

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

59088

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 29.XI.1967 (P 123 798)

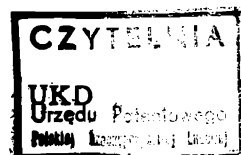
Pierwszeństwo: 30.XI.1966 Japonia

Opublikowano: 5.III.1970

Kl. 12 o, 19/02

MKP C 07 c

21/06



Współtwórcy wynalazku: Shinpei Gomi, Koichi Washimi

Właściciel patentu: Kureha Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha, Tokio
(Japonia)

Sposób wytwarzania chlorku winylu

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania chlorku winylu z otrzymanej przez pirolizę ropy naftowej, mieszaniny gazów zawierających acetylen i etylen oraz inne produkty rozkładu węglowodorów bez wydzielania z tej mieszaniny gazowej acetyleny i etylenu.

Znany jest sposób otrzymywania mieszaniny gazowych produktów pirolitycznego rozkładu węglowodorów za pomocą pary wodnej ogrzanej do wysokiej temperatury, zawierającej acetylen i etylen, oraz bezpośrednie użycie tej mieszaniny do dalszych reakcji bez wyodrębnienia z niej acetyleny i etylenu. Na przykład z brytyjskiego opisu patentowego nr 603099 i opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 2 858 347 znane jest wykorzystanie rozcieńczonej mieszaniny gazowej zawierającej acetylen i etylen bezpośrednio do produkcji chlorku winylu.

Znane sposoby wytwarzania chlorku winylu z acetyleny, etylenu i chlorku polegają na działaniu wytwarzanego w dalszych etapach chlorowodoru na mieszaninę gazowych produktów pirolitycznego rozkładu węglowodorów, zawierającą acetylen i etylen, przy czym do chlorku winylu prze-reagowuje jedynie acetylen. Następnie chlorek winylu usuwa się na drodze absorpcji, a pozostały gaz wprowadza w reakcję z chlorem. Z mieszaniny poreakcyjnej wydziela się etylen w postaci dwuchloroetyleny, który oczyszcza się przez rafinację i poddaje pirolizie do chlorku winylu.

2

Powstający przy tym chlorowódor wykorzystuje się — jak już wspomniano — w pierwszym etapie procesu. Taki sposób wytwarzania chlorku winylu podaje na przykład brytyjski opis patentowy nr 603099.

We wspomnianym wyżej przypadku mieszaninę gazowych produktów pirolitycznego rozkładu węglowodorów otrzymuje się sposobem polegającym na bezpośrednim zetknięciu gazów spalinowych o wysokiej temperaturze i węglowodoru. Jest to tak zwany płomieniowy proces pirolizy. Mieszaninę taką uzyskuje się również w wyniku pirolizy węglowodorów w procesie prowadzonym w regeneracyjnym systemie piecowym, w tak zwanym procesie Wulffa.

W pirolizie płomieniowej, gdzie krakowanie odbywa się przez wprowadzenie węglowodorów bezpośrednio do mających wysoką temperaturę gazów spalinowych, stężenie acetyleny i etylenu w mieszaninie jest małe, ponieważ gazy spalinowe rozcieńczają produkty rozkładu węglowodorów, z wyjątkiem szczególnego przypadku, gdy jako paliwo stosuje się wodór. Na przykład jeśli jako paliwo stosuje się gaz odpadowy z procesu, zawierający takie składniki jak metan, wodór, tlenek i dwutlenek węgla, a jako surowiec do pirolizy stosuje się frakcje ropy naftowej o temperaturze wrzenia od 30 do 140°C, wówczas skład mieszaniny poreakcyjnej podany jest w tablicy 1.

3
Tablica 1

Skład gazu po pirolizie płomieniowej w procentach objętościowych:

Acetylen	8,19
Etylen	9,81
Dwutlenek węgla	24,18
Tlenek węgla	15,24
Wodór	28,60
Metan	11,98
Azot	2,00

Stężenie acetyleny i etylenu w mieszaninie jest w takim przypadku tak małe, że w procesie syntezy i wydzielania chlorku winylu trzeba operować znacznymi ilościami gazów. Dlatego też dążono do wyraźnego zmniejszenia ilości gazu, stosowanego w syntezie chlorku winylu, poprzez zwiększenie stężenia acetyleny i etylenu na drodze wyodrębnienia i usuwania dwutlenku węgla z procesu lub zasilania układu nie tylko za pomocą odpadowego gazu z procesu, lecz także wodorem lub metanem uzyskiwanym poza układem reakcyjnym i używania ich jako paliwa. Niemniej jednak wydzielanie dwutlenku węgla jest operacją nieekonomiczną, zaś stosowanie wodoru lub metanu jako paliwa napotyka nieraz na trudności związane z instalacją.

Z drugiej strony, przy pirolizie węglowodorów w regeneracyjnych układach piecowych rozcieńczanie gazów popirolitycznych gazami spalinowymi nie następuje wcale, stężenie acetyleny i etylenu w mieszaninie gazowej jest duże, a ilość gazu stosowanego do syntezy chlorku winylu jest więc stosunkowo niewielka. Przykładowo w wyniku pirolizy surowca węglowodorowego jakim jest na przykład frakcja ropy naftowej o temperaturze wrzenia 30—140°C, otrzymuje się gaz mieszany o składzie podanym w tablicy 2.

Tablica 2

Skład gazu po pirolizie w piecu regeneracyjnym w procentach objętościowych:

Acetylen	13
Etylen	14
Dwutlenek węgla	2
Tlenek węgla	9
Wodór	39
Metan	21
Azot	2

W przypadku takim jednak skład mieszaniny gazowych produktów rozkładu, a w szczególności stężenie acetyleny i etylenu zmienia się w czasie na skutek cyklicznego charakteru działania pieca regeneracyjnego, w którym okres pracy wynosi kilka minut.

Dlatego też, jeśli z tak otrzymanej mieszaniny gazowej acetylen i etylen wydzieli się i oczyszcza, wówczas w prowadzeniu procesu nie występują żadne trudności. Natomiast, w przypadku bezpośredniego wykorzystania mieszaniny gazowej, pochodzącej z rozkładu węglowodorów do syntezy chlorku winylu bez uprzedniego wydzielania z niej acetyleny i etylenu, dobranie odpowiedniego przepływu chlorowodoru i chloru jest bardzo trudne i wówczas straty acetyleny i etylenu lub chlorowodoru są znaczne.

W opisanym wyżej układzie do prowadzenia reakcji rozkładu, energię niezbędną do dokonania pirolizy węglowodorów uzyskuje się z regeneratora przez bezpośrednie zetknięcie poddawanego pirolizie węglowodoru z regeneratorem. Czas kontaktowania potrzebny do prowadzenia rozkładu jest stosunkowo znaczny i dlatego wydajność acetyleny w odniesieniu do ilości wprowadzonego surowca jest zwykle mniejsza. Na przykład w przypadku pirolizy frakcji ropy naftowej o temperaturze wrzenia 30—140°C wydajność procesu wynosi 45—50% w opisanym wyżej układzie w porównaniu z wydajnością 50—54% uzyskiwaną w krawingu płomieniowym.

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania chlorku winylu, pozwalający na rozwiązanie szeregu wspomnianych wyżej trudności.

Według wynalazku ropę naftową poddaje się pirolizie za pomocą pary wodnej ogrzanej do temperatury 1600°—2300°C, otrzymując mieszaninę gazowych produktów rozkładu o znacznej zawartości acetyleny i etylenu. W znany sposób z tej mieszaniny gazowej usuwa się związki tleno-węglowe, substancje smoliste i wyższe węglowodory, zawierające trzy lub więcej atomów węgla w cząsteczce, po czym oczyszczony gaz poddaje się działaniu chlorowodoru w takich warunkach, że jedynie acetylen ulega reakcji do chlorku winylu. Następnie mieszaninę gazową, z której uprzednio usunięto acetylen, poddaje się reakcji z chlorem, w wyniku której jedynie etylen reaguje do dwuchloroetyleny, który z kolei poddaje się pirolizie. Otrzymuje się chlorek winylu i chlorowodor, który zawraca się i wykorzystuje do reakcji z acetylenem, a pozostały gaz resztkowy zawraca się jako paliwo potrzebne do prowadzenia pirolizy węglowodorów w pierwszym etapie. W wyniku pirolizy prowadzonej za pomocą pary wodnej ogrzanej do wysokiej temperatury w podgrzewaczu uzyskuje się mieszaninę gazowych produktów rozkładu o dużej zawartości acetyleny i etylenu.

Stosowaną w pirolizie węglowodorów parę wodną ogrzewa się do temperatury od 1600—2300°C w podgrzewaczu opalanym odpadowym gazem uzyskiwanym w stadium wytwarzania dwuchloroetyleny przez poddawanie mieszaniny gazowej pozbawionej acetyleny reakcji z chlorem. Mieszanina węglowodorów używana jako surowiec po wprowadzeniu do tak ogrzanej pary ulega pirolizie. Do ogrzewania pary stosuje się jeden z niżej opisanych podgrzewaczy.

Takim podgrzewaczem może być piec regeneracyjny, w którym ogniotrwałą substancją stanowiącą nośnik ciepła (regenerator) jest tlenek glinu lub cyrkonu. Po okresie, w którym piec zostaje nagrzany poprzez spalanie w nim odpadowego gazu z procesu, obieg czynników przełącza się w ten sposób, że para wodna wchodzi w bezpośredni kontakt z nagrzanym wypełnieniem regeneratora i ogrzewa się do wysokiej temperatury. Dzięki zainstalowaniu dwóch lub więcej takich pieców można uzyskać ciągle wytwarzanie pary wodnej o wysokiej temperaturze. W innych rozwiązaniach można zastosować przeponowy wymiennik ciepła zbudowany z rur lub cegieł wykonanych z takich materiałów ogniotrwałych jak tlenki glinu lub cyrko-

nu. W takim układzie para jest ogrzewana w sposób ciągły ciepłem przewodzonym przez ogniotrwałą ściankę, pochodzącym z gorących gazów spalinyowych, uzyskiwanych przez spalanie odpadkowego gazu z procesu.

Para, stosowana w sposobie według wynalazku, nie powinna zawierać więcej niż około 20% mowych zanieczyszczeń takich, jak tlenek węgla, dwutlenek węgla i azot, gdyż wówczas nie powoduje ona trudności w prowadzeniu procesu. W celu zwiększenia wydajności acetyleny i etyleny, jest szczególnie korzystne dodawanie do pary wodoru lub gazu zawierającego wodor.

Temperatura pary stosowanej w sposobie według wynalazku wynosi od 1600 do 2300°C, ponieważ ze względu na wytwarzanie chlorku winylu pożądanym jest, aby stosunek acetyleny do etyleny wynosił około 1, a to można uzyskać przy stosunkowo wysokiej temperaturze rozkładu węglowodorów. Dlatego też przy użyciu pary o temperaturze niższej od 1600°C potrzebne są duże jej ilości, aby spełnić warunek wysokiej średniej temperatury reakcji, co byłoby nieekonomiczne.

Gdy temperatura pary wynosi ponad 2300°C, wówczas dysocjacja termiczna pary wodnej zachodzi już w znacznym stopniu, a ponadto para oraz produkty jej dysocjacji reagują z węglowodorami tworząc tlenek węgla i inne związki powodujące niekorzystne zmniejszenie zawartości acetyleny i etyleny.

Przy zachowaniu wspomnianego wyżej zakresu temperatury pary, stosunek wagowy ilości pary do ilości węglowodoru niezbędny do spełnienia warunku dostarczenia odpowiedniej ilości ciepła dla przeprowadzenia pirolizy wynosi od 4:1 i 11:1. Przy takim stosunku produkty rozkładu zostają odpowiednio rozcieńczone i wydajność etyleny i acetyleny w stosunku do wprowadzonego surowca jest również korzystna.

Pirolizę prowadzi się pod ciśnieniem wynoszącym od 10 atn do 200 mm Hg, ponieważ przy ciśnieniu większym od 10 atn wydajność acetyleny i etyleny niekorzystnie się zmniejsza, natomiast przy ciśnieniu poniżej 200 mm Hg korzyści ze zwiększonej wydajności acetyleny i etyleny stają się mniejsze niż koszty związane ze zużyciem energii na sprężanie mieszaniny gazowej wprowadzanej do następnego stopnia procesu.

Czas potrzebny do przeprowadzenia pirolizy dobiera się odpowiednio w zależności od temperatury reakcji, ciśnienia oraz rodzaju stosowanego surowca i wynosi on zwykle najkorzystniej od 1/1000 do 1/10 sek.

Jako surowiec wyjściowy stosuje się lekkie frakcje ropy naftowej (o temperaturze wrzenia do 100 lub 190°C) zawierające 2 lub więcej atomów węgla w cząsteczce, lecz frakcje cięższe mogą być również stosowane. Cięższe frakcje używa się przede wszystkim wówczas, gdy pożądanym jest wytwarzanie związków aromatycznych lub smół jako produktów ubocznych.

W tablicy 3 podano przykładowe warunki prowadzenia procesu pirolizy frakcji ropy naftowej o temperaturze wrzenia 30—140°C sposobem według wynalazku oraz skład uzyskanej mieszaniny gazowej.

Tablica 3

I. Wytwarzanie pary o wysokiej temperaturze w piecowym układzie regeneracyjnym.	
5	Temperatura uzyskiwanej pary 2000°C
	Ciśnienie uzyskiwanej pary 3 atn
	Ilość uzyskiwanej pary 100 kg/godz.
II. Surowiec: frakcja ropy naftowej o temperaturze wrzenia 30—140°C.	
10	Temperatura podgrzanego surowca 500°C
	Ciśnienie surowca 2 atn
	Ilość podawanego surowca 20 kg/godz.
15	III. Ciśnienie reakcji rozkładu 1 atn
	IV. Czas trwania reakcji rozkładu 1/500 sek.
20	V. Skład uzyskanego z rozkładu gazu w procentach objętościowych:
	Metan 17,5
	Acetylen 17,5
25	Etylen 19,3
	Propylen i inne wyższe węglowodory 2,4
	Tlenek węgla 7,4
	Dwutlenek węgla 0,5
30	Wodór 33,7
	Azot 1,7

Wydajność acetyleny i etyleny w tym przykładowym procesie wynosiła 57% wagowych w stosunku do wprowadzonego surowca.

Następujący przykład wyjaśnia wykorzystanie sposobu według wynalazku.

Przykład. Gaz odpadkowy, pochodzący ze stadium wytwarzania dwuchloroetyleny (przez poddawanie mieszaniny gazowej pozbawionej acetyleny reakcji z chlorem), w ilości 14,2 m³/godz. spalano z 65 m³/godz. powietrza podgrzanego wstępnie do temperatury 200°C. Spalanie wykonywano w piecu regeneracyjnym wypełnionym kształtkami ogniotrwałymi z tlenku cyrkonu. Temperatura spalania gazu wynosiła 2200°C. Temperatura wypełnienia pieca regeneracyjnego wynosiła przypuszczalnie ponad 2000°C. Następnie do pieca wprowadzono parę wodną o ciśnieniu 2 atn, w ilości 60 kg/godz. Po podgrzaniu temperatura wynosiła 2000°C.

W układzie tym znajdowały się dwa piece pracujące na przemian, w których na zmianę prowadzono spalanie gazu i podgrzewanie pary. Wytwarzano w sposób ciągły 55 kg/godz. pary o temperaturze 2000°C i ciśnieniu 1 atn, którą wprowadzano bezpośrednio z wnętrza pieca do reaktora pirolizy. Do reaktora wprowadzano jednocześnie surowiec węglowodorowy ogrzany do temperatury 500°C z szybkością 17,5 kg/godz.

Jako surowiec węglowodorowy stosowano frakcje ropy naftowej o temperaturze wrzenia 30—140°C. Piroliza przebiegała w sposób ustalony i w wyniku jej uzyskiwano mieszaninę gazowych produktów rozkładu o składzie podanym w tablicy 4.

7
Tablica 4

Składnik gazu	I l o ś ć		
	kg	kmol	% obj.
Metan	2,80	0,175	16,9
Acetylen	4,55	0,175	16,9
Etylen	5,40	0,193	18,6
Propylen i wyższe węglowodory	1,90	0,035	3,4
Tlenek węgla	0,84 (jako węgiel)	0,070	6,7
Dwutlenek węgla	0,06 (jako węgiel)	0,0005	0,5
Wodór	0,74	0,370	35,1
Azot	0,56	0,020	1,9
Razem	16,85	1,0385	100
Substancje smoliste	1,21	—	—

Wydajność sumaryczna acetyleny i etylenu: 54,5%

Wytworzony w wyniku pirolizy gaz chłodzono przez zraszanie wodą, a następnie na drodze przemawiania ciężkim olejem usuwano zeń substancje smoliste.

Tak oczyszczony gaz po pirolizie sprężano do ciśnienia 7 atm i ochładzano do temperatury -30°C , celem wydzielenia węglowodorów aromatycznych. Następnie z mieszaniny usuwano węglowodory zawierające trzy i więcej atomów węgla w cząsteczce przez absorpcję w ciężkim oleju.

W ten sposób otrzymywano 23 m³/godz. oczyszczonego gazu zawierającego 17% acetyleny i 18,6% etylenu. Gaz ten następnie podgrzewano do temperatury 130°C i wprowadzono do reaktora acetylenowego, wypełnionego węglem aktywnym, zawierającym chlorek rtęciowy. Jednocześnie do reaktora tego wprowadzono chlorowodor wytworzony w etapie pirolitycznego rozkładu dwuchloroetyleny z szybkością zasadniczo odpowiadającą równomolowym ilościom chlorowodoru i acetyleny w mieszaninie reakcyjnej, czyli z szybkością 0,173 kmola/godz. Reakcję prowadzono w temperaturze 180°C i pod ciśnieniem 6 atm. tak, że w tych warunkach jedynie acetylen reagował z chlorowodem dając prawie ilościowo chlorek winylu. Wytworzony chlorek winylu wydzielano na drodze absorpcji w dwuchloroetylenie.

Wydajność chlorku winylu z acetyleny w reaktorze acetylenowym wynosiła 98%.

Następnie gaz popirolityczny, z którego został już usunięty acetylen w postaci chlorku winylu kierowano do reaktora etylenowego, wypełnionego dwuchloroetylenem jako rozpuszczalnikiem. Do reaktora tego wprowadzono również gazowy chlor z szybkością odpowiadającą zasadniczo równomolowym ilościom etylenu i chloru, to jest z szybkością 0,19 kmola/godz. Reagenty rozpuszczały się w rozpuszczalniku i reagowały ze sobą. Temperatura reakcji wynosiła od 30 do 40°C , ciśnienie — 5,5 atm.

W wyniku tej reakcji etylen zawarty w gazie popirolitycznym przeszedł w dwuchloroetylen i został oddzielony od gazu resztkowego. Wydajność dwuchloroetyleny wynosiła 98% wydajności teoretycznej. Ilość gazu odpadkowego z procesu o składzie podanym w tablicy 5 wynosiła 14,2 m³/godz.

8
Tablica 5

Skład gazu odpadkowego w % objętościowych

Metan	27,6
Tlenek węgla	11,0
Wodór	57,7
Azot	3,0
Acetylen	0,2
Etylen	0,5

Gaz odpadkowy zwracano i wykorzystywano jako gaz opałowy w piecu regeneracyjnym w pierwszym etapie procesu. Uzyskany dwuchloroetylen oczyszczano przez destylację i poddawano pirolizie z szybkością 17,8 kg/godz. w temperaturze 500°C i pod ciśnieniem 7 atm. W wyniku pirolizy uzyskano chlorek winylu i chlorowodor. Chlorowodor po wydzieleniu z chlorku winylu zwracano i wykorzystywano do zasilania reaktora acetylenowego.

Wydajność chlorku winylu z dwuchloroetyleny wynosiła 98% wydajności teoretycznej.

Prowadząc proces sposobem według wynalazku otrzymywano chlorek winylu w ilości 20,8 kg/godz., który następnie oczyszczano i stosowano do polimeryzacji.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania chlorku winylu z otrzymanej przez pirolizę ropy naftowej, mieszaniny gazów zawierającej acetylen i etylen oraz inne produkty rozkładu węglowodorów bez wydzielania z tej mieszaniny acetyleny i etylenu, polegający na usunięciu z gazu po pirolizie związków tleno-węglowych, substancji smolistych i wyższych węglowodorów, zawierających trzy lub więcej atomów węgla w cząsteczce, działaniu chlorowodoru w warunkach, w których jedynie acetylen ulega reakcji do chlorku winylu, poddaniu mieszaniny gazowej pozbawionej acetyleny reakcji z chlorem i pirolizie otrzymanego dwuchloroetyleny do chlorku winylu i chlorowodoru **znamienny tym**, że pirolizę węglowodorów prowadzi się za pomocą pary wodnej ogrzanej do temperatury 1600° — 2300°C w podgrzewaczu opalanym odpadkowym gazem, uzyskiwanym w stadium wytwarzania dwuchloroetyleny przez poddawanie mieszaniny gazowej pozbawionej acetyleny reakcji z chlorem.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się parę wodną, zawierającą nie więcej niż 20% molowych zanieczyszczeń takich jak tlenek węgla, dwutlenek węgla i azot, przy czym pirolizę prowadzi się w ciągu 1/1000 do 1/10 sekundy.

3. Sposób według zastrz. 1—2, **znamienny tym**, że jako surowiec wyjściowy stosuje się frakcję ropy naftowej o temperaturze wrzenia od temperatury rozpoczęcia destylacji do 190°C , zawierającą węglowodory o dwóch lub więcej atomach węgla w cząsteczce.