



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 14.12.74 (P. 176444)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 03.07.76

Opis patentowy opublikowano: 31.01.1978

MKP B01j 11/78

Int. Cl.²
B01J 27/10

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Jerzy Wójcik, Zdzisław Czarny, Józef Procukiewicz,
Henryk Jaworek, Marian Mazurkiewicz, Romuald
Guczalski, Mieczysław Hudzik

Uprawniony z patentu: Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Kauczuków
i Tworzyw Sztucznych, Oświęcim (Polska)

Katalizator rtęciowy stosowany do produkcji chlorku winylu

1

Przedmiotem wynalazku jest katalizator stosowany w procesie wytwarzania chlorku winylu z acetyleny i chlorowodoru.

Znanym i powszechnie stosowanym katalizatorem w procesie syntezy chlorku winylu jest chlorek rtęciowy naniesiony na węgiel aktywowany w ilości około 10%. Katalizator taki otrzymuje się przez nasycenie węgla aktywowanego roztworem chlorku rtęciowego, a jego aktywność jest uzależniona od zawartości HgCl_2 w złożu kontaktowym.

W czasie pracy katalizatora ilość chlorku rtęciowego systematycznie maleje, gdyż następuje utrata i rozproszenie dużej ilości rtęci, unoszonej z produktami reakcji. Zużyty katalizator zawiera zaledwie około 2% HgCl_2 . Wysublimowany chlorek rtęci powoduje zanieczyszczenie zarówno produktów reakcji, jak i wód odpadowych, co stanowi zagrożenie zatrucia środowiska toksycznymi związkami rtęci.

Czynione próby nasycania węgla aktywowanego mniejszą ilością chlorku rtęci nie dały pozytywnych wyników, a dane literaturowe potwierdzają, że świeży katalizator zawierający około 5% chlorku rtęciowego wykazuje bardzo małą aktywność i krótki okres pracy.

Stosując katalizator według wynalazku wydatnie obniżono zużycie chlorku rtęci.

Katalizator według wynalazku stosowany do produkcji chlorku winylu stanowi mieszaninę wę-

2

gla aktywowanego nasyconego chlorkiem rtęciowym w ilości 8—15%, korzystnie w ilości około 10%, z czystym węglem aktywowanym, w stosunku objętościowym 2:1 do 1:2, korzystnie 1:1, tak, aby średnie stężenie chlorku rtęciowego w mieszaninie węgla aktywowanego było nie mniejsze niż 4%, najkorzystniej około 5%.

Tak przygotowany katalizator załadowuje się do reaktora rurowego, stosowanego do syntezy chlorku winylu. Po wysuszeniu wsadu katalizacyjnego i wstępnym przepuszczeniu przez reaktor chlorowodoru, przez reaktor przepuszcza się mieszaninę acetyleny i chlorowodoru w takiej ilości, aby maksymalna temperatura w strefie reakcji utrzymywała się na wysokości 180—220°C, korzystnie 190—200°C. W tych warunkach, chlorek rtęciowy desorbujący w strefie maksymalnej temperatury z ziarn nasyconego węgla aktywowanego, osadza się na ziarnach czystego węgla aktywowanego, wytwarzając warstwę katalizatora, w której stężenie chlorku rtęciowego jest znacznie wyższe od średniego stężenia w masie kontaktowej reaktora. Warstwa ta wykazuje wysoką aktywność katalizacyjną, pozwalającą uzyskać dużą wydajność procesu. W miarę upływu czasu pracy, strefa maksymalnego stężenia chlorku rtęciowego i strefa reakcji, przemieszczają się wzdłuż rur wypełnionych katalizatorem w kierunku przepływu reagentów.

Katalizator, według wynalazku stosowany w procesie wytwarzania chlorku winylu, charakteryzuje

się w porównaniu z katalizatorem znanym, blisko dwukrotnie niższym wskaźnikiem zużycia rtęci, przy takiej samej wydajności z jednostki objętości reaktora oraz takim samym czasie pracy kontaktu. Wpływa to na dwukrotne zmniejszenie stopnia zanieczyszczenia produktów reakcji i wód odpadowych toksycznymi związkami rtęci.

Przykład I. Węgiel aktywowany zawierający 10% chlorku rtęciowego zmieszano z czystym węglem aktywowanym w stosunku objętościowym 1:1. Do reaktora rurowego o średnicy 50 mm wsypało 1,6 dm³ otrzymanej mieszaniny. Po ogrzaniu wsadu katalitycznego do temperatury 120°C, przez reaktor przepuszczono chlorowódor z szybkością 33 dm³/h przez okres 1 doby. Następnie po obniżeniu temperatury do 80°C wprowadzono do reaktora acetylen z szybkością 15 dm³/h. W tych warunkach, maksymalna temperatura w strefie reakcji podniosła się do 194°C. W miarę spadku temperatury zwiększano stopniowo przepływ acetyleny, który po 12 dniach wynosił 30 dm³/h. W czasie dalszej pracy kontaktu przepływy reagentów utrzymywano na stałym poziomie, dokonując ciągłego pomiaru konwersji acetyleny. Z chwilą spadku konwersji acetyleny poniżej 94%, stopniowo podnoszono temperaturę płaszcza reaktora do 125°C. Proces przerwano po 142 dniach pracy kontaktu, gdy konwersja acetyleny spadła poniżej 90%.

Przykład II. Węgiel aktywowany zawierający 10% chlorku rtęciowego zmieszano z czystym węglem aktywowanym w stosunku 1:2. Uzyskaną mieszaninę załadowano do reaktora rurowego

o średnicy 50 mm i postępowano dalej jak w przykładzie I. Maksymalna temperatura w strefie reakcji przy przepływie acetyleny z szybkością 15 dm³/h wynosiła 182°C. Proces przerwano, gdy konwersja acetyleny spadła poniżej 90%, przy temperaturze płaszcza reaktora 125°C. Czas pracy kontaktu wynosił 98 dni.

Przykład III. Węgiel aktywowany, zawierający 10% chlorku rtęciowego zmieszano z czystym węglem aktywowanym w stosunku objętościowym 1:1. 6 m³ tak uzyskanej mieszaniny katalizatora załadowano do reaktora technicznego, posiadającego 1000 rur o średnicy 50 mm, długości 3 m. Reaktor ogrzano do temperatury 120°C i przepuszczano przez okres 4 dni chlorowódor z szybkością 20 m³/h. Po obniżeniu temperatury do 90°C, podniesiono przepływ chlorowodoru do 42 m³/h i rozpoczęto dozowanie acetyleny z szybkością 40 m³/h. Przepływy reagentów podnoszono stopniowo, tak, aby maksymalna temperatura w strefie reakcji nie przekroczyła 200°C. Po osiągnięciu przepływu acetyleny w ilości 100 m³/h i chlorowodoru w ilości 105 m³/h, w miarę spadku konwersji acetyleny do 96%, podnoszono stopniowo temperaturę czynnika chłodzącego do 125°C. Po spadku konwersji acetyleny poniżej 95%, proces przerwano.

Pracę reaktora wypełnionego katalizatorem przygotowanym w sposób według wynalazku porównano z pracą identycznego reaktora wypełnionego katalizatorem zawierającym 10% HgCl₂. Uzyskane wyniki zestawiono w tablicy 1.

Tablica 1

Rodzaj katalizatora	Czas pracy w dniach	Wskaźnik zużycia HgCl ₂ w kg/t ² chlorku winylu	Zawartość składników w produktach reakcji w % objętościowych		
			acetylen	trans 1,2-dwuchloroetylen	1,1-dwu-chloroetan
Katalizator według wynalazku	169	0,081	2,24	0,076	0,15
Katalizator zawierający 10% HgCl ₂	176	0,153	2,11	0,083	0,23

Zastrzeżenie patentowe

Katalizator rtęciowy stosowany w procesie wytwarzania chlorku winylu z acetyleny i chlorowodoru, znamienny tym, że stanowi mieszaninę węgla aktywowanego, nasyconego chlorkiem rtę-

ciowym w ilości 8—15%, korzystnie w ilości 10%, z węglem aktywowanym czystym, w stosunku objętościowym 2:1 do 1:2 korzystnie 1:1, tak, aby średnie stężenie chlorku rtęciowego w mieszaninie węgla aktywowanego było nie mniejsze niż 4%, najkorzystniej 5%.