



УКРАЇНА

(19) UA (11) 40639 (13) C2

(51) 7 C07C21/06, C07C17/25,
C07C17/383, B01J14/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ВІНІЛХЛОРИДУ ТА ПРИСТРІЙ ДЛЯ ЙОГО ЗДІЙСНЕННЯ

(21) 96072650

(22) 06.12.1994

(24) 15.08.2001

(31) P4342042.7

(32) 09.12.1993

(33) DE

(86) PCT/EP94/04050, 06.12.1994

(46) 15.08.2001, Бюл. № 7, 2001 р.

(72) Шварцмайер Петер, DE, Каммерхофер Петер,
DE, Штьогер Манфред, DE, Каллівода Хельмут,
DE, Мільке Інгольф, DE

(73) ХЬОХСТ АКЦІЕНГЕЗЕЛЬШАФТ, DE

(56) US, 3843736;

US, 4788357.

(57) 1. Способ получения винилхлорида из реакционной смеси, образующейся при неполном термическом разложении 1, 2-дихлорэтана при повышенном давлении и температуре от около 450 до 650°C с отгонкой хлористого водорода на первой стадии дистилляции и при отделении на второй стадии дистилляции винилхлорида, его сжижении и возврате части сжиженного винилхлорида на вторую стадию дистилляции в виде флегмы, при подаче оставшейся части отбираемого сжиженного винилхлорида к головной части третьей стадии дистилляции для выпаривания хлористого водорода с частью винилхлорида и их возврата на первую стадию дистилляции, **отличающийся** тем, что в головной части третьей стадии дистилляции выводят часть винилхлорида в смеси со всем количеством извлеченного хлористого водорода и воды, которую затем пропускают через зону осушки, где удаляют значительное количество воды,

после чего возвращают на первую стадию дистилляции, а из нижней части третьей стадии отбирают чистый винилхлорид.

2. Способ по п.1, **отличающийся** тем, что в зоне осушки удаляют воду с применением осушающего средства.

3. Способ по п.2, **отличающийся** тем, что в зоне осушки применяют осушающее средство, которое адсорбирует воду.

4. Способ по п.3, **отличающийся** тем, что в зоне осушки в качестве осушающего средства применяют молекулярное сито или силикагель.

5. Устройство для получения винилхлорида, содержащее зону разложения, первую стадию дистилляции для отделения хлористого водорода, вторую стадию дистилляции для отгонки винилхлорида от высококипящих компонентов и третью стадию дистилляции для отделения хлористого водорода и воды от винилхлорида, **отличающееся** тем, что на линии вывода хлористого водорода, воды и части винилхлорида с третьей стадии дистилляции устанавливают дополнительный узел-зону осушки, в котором удаляют значительное количество воды и который соединяют с первой стадией дистилляции.

6. Устройство по п. 5, **отличающееся** тем, что в зоне осушки оно содержит осушитель, загруженный средством, которое физически адсорбирует воду.

7. Устройство по п. 5 или 6, **отличающееся** тем, что в зоне осушки оно содержит параллельно подключенные осушители.

Из патента США известен способ получения винилхлорида из реакционной смеси, образующейся при неполном термическом разложении 1,2-дихлорэтана при повышенном давлении, предпочтительно при давлении от 8 до 40 ата, и температурах от ок. 450°C до 650°C в отсутствии катализаторов, причем выходящую из зоны разложения смесь газов, состоящую из винилхлорида, хлористого водорода, непрореагировавшего 1,2-дихлорэтана и побочных продуктов, частично отгоняют на первой стадии дистилляции хлористый водород и затем направляют на вторую стадию

дистилляции для винилхлорида, после чего кубовый продукт второй стадии дистилляции перерабатывают известным образом для возврата непрореагировавшего 1,2-дихлорэтана и причем отбираемый в головной части второй стадии дистилляции и сжиженный винилхлорид снова закачивают приблизительно в середину первой стадии дистилляции; этот способ отличается тем, что отбираемый в качестве целевого продукта, сжиженный винилхлорид, который ещё содержит малые количества хлористого водорода, подводят к головной части зоны обезгаживания, в которой пос-

редством циркуляционного испарителя выпаривают часть винилхлорида вместе со всем количеством увлеченного хлористого водорода, конденсируют и снова закачивают приблизительно в середину первой дистилляционной колонны, предназначенной для отгонки хлористого водорода, в то время как из нижней части зоны обезгаживания отбирают чистый винилхлорид.

В этом патенте указано также, что малые количества хлористого водорода, которые удаляют в зоне обезгаживания, ранее отделяли с использованием колонны, заполненной гидроокисью натрия.

Известный способ, однако, имеет тот недостаток, что выходящий из зоны обезгаживания винилхлорид ещё содержит малые количества воды. Практически этого нельзя избежать; прежде всего пуске установки и при прерывании рабочего процесса обязательно вносятся следовые количества воды. Поэтому на практике в зоне обезгаживания работают таким образом, что эти количества воды отделяют через нижнюю часть колонны обезгаживания вместе с хлористым водородом, для этого также становится необходимой колонна, заполненная гидроокисью натрия. Если не осуществлять такого отделения воды через нижнюю часть колонны обезгаживания, то вода попадет вместе с возвращаемым винилхлоридом в циркулирующую смесь и приведет к коррозии омываемых частей оборудования. Такая коррозия не только вредна с экономической точки зрения, но и прежде всего должна быть устранена с точки зрения безопасности процесса.

Теперь было обнаружено, что от колонны, заполненной гидроокисью натрия можно отказаться, если при использовании колонны обезгаживания большую часть воды отводить через головную часть и затем удалять, целесообразно путем высушивания. Возвращаемый в процесс сухой, содержащий хлористый водород винилхлорид не может больше вызывать коррозии.

Таким образом, согласно изобретению предлагается способ получения винилхлорида, отличающийся тем, что из реакционной смеси, образующейся при неполном термическом разложении 1,2-дихлорэтана при повышенном давлении и температурах от ок. 450°C до 650°C в отсутствие катализаторов, на первой стадии дистилляции отгоняют хлористый водород и на второй стадии дистилляции отгоняют винилхлорид, причем отбираемый в головной части второй стадии дистилляции и ожиженный винилхлорид частично возвращают на вторую стадию дистилляции в виде флегмы и оставшуюся часть отбираемого и сжиженного винилхлорида подводят к головной части зоны обезгаживания, в которой выпаривают часть винилхлорида вместе со всем количеством увлеченного хлористого водорода и воды, и после удаления значительного количества воды возвращают в первую дистилляционную колонну, в то время как из нижней части зоны обезгаживания отбирают чистый винилхлорид.

Согласно изобретению предлагается также устройство для осуществления способа получения винилхлорида, содержащего зону разложения (1), первую стадию дистилляции (2) для отделения хлористого водорода, вторую зону дистилляции

(3) для отгонки винилхлорида от высококипящих компонентов и третью стадию дистилляции (4) для отделения хлористого водорода и воды от винилхлорида, отличающееся тем, что оно содержит узел (5) (зона сушки), через который возвращают на первую стадию дистилляции (2) отделенный на третьей стадии дистилляции (4) хлористый водород и воду с винилхлоридом и в котором удаляют значительное количество воды.

Устройство согласно изобретению схематически изображено на рисунке. На нём помимо вышеуказанных позиций (1) - (5) обозначены:

(6) подвод 1,2-дихлорэтана к зоне разложения (1),

(7) линия подвода продуктов разложения к первой стадии дистилляции (2),

(8) линия отделенного хлористого водорода,

(9) линия подвода высококипящих продуктов ко второй стадии дистилляции (3),

(10) линия подвода к конденсатору (11) для сжижения винилхлорида,

(12) линия возврата частичного потока сжиженного винилхлорида ко второй стадии дистилляции (3),

(13) линия отделения высококипящих побочных продуктов,

(14) линия подвода второго частичного потока ожиженного винилхлорида к третьей стадии дистилляции (4),

(15) линия от третьей стадии дистилляции (4) к зоне сушки (5),

(16) линия возврата высушенной смеси хлористого водорода и остального количества винилхлорида к первой стадии дистилляции (2),

(17) линия отделенной воды и

(18) линия чистого винилхлорида.

При отделении воды согласно изобретению в зону сушки поступает высококоррозионная смесь из винилхлорида, хлористого водорода и воды. При этих условиях может происходить известным образом полимеризация винилхлорида (катализ следами металлов). Однако неожиданным образом даже при весьма продолжительном периоде работы в металлическом оборудовании не наблюдалось отложение поливинилхлорида.

Удаление значительных количеств воды согласно изобретению можно осуществлять известным для кислых жидкостей образом. Это можно осуществлять конденсацией воды, предпочтительно, однако, сушкой, например со средствами, которые обуславливают химические превращения, например, жидкими осушителями, такими как концентрированная серная кислота, или твердыми осушителями, такими как пентаоксид фосфора или хлорид кальция. Предпочтительны осушители, которые удерживают воду адсорбтивно, такие как молекулярные сита и особенно силикагель.

Зона осушки состоит преимущественно из двух параллельно подключенных осушителя, причем через один подается водосодержащая возвращаемая смесь, в то время как другой (другие) регенерируется (регенерируются) или соответственно заново загружается (загружаются). Разумеется, можно включать в работу несколько осушителей в серии. Выделяемые в ходе регенерации ценные вещества, винилхлорид и хлористый водород, можно возвращать в процесс.

В предпочтительном варианте выполнения изобретения осушители можно подключать так, чтобы их можно было при регенерации нагревать и промывать инертным газом, таким как двуокись углерода, инертные газы или предпочтительно азот. Подходящими являются, например, трубчатые теплообменники или ёмкости с расположенными внутри змеевиками.

Согласно изобретению можно осушать выходящий из головной части колонны обезгаживающий поток газов или конденсировать головной продукт и конденсат пропускать предпочтительно через осушитель.

Целесообразно располагать осушитель по возможности близко к зоне обезгаживания, поскольку в головной части этой колонны существует наиболее высокая концентрация воды - прежде всего там, где следует осуществлять осушку газовой фазы. В этом случае осушитель можно располагать в начале линии выпаривания.

Если согласно изобретению можно отказаться от колонны, заполненной гидроокисью натрия и подобных устройств, то, само собой разумеется, изобретение охватывает и формы выполнения, при которых - например, в целях безопасности - предусмотрены подобные устройства. В этом случае такие устройства имеют значительно повышенные сроки службы и соответственно пониженные выходы побочных солей и сточных вод.

Если отказываются от последующей обработки гидроокисью натрия или аналогично действующими средствами, не только экономят эти вещества и оборудование, но и отпадают расходы на их обслуживание и сохранение. Кроме того всё оборудование может функционировать в закрытой системе. При этом отпадают также выбросы или соответственно используемые для их предотвращения меры предосторожности, предпринимаемые при их раскрытии, очистке и загрузке.

Изобретение поясняется нижеследующими примерами.

Пример 1.

Поток винилхлорида со средним содержанием воды 29,5 млн.долей прокачивали со скоростью 39 кг/час (давление на входе 16 бар) через трубку (длина 200 мм, диаметр 80 мм), заполненную металлической тканью с плотностью ячеек 125 микрон, загруженной 740 г силикагеля (товарное наименование "блаугель", тонкопористый, размер частиц от 1 до 3 мм). После 21 часа ра-

боты силикагель адсорбировал 15,45 г воды, что соответствовало насыщению 2,1 %. Содержание воды в выходящем потоке винилхлорида составило 7,1 млн.долей.

Для десорбции через аппаратуру пропустили пар низкого давления. Через 180 минут остаточное содержание в силикагеле составило < 0,3 %.

Пример 2.

На промышленной установке поток винилхлорида пропускали со скоростью 39 кг/час через цилиндрический сосуд в течение 19 часов. Сосуд имел все параметры и был загружен аналогично описанному в примере 1. После 19 часов работы насыщение силикагеля составило 3,07 вес.%. Содержание воды в высушенном винилхлориде составило 6,5 млн.долей.

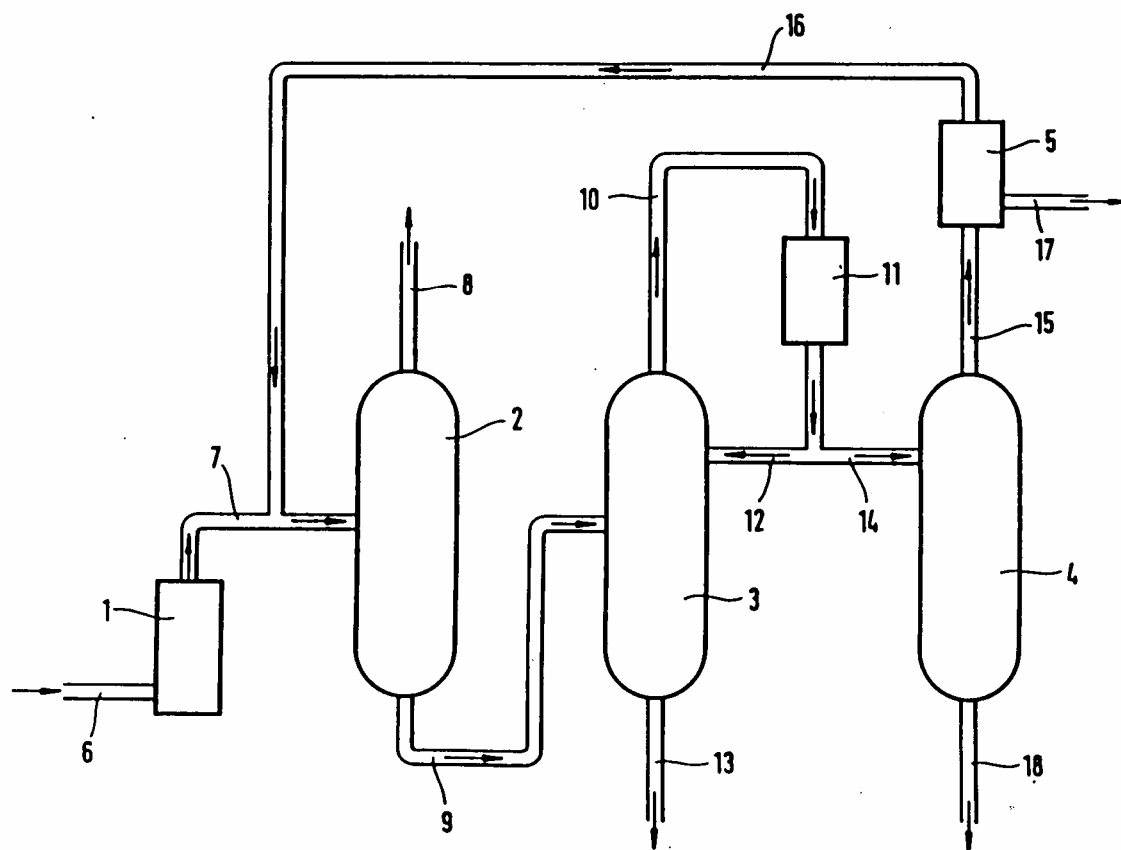
Для регенерации сосуд нагревали до ок.120 °C (внутренняя температура), причем через него пропускали поток азота со скоростью 100 л/час. Через 3 часа насыщение силикагеля составило 0,25 %.

Пример 3.

На промышленной установке поток винилхлорида со средним содержанием воды 30 млн.долей прокачивали со скоростью 34 кг/час через трубку (длина 200 мм, диаметр 80 мм), заполненную молекулярным ситом (товарное наименование "Wessalith US 330", фирма-производитель Дегусса АГ, Ханау, ФРГ), давление на входе 16 бар. После 88 часов работы молекулярное сито адсорбировало 738 г воды, что соответствовало насыщению 31,9 % в расчете на адсорбент. Через 23 часа десорбции при 250°C остаточное содержание составило около 13 вес. %.

Пример 4.

Часть потока из головной части третьей стадии дистилляции, содержащую 0,37 кг винилхлорида с около 4 г (1000 млн.долей) хлористого водорода и около 6 мг (16 млн.долей) воды в газообразном виде отводили и пропускали через осушитель. Осушитель состоял из трубки длиной 200 мм и диаметром 15 мм. Она была заполнена 35 г силикагеля (товарное наименование "блаугель", тонкопористый, размер частиц от 1 до 3 мм). После того, как 100 л указанного газового потока пропустили через этот осушитель, силикагель адсорбировал 12,8 вес % воды. Среднее содержание воды в выходящем потоке газа составило 0,5 млн.долей.



Тираж 50 екз.

Відкрите акціонерне товариство «Патент»
 Україна, 88000, м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101
 (03122) 3 – 72 – 89 (03122) 2 – 57 – 03