



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

231204

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.³

C 07 C 17/38,
C 07 C 21/06

(22) Prihlášené 14 11 80
(21) (PV 7715-80)

(40) Zverejnené 25 06 82

(45) Vydané 15 06 86

(75)
Autor vynálezu

POLÁK FRANTIŠEK ing., NOVÁKY, KORDÍK JOZEF, PRIEVIDZA,
De RIZ MARIÁN, BOJNICE, KONČKOVÁ KATARÍNA ing., PRIEVIDZA

(54) Spôsob izolácie čistého vinylchloridu

Vynález sa týka spôsobu izolácie čistého vinylchloridu zo surového produktu z tepelnej dehydrochlorácie 1,2-dichlóretánu, pričom voľbou podmienok dochádza k zníženej tepelnej degradácii produktov a k zníženiu energetickej náročnosti.

Podstatou je izolácia vinylchloridu tlakovou destiláciou, pri ktorej sa surový produkt teploty 70 až 80 °C nasťrekuje do destilačného systému o účinnosti min. 45 etáží v oblasti 18. až 27. etáže. Na základe snímanej teploty v oblasti 4. až 6. etáže sa reguluje množstvo pary na ohrev cirkulujúcej kvapalnej fázy destilačného systému tak, že teplota sa udržiava na 140 až 150 °C pri refluxe 0,6 až 1,6, s výhodou 1. Pomer privádzaného surového produktu k odvádzaným destilačným zvyškom vyjadrený v mol je 2,08 až 2,18.

Vynález sa týka spôsobu izolácie čistého vinylchloridu zo surového produktu z tepelnej dehydrochlorácie 1,2-dichlóretánu tlakovou destiláciou, pričom voľbou podmienok dochádza k zníženej tepelnej degradácii produktov a k zníženiu energetickej náročnosti.

Výroba vinylchloridu tepelnou dehydrochloráciou 1,2-dichlóretánu patrí medzi veľmi rozšírené chemické postupy realizované vo veľkokapacitných výrobných jednotkách. Okrem vlastného štiepenia a delenia produktov tepelného rozkladu, veľká pozornosť sa venuje v odbornej literatúre aj izolácii vinylchloridu zo surového produktu, keď niektoré nečistoty v značnej miere ovplyvňujú polymerizačnú aktivitu vyrábaného monoméru. Z tohto hľadiska predovšetkým sa venuje pozornosť odstraňovaniu butadiénu (napr. USA pat. 3 142 709, Belg. pat. 564 178, Franc. patent 1 216 030 a NSR pat. 1 079 621). Iné vynálezy riešia odstraňovanie zbytkového chlorovodíka buď použitím epoxyzlúčenín, alebo hydrochloráciou v zmesi prítomných nenasýtených uhľovodíkov s použitím vhodných hydrochloračných katalyzátorov (napr. NSR pat. 1 191 361, Švajč. pat. 388 926 a USA pat. 3 830 859). Obdobne značná pozornosť je venovaná aj čisteniu vinylchloridu destiláciou, ktorá sa uskutočňuje buď v niekoľkých stupňoch (napr. ZSSR pat. 170 487), alebo jednostupňovo, eventuálne destiláciou za prítomnosti určitých látok, najčastejšie za prítomnosti fenolických látok, alebo epoxyzlúčenín (Franc. pat. 1 407 313 a NSR pat. 1 289 525), relatívne veľmi efektívne a pritom komplexné riešenie je popísané v DAS 1 288 594, ktoré nečistoty odstraňuje uskladnením surového produktu v kvapalnej fáze po dobu 2 h pri teplote 0 až 100 °C s obvyklým oddelením chlorovodíka a následnou destiláciou surového produktu s vytýčením, aby doba zdržky kvapalnej fázy vo varáku kolóny nebola dlhšia ako 40 min a teplota nepresiahla 160 °C. Technické riešenie ako tieto podmienky zabezpečiť, nie je uvedené.

Uvádzané riešenia majú ako nevýhodu buď prídavok cudzej látky, ktorá v miere zodpovedajúcej parciálnemu tlaku môže znečisťovať výsledný produkt, alebo spôsobujú zvýšenie nákladov a vo väčšine prípadov spôsobujú aj predĺženie doby termickej expozície surového produktu.

Uvedené nedostatky odstraňuje postup podľa tohto vynálezu, podľa ktorého sa spôsob izolácie čistého vinylchloridu zo surového produktu z tepelnej dehydrochlorácie 1,2-dichlóretánu po oddelení plynných zložiek tlakovou destiláciou nástrekom surového produktu obsahujúceho 40 až 65 % hmot. vinylchloridu, 40 až 55 % hmot. dichlóretánu a 0,05 až 3,7 % hmot. ostatných nečistôt vrátane vody o teplote 70 až 80 °C do destilačného systému o účinnosti najmenej 45 etáží s regulovaným príkonom tepla vo varáku uskutočňuje tak, že surový produkt sa nastrekuje v oblasti 18. až 25. etáže a na základe snímanej teploty v oblasti 4. a 6. etáže sa reguluje množstvo pary na ohrev cirkulujúcej kvapalnej fázy destilačného systému tak, že teplota sa udržiava na 145 až 150 °C pri hodnote reflexu 0,6 až 1,2, s výhodou 1 a pomer privádzaného surového produktu k odvádzaným zvyškom vyjadrený v mol je 2,08 až 2,18.

Medzi hlavné výhody postupu podľa vynálezu možno zaradiť skutočnosť, že postup sa dá realizovať na existujúcich typoch zariadení pri súčasnom zmenšení doby tepelného namáhania produktu s výrazným znížením energetickej spotreby, pričom kvalita výsledného produktu vykazuje požadovanú polymerizačnú aktivitu aj pre emulznú polymerizáciu alebo kopolymerizáciu.

Postup podľa vynálezu vychádza z klasického delenia reakčných produktov z tepelného štiepenia 1,2-dichlóretánu, ktoré v podstate je zhodné až do technologickej fázy, pri ktorom sa oddeľuje chlorovodík od kvapalnej zmesi vinylchloridu s dichlóretánom. Aj pri postupe podľa vynálezu sa využíva teplo tejto zmesi a navyše bez potreby ďalšieho medizásobníka sa priamo nastrekuje do destilačného systému.

Z hľadiska kvality a polymerizačnej aktivity izolovaného vinylchloridu nástrek sa však musí uskutočňovať v oblasti 18. až 27. etáže, s výhodou v oblasti 20. až 23. etáže. Bolo zistené, že takto situovaný v podstate nezvyklý nástrek z hľadiska oddelenia vinylchloridu od dichlóretánu je vysoko efektívny a v deliacom systéme sa vytvárajú teplotné

podmienky, ktoré umožňujú regulačne s dostatočnou presnosťou ovládať príkon pary do varákovkej časti destilačného systému. Najefektívnejšie je snímať teplotu pre reguláciu množstva pary v oblasti 4. až 6. etáže, kde sú teplotné výkyvy relatívne najvyššie a z hľadiska výkyvov režimu kolóny zas nepatrné. Regulácia príkonu pary priaznivo vplyva aj na zníženie tepelného namáhania prítomných látok, čo v praxi znamená obmedzenie vzniku vinylchloridu a zakoksovávanie varákovkej časti, v dôsledku čoho vznikajú časté zárážky a zvyšujú sa náklady na údržbu. Zvýšenie deliacej účinnosti ovplyvnilo pozitívne aj refluxný pomer a v podstate umožňuje zvýšiť celkové zataženie kolóny na jednotku času.

Riešenie podľa vynálezu v praxi umožnilo veľmi stabilnú prácu destilačného systému, pričom kvalita produktu plne vyhovovala polymerizačnou aktivitou ako pre suspenznú, tak aj emulznú polymerizáciu a kopolymerizáciu vinylchloridu.

P r í k l a d 1

Na prevádzkovom zariadení s destilačným systémom o účinnosti 65 etáží sa zapojí nástrek surového produktu, po oddelení chlorovodíka, na 23. etáž. Teplotové čidlo sa situuje v oblasti 5. etáže a regulácia množstva prívodu pary o tlaku 1,3 MPa sa uskutočňuje zmenou teplotovej veličiny na pneumatické ovládanie. Rozhodujúce údaje namerané pri prevádzkom odskúšaní sú zachytené v tabuľke 1. pokusy č. 1 až 3. Získaný vinylchlorid vykazuje požadovanú polymerizačnú aktivitu i čistotu.

Ak teplota vo varáku sa udržiava na hodnote 157 až 158 °C, musí byť $R = 2,5$, aby sa dosiahla požadovaná kvalita finálneho produktu. Namerané hodnoty sú uvedené v tabuľke 1 ako pokus č. 4.

T a b u ľ k a 1

Nástrek teplota (°C)	množ. (kmol/h)	Množstvo pary (kg/h)	Teplota vo varáku (°C)	Refluxný pomer	Množstvo od- váž. dest. zvyškov (kmol/h)
73	190	1 600	149	0,6	90
73	190	2 000	148	1,0	90
73	190	2 700	150	1,5	90
73	190	3 300	156	2,5	90

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob izolácie čistého vinylchloridu zo surového produktu z tepelnej dehydrochlorácie 1,2-dichlóretánu po oddelení plynných zložiek tlakovou destiláciou nástrekom surového produktu obsahujúceho 40 až 65 % hmot. vinylchloridu, 40 až 55 % hmot. dichlóretánu a 0,05 až 3,7 % hmot. ostatných nečistôt vrátane vody o teplote 70 až 80 °C do destilačného systému o účinnosti najmenej 45 etáží s regulovaným príkonom tepla vo varáku, vyznačujúci sa tým, že surový produkt sa nastrekuje v oblasti 18. až 25. etáže a na základe snímenej teploty v oblasti 4. až 6. etáže sa reguluje množstvo pary na ohrev cirkulujúcej kvapalnej fázy destilačného systému tak, že teplota sa udržiava na 145 až 150 °C pri hodnote refluxu 0,6 až 1,2, s výhodou 1 a pomer privádzaného surového produktu k odvádzaným zvyškom vyjadrený v mol je 2,08 až 2,18.