



(12) **Ausschließungsgepatent**

(11) **DD 298 236 A5**

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983

5(51) C 07 C 21/06
C 07 C 17/34

in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 07 C / 320 901 7 (22) 20.10.88 (44) 13.02.92

(71) BUNA AG, O - 4212 Schkopau, DE

(72) Richert, Wolfgang, Dipl.-Chem.; Schöneberg, Werner, Dipl.-Ing.; Dunkel, Jürgen, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Gland, Rüdiger, Dipl.-Ing.; Winterstein, Michael, Dipl.-Phys.; Kunze, Hasso, Dipl.-Ing.; Elsner, Helmut, Dipl.-Ing.; Koppe, Jürgen, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Kunze, Robert, Prof. Dr. sc. Dipl.-Ing.; Heinrich, Wolfgang, Dr.-Ing. Dipl.-Ing.; Noack, Joachim, Dr.-Ing. Dipl.-Ing.; Müller, Gerd, Dipl.-Ing.; Rößger, Wolfgang, Dipl.-Ing.; Seidel, Günter, Dipl.-Ing.; Hellwig, Manfred, Dipl.-Ing.; Krüger, Joachim, Dipl.-Ing.; Hochhaus, Rolf, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Böttger, Gerd, Dr.-Ing. Dipl.-Chem., DE

(73) BUNA AG, O - 4212 Schkopau; Chemieanlagenbau, O - 7010 Leipzig, DE

(54) **Energetisch verbessertes Verfahren zur thermischen Spaltung von Ethylendichlorid**

(55) Ethylendichlorid; Vinylchlorid; thermische Spaltung; Spaltofen; Konvektionszone; Spaltgas; Wärmeinhalt; Ethylendichloridverdampfer; Ethylendichloridvorwärmer; Kühlung

(57) Energetisch verbessertes Verfahren zur thermischen Spaltung von Ethylendichlorid zu Vinylchlorid unter Nutzung des Wärmeinhaltes der den Spaltofen verlassenden 480 bis 550 °C heißen Spaltgase. Das Ziel der Erfindung besteht darin, in material- und energieökonomisch vorteilhafter Weise die thermische Spaltung von Ethylendichlorid zu Vinylchlorid durchzuführen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die 480 bis 550 °C heißen Spaltgase in einem Ethylendichloridverdampfer auf 270 bis 370 °C und in einem Ethylendichloridvorwärmer weiter auf Temperaturen von 200 bis 270 °C gekühlt werden, und daß das Ethylendichlorid in der Konvektionszone des Spaltofens von 40 bis 140 °C auf 190 bis 260 °C aufgewärmt wird.

Patentanspruch:

Energetisch verbessertes Verfahren zur thermischen Spaltung von Ethylendichlorid zu Vinylchlorid unter Nutzung des Wärmeinhaltes der den Spaltofen verlassenden 480 bis 550°C heißen Spaltgase zur Verdampfung der für die Spaltung erforderlichen Ethylendichloridmenge, gekennzeichnet dadurch, daß in einem Ethylendichloridverdampfer die heißen Spaltgase auf 270 bis 370°C gekühlt werden, und in einem Ethylendichloridvorwärmer die Spaltgase von 270 bis 370°C auf Temperaturen von 200 bis 270°C weiter gekühlt werden, und daß das Ethylendichlorid nach dem Verlassen des Ethylendichloridvorwärmers und vor dem Eintritt in den Ethylendichloridverdampfer in der Konvektionszone des Spaltofens auf Temperaturen von 190 bis 260°C aufgewärmt wird.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein energetisch verbessertes Verfahren zur thermischen Spaltung von Ethylendichlorid zu Vinylchlorid und Chlorwasserstoff, das in Spaltöfen mit Spaltschlange unter äußerer Wärmezuführung durchgeführt wird.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die thermische Spaltung von Ethylendichlorid zu Vinylchlorid verläuft nach folgendem Schema: Ethylendichlorid wird unter Nutzung der Wärme der den Spaltofen verlassenden Rauchgase in der Konvektionszone des Spaltofens vorgewärmt, anschließend unter Zuführung weiterer Energie im Ethylendichlorid-Erhitzer verdampft und in die Spaltzone des Spaltofens gegeben. Hier werden bei 480 bis 550°C ca. 50% des Ethylendichlorids zu Vinylchlorid und Chlorwasserstoff thermisch gespalten. Es ist bekannt, die den Spaltofen verlassenden 480 bis 550°C heißen Spaltgase unter Nutzung der in ihnen enthaltenen Energie auf die Temperaturen zu kühlen, mit denen sie in die nachfolgende Destillation eintreten.

Zum Beispiel wird in der DE-OS 3147310 eine Verfahrensweise beschrieben, nach welcher diese heißen Spaltgase durch Direktkühlung bzw. Quenchen auf 105 bis 220°C gekühlt werden. Die Quenchflüssigkeit gibt die dabei aufgenommene Wärme an einen Wärmetauscher unter Erzeugung nutzbarer Wärme ab. Der Nachteil dieser Verfahrensweise besteht darin, daß nutzbare Wärme mit einem relativ niedrigen Temperaturniveau anfällt.

In dem Bestreben, die nutzbare Wärme der heißen Spaltgase auf einem höheren Temperaturniveau zu gewinnen, wurden eine Reihe von technischen Lösungen vorgeschlagen (DE-OS 2907066, DE-OS 2913004, DE-OS 2913030, DE-OS 2925720, DE-OS 3013107, DE-OS 3630162).

In den genannten technischen Lösungen werden die heißen Spaltgase durch indirekte Kühlung in einem bzw. mehreren Wärmetauschern abgekühlt und geben dabei ihre Wärme an unterschiedliche Kühlmedien ab, wie z. B. an Sumpfprodukte von Destillationskolonnen (DE-OS 2907066), an Wärmeübertragungsmittel (DE-OS 2913004), an Ethylendichlorid (DE-OS 2913030), an Wasser (DE-OS 2925720) sowie an ein heißes gasförmiges Fluid wie z. B. Stickstoff oder Rauchgas (DE-OS 3630162). Der Nachteil dieser beschriebenen technischen Lösungen besteht darin, daß – aufgrund von Koks- bzw. Rußablagerungen auf der Spaltgasseite des bzw. der Wärmetauscher – der bzw. die Wärmetauscher nach einer bestimmten Zeit gereinigt werden müssen, z. B. nach 2 bis 6 Monaten (DE-OS 2925720).

Ein weiterer wesentlicher Nachteil besteht darin, daß die pro Zeiteinheit von den heißen Spaltgasen an das Kühlmedium übertragene Wärmemenge – aufgrund der Koks- bzw. Rußablagerungen – nicht konstant ist.

Um diese Konstanz zu gewährleisten, sind nach dem bekannten Stand der Technik zusätzliche, technisch und energetisch aufwendige Lösungen notwendig, wie z. B. die Installation eines Sekundärwärmetauschersystems zwischen den heißen Spaltgasen und dem Ethylendichloridverdampfer (DE-OS 3630162).

Praktisch durchgesetzt hat sich bisher die Nutzung der Energie der heißen Spaltgase zur Dampferzeugung (R. WOERNLE: Chem. Ind. [1986] 484–487). Diese technische Lösung ist jedoch mit Sicherheitsrisiken verbunden, da bei Undichtheiten im Wärmetauscher Salzsäure in das Dampfnetz bzw. Wasser in das Spaltgas gelangen kann.

Gleichzeitig erfordert diese Lösung zusätzliche Aufwendungen für die Bereitstellung von Kesselspeisewasser und die Abführung der erzeugten Dampfmenge, die sich offenbar in Abhängigkeit vom Verkokungsgrad des Wärmetauschers ändert.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, in material- und energieökonomisch vorteilhafter Weise die thermische Spaltung von Ethylendichlorid zu Vinylchlorid durchzuführen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein energetisch verbessertes Verfahren zur thermischen Spaltung von Ethylendichlorid zu entwickeln, das es – unter Nutzung des Wärmeinhaltes der den Spaltofen verlassenden Spaltgase – gestattet, das Ethylendichlorid mit einer gleichbleibenden, hinreichend hohen Temperatur vor dem Eintritt in den Spalt- zu verdampfen

und die Spaltgase mit einer gleichbleibend, hinreichend niedrigen Temperatur vor der Quenche abzukühlen, wobei die jeweiligen Temperaturen bzw. die pro Zeiteinheit übertragenen Wärmemengen weitestgehend unabhängig vom Grad der Verkokung im Wärmetauscher bleiben sollen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die den Spaltofen verlassenden 480 bis 550°C heißen Spaltgase in der Ethylendichloridverdampfung indirekt auf 270 bis 370°C gekühlt werden und im Ethylendichloridvorwärmer indirekt auf Temperaturen von 200 bis 270°C weiter gekühlt werden, und daß das Ethylendichlorid nach dem Verlassen des Ethylendichloridvorwärmers und vor dem Eintritt in den Ethylendichloridverdampfer in der Konvektionszone des Spaltofens auf Temperaturen von 190 bis 260°C aufgewärmt wird.

Der Vorteil dieser erfindungsgemäßen Verfahrensweise besteht darin, daß die Verschlechterung des Wärmedurchganges durch Ruß- und Koksablagerungen im Ethylendichloridverdampfer überraschenderweise durch eine entsprechend stärkere Erwärmung des Ethylendichlorids im Ethylendichloridvorwärmer so kompensiert wird, daß die von den heißen Spaltgasen auf das Ethylendichlorid übertragene Wärmemenge weitestgehend unabhängig von Koks- bzw. Rußablagerungen im Wärmetauschersystem ist und somit zeitlich konstant ist.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Vorgehensweise besteht darin, daß in die Konvektionszone des Spaltofens vorgewärmtes Ethylendichlorid gegeben wird, wodurch sich die Gefahr der Korrosion z. B. durch Taupunktunterschreitung in der Konvektionszone verringert. Damit ist diese erfindungsgemäße Verfahrensweise in einfacher und vorteilhafter Weise geeignet zur Nutzung der Energie der heißen Spaltgase für die Verdampfung von Ethylendichlorid für die Spaltung zu Vinylchlorid.

Die Erfindung wird durch nachfolgende Beispiele näher erläutert.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

(Vgl. Abb. 1)

In der Strahlungszone (1) eines Spaltofens werden pro Stunde 40 t Ethylendichlorid mit einem Umsatz von 50% zu Vinylchlorid und Chlorwasserstoff gespalten. In der Konvektionszone (2) des Spaltofens werden dazu 44 t/h kaltes Ethylendichlorid von 50 auf 220°C aufgeheizt und dem Ethylendichloridverdampfungssystem (3) zugeführt. Das Verdampfungssystem besteht aus einem Verdampfungssofen, einem Kreislaufsystem und einem Trenngefäß zur Abtrennung des verdampften Ethylendichlorids. Die Verdampfung des Ethylendichlorids erfolgt bei einem Druck von 2,8 MPa und einer Temperatur von 245°C mit einer Verdampfungsrate von 50%. Die für die Verdampfung des Ethylendichlorids notwendige Energie wird durch Verbrennen von Heizgas erzeugt. Aus dem Verdampfungssystem werden 40 t/h verdampftes Ethylendichlorid der Strahlungszone des Spaltofens zugeführt, auf 500 bis 520°C aufgeheizt und gespalten. Die heißen Spaltgase verlassen den Spaltofen und werden in der Quenche (6) durch direkte Kühlung auf die Endtemperatur von ca. 100°C abgekühlt und teilkondensiert. Der Wärmeinhalt der Spaltgase wird über das Kühlsystem der Quenche abgeführt. Eine Erhöhung der Spalttrate verbietet sich aufgrund der dann eintretenden höheren Nebenproduktbildung.

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

(Vgl. Abb. 2)

In der Strahlungszone (1) eines Spaltofens werden pro Stunde 40 t Ethylendichlorid mit einem Umsatz von 53% zu Vinylchlorid und Chlorwasserstoff gespalten. Die aus dem Spaltofen austretenden 500 bis 520°C heißen Spaltgase werden im Ethylendichloridverdampfer (3) indirekt auf 270 bis 370°C und im Ethylendichloridvorwärmer (5) indirekt auf 250 bis 270°C weiter gekühlt und in die Quenche (6) geführt.

Dort erfolgt die Aufarbeitung der Spaltgase in der üblichen Art und Weise. Aus dem Ethylendichloridvorratsbehälter (4) wird das Ethylendichlorid im Ethylendichloridvorwärmer (5) auf Temperaturen von 40 bis 140°C aufgeheizt. Anschließend wird das Ethylendichlorid in der Konvektionszone des Spaltofens (2) auf Temperaturen von 190 bis 260°C erhitzt und dem Ethylendichloridverdampfer (3) zugeführt.

Dort wird die vollständige, für das Betreiben des Spaltofens notwendige Menge an Ethylendichlorid verdampft und mit einer konstanten Temperatur im Bereich von 260 bis 270°C in die Strahlungszone des Spaltofens (1) geleitet.

Während die Temperaturen des Ethylendichlorids im Ethylendichloridvorwärmer (5) entsprechend dem Verkokungsgrad im Ethylendichloridverdampfer (3) während des Betriebes relativ stark schwanken, blieb die Temperatur des Ethylendichlorids beim Eintritt in die Strahlungszone des Spaltofens (1) praktisch konstant. Eine große Wärmeübertragung im Ethylendichloridverdampfer (3) bewirkt im Ethylendichloridvorwärmer (5) – aufgrund der geringeren Temperaturdifferenz zwischen dem Spaltgas und dem Ethylendichlorid im Mantelraum – eine geringere Erwärmung des Ethylendichlorids und umgekehrt.

Durch diesen in weiten Grenzen selbstregelnden Mechanismus stellt sich am Eintritt in die Strahlungszone des Spaltofens (1) eine praktisch konstante Temperatur des Ethylendichlorids ein.

Analog verhält es sich mit der Temperatur der Spaltgase vor dem Eintritt in die Quenche (6), allerdings mit etwas größeren, für den praktischen Betrieb jedoch unbedeutenden Temperaturschwankungen.

Durch die thermisch schonende Verdampfung des Ethylendichlorids unterhalb 300°C treten weniger Nebenprodukte im Spaltprozeß auf. Dadurch kann – im Vergleich zum Beispiel 1 – der Umsatz erhöht werden, was neben der Einsparung an Heizgas für die Ethylendichloridverdampfung zu weiteren energie- und materialökonomischen Effekten führt.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Verfahrensweise resultiert daraus, daß auf Temperaturen von 40 bis 140°C vorgewärmtes Ethylendichlorid in die Konvektionszone des Spaltofens gegeben wird. Durch diese Vorwärmung wird die Gefahr einer Korrosion durch Taupunktunterschreitung in der Konvektionszone minimiert.

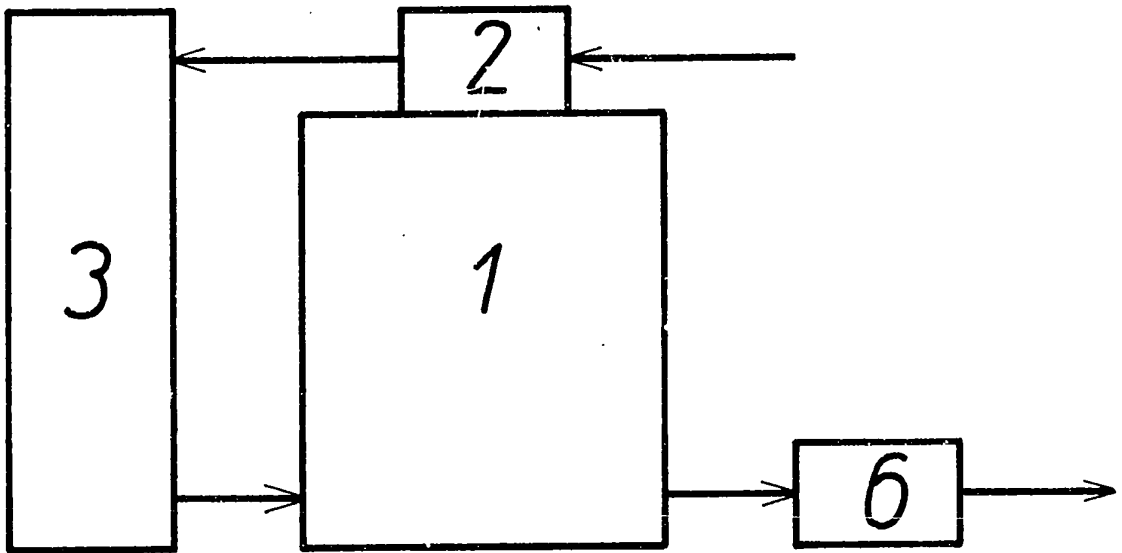


Abb.1

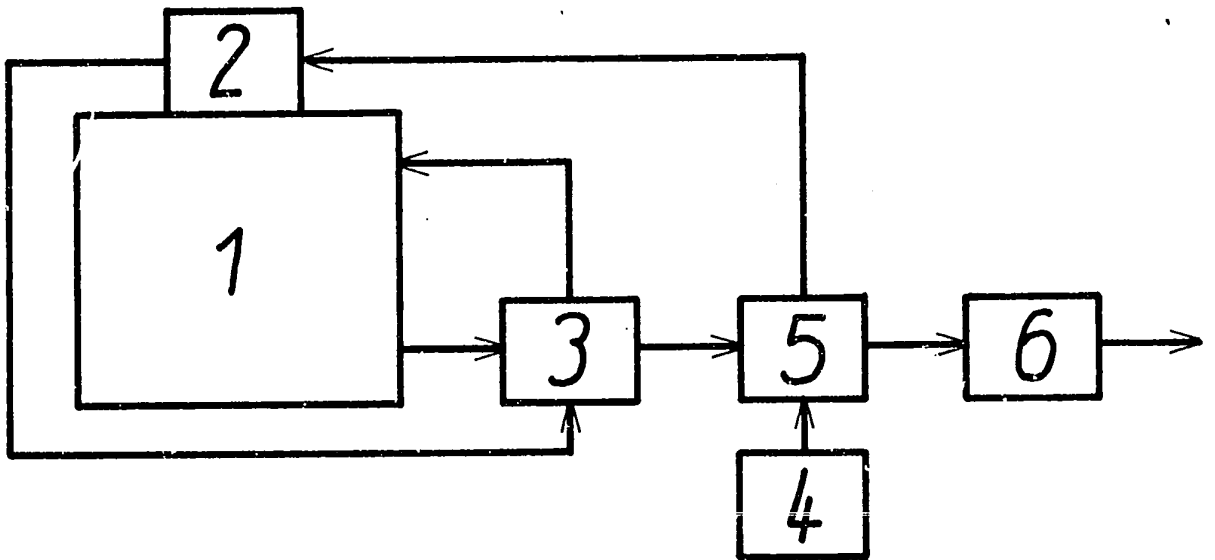


Abb 2