Predmetom riešenia je spôsob komplexnej izolácie suchého tetrachlóretánu z dvojfázovej kvapalnej sústavy. Vlhký tetrachlóretán sa zo zásobníka (1) privádza, s výhodou predohriaty v predohrievači (3), do azeotropickej rektifikačnej kolóny (4), kde sa rektifikuje pri tlaku 50 až 120 kPa. V azeotropickej rektifikačnej kolóne (8) sa rektifikuje práca voda pri tlaku 100 až 120 kPa. Pary z oboch kolón sa privádzajú do kondenzátora (9), kde sa podchladia a vo fázovej deličke (10) sa kondenzát rozdelí na spodnú organickú a vrchnú vodnú fázu, ktoré sa vracajú do príslušných rektifikačných kolón. Zo spodu azeotropickej rektifikačnej kolóny (4) odchádza suchý 1,1,2,2-tetrachlóretán s obsahom vody max. 20 hmot. ppm a z kolóny (8) odchádza voda s obsahom max. 5 hmot. ppm 1,1,2,2-tetrachlóretánu.

2



Vynález sa týka spôsobu izolácie suchého tetrachlóretánu z dvojfázovej kvapalnej sústavy po praní surového tetrachlóretánu vodou na princípe azeotropickej destilácie na taký obsah vody v suchom tetrachlóretáne, ktorý nie je na závalu v plyne po jeho teplotnej dehydrochlorácii a na taký obsah tetrachlóretánu v pracovnej vode, ktorý vyhovuje predpisom pre odpadné vody, na zariadení pozostávajúcom zo sústavy dvoch azeotropických rektifikačných kolón s varákmi a jedným kondenzátorom a deličkou fáz.

Tetrachlóretán o čistote vyhovujúcej na alkalickú dehydrochloráciu na trichlóretylén nevyhovuje pre výrobu trichlóretylénu teplotnou dehydrochloráciou. Obsahuje rozpustený FeCl_3 , ktorý sa musí odstrániť vypieraním vodou. Zároveň sa vypiera aj rozpusteným HCl , ktorý by v predohrievacej a odparovacej zóne reaktora, ako aj v dehydrochlorovacej zóne reaktora pre teplotnú dehydrochloráciu v prítomnosti vody spôsoboval neprípustne vysokú koróziu rúry reaktora.

Literatúra sa nezmieňuje o komplexnom a ekonomicky výhodnom čistení surového 1,1,2,2-tetrachlóretánu pre termickú dehydrochloráciu na trichlóretylén. U príbuzných chlórovaných uhľovodíkov, napr. u 1,2-dichlóretánu sa sušenie pred teplotnou dehydrochloráciou na vinylchlorid robí v jednokolónovom systéme takým spôsobom, že vlhký 1,2-dichlóretán sa po praní vodou privádza navrch kolóny, zo spodku kolóny odchádza suchý 1,2-dichlóretán, pary zvrchu kolóny kondenzujú v podchladzovanom kondenzátore, kondenzát sa delí na dve kvapalné fázy v deličke fáz, pričom vrchná vodná fáza odchádza do odpadných vôd a spodná fáza sa vracia navrch kolóny, alebo sa robí v dvojkolónovom systéme, pričom vodná fáza z deličky fáz prichádza na hlavu druhej rektifikačnej kolóny, zo spodku ktorej odchádza ako zbytok voda zbavená 1,2-dichlóretánu a pary z hlavy druhej rektifikačnej kolóny odchádzajú do kondenzátora spoločného aj pre prvú kolónu, prípadne samostatného pre druhú kolónu a podchladený kondenzát prichádza do deličky fáz spoločnej pre prvú kolónu, alebo samostatnú pre druhú kolónu, pričom vrchná fáza sa vracia navrch druhej kolóny a spodná fáza navrch prvej kolóny.

Vodná fáza z prania 1,2-dichlóretánu sa zbavuje 1,2-dichlóretánu v kolóne stripovaním vrchnou parou, pričom pary z kolóny kondenzujú v podchladzovacom kondenzátore a kondenzát sa delí v deličke fáz. Spodná fáza sa spája s vlhkým 1,2-dichlóretánom a vrchná fáza sa vracia navrch stripovacej kolóny.

Je uvádzaný aj iný spôsob čistenia pracovnej vody, a to adsorpciou 1,2-dichlóretánu na špeciálnom živičnom adsorbente (Dummer G.: Chem. Ing. Tech. 56 /1984/, Nr. 3, 242

až 243; Holland C. D.: Chem. Eng. 88, No. 6, 185 až 200 /1981/).

Podstatou tohto vynálezu je spôsob komplexnej izolácie suchého tetrachlóretánu z dvojfázovej kvapalnej sústavy po praní surového tetrachlóretánu azeotropickou rektifikáciou, ktorý sa uskutočňuje tak, že vlhký tetrachlóretán, s výhodou predohriaty na teplotu 120 až 145 °C, sa azeotropicky rektifikuje pri tlaku 50 až 120 kPa, s výhodou 100 až 120 kPa, zároveň sa azeotropicky rektifikuje pracovná voda pri tlaku 100 až 120 kPa, s výhodou predohriatia na teplotu 80 až 90 °C teplom, ktoré jej odovzdá zvyšok z azeotropickej rektifikácie pracovnej vody, pričom pary z oboch rektifikácií sa privádzajú jednotlivo alebo spoločne do kondenzácie, kde sa podchladia, s výhodou na teplotu 20 až 30 °C, podchladený kondenzát sa rozdelí na spodnú organickú fázu a na vrchnú vodnú fázu, ktoré recirkulujú, pričom ako zvyšok z azeotropickej rektifikácie vlhkého tetrachlóretánu odchádza suchý 1,1,2,2-tetrachlóretán s obsahom vody max. 20 hmot. ppm a ako zvyšok z azeotropickej rektifikácie pracovnej vody odchádza voda s obsahom max. 5 hmot. ppm 1,1,2,2-tetrachlóretánu.

Zariadenie pre uskutočňovanie spôsobu komplexnej izolácie suchého tetrachlóretánu z dvojfázovej kvapalnej sústavy pozostáva zo zásobníka vlhkého tetrachlóretánu, z ktorého vedie potrubie cez čerpadlo do parného predohrievača, ktorý je spojený s azeotropickou rektifikačnou kolónou, z ktorej spodnej časti vyúsťuje potrubie rozdeľujúce sa do varáka a do zásobníka suchého tetrachlóretánu a zvrchu vychádza potrubie do hornej časti kondenzátora, do ktorého vedie tiež potrubie zvrchu druhej azeotropickej kolóny a z ktorého spodnej časti vyúsťuje potrubie do fázovej deličky, jej spodok je spojený potrubím pre recirkulujúcu organickú fázu s azeotropickou kolónou a z bočnej časti vedie potrubie pre recirkulujúcu vodnú fázu do hornej časti druhej azeotropickej kolóny, pričom z jej spodku vyúsťuje potrubie rozdeľujúce sa do varáka a do tepelného výmenníka, ktorý je cez čerpadlo spojený potrubím so zásobníkom pracovnej vody a z ktorého vychádza potrubie do hornej časti druhej azeotropickej rektifikačnej kolóny.

Surový tetrachlóretán obsahuje 98,5 až 99,0 % hmot. 1,1,2,2-tetrachlóretánu a asi 0,03 % hmot. 1,1,1,2-tetrachlóretánu. Ostatok sú iné chlorované uhľovodíky, FeCl_3 , HCl a H_2O . 1,1,2,2-tetrachlóretán tvorí pri tlaku 101,3 kPa azeotrop s vodou o obsahu 31,0 hmot. % vody. Teplota bodu varu tohto azeotropu je 93,2 °C.

Pracovná voda z prania tetrachlóretánu obsahujú aj rozpustný 1,1,2,2-tetrachlóretán, ktorý podľa tohto vynálezu sa získava ako suchý, čím sa znížia jeho straty a pracovná voda s obsahom 5 mg 1,1,2,2-tetrachlóretá-

nu na liter vody môžu ísť do odpadných vôd.

Pri teplote 20 °C sa rozpúšťa 296,7 mg 1,1,2,2-tetrachlóretánu v 100 g vody a pri 30 °C sa rozpustnosť znižuje na 294,8 mg v 100 g vody.

Rozpustnosť vody v 1,1,2,2-tetrachlóretáne je známa pri teplote 25 °C a je 110 až 130 mg H₂O na 100 g 1,1,2,2-tetrachlóretánu. Pranie surového tetrachlóretánu sa s výhodou robí dvakrát, pričom ale pracie vody odchádzajú z deličiek do spoločného zásobníka pre pracie vody 5 a vlhký tetrachlóretán po druhom praní z druhej deličky odchádza do zásobníka pre vlhký tetrachlóretán 1.

Vlhký tetrachlóretán sa zo zásobníka 1 čerpadlom 2 dostáva navrch azeotropickej rektifikačnej kolóny 4 po predchádzajúcom predohriatí v parnom predohrievači 3 na teplotu 120 až 145 °C. Pracie vody sa zo zásobníka 5 čerpadlom 6 po predohriatí v tepelnom výmenníku 7 na teplotu 80 až 90 °C dostávajú navrch azeotropickej rektifikačnej kolóny 4. Pary z azeotropickej rektifikačnej kolóny 4 unášajú vodu z nastrekovaného vlhkého tetrachlóretánu a pary z azeotropickej rektifikačnej kolóny 8 umášajú 1,1,2,2-tetrachlóretán z nastrekovanej pracie vody.

Oba parné prúdy kondenzujú v kondenzátore 9, kde sa kondenzát zároveň ochladí na 20 až 30 °C. Vznikajúca dvojfázová kvapalná sústava sa v deličke 10 rozdelí na vrchnú vodnú fázu, čo je voda nasýtená 1,1,2,2-tetrachlóretanom pri 30 °C a na spodnú organickú fázu, čo je 1,1,2,2-tetrachlóretán nasýtený vodou pri teplote 30 °C. Vrchná fáza z deličky 10 sa vracia navrch azeotropickej rektifikačnej kolóny 8 a spodná fáza navrch azeotropickej rektifikačnej kolóny 4.

Suchý tetrachlóretán, s obsahom vody maximálne 20 hmot. ppm, odchádza pri teplote 146,3 °C a tlaku 101,3 kPa zo spodku azeotropickej rektifikačnej kolóny 4 do zásobníka 11, odkiaľ sa čerpadlom 12 dopravuje do reaktora na teplotnú dehydrochloráciu na trichlóretylén. Voda zbavená tetrachlóretánom na obsah 5 mg na liter, sa zo spodku azeotropickej rektifikačnej kolóny 8 po výmene tepla v tepelnom výmenníku 7 dostáva do odpadných vôd pri teplote 40 °C. Varáky 13 a 14 oboch azeotropických rek-

tifikačných kolón 4 a 8 sú vyhrievané parou 0,6 mPa.

Uvádzaný príklad ilustruje, avšak nevy-medzuje spôsob použitia. Zariadenie je znázornené na priloženom obrázku.

Príklad

Do azeotropickej rektifikačnej kolóny 4 o priemere 324 × 4 mm, plnenej Raschigovými krúžkami 25 × 25 mm o výške stĺpca náplne 5 m, prichádza 3 341,3 kg · h⁻¹ vlhkého tetrachlóretánu o zložení v hmot. %: 99,384 5 1,1,2,2-tetrachlóretánu, 0,506 2 vyššie vriace látky a 0,109 3 H₂O. V predohrievači 3 sa nástrek predohreje na teplotu 140 °C. Z hlavy azeotropickej rektifikačnej kolóny 4 odchádza 469,3 kg · h⁻¹ pár o zložení v hmot. %: 99,122 3 1,1,2,2-tetrachlóretánu a 0,877 7 H₂O. Zo spodku azeotropickej rektifikačnej kolóny 4 odchádza 3 340,1 kilogramov · h⁻¹ zmesi tetrachlóretánu a vyššie vriacich látok s obsahom vody 20 hmot. ppm.

Do azeotropickej rektifikačnej kolóny 8 prichádza 803,4 kg · h⁻¹ pracích vôd o zložení v hmot. %: 99,119 1 H₂O, 0,297 4 1,1,2,2-tetrachlóretánu, ostatok sú soli FeCl₃ a NH₄Cl. Z hlavy azeotropickej rektifikačnej kolóny 8 odchádza 110,5 kg · h⁻¹ pár o zložení v hmot. %: 2,460 4 1,1,2,2-tetrachlóretánu a 97,539 6 H₂O. Zo spodku azeotropickej rektifikačnej kolóny 8 odchádzajú odpadné vody s obsahom 5 hmot. ppm 1,1,2,2-tetrachlóretánu počítané na vodu. Azeotropická rektifikačná kolóna 8 má priemer 324 × 4 mm a je naplnená Raschigovými krúžkami 25 × 25 mm o výške stĺpca náplne 5 m.

Z fázovej deličky 10 odchádza do azeotropickej rektifikačnej kolóny 4 spodná fáza v množstve 468,1 kg · h⁻¹ o zložení odpovedajúcom rozpustnosti vody v 1,1,2,2-tetrachlóretáne pri teplote 30 °C. Vrchná fáza z deličky 10 odchádza do azeotropickej rektifikačnej kolóny 8 v množstve 111,7 kg · h⁻¹ o zložení odpovedajúcom rozpustnosti 1,1,2,2-tetrachlóretánu vo vode pri teplote 30 °C.

Zloženie pár, odchádzajúcich z oboch azeotropických rektifikačných kolón 4 a 8 neodpovedá zloženiu azeotropu. Priblíženie sa k tomuto zloženiu by vyžadovalo podstatne vyššie kolóny.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob komplexnej izolácie suchého tetrachlóretánu z dvojfázovej kvapalnej sústavy po praní surového tetrachlóretánu azeotropickou rektifikáciou, vyznačujúci sa tým, že vlhký tetrachlóretán, s výhodou predohriaty na teplotu 120 až 145 °C, sa azeotropicky rektifikuje pri tlaku 50 až 120 kPa, s výhodou 100 až 120 kPa, zároveň sa azeotropicky rektifikuje pracná voda pri tlaku 100 až 120 kPa, s výhodou predohriata na teplotu 80 až 90°C teplom, ktoré jej odovzdáva zvyšok z azeotropickej rektifikácie práce vody, pričom pary z oboch rektifikácií sa privádzajú jednotlivo alebo spoločne do kondenzácie, kde sa podchladia, s výhodou na teplotu 20 až 30 °C, podchladený kondenzát sa rozdelí na spodnú organickú fázu a na vrchnú vodnú fázu, ktoré recirkulujú, pričom ako zvyšok z azeotropickej rektifikácie vlhkého tetrachlóretánu odchádza suchý 1,1,2,2-tetrachlóretán s obsahom vody max. 20 hmot. ppm a ako zvyšok z azeotropickej rektifikácie práce vody odchádza voda s obsahom max. 5 hmot. ppm 1,1,2,2-tetrachlóretánu.

2. Zariadenie pre uskutočňovanie spôsobu

podľa bodu 1 pozostávajúce z rektifikačných kolón a pomocných aparatúr, vyznačujúce sa tým, že pozostáva zo zásobníka (1) vlhkého tetrachlóretánu, z ktorého vedie potrubie cez čerpadlo (2) do parného predohrievača (3), ktorý je spojený s azeotropickou rektifikačnou kolónou (4), z ktorej spodnej časti vyúsťuje potrubie rozdeľujúce sa do varáka (13) a do zásobníka (11) suchého tetrachlóretánu a zvrchu vychádza potrubie do hornej časti kondenzátora (9), do ktorého vedie tiež potrubie zvrchu azeotropickej rektifikačnej kolóny (8) a z ktorého spodnej časti vyúsťuje potrubie do fázovej deličky (10), jej spodok je spojený potrubím pre recirkulujúcu organickú fázu s azeotropickou kolónou (4) a z bočnej časti vedie potrubie pre recirkulujúcu vodnú fázu do hornej časti azeotropickej rektifikačnej kolóny (8), pričom z jej spodu vyúsťuje potrubie rozdeľujúce sa do varáka (14) a do tepelného výmenníka (7), ktorý je cez čerpadlo (6) spojený potrubím so zásobníkom (5) práce vody a z ktorého vychádza potrubie do hornej časti azeotropickej rektifikačnej kolóny (8).

