



Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu nr _____

Kl. 12o,19/02

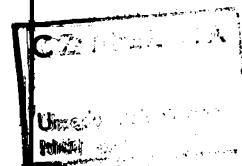
Zgłoszono: 24.08.1972 (P. 157 433)

Pierwszeństwo: _____

MKP C07c 21/06

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 15.08.1975



Twórcy wynalazku: Zbigniew Bogusławski, Jerzy Kilichowski, Wiesław Cynk, Michał Fic, Kazimierz Świątkowski

Uprawniony z patentu tymczasowego: Zakłady Azotowe im. F. Dzierżyńskiego, Tarnów (Polska)

Sposób wytwarzania chlorku winylu

1 Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania chlorku winylu przy użyciu stężonego acetyleny i chlorowodoru, w obecności chlorku rtęci jako katalizatora, osadzonego na węglu aktywnym i wypełniającego rurki reaktora.

Znany jest sposób otrzymywania chlorku winylu na drodze reakcji stężonego, około 99%-owego acetyleny i użytego w nadmiarze (w stosunku 1:1,1) chlorowodoru, w obecności katalizatora, zawierającego 8-10% wagowych chlorku rtęci, na nośniku z węgla aktywnego o powierzchni właściwej 800-1200 m²/g, umieszczonego w rurkach reaktora syntezowego.

Zasilanie reaktora mieszaniną substratów, acetyleny i chlorowodoru, odbywa się w tym sposobie jednokierunkowo, podobnie też prowadzony jest odbiór gazu poreakcyjnego w postaci surowego chlorku winylu i nieprzereagowanego chlorowodoru.

W przestrzeni międzyrurkowej reaktora cyrkuluje medium grzewczo-chłodzące, mające za zadanie odbiór ciepła reakcji, jak też podgrzewanie w razie potrzeby, dla podtrzymania reakcji syntezy, której temperatura nie może przekroczyć 200°C.

Wadą, wyżej opisanego sposobu jest fakt, że mieszanina acetyleny z chlorowodem, stykając się najpierw z wierzchnią warstwą katalizatora wypełniającego rurki, powoduje przegrzanie katalizatora na skutek gwałtownie rozwijającej się, silnie egzotermicznej reakcji syntezy. Duża ilość ciepła

2 wydzielona na stosunkowo małej powierzchni rurki nie może być dostatecznie intensywnie odprowadzana przez cyrkulujące w przestrzeni międzyrurkowej medium chłodzące. Wskutek przegrzania powyżej 200°C następuje sublimacja i redukcja chlorku rtęci oraz reakcja polimeryzacji i kondensacji, w wyniku czego katalizator traci swą aktywność.

3 Występowanie wysokiego progu temperaturowego w pierwszej fazie procesu przedłuża rozruch reaktora, którego obciążenie mieszaniną gazów syntezowych ulega bardzo znacznemu ograniczeniu. 10 Dalszą wadą jest nierównomierny przepływ mieszaniny gazów syntezowych przez poszczególne rurki w reaktorze. Gazy te napotykają na swej drodze opory i to tym większe, im dalej rurka oddalona jest od głównego strumienia gazu syntezowego. W wyniku tego następuje mniejsze obciążenie skrajnych rurek, stanowiących co najmniej 30-35% ogółu rurek, co pogłębia się na skutek kontrakcji, to jest zmniejszania się objętości gazów przepływających przez rurki. Zjawisko to spowodowane jest tworzeniem się jednej cząsteczki chlorku winylu z dwóch cząsteczek acetyleny i chlorowodoru i tym samym dwukrotnym zmniejszeniem się objętości gazów w stosunku do pierwotnej objętości mieszaniny reakcyjnej. W rezultacie tego, zużycie chlorku rtęci w katalizatorze wypełniającym rurki kształtuje się nierównomiernie i maksymalne zużycie katalizatora, obejmują-

ce początkowo wszystkie rurki na poziomie górnego dna sitowego, ogranicza się coraz bardziej do centralnie położonych rurek w reaktorze, w miarę jak strefa reakcji posuwa się w kierunku przepływu. W ten sposób ponad $\frac{1}{3}$ zastosowanego katalizatora bierze udział tylko w nieznacznym stopniu w syntezie chlorku winylu, stanowiąc po-
 5 kaźną stratę dla produkcji, przy czym jakiegokolwiek rozsegregowanie zużytego katalizatora według zawartości rtęci i zawrócenie katalizatora względnie bogatego do syntezy, jest nader uciążliwe.

Aby usunąć wyżej wspomniane niedomagania, występujące w procesie syntezy chlorku winylu przy użyciu stężonego acetyleny i chlorowodoru i aby umożliwić zwiększenie obciążenia reaktora dla osiągnięcia zwiększonej wydajności procesu syntezy, należy zapewnić równomierne obciążenie oraz przedłużyć strefę reakcji w warstwie katalizatora w początkowej fazie procesu i przez to zwiększyć powierzchnię wymiany ciepła dla wy-
 10 eliminowania progów temperaturowego.

Stwierdzono, że możliwe to jest przez umieszczenie w rurkach reaktora obok warstwy znanego, aktywnego katalizatora, zawierającego 8–10% wagowych chlorku rtęci, osadzonego na węglu aktywnym o powierzchni 600–1200 m²/g, warstwy katalizatora o mniejszej aktywności w stosunku do wyżej wspomnianego katalizatora aktywnego oraz przez doprowadzenie do rurek reaktora z katalizatorem, najpierw od strony katalizatora mniej aktywnego, mieszaniny acetyleny i chlorowodoru. Następnie, gdy w gazach poreakcyjnych stężenie nieprzereagowanego acetyleny wyniesie 1–1,5% objętościowych, wówczas zmienia się kierunek przepływu substratów przez rurki z katalizatorem. Wspomniany katalizator o zmniejszonej aktywności charakteryzuje się tym, że zawiera 1–2,5% wagowych chlorku rtęci osadzony na węglu aktywnym o powierzchni właściwej 50–150 m²/g. W sposobie według wynalazku zapobiega się nadmiernemu wydzielaniu się ciepła reakcji syntezy, dzięki zetknięciu się mieszaniny acetyleny i chlorowodoru na początku z mniej aktywnym katalizatorem. Po przereagowaniu części gazu syntezowego na chlorek winylu i rozcińczeniu w ten sposób substratów, reakcja przebiega w obecności bardziej aktywnego katalizatora bez obawy o nadmierne wywiązywanie się ciepła. Zmiana kierunku przepływu gazu umożliwia zetknięcie się gazu z większą ilością katalizatora zawartego w rurkach, dzięki wyeliminowaniu martwych przestrzeni obejmujących skrajne rurki przy jednokierunkowym przepływie gazu. Wspomniana zmiana kierunku zapobiega jednocześnie usuwaniu z katalizatora chlorku rtęci, który może być porywany w postaci rtęci lub sublimatu przez przepływający strumień gazu.

Z powyższego wynikają zalety wynalazku, polegające na umożliwieniu znacznej intensyfikacji produkcji chlorku winylu przy jednoczesnej oszczędności katalizatora w postaci chlorku rtęci, który zostaje w ten sposób w pełni wykorzystany.

Przykład I. Postępując według znanego sposobu, rurki reaktora o długości 4000 mm i średnicy 50 mm wypełniono katalizatorem sporządzonym z węgla aktywnego o powierzchni właściwej

600–1200 m²/g, nasyconego w ilości 8,5% wagowych chlorkiem rtęci. Rozruch reaktora rozpoczęto podając najpierw mieszaninę acetyleny z chlorowodorem w ilości 5 litrów/godzinę rurkę i następnie podnosząc stopniowo obciążenie w ciągu 35 dni do maksymalnego obciążenia 230 litrów/godzinę rurkę. Ten sposób postępowania podyktowany był potrzebą zachowania dopuszczalnej granicy temperatury reakcji (200°C). Gdy w gazie poreakcyjnym pojawił się acetylen i utrzymywał się stale w ilości 1,5% objętościowych, wówczas eksploatację przerwano i skierowano reaktor do wymiany katalizatora. Czasokres pracy reaktora od chwili rozpoczęcia rozruchu do zakończenia eksploatacji wyniósł około 8 miesięcy.

Przykład II. Rurki reaktora, jak w przykładzie I, wypełniono katalizatorem w ten sposób, że pierwsze 3000 mm od dołu stanowiło wypełnienie typowym, świeżym katalizatorem o zawartości chlorku rtęci 8,5% wagowych, a górną warstwę 1000 mm stanowił katalizator zużyty, o zawartości chlorku rtęci 1,5% wagowych.

Rozruch reaktora rozpoczęto, podając w pierwszej fazie mieszaninę acetyleny i chlorowodoru w ilości 15 litrów/godzinę rurkę i podnosząc stopniowo obciążenie do 500 litrów/godzinę rurkę, przy czym temperatura w rurkach pozostawała stale poniżej 200°C. Wspomniane maksymalne obciążenie uzyskano po upływie 8 dni. Gdy po upływie 42 dni strefa reakcji obniżyła się do 1800 mm, stwierdzono występowanie nieprzereagowanego acetyleny w ilości 1% objętościowych w gazie poreakcyjnym. Wówczas zmieniono kierunek zasilania, wprowadzając gaz syntezowy od dołu reaktora i rozpoczynając zasilanie ponownie od 15 litrów/godzinę rurkę i osiągając po upływie 3 dni pełne obciążenie 500 litrów/godzinę rurkę. Po upływie 20 dni, gdy strefa reakcji znajdowała się w odległości 1200 mm od dolnego końca rurek, stwierdzono obecność acetyleny w gazie poreakcyjnym w ilości 1% objętościowych i wówczas przeprowadzono ponowną zmianę kierunku zasilania, tym razem podając ilość gazu syntezowego, to jest mieszaniny acetyleny z chlorowodorem, odpowiadającą pełnemu obciążeniu 500 litrów/godzinę rurkę. Następnie kontynuowano opisane zmiany kierunku zasilania w zależności od pojawienia się acetyleny w gazie poreakcyjnym. Po upływie 5 miesięcy, gdy reaktor mimo zmian kierunku przepływu gazów wykazywał w sposób ciągły wzrastające ilości acetyleny w gazie poreakcyjnym, przerwano eksploatację i skierowano reaktor do wymiany katalizatora.

Przykład III. Rurki reaktora, jak w przykładzie I i II, napełniono katalizatorem w ten sposób, że pierwsze 1000 mm od dołu stanowiło wypełnienie katalizatorem o zmniejszonej aktywności, zawierającym 2% wagowych rtęci, następnie 2000 mm stanowił typowy, świeży katalizator o zawartości chlorku rtęci 8,5% wagowych, a górna warstwa 1000 mm stanowiła katalizator zużyty o zawartości chlorku rtęci 2% wagowych. Rozruch reaktora rozpoczęto podając w pierwszej fazie mieszaninę acetyleny z chlorowodorem w ilości 15 litrów/godzinę rurkę, przy czym temperatura w

5

rukach pozostawała stale poniżej 200°C. Maksymalne obciążenie osiągnięto po 10 dniach. Gdy strefa reakcji obniżyła się po upływie 50 dni do 2100 mm, stwierdzono w gazie poreakcyjnym obecność 1,5% objętościowych acetyleny. Wówczas zmieniono kierunek zasilania, wprowadzając mieszaninę acetyleny z chlorowodorem od dołu reaktora, od razu przy pełnym obciążeniu 500 litrów/godzinę rurkę, bez przekroczenia temperatury 200°C w rurkach. Po upływie 18 dni stwierdzono występowanie acetyleny w gazie posyntezyowym w ilości 1,5% objętościowych i wówczas zmieniono ponownie kierunek przepływu gazu. Dalsze zmiany kierunku wykonywano w zależności od pojawienia się nieprzereagowanego acetyleny w ilości 1,5% objętościowych w gazie poreakcyjnym. Po upływie czterech i pół miesięcy eksploatacji reaktor, mimo zmian kierunku zasilania, wykazywał w sposób ciągły wzrastające ilości acetyleny w gazie poreakcyjnym. Z tą chwilą przerwano eksploatację i skierowano reaktor do wymiany katalizatora.

Powyższe próby, przeprowadzone w tych samych warunkach, to znaczy w identycznych reaktorach mających te same wymiary rurek oraz przy zachowaniu tych samych warunków temperaturowych reakcji wykazują, że sposób według wynalazku, w porównaniu ze sposobem według dotychczasowego stanu techniki, pozwala na skrócenie okresu rozruchowego, to jest czasu potrzebnego do osiągnięcia maksymalnego obciążenia. Uzyskane przy tym wspomniane maksymalne obciążenie 500 litrów/godzinę rurkę jest znacznie wyższe od

6

obciążenia 230 litrów/godzinę rurkę, jakie się stosuje przy dotychczasowej pracy reaktora. Skrócenie czasokresu pracy reaktora w sposobie według wynalazku jest jednak niewspółmierne do uzyskiwanych tym sposobem wymienionych wyżej korzyści (znaczej intensyfikacji produkcji chlorku winylu).

Zastrzeżenia patentowe

1 Sposób wytwarzania chlorku winylu ze stężonego acetyleny i chlorowodoru, w obecności katalizatora, zawierającego 8—10% wagowych chlorku rtęci, osadzonego na węglu aktywnym o powierzchni właściwej 600—1200 m²/g, umieszczonego w rurkach reaktora, **znamienny tym**, że do katalizatora, składającego się z warstwy katalizatora aktywnego, zawierającego 8—10% wagowych chlorku rtęci i z warstwy katalizatora o zmniejszonej aktywności w stosunku do katalizatora aktywnego, doprowadza się mieszaninę acetyleny i chlorowodoru najpierw od strony warstwy katalizatora o zmniejszonej aktywności, przy czym, gdy w gazach poreakcyjnych stężenie nieprzereagowanego acetyleny wyniesie 1—1,5% objętościowych, zmienia się kierunek przepływu acetyleny i chlorowodoru przez rurki z katalizatorem.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako katalizator o zmniejszonej aktywności stosuje się katalizator, zawierający 1—2,5% wagowych chlorku rtęci, osadzony na węglu aktywnym o powierzchni właściwej 50—150 m²/g.