



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

261651
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 17/34

(22) Prihlášené 28 09 85
(21) (PV 6939-85)

(40) Zverejnené 15 08 88

(45) Vydané 15 05 89

(75)
Autor vynálezu

POLÁK FRANTIŠEK ing., NOVÁKY, FOLTÁN STANISLAV ing., VELKÉ
UHERCE, DERIZ MARIÁN, BOJNICE, GREMAN MIROSLAV ing., MOJŽIŠ
TEODOR ing., KRÁL BOHUMIL ing. CSc., NOVOTNÝ VLASTIMIL, KORDÍK
JOZEF, PRIEVIDZA, CAMPER ŠTEFAN dipl. tech., ZEMIANSKÉ
KOSTOLANY, OBERT JAROSLAV ing., MALE KRŠTEŇANY, KMEŤ
VLADIMÍR ing., PRIEVIDZA, KUPSA BOHUMIL ing., BRNO,
MIŠTINA LADISLAV, NOVÁKY

(54) Spôsob kontinuálnej termickej dehydrochlorácie 1,2-dichlóretánu

1

2

Termická dehydrochlorácia 1,2-dichlóretánu (DCE) je náročná na spotrebu tepla, pričom jeho zdrojom je spravidla zemný plyn. Jeho spotrebu možno čiastočne až úplne vylúčiť použitím zvyškového alebo spalného plynu, prípadne ich zmesi so zemným plynom. Uvedené plyny sa spaľujú v spaľovacom priestore s podtlakom 30 až 100 Pa, kam sa privádzajú prúdmi s priemerom 3,2 až 4,5 mm v množstve 5 až 30 Nm³.h⁻¹/prúd. Spotreba spaľovanej zmesi sa pohybuje v rozmedzí 50 až 150 Nm³.t⁻¹ dehydrochlorovaného DCE. Množstvo metánu v spaľovanej zmesi je obvykle v rozmedzí 2 až 80 % obj. Takto možno účelne využiť plyny z HTP — procesu po oddelení etylénu a acetylénu — zvyškový plyn, prípadne obohatený o vodík z elektrolytickej výroby chlóru — spalný plyn.

Vynález rieši otázku výhodnejšieho tepelného vybilancovania výroby vinylchloridu tepelným štiepením 1,2-dichlóretánu v komplexe s HTP procesom.

Vinylchlorid sa vyrába okrem adičnej hydrochlorácie acetylénu tepelnou dehydrochloráciou 1,2-dichlóretánu, pričom tieto syntézne stupne spravidla nadväzujú na výrobu etylénu a acetylénu v HTP procese. Dehydrochloračná reakcia sa uskutočňuje najčastejšie pri teplotách 400 až 600 °C, pričom reakcia je endotermická, v dôsledku čoho je vysoká spotreba tepla. Na tepelné štiepenie sa používajú štandardné ušľachtilé plynne palivá, najmä zemný plyn, keď zmena zloženia spaľovaného plynu zmenou reakčnej teploty narušuje technologický režim a nepriaznivo vplýva na zloženie vznikajúcej reakčnej zmesi.

Z literatúry sú známe mnohé technické úpravy procesu, avšak zlepšenia tepelného režimu štiepenia 1,2-dichlóretánu sa dotýkajú len zriedkavo. Príkladom v tomto smere je československé autorské osvedčenie 182 915, v ktorom sa prehrieva prvý úsek reakčného pásma, avšak z hľadiska tepelnej bilancie riešenie nemá vyššiu účinnosť. Iným variantom podľa DAS 1 468 827 je riešenie používajúce na ohrev roztavený sodík, čo však má tiež svoje nevýhody — zvýšené riziko i náklady. Podľa NSR patentu 2 907 066 sa na zlepšenie tepelnej bilancie využíva časť tepla reakčnej zmesi so špecifikovaným zapojením tepelných výmenníkov. Priamy prestup tepla sa využíva pri postupe podľa NSR patentu 2 502 335 a USA patentu 4 207 267. Osobitnú úpravu rozdelenia tepla do vrchného a spodného radu horákov uvádza sovietsky patent 736 870. Niekoľkostupňovú komprimáciu pár dichlóretánu pri jeho destilačnom čistení pred tepelným štiepením popisuje francúzsky patent 2 537 575. Ani jeden z uvedených postupov však nerieši podstatnejšie úspory potrebných energií, najmä tepelnej.

Podľa tohoto vynálezu uskutočňuje sa termická dehydrochlorácia 1,2-dichlóretánu vo vyhrievacom bloku pôsobením tepla vznikajúceho spaľovaním zmesi horľavých plynov za spolupôsobenia tepelnej zotrvačnosti zariadenia a s udrzovaním teploty v požadovanom rozmedzí i pri kolísaní zloženia zmesi plynov tak, že do spaľovacieho priestoru s podtlakom 30 až 100 Pa sa privádza prúdmi s priemerom 3,2 až 4,5 mm v množstve 5 až 30 Nm³ · h⁻¹/prúd ako zmes horľavých plynov spaľný alebo zvyškový plyn, s výhodou v zmesi so zemným plynom tvoriacim 2 až 80 % obj. úhrnného množstva zmesi horľavých plynov, pričom množstvo spaľovanej zmesi horľavých plynov sa udrzuje v rozmedzí 50 až 150 Nm³ · t⁻¹ 1,2-dichlóretánu.

Hlavnou výhodou postupu podľa vynálezu je, že podstatne komplexnejšie využíva primárne vstupné suroviny — ľahký benzín a NaCl. Produkty pyrolýzneho štiepenia ľah-

kého benzínu sa jednak využívajú ako chemická surovina a taktiež aj ako zdroj tepla. Dochádza k vysokej úspore štandardných plyných palív pri zabezpečení potrebného tepelného režimu reakcie bez vplyvu na kvalitu vyrábaného vinylchloridu a jeho polymerizačnú aktivitu. Aj pri elektrolýze NaCl vznikajúci chlór sa chemicky využije na výrobu dichlóretánu a vodík sa môže využiť ako palivo na získanie tepla pre termickú dehydrochloráciu dichlóretánu.

Vysokotepelným štiepením uhlíkovodíkov vzniká celý rad chemických zlúčenín, z ktorých sa ako surovina pre výrobu vinylchloridu využíva a oddeľuje etylén a acetylén, ostatné zložky sa spravidla spaľujú na „fakli“. Spaľovaná zmes má obvykle nasledujúce zloženie:

14 až 17 % obj. metánu,
40 až 61 % obj. vodíka,
16 až 24 % obj. oxidu uhoľnatého,
0,3 % obj. etylénu a acetylénu,
1,5 obj. dusíka a kyslíka

a v malom množstve i ďalšie látky. Táto zmes sa v ďalšom označuje ako zvyškový plyn.

Vysoký obsah oxidu uhoľnatého robí spaľovanie rizikovým, keď po spálení nesmie jeho objemový podiel prevýšiť 0,1 % obj. Vzhľadom na rozdielny chemický charakter prítomných látok v spaľných plynach sa nepredpokladalo, že bude možné upraviť režim spaľovania vo vzťahu k termickej dehydrochlorácii 1,2-dichlóretánu tak, aby technologické podmienky výroby vinylchloridu boli stabilizované.

Na výrobu vinylchloridu tepelným štiepením 1,2-dichlóretánu lokálne nadväzuje spravidla i výroba chlóru elektrolýzou NaCl, keď východiskový dichlóretán sa vyrába miestne adíciou chlóru a etylén vydelený z reakčných splodín v HTP procese. Pri elektrolýze vzniká však aj v podstate ekvivalentne množstvo vodíka, ktorého značná časť — a niekedy i celé množstvo — sa spaľuje na poľnom horáku — „fakli“. Zistilo sa, že je možné i tento vodík niešať v určitom rozsahu pre tepelno-energetické účely so zvyškovým plynom a túto zmes v ďalšom označujeme ako spaľný plyn.

Pri postupe podľa vynálezu možno aspoň časť bežne používaného ušľachtilého paliva — zemného plynu — nahrádzať zvyškovým plynom alebo elektrolytickým vodíkom alebo spaľným plynom bez negatívneho dopadu na technologický režim výroby vinylchloridu tepelným štiepením 1,2-dichlóretánu pri dodržaní ostatných podmienok podľa vynálezu. Riešenie znamená aj komplexnejšie využitie surovín použitých v bezprostredne nadväzujúcich technologických stupňoch na tepelné štiepenie 1,2-dichlóretánu.

Vzhľadom k tomu, že vznikajúce množstvo

tepla spaľovaním rôznych palív podľa vynálezu je rozdielne, upravuje sa ohrev a reakčná teplota množstvom privádzaného paliva, a to najčastejšie počtom použitých horákov a/alebo tlakovým rozdielom pred a za tryskami horákov.

Niektoré typické možnosti markantne vystupujú z nasledujúcich prevádzkových pokusov.

Príklad 1

Na prevádzkovom zariadení s nástrekom

Pokus č.	druh	Zmes horľavých plynov	
		množstvo Nm ³ /1 h	Nm ³ /1 t 1,2-dichlóretánu
1	spalný plyn (16 % H ₂)	1 200	120
2	zvyškový plyn	1 140	114
3	spalný plyn (13 % H ₂)	1 080	113
	zemný plyn	50	
4	spalný plyn (8 % H ₂)	360	72
	zemný plyn	360	
5	zvyškový plyn	140	59
	zemný plyn	450	
6	zemný plyn	510	51

U spalného plynu uvádzané % H₂ udávajú % obj. vodíka z elektrolytickej výroby chlórú v spalnom plyne. Šiesty pokus je porovnávací s použitím klasického vykurovacieho plynu. Pri hodnotení výsledkov proti porovnávaciemu pokusu sa nezisťuje zvýšené tvorenie koksu alebo sadzí v priestoroch pece, konverzia je stabilná a kvalita produktu na požadovanej úrovni, vrátane

10 t/1 h 1,2-dichlóretánu sa uskutočňuje termická dehydrochlorácia dichlóretánu, pričom na jednu pec sa použije 48 horákov s tryskami priemeru 4,1 mm. Podtlak v spaľovacom priestore sa udržiava v intervale 50 až 80 Pa. V priebehu ďalej uvedených pokusov sa dosahuje 50 %-ná konverzia na nástrekovaný dichlóretán.

vyhodnotenia polymerizačnej aktivity. Z hľadiska teplotovej stability prítomnosť zemného plynu pozitívne ovplyvňuje jej úroveň, alebo teplotové výkyvy aj pri použití samotného spalného alebo zvyškového plynu nepresahujú 2 až 3 °C od zvolenej teploty, čo z hľadiska technologického sa neprejavuje.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob kontinuálnej termickej dehydrochlorácie 1,2-dichlóretánu vo vyhrievacom bloku pôsobením tepla vznikajúceho spaľovaním zmesi horľavých plynov za spolupôsobenia tepelnej zotrvačnosti zariadenia a s udržiavaním teploty v požadovanom rozmedzí i pri kolísaní zloženia zmesi plynov vyznačujúci sa tým, že do spaľovacieho priestoru s podtlakom 30 až 100 Pa sa privádza prúdom s priemerom 3,2 až 4,5 mm v množstve 5 až 30 Nm³ · h⁻¹/prúd ako zmes horľavých plynov spalný alebo zvyškový plyn, a množstvo spaľovanej zmesi horľavých plynov sa udržiava v rozmedzí 50 až 150 Nm³ · t⁻¹ dehydrochlórovaného 1,2-dichlóretánu.

2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že spalný alebo zvyškový plyn sa spaľuje v zmesi so zemným plynom tvoriacim 2 až 80 % obj. úhrnného množstva zmesi horľavých plynov.

3. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že zvyškový plyn je zmes plynov vznikajúca oddelením acetylénu a etylénu zo zmesi z vysokotepeľného štiepenia ľahkého benzínu.

4. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že spalný plyn je zvyškový plyn s obsahom 2 až 20 % obj. vodíka z elektrolytickej výroby chlórú.