



УКРАЇНА

(19) UA (11) 77983 (13) C2

(51) МПК (2006)

C07C 17/25 (2007.01)

C07C 17/38 (2007.01)

C07C 21/00

B01D 1/22

B01D 3/14

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ВІНІЛХЛОРИДУ, ЗДАТНОГО ПОЛІМЕРИЗУВАТИСЯ, З ВИХІДНОГО ПРОДУКТУ, ОДЕРЖАНОГО ПРИ ПІРОЛІЗІ 1,2-ДИХЛОРЕТАНУ

1

2

(21) 20040503606

(22) 15.10.2002

(24) 15.02.2007

(86) PCT/FR02/03518, 15.10.2002

(31) 01/13364

(32) 17.10.2001

(33) FR

(46) 15.02.2007, Бюл. № 2, 2007 р.

(72) Рондо Беатріс, FR, Ванней Франсуа, FR

(73) АТОФІНА, FR

(56) GB 1 218 224 A, 06.01.1971

EP 0 073 941 A, 16.03.1983

(57) 1. Спосіб одержання вінілхлориду, безпосередньо здатного до полімеризації, з усього вихідного продукту, одержаного при піролізі 1,2-дихлоретану, який піддавали операції охолодження, який **відрізняється** тим, що охолоджений вихідний продукт, який складається з рідкої фази і газової фази, далі охолоджують до температури щонайбільше 40°C під тиском у діапазоні від 10 до 15 бар і потім відводять з резервуара в основному при таких же температурах і тисках, причому рідку

фазу залишають у цьому резервуарі протягом щонайбільше 20 хвилин перед розділенням її компонентів.

2. Спосіб за п.1, який **відрізняється** тим, що рідку фазу залишають в резервуарі протягом періоду часу у діапазоні від 5 до 15 хвилин.

3. Спосіб за будь-яким з пп.1 або 2, який **відрізняється** тим, що компоненти розділяють шляхом перегонки під тисками, вищими за атмосферний тиск.

4. Установка для здійснення способу за будь-яким з пп.1-3, яка **відрізняється** тим, що вона складається з теплообмінника зі стікаючою плівкою (2), розміщеного на верхній частині приймального резервуара (3), причому ці одиниці обладнання встановлені між зоною охолодження (7) для охолодження газового потоку, що виходить із зони піролізу (8), і дистиляційною зоною, що включає дистиляційну колону для HC1 (9), дистиляційну колону для вінілхлориду (10) і відповідний пристрій (11) для видалення слідів HC1.

Даний винахід стосується способу одержання вінілхлориду, здатного до полімеризації, з вихідного продукту, одержаного при піролізі 1,2-дихлоретану.

Даний винахід також стосується установки для здійснення цього способу.

Продукти, одержані при піролізі 1,2-дихлоретану, в подальшому позначено як ДХЕ, містять, зокрема, незначну кількість 1,3-бутадієну, близько 10-100 частин на мільйон (ppm) відносно вінілхлориду. Такий вміст 1,3-бутадієну, в подальшому позначено як БД, який знаходять у готовому вінілхлориді, є достатнім для інгібування його полімеризації, і необхідно зменшити вміст БД до менше ніж 8ppm, для того, щоб зробити вінілхлорид здатним полімеризуватися в промислових умовах.

Часто виявлялося, що вміст БД, утвореного в процесі піролізу ДХЕ, є більш низьким при використанні більш чистого зазначеного ДХЕ, але завжди необхідно обмежувати вміст БД у вінілхлориді, одержаному шляхом піролізу ДХЕ, для того, щоб полімеризація вінілхлориду могла протікати нормально.

Для досягнення цього було запропоновано багато способів. У більшості випадків ці способи включають, для того щоб видалити БД, реакції хлорування, хлоргідрування або гідрогенізації у присутності або при відсутності каталізаторів.

Так, [патент FR 1216 030] пропонує очищати вінілхлорид, одержаний при піролізі ДХЕ, змушуючи вінілхлорид проходити у вигляді суміші з хлороводною кислотою у паровій фазі над каталізатором хлоргідрування, таким як  $\text{HgCl}_2$  або  $\text{FeCl}_3$ .

(13) C2

(11) 77983

(19) UA

Однак цей спосіб потребує включення додаткової установки для обробки каталізатора, таким чином, імовірно, значно збільшуючи вартість продукції, і вимагає, щоб принаймні деяка кількість незміненого ДХЕ була відділена від продуктів піролізу.

[У патенті США 3125607] безводний хлор додають до вінілхлориду при температурі від  $-20^{\circ}\text{C}$  до  $0^{\circ}\text{C}$  у співвідношенні хлору до БД, який має бути видалений, приблизно 5:1. Вміст БД змінюється з 200ppm до майже 0ppm через 30 хвилин після хлорування.

Однак цей спосіб має той недолік, що включає додаткову перегонку для видалення хлорованих продуктів з БД, надлишкового хлору і різноманітних домішок, які, імовірно, можуть утворюватися під час хлорування БД.

[Патент США 3125608] розкриває спосіб очищення газоподібного вінілхлориду, що містить БД, шляхом нагрівання зазначеного вінілхлориду з воднем до температури у діапазоні від  $60^{\circ}\text{C}$  до  $250^{\circ}\text{C}$  у присутності каталізатора, який складається з Pd на основі активованого оксиду алюмінію.

Цей спосіб має той недолік, що включає додаткову гідрогенізаційну установку.

Відповідно до способу, [описаного у патенті США 3142709], вінілхлорид очищають від БД за допомогою введення рідкого вінілхлориду у контакт з такою кількістю безводної хлороводневої кислоти, що становить від 0,5% до 5%, за масою, від вінілхлориду протягом періоду у діапазоні від 2 хвилин до 5 годин. Однак цей спосіб застосовують лише до вінілхлориду, уже відділеного від інших продуктів піролізу, і він включає додаткову перегонку.

[Патент FR 1602522] розкриває спосіб одержання вінілхлориду, безпосередньо здатного до полімеризації, який полягає, починаючи з вихідного продукту, одержаного при піролізі ДХЕ, у конденсуванні під тиском, вищим за атмосферний тиск, зазначеного вихідного продукту з метою одержання рідкої фази, яку залишають дозрівати протягом принаймні двох годин при температурі від  $0^{\circ}\text{C}$  до  $100^{\circ}\text{C}$  перед відділенням її компонентів.

Відповідно до цього способу, рідка фаза після такої обробки практично не містить БД. На практиці ця рідка фаза залишається у резервуарах.

Даний метод застосовують більш за все, зокрема, для продуктів піролізу, що містять щонайбільше 10ppm БД відносно вінілхлориду.

Коли продукти піролізу містять більші кількості БД, такі як, наприклад щонайбільше 20ppm, процес проводять у наступний спосіб.

Після попередньої стадії конденсування, яку проводять шляхом відповідного охолодження газоподібних продуктів піролізу, підтримуваних під тиском, вищим за атмосферний тиск, одержують газову фазу, яка знаходиться у рівновазі з рідкою фазою і містить певну кількість БД. Зрілу рідку фазу використовують як рідину для мокрого очищення зазначеної газової фази, для того, щоб поглинути остаточний БД. Потім її піддають подальшому дозріванню протягом принаймні двох годин. Таким чином, повторюючи цю операцію в одній або більшій кількості колон, в залежності від вмісту БД у вихідному продукті піролізу, можна повністю очистити вінілхлорид від БД.

Незважаючи на те, що вони дають задовільні результати, ці різноманітні способи проведення процесу мають багато недоліків.

Для низького вмісту БД цей спосіб застосовують лише до рідкої фази, одержаної після конденсування вихідного продукту, одержаного при піролізі ДХЕ, і не беруть до уваги вміст БД у газовій фазі, який може коливатися і в результаті може бути виявлений у готовому вінілхлориді.

Коли кількості БД вищі, проводять принаймні одну операцію мокрого очищення газової фази рідкою фазою, що дозрівала протягом принаймні двох годин, і рідка газопромивна фаза знову дозріває протягом принаймні двох годин.

Цей процес включає багато додаткових одиниць обладнання і тривалий час утримання, що призводить до утворення великих об'ємів легкозаймистих і токсичних продуктів під тиском.

Заявник виявив, що можливо одержувати вінілхлорид, здатний до полімеризації, без недоліків вищезазначених способів, використовуючи прості та ефективні засоби для зменшення вмісту 1,3-бутадієну (БД) у безперервному потоці, що виходить з піролізу ДХЕ.

Отже, предметом даного винаходу є спосіб одержання вінілхлориду, безпосередньо здатного до полімеризації, з усього вихідного продукту, одержаного при піролізі ДХЕ, що піддавався операції охолодження; зазначений спосіб характеризується тим, що весь охолоджений вихідний продукт, який складається з рідкої фази і газової фази, далі охолоджують до температури щонайбільше  $40^{\circ}\text{C}$  під тиском у діапазоні від 10 до 15 бар, і потім повертають назад із резервуара при в основному однакових температурах і тисках; в цьому резервуарі рідка фаза залишається протягом щонайбільше 20 хвилин, і переважно, протягом періоду часу у діапазоні від 5 до 15 хвилин, перед відділенням її компонентів.

Відповідно до даного винаходу, вираз "вінілхлорид, здатний до полімеризації" означає вінілхлорид, що має вміст БД за масою щонайбільше 8ppm, і переважно від 2 до 7ppm.

Відповідно до даного винаходу, газовий потік, що виходить із піролізної печі (печей), піддають відповідному охолодженню, яке включає послідовність операцій швидкого охолодження і конденсації, що призводить до утворення суміші, в якій газова фаза знаходиться у рівновазі з рідкою фазою. Ця суміш - охолоджений вихідний продукт - включає вінілхлорид, хлороводневу кислоту, незмінений ДХЕ, БД і різноманітні побічні продукти. Кількості БД можуть коливатися у широких межах і залежать, зокрема, від чистоти використовуваного ДХЕ і від умов, за яких піролізується зазначений ДХЕ. У даних способах вони звичайно становлять від 10ppm до 100ppm.

Відповідно до даного винаходу, весь охолоджений вихідний продукт піддають операції подальшого охолодження під тиском, вищим за атмосферний тиск, у теплообміннику типу теплообмінника зі стікаючою плівкою, який він залишає при температурі щонайбільше  $40^{\circ}\text{C}$ . Тиск всередині зазначеного теплообмінника складає щонайбільше 15 бар, і, переважно, від 10 до 15 бар.

Увесь охолоджений вихідний продукт, оброблений таким чином, відразу ж збирають у резервуар при тиску і температурних умовах, майже однакових з тими, за яких він охолоджувався у теплообміннику зі стікаючою плівкою; в цьому резервуарі рідка фаза залишається протягом щонайбільше 20 хвилин і, переважно, протягом періоду у діапазоні від 5 до 15 хвилин.

Далі, компоненти суміші відділяють, використовуючи засоби, відомі за суттю. Однак, відповідно до даного винаходу, віддають перевагу відділенню хлороводневої кислоти від суміші ДХЕ/вінілхлорид у першій дистиляційній колоні, потім вінілхлориду від ДХЕ у другій колоні і, нарешті, останні сліди HCl видаляють у відповідному пристрої.

Вінілхлорид, що виходить із третьої колоні, переважно має вміст БД менше ніж 8 ppm, і, отже, є безпосередньо здатним до полімеризації.

Даний винахід також стосується установки для здійснення цього способу.

Ця установка (1), розміщена на заводі з виробництва вінілхлориду, як показано схематично на Фіг. (площа, позначена пунктиром), вставлена між зоною охолодження (7) для охолодження газового потоку, що виходить із зони піролізу (8), і дистиляційною колоною для HCl (9), і складається з теплообмінника зі стікаючою плівкою (2), розташованого на верхній частині приймального резервуара (3), який являє собою горизонтальний циліндричний резервуар. У теплообмінник (2) подають безперервно охолоджуваний (у 7) вихідний продукт крізь трубопровід (4). У дистиляційну колону для HCl подають вихідний продукт, оброблений в установці (1) - з одного боку, рідкий продукт крізь трубопровід (5), і з іншого боку, газоподібний продукт крізь трубопровід (6). Продукт, який виходить з верхньої частини колоні (9), являє собою HCl, а продукт, який виходить з нижньої частини, є сумішшю, що містить вінілхлорид, незмінений ДХЕ і різноманітні побічні продукти; цю суміш подають у дистиляційну колону для вінілхлориду (10) крізь трубопровід (12), з верхньої частини цієї колоні виходить вінілхлорид (14), який очищають у відповідній установці (11), з якої він виходить крізь (16), і цей вінілхлорид є здатним до промислової полімеризації.

Незмінений ДХЕ і різноманітні побічні продукти видаляються крізь (13).

Залишкова кількість HCl виходить крізь (15).

Установка за даним винаходом спроектована таким чином, що теплообмінник поміщають на приймальний резервуар у такий спосіб, що продукти з теплообмінника стікають безпосередньо у зазначений резервуар.

Теплообмінник зі стікаючою плівкою складається з вертикальних трубок, закритих у каландр, по яких течуть потоки рідини і газу; рідина стікає вниз по стінках зазначених трубок. Охолодження забезпечують за допомогою охолоджувальної води, що тече по боковій поверхні каландра. Фахівець у даній галузі визначить необхідну кількість трубок, придатних для потоків, які мають бути оброблені, і для охолодження.

Даний спосіб і установка для здійснення цього способу відповідно до даного винаходу дають змогу знизити вміст БД у вінілхлориді, роблячи його

безпосередньо здатним до полімеризації. Вони також мають ту перевагу, що знімають потребу в охолодженні верхньої частини дистиляційної колоні для HCl. Наступний приклад ілюструє даний винахід.

#### Приклад

Цей приклад виконують на промисловому підприємстві, як схематично показано на Фіг., і проектується таким чином, що установка може виробляти 50 метричних тонн вінілхлориду, безпосередньо здатного до полімеризації, за годину.

У зону піролізу (8), що складається з трьох печей, подають ДХЕ, що має чистоту 99,7%.

У цій зоні підтримують середню температуру приблизно 480°C і тиск приблизно 30 бар.

Потік, що виходить з цієї зони піролізу, який містить вінілхлорид (ВХ), HCl, незмінений ДХЕ (приблизно 50%), БД та інші побічні продукти, залишає її при температурі, близькій до 480°C і при тиску 30 бар, і входить до зони охолодження (7), що складається з колон швидкого охолодження, яка знижує його температуру до приблизно 180°C, і до різних теплообмінників з різними рівнями холоду, які знижують його температуру з приблизно 180°C до приблизно 60°C.

Увесь охолоджений таким чином вихідний продукт, що залишає (7), який складається з газової фази, що містить вінілхлорид, HCl і невеликі кількості ДХЕ, і з рідкої фази, що містить ДХЕ, вінілхлорид і невеликі кількості HCl, входить у верхню частину теплообмінника зі стікаючою плівкою (2) при температурі приблизно 56°C. Цей теплообмінник складається з 1652 трубок і охолоджується водою з температурою 28°C, яка тече протічєю крізь каландр. Тиск всередині теплообмінника зі стікаючою плівкою (2) становить 14 бар.

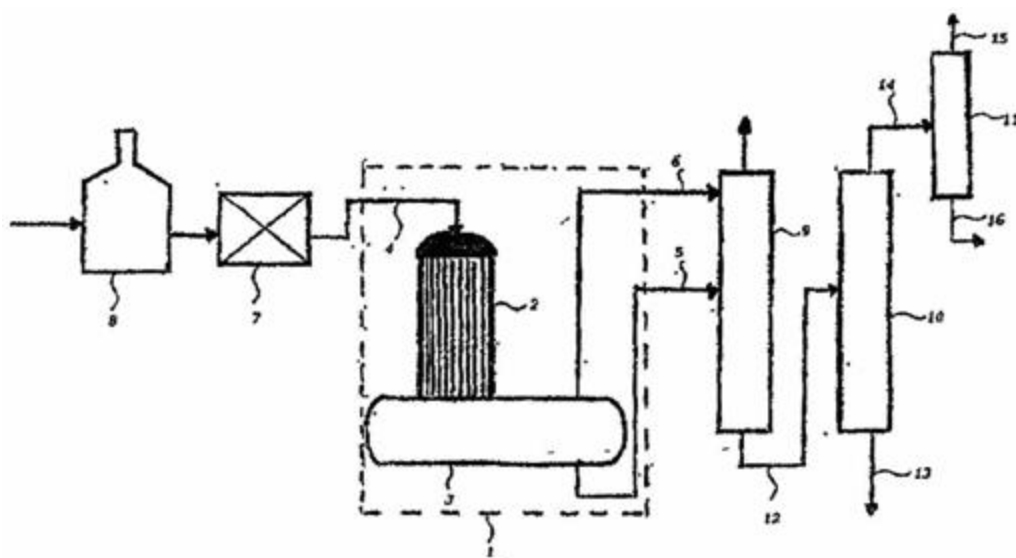
Потік залишає (2) при температурі 37°C і тиску 14 бар і стікає безпосередньо у резервуар (3), що являє собою простий горизонтальний циліндричний резервуар, в якому рідка фаза залишається протягом 15 хвилин при температурі приблизно 37°C і тиску 14 бар. Потім газовий і рідинний потоки спрямовуються до дистиляційної колоні (9) крізь трубопроводи (6) і (5) відповідно. У верхній частині цієї колоні відділяється HCl при температурі приблизно 25°C і тиску 13 бар.

Рідка фаза, що містить ВХ, ДХЕ і різноманітні побічні продукти, вилучається з бойлера, в якому підтримують температуру приблизно 110°C, і надсилається у дистиляційну колону (10) крізь трубопровід (12).

У верхній частині цієї колоні відділяється ВХ при температурі 30°C і тиску 4 бари.

Нижня частина колоні (10), в якій підтримують температуру 150°C, по суті, містить ДХЕ і різноманітні побічні продукти, які вилучаються крізь (13). ВХ далі надходить крізь трубопровід (14) у колону (11), де видаляється залишкова кількість HCl; зазначена HCl вилучається у верхній частині колоні (15).

ВХ, який виходить з цієї колоні крізь (16), має середній вміст БД у діапазоні від 3 ppm до 6 ppm за масою, і, як наслідок, є безпосередньо здатним до полімеризації у промисловому масштабі.



Фиг.