



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

219265
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 19/045
C 07 C 17/38

(22) Přihlášeno 29 01 80
(21) (PV 606-80)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 31 01 79
(P 29 03 640.6)
Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 25 06 82

(45) Vydáno 15 07 85

(72)
Autor vynálezu

RECHMEIER GERHARD dr., ERFTSTADT, ROESNIK ULRICH, HÜRTH,
SCHOLZ HARALD dr., ERFTSTADT (NSR)

(73)
Majitel patentu

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, FRANKFURT/M. (NSR)

(54) Způsob čištění 1,2-dichlorethanu, zpětně získávaného při neúplném tepelném štěpení na vinylchlorid

1

2

Vynález se týká způsobu čištění 1,2-dichlorethanu, zpětně získávaného při neúplném tepelném štěpení na vinylchlorid a obsahujícího jako nečistoty nízkovroucí látky o teplotě varu nižší než 83,7 °C (101,1 kPa), jakož i vysokovroucí látky o teplotě varu vyšší než 83,7 °C (101,1 kPa), při němž se v první destilační zóně ze znečištěného 1,2-dichlorethanu horem oddestilují nízkovroucí látky, část koncentráту nízkovroucích látek se průběžně přemění působením chlóru při teplotě v rozmezí 30 až 85 °C ve vysokovroucí látky, v druhé destilační zóně se od vysokovroucích látek horem oddestiluje čistý 1,2-dichlorethan a ve třetí destilační zóně se z koncentráту vysokovroucích látek oddestiluje za sníženého tlaku zbylý 1,2-dichlorethan a vysokovroucí látky se ze soustavy odstraní, kterýžto způsob se vyznačuje tím, že se proud, odváděný z chlórace koncentráту nízkovroucích látek, který obsahuje vysokovroucí látky, přivádí do dolní části třetí destilační zóny a popřípadě se destilát z třetí destilační zóny, který obsahuje 1,2-dichlorethan, vrací do střední části první destilační zóny.

Vynález se týká způsobu čištění 1,2-dichlorethanu, získávaného zpět při neúplném tepelném štěpení na vinylchlorid.

Výroba vinylchloridu neúplným tepelným štěpením 1,2-dichlorethanu je známa například z německých patentových spisů číslo 857 957 a 899 191, jakož i z patentového spisu USA č. 2 724 006 a britského patentového spisu č. 938 824. Podíl 1,2-dichlorethanu, nezreagovaný při tepelném štěpení, zpravidla 40 až 60 %, se musí před svým opětovým použitím ve štěpicím zařízení zbavit nečistot. Toto čištění se musí provádět velmi pečlivě, aby bylo možno dobu průchodu zahřátým hadem v pyrolýzním reaktoru co nejvíce prodloužit. Nečistoty v 1,2-dichlorethanu, přiváděném zpět do štěpení, se výhodně i v malé koncentraci odbourávají na uhlík, který se usazuje jak v zahříváném hadu, v pyrolýzním reaktoru, tak i v následném výrobním zařízení. To si vynucuje čistící práce, které jsou spojeny s více náklady, ztrátou produktu a snížením kapacity.

V patentovém spisu USA č. 2 748 176 a v německém patentovém spisu č. 1,917 933 se navrhuje chlorovat nízkovroucí nečistoty, obsažené ve zpět získávaném 1,2-dichlorethanu, částečně za vzniku vysokovroucích látek a popřípadě je vracet do kolony na odstraňování nízkovroucích látek.

Nevýhodou těchto způsobů je, že tuhé vedlejší složky vzniklé při chloraci, zejména chlorid železa a malé množství uhlíku, ucpávají kolonu na odstraňování nízkovroucích látek. Doba provozu kolony na odstraňování nízkovroucích látek a jejího oběhového výparníku je příslušně krátká. Nepravidelným chodem při počínajícím ucpávání se mohou nízkovroucí nečistoty dostat do kolony na odstraňování vysokovroucích látek a z ní do pyrolýzy.

Výše uvedeným nedostatkům lze zabránit způsobem podle vynálezu k čištění 1,2-dichlorethanu, získávaného zpět při neúplném tepelném štěpení na vinylchlorid a obsahujícího jako nečistoty nízkovroucí látky o teplotě varu pod 83,7 °C (101,1 kPa), jakož i vysokovroucí látky o teplotě varu nad 83,7 °C (101,1 kPa), při němž se v první destilační zóně ze znečištěného 1,2-dichlorethanu horem oddestilují nízkovroucí látky, průběžně se část koncentráту nízkovroucích látek přemění působením chloru při teplotě v rozmezí 30 až 85 °C ve vysokovroucí látky, ve druhé destilační zóně se od vysokovroucích látek horem oddestiluje čistý 1,2-dichlorethan a ve třetí destilační zóně se z koncentráту vysokovroucích látek oddestiluje za sníženého tlaku zbytek 1,2-dichlorethanu a vysokovroucí látky se ze soustavy odstraní, kterýžto způsob se vyznačuje tím, že se proud, odváděný z chlorace koncentráту nízkovroucích látek, který obsahuje vysokovroucí látky, přivádí do dolní části třetí destilační zóny a popřípadě se destilát z třetí destilační zóny, který obsahuje 1,2-

-dichlorethan, přivádí zpět do střední části první destilační zóny.

Vynález je blíže objasněn s přihlédnutím k obr. 1 a 2 na přiložených výkresech:

1,2-dichlorethan, získávaný zpět z pyrolýzy, který neobsahuje chlorovodík a vinylchlorid, avšak stále ještě nízkovroucí látky o teplotě varu pod 83,7 °C (101,1 kPa) a vysokovroucí látky o teplotě varu nad 83,7 °C (101,1 kPa), přichází potrubím 1 do střední části kolony 2 na odstraňování nízkovroucích látek, pracující za normálního tlaku, z níž se tyto vydestilované nízkovroucí látky odvádějí horem potrubím 3, kondenzují a částečně se opět přivádějí zpět do hlavy kolony 2. Dílčí proud 4 kondenzátu však přichází do nádoby 5 obsahující náplň z železných tělísek, do níž se potrubím 6 přivádí plynný chlor. V nádobě 5 se nízkovroucí látky chlorují při teplotě v rozmezí 30 až 85 °C v přítomnosti chloridu železa, vznikajícího ze železa a chloru, jakožto katalyzátoru za vzniku vysokovroucích látek. Výtok 7, odcházející z chlorační nádoby 5, se přivádí přibližně uprostřed do kolony 2. Chlorovodík, vznikající při chloraci, odchází potrubím 8 pod kondenzátorem. Kolona 2 se vytápí pomocí oběhového výparníku 9. Ze spodku kolony 2 na odstraňování nízkovroucích látek přichází reakční směs potrubím 10 do kolony 11 na odstraňování vysokovroucích látek, pracující za normálního tlaku, z níž horem odchází vydestilovaný čistý 1,2-dichlorethan, který potom kondenzuje a odvádí se potrubím 12. Kolona 11 se vytápí pomocí oběhového výparníku 13. Ze spodku kolony 11 na odstraňování vysokovroucích látek jde reakční směs potrubím 14 do vakuové kolony 15, z níž se horem odvádí vydestilovaný zbytek 1,2-dichlorethanu, který kondenzuje a vrací se potrubím 16 zpět do kolony 11 na odstraňování vysokovroucích látek. Zbytek na dně vakuové kolony 15 se z kolony 15 odvádí čas od času potrubím 17 a spaluje se. Podtlak v koloně 15 vzniká působením vývěvy 18. Kolona 15 se vytápí pomocí oběhového výparníku 19.

Překvapivě bylo zjištěno, že je možno zabránit ucpávání kolony 2 na odstraňování nízkovroucích látek tím, že když se výtok 7 z chlorační nádoby 5 nevede zpět do kolony 2, nýbrž do dolní části vakuové kolony 15. Tuhé nečistoty se poté z vakuové kolony 15 odvádějí nepřetržitě přímo potrubím 17. Kromě zlepšení doby průtoku kolonou 2 na odstraňování nízkovroucích látek dochází i ke zlepšení jakosti 1,2-dichlorethanu, odváděného potrubím 12 z kolony 11 na odstraňování vysokovroucích látek. Způsob podle vynálezu je blíže objasněn v příkladu 2.

Odtok odváděný potrubím 16 z vakuové kolony 15, která s výhodou pracuje za tlaku v rozmezí 20 až 40 kPa a při teplotě v rozmezí 75 až 95 °C ve vařáku kolony, je však znečišťován chlorovodíkem následkem nedostatečného štěpení vysokovroucích látek

během vakuové destilace. Rovněž část chlórovodíku, který vzniká při chloraci nízkovroucích látek v nádobě 5, neodchází potrubím 8 pro odvádění plynného chlórovodíku, nýbrž se dostává potrubím 7 do vakuové kolony 15. Podle obr. 1 se znečištěný 1,2-dichlorethan dostává z potrubí 16 zpět do kolony 11 na odstraňování vysokovroucích látek, odkud se nízkovroucí látky o teplotě varu pod 83,7 °C (101,1 kPa) mohou potrubím 12, napojeným na hlavu kolony, dostat do pyrolýzy.

I tomuto nedostatku je možno zabránit dalším význakem vynálezu, když se podle obr. 2, který s výjimkou této změny je shodný s obr. 1, výtok v potrubí 16 vede zpět přibližně do středu kolony 2 na odstraňování nízkovroucích látek, protože v oblasti kolony na odstraňování nízkovroucích látek dochází ke chloraci nízkovroucích látek na vysokovroucí látky. Tento další význak vynálezu je znázorněn v příkladu 3.

Příklad 1

(Srovnávací příklad)

Do pyrolýzního zařízení se přivádí 36000 kg/h 1,2-dichlorethanu, přičemž se upraví stupeň štěpení ve výši 50,5 %. Zpět se získává 17 820 kg/h nerozštěpeného 1,2-dichlorethanu, který se musí destilačně čistit. Za tím účelem se ze zpětného toku kolony na odstraňování nízkovroucích látek odebírá dílčí proud v množství 400 l/h, který se zpracuje 20 kg/h chlóru, a potom se vrací přibližně do střední části kolony na odstraňování nízkovroucích látek.

Doba provozu kolony na odstraňování nízkovroucích látek činí 65 dní, doba provozu příslušného oběhového výparníku činí 215 dní.

1,2-dichlorethan, získaný z kolony na odstraňování nízkovroucích látek, má čistotu 98,8 %.

Zvýšení tlaku v pyrolýzním hadu následkem karbonizace činí 4,555 kPa/den.

Příklad 2

(podle obr. 1)

Do pyrolýzního zařízení se přivádí 36 000 kg/h dichlorethanu, přičemž se stupeň štěpení upraví na 50,5 %. Zpět se získává 17 820 kg/h nerozštěpeného 1,2-dichlorethanu, který se musí destilačně čistit. Za tím účelem se ze zpětného toku kolony 2 na odstraňování nízkovroucích látek odebírá dílčí proud 4 v množství 400 l/h, který se v chlorační nádobě 5 zpracuje 20 kg/h chlóru, přiváděného potrubím 6, načež se z chlorační nádoby 5 přivádí potrubím 7 do dolní části vakuové kolony 15.

Doba provozu kolony 2 na odstraňování nízkovroucích látek se tím zvýší na 730 dní, doba provozu příslušného oběhového výparníku 9 na 580 dní.

1,2-dichlorethan, odváděný horem potrubím 12 z kolony 11 na odstraňování vysokovroucích látek, má čistotu 99,2. Zvýšení tlaku v pyrolýzním hadu následkem karbonizace činí již jen 2,115 kPa za den.

Příklad 3

(podle obr. 2)

Postupuje se jako v příkladu 2, avšak výtok, odváděný potrubím 16 z vakuové kolony 15, se přivádí do střední části kolony 2 na odstraňování nízkovroucích látek.

Doba provozu kolony 2 na odstraňování nízkovroucích látek a jejího oběhového výparníku 9 činí nezměněně 730, respektive 580 dní. 1,2-dichlorethan, získávaný horem potrubím 12 z kolony 11 na odstraňování vysokovroucích látek, má čistotu 99,6 %.

Zvýšení tlaku v pyrolýzním hadu následkem karbonizace se ještě více sníží na hodnotu nižší než 1,025 kPa za den.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob čištění 1,2-dichlorethanu, zpětně získávaného při neúplném tepelném štěpení na vinylchlorid a obsahujícího jako nečistoty nízkovroucí látky o teplotě varu pod 83,7° Celsia při tlaku 101,1 kPa, jakož i vysokovroucí látky o teplotě varu nad 83,7 °C při tlaku 101,1 kPa, při němž se v první destilační zóně ze znečištěného 1,2-dichlorethanu horem oddestilují nízkovroucí látky, část koncentráту nízkovroucích látek se průběžně přemění působením chlóru při teplotě v rozmezí 30 až 85 °C ve vysokovroucí látky, ve druhé destilační zóně se od vysokovrou-

cích látek horem oddestiluje čistý 1,2-dichlorethan a ve třetí destilační zóně se z koncentráту vysokovroucích látek oddestiluje za sníženého tlaku zbylý 1,2-dichlorethan a vysokovroucí látky se ze soustavy odstraní, vyznačující se tím, že se proud odváděný z chlorace koncentráту nízkovroucích látek, který obsahuje vysokovroucí látky, přivádí do dolní části třetí destilační zóny a popřípadě se destilát z třetí destilační zóny, který obsahuje 1,2-dichlorethan, vrací do střední části první destilační zóny.



