



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 10.II.1966 (P 112 880)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 10.III.1969

Kl. 12 o, 19/02

MKP C 07 c 24/06

UKD

Twórca wynalazku: mgr inż. Zbigniew Bogusławski

Właściciel patentu: Zakłady Azotowe im. F. Dzierżyńskiego Przedsiębiorstwo Państwowe, Tarnów (Polska)

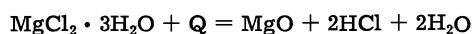
Sposób wytwarzania chlorku winylu z rozcieńczonej mieszaniny
acetylenu i chlorowodoru

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania chlorku winylu z rozcieńczonej mieszaniny acetylenu i chlorowodoru.

Synteza chlorku winylu z acetylenu i gazowego chlorowodoru lub kwasu solnego jest znana i polega na poddawaniu reagentów reakcji w fazie gazowej w obecności HgCl_2 osadzonego na węglu, jako katalizatora.

W metodzie tej oba reagenty stosuje się zwykle w postaci stężonej, jakkolwiek znany jest również fakt stosowania acetylenu o różnym stopniu rozcieńczenia. W tym ostatnim przypadku stosuje się jako drugi składnik chlorowódor o stężeniu 95—100% objętościowo. Chlorowódor ten zwykle otrzymuje się drogą spalania wodoru i chloru, pochodzących z elektrolizy soli kuchennej lub kwasu solnego. Gaz ten po osuszeniu wobec stężonego kwasu siarkowego lub wymroźeniu wilgoci w niskiej temperaturze zawiera mniej niż 1 g $\text{H}_2\text{O}/\text{Nm}^3$ i nadaje się bezpośrednio do syntezy chlorku winylu. Nawet gdy dysponowano gazami zawierającymi małe ilości chlorowodoru, np. powstającymi w wyniku termicznego rozkładu chlorku magnezu według reakcji



i zawierającymi 7—14% objętościowych HCl , chlorowódor najpierw wychwytywano pod postacią kwasu solnego, z którego przez desorpcję termiczną czyli destylację, odzyskiwano chlorowódor ga-

2

zowy i po osuszeniu stosowano do syntezy chlorku winylu. Tą samą drogą przerabiano odpadowy kwas solny powstający przy chlorowaniu substancji organicznych metanu, benzenu itp.

5 Stosowanie do syntezy chlorku winylu rozcieńczonego acetylenu i stężonego chlorowodoru, a więc w konsekwencji rozcieńczonej mieszaniny reagentów, ma w porównaniu z użyciem do tej syntezy obu reagentów stężonych poważne zalety. Mianowicie rozcieńczone gazy poreakcyjne pochłaniają całkowicie ciepło wysoce egzotermicznej reakcji syntezy chlorku winylu. Możliwe jest przez to zastąpienie skomplikowanych reaktorów z kontaktem w rurkach i z systemem chłodniczym, prostszymi reaktorami naczyniowymi bez rurek i bez systemu 10 chłodniczego, zwiększenie wydajności z jednostki objętości kontaktu i reaktora oraz przedłużenie żywotności kontaktu przez wyeliminowanie miejscowych przegrzań.

15 Sposób ten nie jest jednak wolny od wad. Rozcieńczony acetylen, szczególnie produkowany na drodze półspalania metanu i krakingu benzyny, zawiera zanieczyszczenia takie jak nienasycone, polimeryzujące związki organiczne, które wpływają na zmniejszenie żywotności kontaktu na skutek 20 tworzenia na węglu aktywnym kondensujących żywic. Skomplikowane oczyszczanie rozcieńczonego acetylenu przed syntezą chlorku winylu nie wystarcza w przypadku stosowania gazów resztkowych po syntezie chlorku winylu do syntezy amo-

niaku. Gazy te muszą być ponownie oczyszczane. Wynalazek eliminuje te niedogodności.

Według wynalazku syntezę chlorku winylu prowadzi się w obecności katalizatora z HgCl_2 osadzonego na węglu aktywnym, stosując rozcieńczoną mieszaninę reagentów, składającą się ze stężonego acetyleny i uprzednio osuszonego gazu, zawierającego objętościowo 13% chlorowodoru, 17,2% CO_2 i 69,8% azotu, uzyskiwanego w wyniku termicznego rozkładu chlorku magnezu przy produkcji soli potasowej z karnalitu, przy czym mieszaninę syntezową ogrzewa się do temperatury 140°C . Gaz stosowany do syntezy chlorku winylu otrzymuje się w następujący sposób. Trójwodny, płatkowany chlorek magnezu wypala się w strumieniu gazu spalinowego, kontrolując automatycznie zawartość tlenu w spalinach w ten sposób, by nie przekroczyła ona 0,5% objętościowych w przeliczeniu na suchy gaz. Gaz po wypaleniu zawiera przeciętnie objętościowo 13% chlorowodoru, 25% pary wodnej oraz 62% $\text{CO}_2 + \text{N}_2$. Otrzymany gaz uwalnia się od pyłu w komorach pyłowych, obniża temperaturę w zespole wymienników olejowych do około 130°C i wykorzystuje ciepło oleju do produkcji zimna w absorpcyjnym urządzeniu chłodniczym. Ilość w ten sposób wyprodukowanego zimna jest około 1,75 razy większa niż potrzeba do kompletnego wysuszenia gazu, nadmiar wykorzystywany jest w stadium absorpcji chlorku winylu po reakcji syntezy. Następnie gaz prowadzi się do absorbera adiabatycznego pracującego w temperaturze 60°C , obiegowo zraszane kwasem solnym. Do układu absorpcji nie doprowadza się żadnej substancji chłonnej zewnętrznej, wykorzystując parę wodną zawartą w gazie.

Następnie gaz po obniżeniu temperatury w chłodnicach wodnych do 30°C przeprowadza się do absorbera chłodniczego, w którego obiegu krąży kwas solny o temperaturze -5°C do -10°C . Również w tym etapie nie doprowadza się żadnego zewnętrznego czynnika chłonnego. Gaz opuszczający zimny skruber absorpcyjny zawiera mniej niż 1 g $\text{H}_2\text{O}/\text{Nm}^3$ i przeciętnie zawiera objętościowo 13% HCl , 17,2% CO_2 oraz 69,8% N_2 . Oczyszcza się go dodatkowo na suchych masach czyszczących, po czym miesza się w mieszalniku ze stężonym acetylenem, chłodząc przy tym równocześnie acetylen do temperatury poniżej 0°C i osuszając go do zawartości wilgoci poniżej 1 g $\text{H}_2\text{O}/\text{Nm}^3$. Gazy syntezowe wprowadza się następnie do naczyniowego reaktora syntezowego, pozbawionego całkowicie indywidualnego obiegu chłodniczego, stosując zmienne doprowadzenie gazu od góry i od dołu, po

wstępnym podgrzaniu tego gazu, gazami odprowadzonymi z reaktora po syntezie i dalszym podniesieniu temperatury gazów przed syntezą w podgrzewaczu parowym lub innym do 140°C . Gazy posyntezowe po przekazaniu ciepła w wymienniku ciepła, gazom podawanym do reakcji, schładza się w chłodnicy wodnej lub olejowej do temperatury 30°C i poddaje absorpcji w temperaturze 30°C lub niższej w stosownym absorbencie. Bogaty absorbent poddaje się desorpcji, z gazów do desorpcji wykrapla się chlorek winylu, przemywa ługiem sodowym dla neutralizacji oraz poddaje dwustopniowej destylacji. Otrzymuje się chlorek winylu o czystości powyżej 99,8% wagowo.

Rozcieńczenie mieszaniny syntezowej przez wprowadzenie do niej rozcieńczonego chlorowodoru, otrzymanego przez termiczny rozkład MgCl_2 , będącego solą nieorganiczną o wysokiej czystości, pozbawioną przede wszystkim tak szkodliwych przy stosowaniu rozcieńczonego acetyleny nienasyconych kondensujących substancji organicznych, wpływa korzystnie na reakcję syntezy chlorku winylu, przedłużając znacznie żywotność kontaktu.

Sposób osuszania przez kondensację wilgoci pod postacią kwasu solnego pozwala na dalekie osuszenie tego gazu, jak i w dalszym etapie acetyleny prostszymi i ekonomiczniejszymi środkami, zwiększając żywotność kontaktu na skutek ograniczenia reakcji acetyleny z wodą prowadzącej do tworzenia się aldehydu octowego i kondensacji smół na kontakcie.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania chlorku winylu z rozcieńczonej mieszaniny acetyleny i chlorowodoru w obecności katalizatora z HgCl_2 osadzonego na węglu aktywnym, **znamienny tym**, że do syntezy chlorku winylu stosuje się uprzednio osuszony przez obniżenie temperatury do poniżej 0°C gaz zawierający przeciętnie objętościowo 13% chlorowodoru, 17,2% CO_2 i 69,8% azotu, powstający w wyniku termicznego rozkładu chlorku magnezu, otrzymanego przy produkcji soli potasowej z karnalitu i po zmieszaniu z stężonym acetylenem otrzymaną mieszaninę syntezową podgrzewa się przeponowo do temperatury 140°C .
2. Sposób według zastrz. 1 **znamienny tym**, że gaz otrzymany z rozkładu chlorku magnezu osusza się dwustopniowo przez wykroplenie zawartej w nim wilgoci.