



Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12 o, 19/02

Zgłoszono: 01.IV.1965 (P 108 210)

Pierwszeństwo: 21.IV.1964 Japonia

MKP C 07 c 21/06

Opublikowano: 25.I.1969

UKD

Współtwórcy wynalazku: inż. Shinpei Gomi, inż. Kenjiro Kawazoe
Właściciel patentu: Kureha Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha, Tokio
(Japonia)

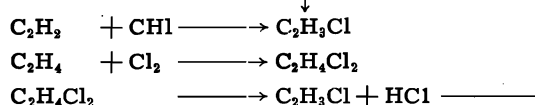
Sposób wytwarzania chlorku winylu

1 Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania chlorku winylu, polegającego na tym, że ropę naftową poddaje się pirolizie prowadzonej w wysokiej temperaturze i otrzymaną gazową mieszaninę zawierającą acetylen, etylen, dwutlenek węgla, tlenek węgla, metan, wodór i inne gazy wprowadza się w reakcję z chlorowodorem i chlorem w celu przeprowadzenia wyłącznie acetylenu i etylenu w chlorek winylu. Stadium oddzielania acetylenu, etylenu i dwutlenku węgla z mieszaniny gazów krakingowych w sposobie według wynalazku jest wyeliminowane.

Znane jest otrzymywanie termicznie krakowanej mieszaniny gazów, zawierającej acetylen, etylen, dwutlenek węgla i inne gazy przez pirolizę w wysokiej temperaturze węglowodorów i stosowanie bezpośrednio tej mieszaniny do wytwarzania chlorku winylu z wyeliminowaniem stadium oddzielania acetylenu i etylenu, na przykład z brytyjskiego opisu patentowego nr 954791 i opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 858 347, przy czym w metodzie tej stosuje się bezpośrednio do wytwarzania chlorku winylu rozcieńczoną mieszaninę gazową, zawierającą acetylen i etylen.

W brytyjskim opisie patentowym nr 954 791 podana jest metoda wytwarzania chlorku winylu z termicznie krakowanej mieszaniny gazów zawierającej acetylen i etylen, polegająca na wprowadzeniu w reakcję tej mieszaniny z chlorowodo-

2 rem, w celu przeprowadzenia tylko acetylenu w chlorek winylu i następnie oddzieleniu chlorku winylu z tej mieszaniny gazów przez absorpcję i destylację. Pozostałą resztę mieszaniny gazowej wprowadza się w reakcję z chlorem, w celu przeprowadzenia etylenu w dwuchloroetan, który oddziela się i oczyszcza, po czym poddaje termicznemu krakingowi, otrzymując chlorek winylu i chlorowodór stosowany znowu do wytwarzania chlorku winylu, po zawróceniu do pierwszego stadium procesu. Następujący schemat wyjaśnia bliżej proces wytwarzania chlorku winylu:



W celu otrzymywania wyżej wspomnianej termicznie krakowanej mieszaniny gazów, która ma być stosowana w omawianym znanym procesie, należy termiczny kraking prowadzić przez bezpośrednie poddawanie gazu o wysokiej temperaturze spalania w zetknięcie z węglowodorem. Z punktu widzenia ekonomii ciepła, korzystnie jest żeby składnik palny w gazie reakcyjnym, zawierającym metan, tlenek węgla, wodór i tak dalej, mógł być stosowany jako źródło ciepła.

W tym przypadku, z termicznie krakowanej mieszaniny gazowej przed zastosowaniem jej usuwa się dwutlenek węgla za pomocą absorbentów,

takich jak amoniak, etanoloamina, węglan potasu i wodorotlenek sodu, tak że zawartość dwutlenku węgla w gazie reakcyjnym stosowanym jako paliwo jest bardzo mała. Jednakże do usunięcia dwutlenku węgla jest niezbędna duża ilość energii i specjalne urządzenie, tak że ze względów ekonomicznych pożądane jest w tym procesie prowadzenie reakcji acetyleny z chlorowodorem lub reakcji etylenu z chlorem bez oddzielenia dwutlenku węgla i stosowanie gazu pozostałego po reakcji bezpośrednio jako paliwa do rozkładu węglowodoru.

Oczywistym jest z podanego wyżej schematu reakcji i jednocześnie jak najbardziej pożądanym, żeby stosunek acetyleny do etylenu w mieszaninie gazów po termicznym krakingu wynosił około 1. W celu otrzymania takiej mieszaniny gazów, kraking należy prowadzić w wysokiej temperaturze i w związku z tym potrzebna jest duża ilość paliwa.

Gdy pozostały resztkowy gaz, zawierający dwutlenek węgla zawraca się do obiegu i stosuje jako paliwo, występuje w procesie akumulacja dwutlenku węgla, w wyniku czego zmniejsza się ilość acetyleny, wydajność operacji takich jak przeprowadzana w procesie reakcja, destylacja i absorpcja spada i trzeba operować dużymi ilościami gazu. Wskutek tego powstają niedogodności związane z powiększaniem wymiarów urządzenia, takich jak średnica i wysokość wieży absorpcyjnej i ze zwiększeniem zużycia energii cieplnej w związku z powiększeniem się ilości rozpuszczalnika. Szczególnie w reakcji acetyleny i chlorowodoru dwutlenek węgla zostaje zaabsorbowany przez katalizator, absorpcja acetyleny i chlorowodoru na katalizatorze zostaje przerywana, aktywność katalizatora obniża się i w rezultacie zmniejsza się ilość otrzymywanego chlorku winylu za pomocą określonej ilości katalizatora.

Wynalazek umożliwia wykorzystanie gazu resztkowego jako paliwa w pirolizie węglowodorów, eliminując jednocześnie akumulację dwutlenku węgla.

Według wynalazku chlorek winylu wytwarza się w sposób następujący. Otrzymany z pirolizy ropy naftowej gaz, zawierający acetylen, etylen, dwutlenek węgla, tlenek węgla, metan, wodór i inne gazy uwalnia się przez wymywanie kolejno wodą i naftą od substancji węglowych i smołowych oraz wyższych nienasyconych węglowodorów mających więcej niż trzy atomy węgla, po czym wprowadza w reakcję z chlorowodorem w obecności katalizatora w postaci chlorku rtęci absorbowanego na węglu aktywnym i oddziela utworzony chlorek winylu, a następnie usuwa znajdujący się w gazie acetylen przez poddawanie reakcji z chlorem i oddziela utworzony dwuchloroocetan, który poddaje się termicznemu rozkładowi w celu wytworzenia chlorku winylu i chlorowodoru. Chlorek winylu oddziela się, chlorowódor zawraca się do reakcji z gazem krakingowym a pozostały resztkowy gaz skierowuje się jako paliwo do pirolizy węglowodorów. Według wynalazku, przed przeprowadzeniem pirolizy węglowodorów do gazu resztkowego, dodaje się wodór w

ilości takiej, żeby stosunek wartości kalorycznej gazowego wodoru do wartości kalorycznej gazu resztkowego wynosił 0,05:1. Wynalazek umożliwia więc wykorzystanie gazu resztkowego jako paliwa do pirolizy oraz wyeliminowanie występującego w znanych procesach akumulowania się dwutlenku węgla.

Korzyści, funkcjonalność i efektywność wynalazku w praktyce wyjaśniają bliżej wykresy podane na rysunkach. Fig. 1 przedstawia graficznie wpływ dodawania wodoru do zawracanego gazu resztkowego na stężenia acetyleny i etylenu oraz na stężenie dwutlenku węgla, przy czym na osi odciętych naniesione są wielkości stosunku wartości opałowej dodawanego wodoru do wartości opałowej zawracanego gazu resztkowego, na osi rzędnych zaś — stężenie C_2H_2 , C_2H_4 w % objętościowych; uzyskiwany efekt podany jest w wartościach kalorycznych. Fig. 2 przedstawia graficznie wpływ dodawania wodoru do zawracanego gazu resztkowego na wydajność acetyleny + etylenu w stosunku do wyjściowych węglowodorów, jako funkcję stosunku wartości opałowych jak na fig. 1. Fig. 3 przedstawia wpływ dodawania wodoru do zawracanego gazu resztkowego na zawartość w m^3/m^3 acetyleny i etylenu w mieszaninie gazów otrzymanych po termicznym krakingu, również jako funkcję wartości opałowych. Fig. 4 przedstawia wpływ dodawania wodoru do zawracanego resztkowego gazu na wydajność olejów aromatycznych takich jak: benzen, toluen, ksylen i tym podobne, w postaci funkcji wartości podanych na osi odciętych.

W sposobie według wynalazku w pierwszym stadium procesu wprowadza się wodór do komory spalania razem z resztkowym gazem, zawierającym dwutlenek węgla, zwracany ze stadium usuwania acetyleny. Powstającą w wyniku spalania wodę usuwa się łatwo przez oziębienie mieszaniny gazów z termicznego krakingu. Wskutek tego unika się niedogodności związanych z akumulowaniem się dwutlenku węgla i zmniejszaniem stężenia acetyleny i etylenu.

Przez ograniczenie stosunku wartości kalorycznych dodawanego wodoru i gazu resztkowego do 0,05:1 uzyskuje się szereg korzyści.

W wyniku prowadzenia procesu sposobem według wynalazku przez zmienianie warunków znaleziono zależność, przedstawioną na fig. 1 pomiędzy stosunkiem kalorycznych wartości i stężenia acetyleny i etylenu i stężenia dwutlenku węgla. Z tych wyników okazało się, że stężenie acetyleny i etylenu zwiększa się, gdy zwiększa się wartość kaloryczna wodoru, a odwrotnie — zmniejsza się stężenie dwutlenku węgla. W dodatku wydajność acetyleny + etylenu w stosunku do wyjściowego węglowodoru znacznie zwiększa się, a ilość gazu z termicznego krakingu znacznie zmniejsza, jak to wynika z wykresu na fig. 2. Następnie wydajność aromatów zawierających głównie powstający jako produkt uboczny benzen znacznie zwiększa się, na co wskazuje fig. 4, a ponadto ilość węgla i smoły unoszona przez gaz z termicznego krakingu zmniejsza się i łatwo można te produkty oddzielić w prosty spo-

sób. Na przykład w przypadku niedodawania wodoru, jak widać na fig. 2 i 4 (mianowicie gdy stosunek kalorycznej wartości równa się zero), całkowita wydajność acetyleny + etylenu w stosunku do wyjściowego węglowodoru wynosi 48%, a wydajność aromatów 3,5%, w przeciwieństwie do tego, w przypadku stosunku wartości kalorycznej wynoszącego 0,16, powyższe wydajności wzrastają i wynoszą odpowiednio 54% i 10,8%.

Jak już wspomniano wyżej ilość dodawanego wodoru powinna odpowiadać stosunkowi wartości kalorycznej 1:0,05. W przypadku, gdy stosunek wartości kalorycznej jest niższy od 0,05, nie można oczekiwać zwiększenia się wydajności acetyleny i etylenu, a w przypadku, gdy stosunek wartości kalorycznej jest wyższy od 1, wydajności stopniowo obniżają się.

W praktyce jest szczególnie korzystne, żeby stosunek teoretycznej ilości tlenu dla paliwa składającego się z wodoru i zawracanego gazu resztkowego do dostarczanej ilości tlenu (który tu określa się jako „stosunek teoretyczny tlenu”) wynosił powyżej 1. Stosując taki teoretyczny stosunek tlenu można zwiększyć wydajność acetyleny, etylenu i aromatycznego węglowodoru i zmniejszyć ilość tworzącego się dwutlenku węgla.

Wynalazek wyjaśniają nie ograniczając jego zakresu następujące przykłady oraz przykład porównawczy.

Przykład I. 1590 m³/godzinę wodoru, 1841 m³/godzinę gazu resztkowego (stosunek kaloryczny 0,645) i 1670 m³/godzinę tlenu (teoretyczny stosunek tlenu = 1,205) spalono razem. Produkt spa-

lania wodoru, gazu resztkowego, tlenu utrzymywano w temperaturze 2000—2500° i wtryskiwano ropę naftową w ilości 2770 kg/godzinę, prowadząc termiczny kraking. Po oziębieniu gazu otrzymanego przez termiczny kraking, za pomocą strumienia wody, gaz przemoty wodą i naftą w celu oddzielenia i usunięcia 0,3 g/m³ sadzy i substancji smołowych z gazu. Po usunięciu sadzy i substancji smołowych z gazu, przemoty gaz dwuchloroetanem, ażeby usunąć wyższe nienasycone węglowodory, zawierające więcej niż 3 atomy węgla. Oczyszczony gaz w ilości 5666 m³/godzinę zawierał 9,90% acetyleny, 10,66% etylenu i 8,75% dwutlenku węgla, a stosunek objętościowy termicznie krakowanego gazu do acetyleny i etylenu wynosił 4,86 m³/m³. Wydajność acetyleny i etylenu w stosunku do wyjściowej ropy naftowej wynosiła 53,7%, a wydajność aromatycznego węglowodoru — 10,7%.

Gaz z termicznego krakingu ogrzano wstępnie do temperatury 130°C i przeprowadzono do reaktora napełnionego węglem aktywnym zawierającym chlorek rtęci, do którego doprowadza chłorowodor otrzymany z termicznego krakingu dwuchloroetanu, w ilości stechiometrycznej w stosunku do acetyleny, znajdującego się w gazie z termicznego krakingu. Reakcję prowadzono w temperaturze 180°C pod ciśnieniem 5 kG/cm² w celu przeprowadzenia acetyleny w chlorek winylu, który następnie absorbowano w dwuchloroetanem, ażeby utworzony chlorek winylu usunąć z gazu pochodzącego z termicznego krakingu. Reakcja zachodziła ilościowo i wydajność chlorku winylu

	Przykład II	Przykład III	Przykład porównawczy
Resztkowy gaz reakcyjny — paliwo	2930 m ³ /godz.	3160 m ³ /godz.	3430 m ³ /godz.
H ₂	1018 m ³ /godz.	533 m ³ /godz.	—
Stosunek wartości kalorycznych	0,309	0,161	—
O ₂	2030 m ³ /godz.	2050 m ³ /godz.	2040 m ³ /godz.
Teoretyczny stosunek tlenu	1,063	0,91	0,715
Ropa naftowa	2770 kg/godz.	2770 kg/godz.	2770 kg/godz.
Gaz krakowany	6030 m ³ /godz.	6060 m ³ /godz.	6370 m ³ /godz.
Stężenie C ₂ H ₂	9,16%	9,12%	7,88%
Stężenie C ₂ H ₄	10,20%	10,10%	8,60%
Stężenie CO ₂	19,12%	26,78%	30,81%
Stężenie węgla + smoła	0,3 g/m ³	0,3 g/m ³	0,8 g/m ³
Wydajność C ₂ H ₂ + C ₂ H ₄	54,0%	53,8%	48,5%
Wydajność aromatów	10,0%	9,5%	3,5%
Krakowany gaz/C ₂ H ₂ + C ₂ H ₄	5,16 m ³ /m ³	5,20 m ³ /m ³	6,07 m ³ /m ³
Skład resztkowego gazu reakcyjnego:			
O ₂	2,05%	2,92%	2,63%
N ₂	4,53%	4,45%	4,33%
CO	16,83%	18,56%	16,52%
CH ₄	13,18%	13,11%	10,22%
CO ₂	22,60%	30,56%	37,19%
C ₂ H ₂	0,45%	0,39%	0,25%
C ₂ H ₄	0,64%	1,16%	0,67%
H ₂	40,82%	30,37%	27,36%

w stosunku do acetyleny wynosiła 98%.

Gaz z termicznego krakingu po usunięciu acetyleny przeprowadzonego w chlorek winylu, zawierał etylen, metan, tlenek węgla, wodór, dwutlenek węgla itd. Gaz ten oraz chlor wprowadzano oddzielnie do ciekłego dwuchloroetanu. Reakcję między tym gazem i chlorem prowadzono w ciekłej fazie dwuchloroetanu w temperaturze 30—80°C. Stosunek etylenu w gazie do chloru utrzymywano w granicach 1,0—1,1, ażeby uniknąć korozji. Etylen został więc usunięty z termicznie krakowanego gazu w postaci dwuchloroetanu, ilość gazu resztkowego wówczas po usunięciu etylenu wynosiła 5000 m³/godzinę. Skład tego gazu był następujący:

O ₂	N ₂	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄
0,66%	6,97%	15,02%	14,81%	10,50%	50,00%	0,37%	1,06%

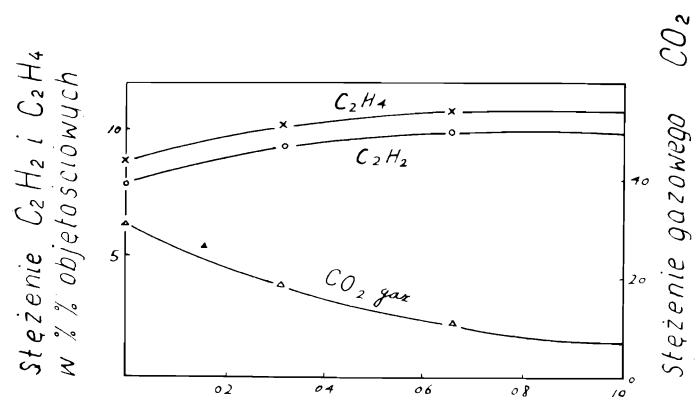
Utworzony dwuchloroetan poddawano termicznemu rozkładowi przez ogrzewanie do temperatury 500°C, na chlorek winylu i chlorowódor, który oddzielono od chlorku winylu, po czym stosowano do reakcji z acetylenem znajdującym się w krakowanym gazie. Wydajność chlorku winylu w stosunku do etylenu w krakowanym gazie wynosiła 93%. Część resztkowego gazu reakcyjnego, z którego usunięto acetylen i etylen zastosowano do termicznego rozkładu wyjściowych węglowodorów w sposób opisany, część zaś stosowano jako źródło ciepła w termicznym rozkładzie dwuchloroetanu lub część stosowano jako źródło ciepła potrzebnego do destylacji i innych celów.

Następująca tablica zawiera dane dotyczące dwóch przykładów (II i III) procesów prowadzo-

nych sposobem według wynalazku, analogicznie jak w przykładzie I. Ponadto w tablicy podane są dane dotyczące procesu porównawczego (przykład porównawczy) bez dodawania wodoru. Tablica podaje również wyniki prowadzonych procesów, z których wynika wyższość procesów ujętych przykładami II i III w stosunku do procesu porównawczego pod względem wydajności acetyleny, etylenu i aromatów.

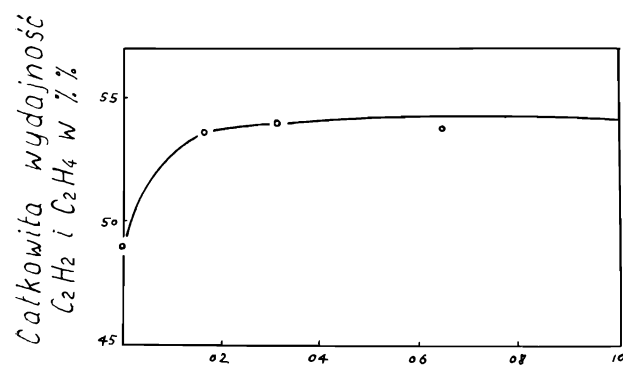
Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania chlorku winylu z otrzymanej przez pirolizę ropy naftowej mieszaniny gazowej zawierającej acetylen, etylen, dwutlenek węgla, tlenek węgla, metan, wodór, wyższe nienasycone węglowodory o więcej niż 3 atomach węgla, którą po usunięciu wyższych nienasyconych węglowodorów, oraz substancji węglowych i smołowych wprowadza się w reakcję z chlorowodem i po oddzieleniu utworzonego chlorku winylu, wprowadza w reakcję z chlorem i poddaje utworzony dwuchloroetan, termicznemu rozkładowi w celu otrzymania chlorku winylu i chlorowodoru, zwracanego do reakcji z gazem krakingowym, a resztkowy gaz otrzymany z reakcji z chlorem stosuje jako paliwo do pirolizy ropy naftowej, **znamienny tym**, że do resztkowego gazu przed pirolizą ropy naftowej wprowadza się wodór w ilości takiej, żeby stosunek wartości kalorycznych wodoru i gazu resztkowego wynosił 0,05—1,00 i spala z doprowadzonym tlenem.



Stosunek wartości opałowych dodawanego wodoru i gazu resztkowego

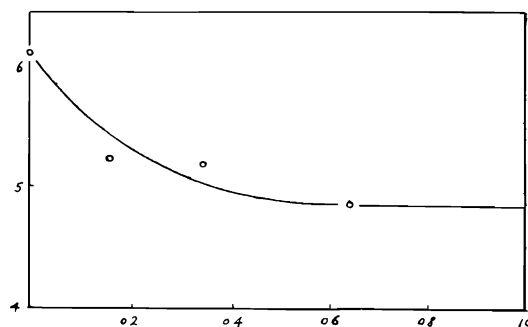
Fig. 1



Stosunek wartości opałowych dodawanego wodoru i gazu resztkowego

Fig. 2

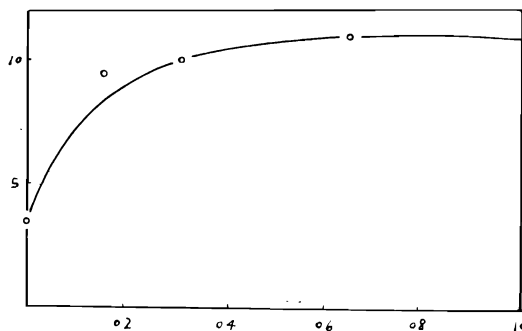
Zawartość $C_2H_2 + C_2H_4$
w mieszaninie gazów z ter-
micznego krokingu.



Stosunek wartości opałowych doda-
wanego wodoru i gazu resztkowego

Fig. 3

Wydajność związków
dramatycznych w %.



Stosunek wartości opałowych doda-
wanego wodoru i gazu resztkowego.

Fig. 4