

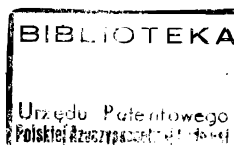
14 lutego 1927 r.

4

URZĄD PATENTOWY



CO 7c 17/02



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 4832.

Kl. 12 o 2.

Kazimierz Smoleński
(Warszawa, Polska).

Sposób chlorowania gazowych węglowodorów nienasyconych (olefinowych) lub ich mieszanin z gazowymi węglowodorami nasyconymi i innymi składnikami technicznych gazów palnych.

Zgłoszono 25 lutego 1922 r.

Udzielono 1 maja 1926 r.

Badania nad pirogenacją, czyli destylacją rozkładową w wysokich temperaturach, ropy naftowej i jej destylatów wykazały, że otrzymywane przez pirogenację gazy (w ilości około 40—45% wagowych na surowiec) zawierają znaczne ilości węglowodorów olefinowych, np. w temperaturze 600° do 620° około 30 — 35%, w temperaturze 650° — 670° około 25%, w temperaturze 700° — 720° około 5 — 20%, w temperaturze 750° — 770° około 8 — 10% objętościowych (w 100 objętościach gazu). Badania dalsze wykazały, że wśród tych węglowodorów olefinowych główną część składową stanowią: a) przy wykonaniu pirogenacji w niższych temperaturach (np. 600°

do 650°) obok etylenu, propilenu, butylen i erytren; b) w temperaturach wyższych (np. 700° — 750°) — głównie etylen.

Produkty przyłączania chloru do tych węglowodorów olefinowych są same przez się cennymi rozpuszczalnikami technicznymi a prócz tego ważnymi produktami wyjściowymi dla szeregu cennych produktów chemicznych. Przedmiot wynalazku niniejszego stanowi nowa metoda chlorowania gazowych węglowodorów nienasyconych (olefinowych), np. etylenu, propilenu i t. d., oraz ich mieszanin z gazowymi węglowodorami nasyconymi, np. z metanem, etanem i t. d., oraz z innymi składnikami technicznych gazów palnych (np. z wodorem, tlenkiem wę-

gla, azotem i t. d.), mająca na celu otrzymanie głównie wspomnianych produktów przyłączenia.

Przy chlorowaniu etylenu i jego homologów stosuje się zwykle katalizatory takie, jak trójtlenek antymonu i inne. Sposób niniejszy obchodzi się bez katalizatorów specjalnie wprowadzanych; zastępują je same tworzące się chlorki, np. $C_2H_4Cl_2$, które, jako dobre rozpuszczalniki dla węglowodorów z jednej, a dla chloru z drugiej strony, znacznie przyspieszają proces chlorowania. Niewprowadzanie do reakcji specjalnych katalizatorów, takich jak $SbCl_3$, oprócz obniżenia kosztów produkcji ma w przypadku mieszanin gazowych tę jeszcze zaletę, że chlorowanie prowadzi głównie do wytworzenia produktów przyłączenia chloru do węglowodorów olefinowych, które dalszemu chlorowaniu naogół nie ulegają wcale lub tylko w stopniu nieznaczny, i pozwala uniknąć reakcji między chlorem i zawartymi w gazach w znacznych ilościach: metanem, etanem, wodorem i tym podobnych.

Sposób obecny pozwala prowadzić chlorowanie w sposób ciągły, bezpośrednio związany np. z pirogenacją ropy, w aparatach prostej konstrukcji, i usuwa niebezpieczeństwa zbyt gwałtownego przebiegu reakcji, który ewentualnie mógłby doprowadzić do wybuchu.

W celu chlorowania wprowadza się gazy, np. otrzymywane przez pirogenację ropy naftowej lub jej destylatów, po uprzednim skropleniu z nich smoły i wymyciu „benzoli” w skrubrze, do naczynia reakcyjnego o kształcie wydłużonym (rury, wieży), pionowo lub skośnie ustawionego, napełnionego drobnokawałkowym materiałem odpornym na działanie chloru, np. kulkami lub krótkimi rurkami glinianymi, porcelanowymi, szklanymi. Razem z gazem wprowadza się chlor, którego ilość reguluje się w odpowiedni sposób, np. tak ażeby gazy wychodzące po chlorowaniu zawierały tylko nieznaczne ilości chloru.

Bieg mieszaniny gazów i chloru może być skierowany w dwojaki sposób: a) bądźto w kierunku zgóry do dołu, a więc równolegle do ściekających chlorków, b) bądź w kierunku zdołu do góry, a więc w kierunku przeciwnym do ściekających chlorków. Sposób pierwszy stosuje się przeważnie w tym przypadku, kiedy chodzi o uzyskanie tylko produktów przyłączenia chloru do węglowodorów olefinowych, sposób drugi w przypadku dążenia do uzyskania oprócz produktów przyłączenia produktów dalszego chlorowania, a więc zastąpienia wodoru przez chlor. Zresztą oprócz kierunku mieszaniny gazowej do osiągnięcia tego samego celu, t. j. otrzymania bądźto tylko produktów przyłączenia, bądźto prócz tego produktów zastąpienia, możemy dojść jeszcze: a) przez zmianę stosunku ilości chloru do ilości gazu, b) przez ogrzewanie ewentualnie oziębianie odpowiednich odcinków drogi reakcyjnej.

Po wyjściu z właściwego naczynia reakcyjnego gazy w każdym razie przejść muszą przez chłodnicę w celu skroplenia zawartych w nich w postaci pary chlorków.

Fig. 1 daje przykład urzeczywistnienia opisanego sposobu w odmianie 1-szej, t. j. przy kierunku gazów i chloru zgóry nadół. Do części górnej *b* wieży *a* wchodziły parowodami *j* i *k* gazy oraz chlor, których mieszanina ewentualnie przechodzi przez szereg rurek, umieszczonych między dnami w części wieży *c* (rurki te w razie potrzeby mogą być oziębiane lub ogrzewane), poczem idą przez główną część wieży *a*, wypełnioną np. porcelanowymi lub glinianymi kulkami lub odcinkami rurek, spoczywającymi na ruszcie (dziurkowanym dnie) *h*. Różne odcinki drogi mieszaniny gazowej mogą być ewentualnie ogrzewane lub oziębiane; po wyjściu z dolnej części *d* wieży gazy wraz z chlorkami przechodzą przez chłodnicę *e* i zbiornik *f*, w którym pozostają skroplone chlorki, podczas kiedy gazy dążą dalej

przewodami *l* do przyrządów przemylających i pochłaniających.

Fig. 2 daje przykład urzeczywistnienia opisanego sposobu w odmianie 2-giej, t. j. przy kierunku gazów i chloru zdołu do góry. Do części dolnej *b*¹ wieży *a* (część ta może być ewentualnie oziębiana lub ogrzewana) wchodzi gazy *j* oraz chlor *k*, dążące dalej przez główną część wieży *a*, wypełnioną np. porcelanowymi lub glinianymi kulkami lub odcinkami rurek, spoczywającymi na ruszcie *h*. Różne odcinki tej części wieży mogą być ewentualnie ogrzewane lub oziębiane. Po wyjściu z właściwej wieży gazy przechodzą przez chłodnicę *e*, w celu skroplenia lotnych chlorków, powracających do górnej części *d*¹ wieży, poczem idą dalej do przyrządów przemylających i pochłaniających. Ciekłe chlorki zebrane w dolnej części *b*¹ wieży przez chłodnicę *g* trafiają do zbiornika *f*.

Gazy wychodzące z aparatu chlorującego po skropleniu z nich chlorków ciekłych w odpowiednich chłodnicach zawierają jednak jeszcze znaczne ilości bardziej lotnych chlorków głównie 1.2. dwuchloroetanu ($C_2H_4Cl_2$), co tłumaczy się znaczną prężnością pary tych chlorków nawet w niskiej temperaturze. W celu uzyskania tych cennych chlorków a zarazem oczyszczenia od nich gazów, według proponowanego obecnie sposobu poddaje się te gazy przemylaniu w przyrządach wieżowych lub innych (skrubarach) zapomocą celowo wybranych rozpuszczalników, posiadających znaczną zdolność do rozpuszczania chlorków (np. $C_2H_4Cl_2$) oraz znacznego obniżenia prężności ich pary w roztworze. Jako takie rozpuszczalniki posiadające przytem odpowiednio wysoki punkt wrzenia, wypróbowano: olej ciężki i olej antracenowy ze smoły węglowej oraz olej gazowy z ropy naftowej i znaleziono, że nadają się one dobrze do tego celu. Z otrzymanego ze skrubera roztworu oddestylowuje się chlorki np. do 130° — 140°, a pozostały rozpuszczalnik

używa się ponownie do przemylania gazów. Gazy przed wprowadzeniem do skrubera podlegają ewentualnie oczyszczeniu od resztek chloru oraz od pewnej ilości utworzonego chlorowodoru, np. przez przemylanie wodą lub rozcieńczonym roztworem ługu.

Ilość ciekłych chlorków, uzyskiwanych z gazów od pirogenacji ropy lub jej destylatów, wynosi 40 — 60%, na wagę ropy; w temperaturze pirogenacji około 600° — 650° chlorki te składają się głównie z 1.2. dwuchloroetanu, 1.2. dwuchloropropanu, 1.2.3. tróchloropropanu, z dwuchlorobutanów i czterochlorobutanów; przy temperaturze 700° — 750° głównie z 1.2. dwuchloroetanu.

Gazy od pirogenacji ropy po chlorowaniu o oczyszczeniu we wskazany sposób od chloru, chlorowodoru i lotnych chlorków zawierają znikome ilości chlorków i mogą znaleźć zastosowanie jako gazy opałowe i świetlne o wartości opałowej około 6,000 Kal. w m³.

Opisany sposób chlorowania opracowany został głównie dla celów chlorowania gazów uzyskiwanych przez pirogenację ropy naftowej i jej destylatów, nadaje się jednak, jak to wykazały próby doświadczalne, również do chlorowania samych węglowodorów olefinowych (etylenu, propylenu) oraz mieszania ich z węglowodorami nasyconymi (z metanem, etanem) i z innymi składnikami technicznych gazów palnych (z wodorem, tlenkiem i dwutlenkiem węgla, azotem i t. d.).

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób chlorowania gazowych węglowodorów nienasyconych (olefinowych) np. etylenu, propylenu i t. d., lub ich mieszania z gazowymi węglowodorami nasyconymi (np. z metanem, etanem i t. d.) oraz z innymi składnikami technicznych gazów palnych (z wodorem, tlenkiem i dwutlenkiem węgla, azotem i t. d.), znamienny

tem, że wskazane węglowodory lub ich mieszaniny, po ewentualnem skropleniu z nich smoły i wymyciu składników ciekłych o niskim punkcie wrzenia (np. benzolu, amilenów i tym podobnych) przeprowadza się wraz z odpowiednią ilością chloru gazowego przez naczynie reakcyjne w postaci pionowych lub skośnych rur (wież), napełnionych drobnokawałkowym materiałem (np. kulkami lub rurkami porcelanowymi, glinianemi, szklanemi), przy czem reakcja może zachodzić bez zastosowania specjalnych katalizatorów, które są zastąpione przez wytwarzane chlorki ściekające po powierzchni materiału zapelniającego.

2. Wykonanie sposobu według zastrz. 1, znamienne tem, że mieszanina gazów i chloru przechodzi przez naczynia reakcyjne w kierunku zgóry nadół.

3. Wykonanie sposobu według zastrz.

1, znamienne tem, że mieszanina gazów i chloru przechodzi przez naczynia reakcyjne w kierunku zdołu do góry.

4. Postać wykonania sposobów według zastrz. 1, 2 i 3, znamienne tem, że gazy po wyjściu ich z wieży chlorującej oraz po wymyciu z nich nadmiaru chloru, ewentualnie chlorowodoru, skierowane są, w celu wynajcia zawartych w nich bardziej lotnych chlorków (głównie CH_2Cl , CH_2Cl), do przemywaczy (skruberów), pracujących na odpowiednim rozpuszczalniku, znacznie obniżającym prężność pary tych chlorków np. na oleju ciężkim lub antracenowym ze smoły węglowej, na oleju gazowym z ropy naftowej i t. p.).

Kazimierz Smoleński.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

Fig. 1.

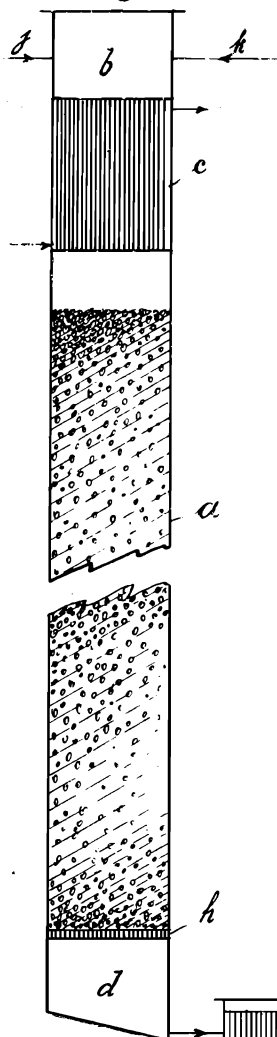


Fig. 2.

