



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 06.IV.1965 (P 108 261)

Pierwszeństwo: 22.VII.1964 Niemiecka
Republika
Federalna

Opublikowano: 25.X.1968

Kl. 12 o, 19/02

MKP C 07 c 21/02

CZYTELNIA

UKD

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: Hans Leuck, dr inż. Erich Kratz

Właściciel patentu: Dynamit Nobel Aktiengesellschaft, Troisdorf (Nie-
miecka Republika Federalna)

Sposób wytwarzania chlorku winylu z chlorowodoru i acetylenu

1

Znane metody wytwarzania chlorku winylu w skali technicznej polegają na addycji chlorowodoru do acetylenu nad nieruchomymi kontaktami zawierającymi rtęć. Trudności, w tym procesie następuje silnie egzotermiczny przebieg reakcji, lotność chlorku rtęci i oddzielanie chlorku winylu od gazów resztkowych.

Wysokie temperatury reakcji, na przykład do 250°C, ułatwiają odprowadzanie ciepła reakcji wskutek powiększenia różnicy temperatur w porównaniu z czynnikiem chłodzącym, ale jednocześnie powodują wzmożenie tendencji do sublimacji stosowanego najczęściej jako katalizator chlorku rtęci, którego prężność pary w wymienionych temperaturach wynosi około 160 mm Hg. Ponadto wraz z podwyższeniem temperatury wzrasta szybkość reakcji, podczas gdy odprowadzanie ciepła jest tylko proporcjonalne do różnicy temperatur. Wskutek tego powyżej określonej temperatury reakcji wydzielonego ciepła nie można już odprowadzić całkowicie przez zwiększanie różnicy temperatur. Nadmiar ciepła wywołuje dalszy wzrost temperatury mieszaniny reakcyjnej i z kolei zwiększenie ciepła reakcji, bez istotnego podwyższenia temperatury czynnika chłodzącego. Ponadto w wyższych temperaturach stopień przemiany obniża się, ponieważ równowaga termodynamiczna przyłączenia chlorowodoru do acetylenu ulega przesunięciu w kierunku niekorzystnym.

Jeżeli zaś temperaturę obniży się poniżej okre-

2

lonej wartości, wówczas pomimo korzystnych warunków równowagowych stopień przemiany również spada, ponieważ z obniżeniem temperatury maleje szybkość reakcji. Obciążenie reaktora zostaje więc wyznaczone przez pewną specyficzną temperaturę, która w zasadzie zależy od termodynamiki i kinetyki reakcji, rodzaju masy kontaktowej i charakterystycznych cech konstrukcyjnych reaktora.

W większości znanych sposobów stosuje się w celu uzyskania wysokiego stopnia przemiany wysokie temperatury (na przykład 220°C) w wąskich strefach reakcyjnych, które stopniowo przesuwają się w warstwie kontaktu, przy czym naturalnie okres aktywności masy kontaktowej zostaje obniżony (zwłaszcza przy dużych przerobach, które zwiększają szybkość przemieszczania się „miejsc gorącego”); albo też w niskich temperaturach reakcji na przykład 50–60°C stosuje się dodatek gazu obojętnego, lub zawraca duże ilości produktu, przy czym sublimowanie katalizatora zostaje znacznie zmniejszone, lecz należy przy tym liczyć się z bardzo złym stopniem przemiany na jedno przejście.

Dalszym problemem ze względu na ekonomię sposobów dotychczas stosowanych jest przeróbka produktu reakcji. W celu uzyskania dobrego stopnia przemiany stosuje się z reguły 5–15% nadmiar chlorowodoru, który następnie usuwa się z mieszaniny poreaekcyjnej za pomocą wody lub lu-

gu. Chlorowódor użyty w nadmiarze zostaje więc stracony i stwarza trudne zagadnienie neutralizacji ścieków. Ponadto w płuczce wodnej traci się znaczne ilości chlorku winylu, a gazy pochodzące z syntezy zostają nasycone parą wodną. W związku z tym gazy te przed głębokim oziębieniem albo przed sprężeniem, wymagają osuszenia w ob-
szernych urządzeniach za pomocą środków osuszających.

W innych znanych sposobach gazy obojętne oddziela się od chlorku winylu przez znaczne obniżenie temperatury (do 30–60°C poniżej zera), następnie odparowuje zawarty w nich chlorowódor i acetylen i ponownie zwraca do procesu. Straty materiałowe występujące w tych metodach są z reguły znaczne.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania chlorku winylu z chlorowodoru i acetyleny pod ciśnieniem normalnym przy użyciu katalizatorów z chlorku rtęci na trwale umieszczonych nośnikach. Proces polega na tym, że część gazowego produktu reakcji wprowadza się do obiegu w celu rozcieńczenia równocząsteczkowej gazowej mieszaniny wsadowej, składającej się z acetyleny i chlorowodoru, przy czym stosunek objętościowy gazu świeżego do gazu obiegowego wynosi od około 1:1 do około 1:3, zaś szybkość przepływu gazu i chłodzenie reaktora ustala się w taki sposób, że synteza przebiega na całej długości przestrzeni reakcyjnej w temperaturze 110°C–170°C. Odpowiada to wydajności kontaktu 150–180 kG chlorku winylu na 1 m³ masy kontaktowej na godzinę.

Część produkcyjną mieszaniny gazowej opuszczającej reaktor, po sprężeniu do około 6–8 ata w temperaturze około 30–35°C, najkorzystniej w temperaturze 35°C, rozdziela się na fazę gazową i fazę ciekłą, którą po dalszym oziębieniu do temperatury około –25°C stosuje się jako środek absorbujący nadmiar chlorowodoru i resztkowego acetyleny z głęboko oziębionej w tym celu fazy gazowej, przy czym substancje te jako produkty wyjściowe do desorpcji doprowadza się z powrotem do reaktora. W razie potrzeby w celu skuteczniejszego wymywania chlorowodoru i acetyleny, do chlorku winylu skroplonego w opisanych warunkach dodatkowo dodaje się w obiegu kołowym odgazowany i schłodzony produkt końcowy.

Sposób według wynalazku umożliwia prowadzenie procesu technicznego wytwarzania chlorku winylu w temperaturze regulowanej, niezależnie od wielkości przerobu i w znacznym stopniu izotermicznym rozkładzie temperatury na całej długości rury zawierającej kontakt; co prowadzi do uzyskiwania dobrego stopnia przemiany przy niewielkim sublimowaniu kontaktu i wysokiej wydajności reaktora oraz praktycznie całkowitego zużycia materiałów wyjściowych tylko w syntezie chlorku winylu i zredukowania strat chlorku winylu do minimum.

Według wynalazku osiąga się to w ten sposób, że za pomocą obiegu kołowego chlorku winylu prowadzonego przez reaktory, poziom temperatury w reaktorze i stężenie równocząsteczkowej mie-

szaniny wsadowej nastawia się tak, iż na całej długości rury zawierającej kontakt wytwarza się w wysokim stopniu izotermiczny rozkład temperatury, a więc następuje rozciągnięcie strefy reakcji, co w połączeniu z przyspieszeniem przepływu gazów, umożliwia odprowadzanie większych ilości ciepła przy zmniejszonym spadku temperatury. Po sprężeniu chłodzonej mieszaniny poreakcyjnej do około 7 ata, gaz resztkowy traktuje się chlorowanymi węglowodorami, które oddziela się od fazy gazowej w temperaturze około 35–40°C w postaci ciekłej i poddaje dalszemu oziębieniu. Stwierdzono przy tym, że w fazie ciekłej pozostają jedynie niewielkie ilości chlorowodoru i acetyleny, jeżeli fazę tę oddzieli się od fazy gazowej w dostatecznie wysokiej temperaturze. Jeżeli rozdzielone w ten sposób fazy po oziębieniu do temperatury od –25 do –20°C prowadzi się w przeciuprądzie przez kolumnę absorbującą, wówczas chlorowódor i acetylen zawarte w strumieniu gazu obojętnego zostają w wysokim stopniu zaabsorbowane przez chlorek winylu. Rozpuszczone substancje, które z kolei praktycznie biorąc całkowicie zostają odpędzone z chlorowęglowodorów zwraca się ponownie do reakcji, dzięki czemu straty materiałowe można zmniejszyć do minimum.

W celu uzyskania wyższej sprawności absorpcyjnej skrubera można zwiększyć ilość cieczy myjącej przez dodanie odgazowanego, ochłodzonego obiegowego chlorku winylu pobranego z desorbera, albo też nawet jako ciecz myjącą stosować wyłącznie ten produkt. Ponadto straty chlorku winylu obniżają się do minimum dzięki uniknięciu obróbki mieszaniny reakcyjnej wodą i ługiem.

Odzyskiwanie nadmiaru chlorowodoru i resztkowego acetyleny, jak i zwracanie ich do procesu, umożliwiają takie wyregulowanie parametrów obiegu chlorku winylu przez reaktory i w związku z tym taką regulację temperatury reakcji, że synteza przebiega w warunkach optymalnych pod względem okresu aktywności kontaktu, stopnia przemiany i wydajności reaktora.

Urządzenie do wytwarzania chlorku winylu sposobem według wynalazku przedstawione jest schematycznie na rysunku, zaś sposób według wynalazku wyjaśnia bardziej szczegółowo przykład wytwarzania 1 tony chlorku winylu.

Przykład. 418 kG acetyleny o czystości 99,98% wagowo i 595 kG chlorowodoru o czystości 92,8% wagowo z przewodów 1 i 2, oraz około 64 kg mieszaniny gazowej pozostałej po oddzieleniu chlorku winylu, składającej się z 68,3% wagowo chlorowodoru, 21,1% wagowo acetyleny resztkowego i 10,6% wagowo chlorku winylu z przewodu 3 i mieszaninę obiegową z przewodu 4, doprowadza się wspólnym przewodem 5 do reaktora 6, w którym przebiega reakcja addycji chlorowodoru i acetyleny nad stałym złożem katalizatorów chlorortęciowych osadzony na węglu aktywowanym.

Mieszaninę gazów i par opuszczającą reaktor przewodem 7 rozdziela się na strumień produkcyjny 8 i strumień obiegowy 9, który po obniżeniu temperatury do pożądanej wartości w chłodnicy 10,

doprowadza się za pośrednictwem dmuchawy 11 i przewodu 4 ponownie do reaktora 6.

Udział ilościowy mieszaniny gazowej zawracanej do obiegu dobiera się w taki sposób aby w rurach reaktora wytworzył się w wysokim stopniu izotermiczny rozkład temperatury przy około 98% molowych przemiany acetyleny i aby zapewnić odprowadzanie ciepła reakcji chłodnicą 12 przy wydajności kontaktu wynoszącej około 150—170 kG chlorku winylu na 1 m³ kontaktu i 1 godzinę, w temperaturze około 110—170°C. W tym zakresie temperatury prężność par chlorku rtęci wynosi 1—8 mm Hg, wskutek czego skłonność katalizatora do sublimacji jest niewielka.

Strumień produkcyjny z przewodu 8 o przybliżonym składzie: gazy obojętne 0,7% wagowych, acetylen 1,3% wagowych, chlorowodór 4,2% wagowych, chlorek winylu 93,5% wagowych i inne węglowodory 0,3% wagowych, po obniżeniu temperatury w chłodnicy 13, podwyższeniu ciśnienia do około 7 ata w sprężarce 14 i częściowym skropleniu w chłodnicy 15, rozdziela się w rozdzielaczu 16 na fazę gazowo-parową składającą się z chlorowodoru, acetyleny i drobnej ilości chlorku winylu i fazę ciekłą stanowiącą głównie chlorek winylu. Temperaturę przy tym reguluje się w taki sposób, że skropliny zawierają najwyżej do 0,005% wagowych chlorowodoru i acetyleny. Dzięki temu, po wymianie ciepła w wymienniku ciepła 17 i ochłodzeniu do temperatury około -25°C w chłodnicy 18, skropliny mogą być doprowadzone do głowicy kolumny 20 jako ciecz myjąca. Fazę gazowo-parową doprowadzoną w chłodnicy 19 do temperatury -25°C, po oddzieleniu skondensowanych w tej temperaturze skroplin, złożonych głównie z chlorku winylu i połączeniu ich z zasadniczym kondensatem, przeprowadza się przez kolumnę 20 przeciwnie do fazy ciekłej, wskutek czego chlorowodór i acetylen zostają w wysokim stopniu wymyte ze strumieniem gazu obojętnego.

Gaz poreakcyjny opuszczający skruber przewodem 21, w ilości na przykład 11 kG, zawiera w przybliżeniu 0,05—0,07% wagowo chlorowodoru, 20,5% wagowo chlorku winylu i 79,5% wagowo gazów obojętnych, które usuwa się na zewnątrz.

Chlorek winylu obciążony chlorowodorem i acetylenem, po wyjściu z kolumny 20 poddany wymianie ciepła w wymienniku ciepła 17 przeprowadza się przewodem 22 do zbiornika skroplin z kolumny odpędowej 23 i wspólnie ze skroplonymi w urządzeniu 24 oparami z kolumny odpędowej podaje pompą 25 do wieży do odgazowania 26, w której pod ciśnieniem około 6,5 ata i w temperaturze 42—45°C na dnie wieży odbywa się oddzielenie chlorku winylu od chlorowodoru i ace-

tyleny. Większość oparów chlorku winylu uchodzącego łącznie z tymi gazami przez głowicę wieży wykrapla się w urządzeniu 24, reszta zaś — w warstwie kształtek wypełniających kolumnę 23 — podczas wymiany ciepła z obciążonym chlorkiem winylu doprowadzonym przewodem 22. Mieszaninę gazową z kolumny odpędowej w ilości około 64 kG, o składzie: 60,3% wagowych chlorowodoru, 21,1% wagowych acetyleny i 10,6% wagowych chlorku winylu zawraca się przewodem 3 do syntezy.

Gromadzący się na dnie kolumny odgazowany produkt podaje za pomocą pompy 27 do urządzenia 28, tu przepuszcza przez wodorotlenek potasu w kawałkach, w celu całkowitego zobojętnienia i następnie wprowadza do kolumny destylacyjnej 29. Stąd wyżej wrzące chlorowęglowodory odciąga się przewodem 30 jako ciecz wyczerpaną, zaś czysty chlorek winylu gromadzi się w kondensatorze 31 i przetłacza za pomocą pompy zwrotnej 32 przez przewód 33 do zbiorników próbnych. W razie potrzeby ochłodzony produkt z kolumny desorpcyjnej kieruje się przewodem 34, jako ciecz myjącą do absorbera 20.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania chlorku winylu z chlorowodoru i acetyleny pod ciśnieniem normalnym, przy użyciu katalizatorów z chlorku rtęci na trwale umieszczonych nośnikach, **znamienny tym**, że część gazowego produktu reakcji wprowadza się do obiegu, w celu rozcieńczenia równocząsteczkowej mieszaniny wsadowej, przy czym stosunek gazu świeżego do gazu obiegowego wynosi od 1:1 do 1:3, zaś szybkość przepływu gazu i chłodzenie reaktora dobiera się w taki sposób, że synteza przebiega na całej długości przestrzeni reakcyjnej w temperaturze 110°C—170°C, zaś część mieszaniny gazowej opuszczającej reaktor spręża się do około 6—8 ata w temperaturze około 30—35°C, najkorzystniej w temperaturze 35°C, rozdziela na fazę gazową i fazę ciekłą, którą po dalszym oziębieniu do około -25°C stosuje się jako ciecz myjącą do absorpcji chlorowodoru, stanowiącego nadmiar i resztkowego acetyleny z również głęboko oziębionej w tym celu fazy gazowej, przy czym po desorpcji surowce te doprowadza się ponownie do reaktora.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako dodatek do skroplonego chlorku winylu stosuje się odgazowany i ochłodzony produkt końcowy, albo też produkt ten stosuje się samodzielnie w obiegu kołowym w celu wymywania chlorowodoru i acetyleny.

