



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

197 785

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavná priorita

(22) Prihlášené 31 01 78

(21) PV 643-78

(51) Int. Cl.³ C 07 C 21/06

(40) Zverejnené 31 08 79

(45) Vydané 01 5 82

(75)

Autor vynálezu ZÁMIŠKA ŠTEFAN ing., BYSTRICANY, JAROŠEK KAROL ing., NOVÁKY,
NOVÁK LADISLAV ing.CSc. a ŠEBO TOMÁŠ ing., PRIEVIDZA

(54) Spôsob výroby vinylchloridu

1

Vynález rieši spôsob výroby vinylchloridu z koncentrovaného a zriedeného etylénu, vznikajúceho pri vysokotepelnej pyrolýze benzínu chloráciou etylénu na 1,2-dichlóretán s nasledovnou dehydrochloráciou na vinylchlorid, s komplexnejším využitím surovín.

Je známy doterajší spôsob výroby vinylchloridu, pri ktorom sa vysokotepelnou pyrolýzou benzínu získava zmes etylénu a acetylénu spolu s vedľajšími produktami ako metán, kysličník uhoľnatý, kysličník uhličitý, vodík a menšie množstvo uhl'ovodíkov. Izolácia etylénu a acetylénu s pyrolýzneho plynu sa uskutočňuje väčšinou tak, že produkty štiepenia sa najprv ochladia a potom sa vydedia jednotlivé zložky absorpciou v rôznych rozpúšťadlách, prípadne destiláciou. Ako príklad možno uviesť postup, podľa ktorého sa plyny po pyrolýze ochladzujú a vypierajú postupne ľahkým a ťažkým olejom, vodou, roztokom chloridu vápenatého, benzínom, acetónom a dimetylformamidom. Podstatná časť etylénu spolu s vodíkom, metánom, kysličníkom uhoľnatým sa odvádza z acetónovej absorpcie ako plynná fáza na nízкотепelnú frakčnú destiláciu, kde sa oddedia jednotlivé zložky a koncentrovaný etylén sa v ďalšom stupni chlórúje na 1,2-dichlóretán. Po oddelení plynnej fázy sa z acetónového roztoku parciálnou desorpciou vydelduje zvyšok rozpusteného etylénu a časť kysličníka uhličitého tak, aby roztok obsahoval iba acetylén a kysličník uhličitý, ktoré sa rozdelia po desorpcii z acetónu v dimetylformidovom absorpčnom procese.

Plyn, získaný parciálnou desorpciou acetónového roztoku, obsahujúci ako hlavné zložky etylén a kyslíčnik uhličitý, sa znovu spätne vedie na absorpciu do acetónového prania.

Acetylén po izolácii a vyčistení sa kontaktovaním s chlorovodíkom prevedie na vinylchlorid. Katalytickou chloráciou koncentrovaného etylénu sa získa 1,2-dichlóretán. Tepelným štiepením 1,2-dichlóretánu vzniká vinylchlorid a chlorovodík. Zmes vinylchloridu, chlorovodíka a nerozštiepeného dichlóretánu sa destilačne rozdelí a znovu vedie na štiepenie spolu s dichlóretánom z chlorácie etylénu.

Tento spôsob má nevýhodu v tom, že množstvo parciálne desorbovaného plynu z acetónového roztoku pre vysoký obsah CO_2 sa neustále zvyšuje, takže pre ustálenie procesu je potrebné jeho časť odpúšťať do ovzdušia, alebo viesť spätne väčším okruhom znovu na absorpciu v benzíne a v acetóne. Odpúšťanie plynu po spálení horľavých zložiek do atmosféry má za následok stratu etylénu (obsah C_2H_4 30 až 68 % obj.) a vedenie plynu späť väčším okruhom rieši problém iba čiastočne, znižuje výkon technického zariadenia a pri tom znečisťuje soľanku a benzín strhávaným acetónom. Úplné oddelenie kyslíčnika uhličitého bez strát etylénu a acetylénu je možné len veľmi nákladným destilačným zariadením a jeho usporiadaním.

Ďalej je známe, že pri tepelnom štiepení 1,2-dichlóretánu vznikajú vedľa vinylchloridu ďalšie látky, ktoré sa od 1,2-dichlóretánu destilačne ťažko oddeľujú, iné zase ľahko polymerizujú a zanášajú destilačné kolóny a štiepiace pece. Ľahko polymerizujú hlavne butadién a chloroprén, vytvorený z vinylacetylénu a chlorovodíka. Dosiaľ známe spôsoby znižovania obsahu nečistôt v 1,2-dichlóretáne, popísané v rôznych patentoch, napr. austrál. pat. 434 460 a 418 325, čs. A.O. 164 909 apod., pozostávajú v odstraňovaní nežiadúcich látok z 1,2-dichlóretánu alkyláciou, sulfatáciou alebo chloráciou. Tieto spôsoby vyžadujú pomerne nákladné zariadenie a v prípade chlorácie veľkú spotrebu neutralizačného činidla na odstránenie rozpusteného chlóru.

Podľa tohoto vynálezu sa spôsob výroby vinylchloridu chloráciou etylénu obsahujúceho v plynnom prúde o zložení 25 až 40 % mol. vodíka, 8 až 18 % mol. kyslíčnika uhličitého, 8 až 20 % mol. kyslíčnika uhličitého, 9 až 18 % mol. metánu, 5 až 15 % mol. acetylénu, 7 až 25 % mol. etylénu a menšie množstvo iných nečistôt, ktorý sa získa zo surových produktov vysokotepelnej pyrolýzy benzínu tak, že sa oddelí kvenčovaním a frakcionáciou ťažký olej, chladením vodou sa odstráni časť uhl'ovodíkov s t.v. nad 85°C a komprimáciou sa eliminuje zbytok aromatických uhl'ovodíkov a vody, pričom ich stopy ako aj C_3 až C_8 uhl'ovodíky sa odstraňujú podchladeným sušiacim médiom a praním benzínom za zníženej teploty a tento spôsob sa uskutočňuje v kombinácii s výrobou vinylchloridu chloráciou koncentrovaného etylénu s následnou dehydrochloráciou dichlóretánu tak, že plynný prúd zhorauvedeného zloženia v poslednom stupni sa vypiera acetónom, plynná fáza získaná parciálnou desorpciou acetónového roztoku sa vedie cez adsorbent, s výhodou cez alumínu, na chloráciu zriedeného etylénu v kvapalnej fáze, s výhodou za 0,01 až 0,15 % molárneho prebytku chlóru, a aspoň časť reakčnej zmesi sa kontinuálne

odvádza do chlorácie koncentrovaného etylénu, kde je molárny prebytok etylénu, pričom odplyn z chlorácie zriedeného etylénu sa vypiera 1,2-dichlóretánom zo štiepenia dichlóretánu na vinylchlorid ochladeným na teplotu 30 až 60 °C, s výhodou na 40 až 45 °C, a vzniknutý roztok sa odvádza do chlorácie koncentrovaného etylénu.

Chloráciu parciálne desorbovaného prúdu plynu s obsahom etylénu 30 až 70 % obj. kyslíčnikom uhlíčitým a nízkych koncentrácií metánu, etánu, kyslíčnika uhoľnatého a vodíka je výhodné uskutočňovať za absolútneho tlaku 130 až 350 kPa a molárneho prebytku chlóru voči etylénu. Pred chloráciou je potrebné ochladením plynu na -20 až -60 °C, s výhodou na -30 až -35 °C, a adsorpciou na vhodnom adsorbente znížiť obsah pár acetónu v plyne pod 80 ppm a vody pod 40 ppm. Zvýšený tlak pri chlorácii zriedeného etylénu je výhodný ako pre reakciu chlóru a etylénu, tak aj pre ich absorpciu v dichlóretáne a lepšiu kondenzáciu odplynní strhávaného produktu. Produkt z chlorácie zriedeného etylénu podľa navrhovaného postupu sa pre vyšší obsah chlóru vedie pred čistením najprv do chlorácie koncentrovaného etylénu, kde sa privádza do cirkulujúceho dichlóretánu pred miesto prívodu chlóru. Na absorpciu nezreagovaných plynov chlóru a etylénu z chlorácie zriedeného etylénu sa použije 1,2-dichlóretán z tepelného štiepenia na vinylchlorid, po predchádzajúcom oddelení chlorovodíka a vinylchloridu. Tento dichlóretán obsahuje ešte značné množstvá látok ako je benzén, chlorid uhlíčitý, chloroprén, butadién, ktoré sa ani ďalšou destiláciou nedajú úplne oddeliť a niektoré z nich, najmä chloroprén a butadién, ľahko polymerizujú a zanášajú polymérmi destilačné kolóny a štiepiaceho hada pyrolýznej pece. Absorpciu nezreagovaných plynov z chlorácie zriedeného etylénu je treba viesť tak, aby sa kvantitatívne zachytil chlór a etylén a nachlóroval by sa pri tom všetok butadién a chloroprén a čiastočne aj benzén z 1,2-dichlóretánu. Ak je v odplyne nedostatočná koncentrácia chlóru, je potrebné do odplynu z chlorácie pridávať chlór alebo odvádzať menšie množstvo spätného dichlóretánu na skrápanie odplynu.

Surovinou pre postup podľa vynálezu sú pyrolýzne produkty vysokotepelnej pyrolýzy benzínu. Pri tejto pyrolýze vzniká rada látok, ktoré sa zo vzniknutého pyrolýzneho produktu postupne odstraňujú. Pyrolýzny produkt sa v prvej fáze ochladzuje kvenčovaním a frakcionáciou, pričom v tomto stupni sa oddelí ťažký olej a vodným chladením podstatná časť látok s t.v. nad 85 °C. Zbytok arómatov a vody sa z prúdu odstráni komprimáciou a sušením podchladeným médiom najčastejšie koncentrovanými roztokmi chloridu vápenatého a nasledujúcim praním benzínom za nízkych teplôt sa dosahuje úplné odstránenie všetkých uhľovodíkov najmenej s tromi atómami uhlíka. Zloženie plynu bolo už uvedené v predchádzajúcej časti.

Táto zmes plynov sa ďalej spracováva acetónovým praním, pričom sa oddeľuje surový etylén, ktorý obsahuje nečistoty 35 až 60 % mol. vodíka, 8 až 30 % mol. kyslíčnika uhoľnatého, 5 až 30 % mol. metánu a 10 až 30 % mol. etylénu a táto sa ďalej spracováva nízkoteplnou destiláciou na čistý etylén.

Technologické spracovanie parciálne desorbovaného prúdu zriedeného etylénu a koncentrovaného etylénu na vinylchlorid podľa vynálezu znázorňuje v podstate schéma.

Na kolónu pre parciálnu desorpciu 1 sa privádza pyrolýzny produkt po oddelení surového etylénu vo forme acetónového roztoku.

Z kolóny 1 pre parciálnu desorpciu sa vedie plynná fáza vedením 2 do propylénového chladiča 4 a kvapalná fáza s rozpusteným kyslíčnikom uhlíčitým a acetylénom sa odvádza vedením 2 na ďalšie delenie. Ochladený plyn na teplotu -20 až -60 °C s výhodou -30 až -35 °C sa vedie ďalej vedením 5 na adsorpciu acetónu a vody 6, odkiaľ výmenníkom 8 sa dostáva vedením 2 do obehového okruhu 1,2-dichlóretánu 22 v blízkosti miesta jeho vstupu do ohľadáča 11. Odplyny z ohľadáča sa vedením 12 vedú do kolóny 13, kde sa absorbujú nezreagované plyny chlór a etylén. Ak chlór v odplynoch nepostačuje na odstránenie všetkého chloroprénu a butadiénu, pridá sa vedením 18 ďalšie množstvo chlóru, pričom čiastočne sa nachlára aj benzén, ktorý sa destilačne od 1,2-dichlóretánu ťažko oddeľuje. Nakoľko aj monochlórbenzén sa ľahko chlára, nie je výhodné udržiavať v odvádzanom 1,2-dichlóretáne vedením 24 vyššiu koncentráciu chlór ako 0,04 % hmotn. Z kolóny 13 sa vedením 14 odvádzajú inertné plyny spolu s parami 1,2-dichlóretánu do vodného a propylénového chladiča 15, odkiaľ vedením 16 sa odvádzajú cez alkaliokú práčku do atmosféry.

Chlór do oboch ohľadáčov sa privádza vedením 17 a 25 do cirkulujúceho 1,2-dichlóretánu pred jeho vstupom do ohľadáča. Cirkuláciu 1,2-dichlóretánu zaisťujú čerpadlá 20 a 31 cez vedenia 19 a 22 a vedenia 32 a 34. Vedením 23 sa odvádza vyrobený 1,2-dichlóretán z chlorácie zriedeného etylénu do chlorácie koncentrovaného etylénu 27. Prívod je napojený do vedenia 35 pred miesto prívodu koncentrovaného etylénu 26. Odplyny z chlorácie spolu s parami 1,2-dichlóretánu sa vedú vedením 28 do vodného a propylénového chladiča 29, odkiaľ sa vedením 30 napájajú na odplyny z chlorácie zriedeného etylénu 16. V prípade vyššej koncentrácie etylénu je výhodné vedením 37 a 40 odplyny pomocou kompresora 38 spätne zavádzať do chlorácie zriedeného etylénu. 1,2-dichlóretán, získaný chladením odplynov sa vedením 31 taktiež vedie do chlorácie koncentrovaného etylénu. Vedením 36 sa potom odvádza surový 1,2-dichlóretán z oboch chlorácií na čistenie.

Vedením 10 sa privádza do kolóny 13 spätný 1,2-dichlóretán zo štiepenia, ochladený vo výmenníku 8 na teplotu 30 až 50 °C a obsahujú ľahko chlórnatelné zložky.

Nový spôsob prípravy vinylchloridu z etylénu, získaného vysokoteplným štiepením benzínu má výhodu predovšetkým v tom, že súčasnou chloráciou koncentrovaného aj zriedeného etylénu uľahčí jeho izoláciu a odstraňovanie nežiadúcich látok z 1,2-dichlóretánu; pre nízky obsah chlór v surovom dichlóretáne umožní jeho vypieranie amoniakom pri menšej spotrebe neutralizačného činidla, zníži sa pri výrobe dichlóretánu zanášanie destilačných kolón a štiepných pecí polymérmi a zvýši sa kapacita zariadenia vysokoteplnej pyrolýzy benzínu.

Príklad 1

Plyn odvádzaný z kolóny pre čiastočnú desorpciu mal nasledovné zloženie:

etylén	47,4 % obj.	etán	1,2 % obj.
kyslíčnik uhlíčitý	41,4 % obj.	metán	5,4 % obj.

kysličník uhoľnatý	2,12 % obj.	vodík	1,3 % obj.
acetón	0,74 % obj.	voda	0,084 % obj.

Zbytok predstavuje vzduch a malé množstvá neidentifikovaných zlúčenín. Plyn o teplote -20°C a tlaku 520 kPa sa viedol najprv cez aktivovanú alumínu, kde sa vyčistil od pár vody a acetónu pod 50 ppm, potom sa chlóricoval v kvapalnej fáze pri teplote chlorácie 60°C . Chlorácia sa uskutočňovala za tmy v ocelevej aparátúre s 0,1 molárnym prebytkom chlóru. V odplynach ohlорácie bol stanovený obsah etylénu 0,3 % obj.

Príklad 2

Inertný plyn s obsahom 3,5 % obj. chlóru sa uvádzal v kolóne do protiprúdneho kontaktu s 1,2-dichlóretánom, spätne získaným pri neúplnom tepelnom štiepení na vinylchlorid pri teplote 40°C . 1,2-dichlóretán po oddestilovaní chlorovodíka a vinylchloridu obsahoval 2,45 % hmotn. benzénu, 0,65 % hmotn. chloroprénu a 0,0012 % hmotn. 1,3-butadiénu.

Z kolóny vystupujúci 1,2-dichlóretán obsahoval 0,15 % hmotn. benzénu, 0,0005 % hmotn. chloroprénu a menej ako 2 ppm 1,3-butadiénu.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

1. Spôsob výroby vinylchloridu chloráciou a následnou dehydrochloráciou dichlóretánu, pričom ako etylén sa používa etylén obsiahnutý v plynnom prúde zloženia 25 až 40 % mol. vodíka, 8 až 18 % mol. kysličníka uhoľnatého, 8 až 20 % mol. kysličníka uhľičitého, 9 až 18 % mol. metánu, 5 až 15 % mol. acetylénu, 7 až 25 % mol. etylénu a menšie množstvo iných nečistôt, ktorý sa získa zo surových produktov vysokotepelnej pyrolýzy benzínu tak, že sa oddelí kvenčovaním a frakcionáciou ťažký olej, chladením vodou sa odstráni časť uhľovodíkov s t.v. nad 85°C a s komprimáciou sa eliminuje zbytok aromatických uhľovodíkov a vody, pričom ich stopy ako aj C_3 až C_8 uhľovodíky sa odstraňujú podchladeným sušiacim médiom a praním benzínom za zníženej teploty a tento spôsob sa uskutočňuje v kombinácii s výrobou vinylchloridu chloráciou koncentrovaného etylénu s následnou dehydrochloráciou dichlóretánu, vyznačujúci sa tým, že plyný prúd zhorauvedeného zloženia v poslednom stupni sa vypiera acetónom, plyná fáza získaná parciálnou desorpciou acetónového roztoku sa vedie cez adsorbent, s výhodou cez alumínu, na chloráciu zriedeného etylénu v kvapalnej fáze, s výhodou za 0,01 až 0,15 molárneho prebytku chlóru, a aspoň časť reakčnej zmesi sa kontinuálne odvádza do chlorácie koncentrovaného etylénu, kde je molárny prebytok etylénu, pričom odplyn z chlorácie zriedeného etylénu sa vypiera 1,2-dichlóretánom zo štiepenia dichlóretánu na vinylchlorid ochladený na teplotu 30 až 60°C , s výhodou na 40 až 45°C , a vzniknutý roztok sa odvádza do chlorácie koncentrovaného etylénu.
2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že do odplynov z chlorácie zriedeného etylénu sa pridáva ďalší chlór.

