



URAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

200502
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 17/02

(22) Přihlášeno 22 10 76
(21) [PV 6830-76]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 05 11 75
(629,171) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 31 12 79

(45) Vydáno 15 08 83

(72)
Autor vynálezu

ZIEGENHAGEN ALLYN JAMES
a CAMPBELL RAMSEY GORDON, BERKELEY (Sp. st. a.)

(73)
Majitel patentu

STAUFFER CHEMICAL COMPANY, WESTPORT (Sp. st. a.)

(54) Způsob odstraňování ethylenu

1

Vynález se týká způsobu odstraňování ethylenu z proudu, který vznikne při výrobě ethylendichloridu z ethylenu přímou chlorací nebo oxychlorací, a který po oddělení hlavního množství ethylendichloridu obsahuje ještě ethylen. Při tomto postupu reaguje uvedený ethylen s chlorem v přebytku v množství pohybujícím se od 0,3 % do 10 % mol., vztaženo na množství ethylenu, v první reakční zóně nebo v řadě zón při teplotě pohybující se v rozmezí od 100 stupňů Celsia do 300 °C a tlaku v rozmezí od 0,1 do 0,6 MPa a při prostorové rychlosti pohybující se v rozmezí od 500 do 5000 hod.⁻¹ a při času zdržení pohybujícím se v rozmezí od 0,7 do 32 sekund v pevném loži v přítomnosti katalyzátoru obsahujícím aktivovaný kysličník hlinitý. Postup podle uvedeného vynálezu umožňuje odstraňování ethylenu ze vzniklého reakčního produktu v druhé reakční zóně.

Při mnoha postupech provádění chlorace nebo oxychlorace ethylenu je konverze ethylenu na výsledný produkt pouze neúplná. Z tohoto důvodu obsahuje proud odcházející z běžného reaktoru na provádění oxychlorace kromě výsledných reakčních produktů ještě nezreagovaný ethylen v množství pohybujícím se v rozmezí od 0,1 % do 15 % hmotnostních nebo dokonce 20 %

2

hmotnostních, stejně jako i chlorovodík, kyslík, inertní plyny a další látky. Vzhledem k současným požadavkům na čistotu ovzduší, při kterých je snaha udržet koncentraci uhlovodíků ve vzduchu na co nejnížší možné hladině, a současně vzhledem k vysokým nákladům na produkci ethylenu má zpětné získávání nezreagovaného ethylenu značný praktický význam.

V dosavadním stavu techniky je možno nalézt způsoby zpětného získávání ethylenu, při kterých se dosahuje zpětného získání velké části zbytkového ethylenu. Jako příklad těchto postupů je možno uvést francouzský patent č. 1 421 903 a belgický patent č. 718 777. Ovšem, jak již bylo uvedeno shora, vzhledem k požadavkům na čistotu ovzduší a k vysokým nákladům na získávání ethylenu se nyní požaduje, aby konverze nastříkovaného ethylenu dosahovala hodnoty sto procent.

Tento nedostatek postupů, náležitých do dosavadního stavu techniky, je řešen v mnoha současně probíhajících oxychloracích postupech zařazením čistícího reaktoru ethylenu na výstup oxychloracího systému. V jednom takovém příkladovém provedení dochází v tomto reaktoru k reakci ethylenu, který je obsažen v proudu odcházejících produktů z oxychlorace ethy-

lenu, s chlorem, přičemž vzniká 1,2-dichlor-ethan (v dalším textu je tato sloučenina označována jako ethylendichlorid nebo značkou EDC), v přítomnosti katalyzátoru, kterým je aktivovaný kysličník hlinitý. V tomto čistícím reaktoru získaný EDC může být potom sloučen s produktem získaným oxychloračním postupem. Jako výše uvedeného čistícího reaktoru se běžně používá známých zařízení, všeobecně označovaných jako vícetrubkové reaktory s pevným katalytickým ložem.

Vstupní teplota se pohybuje v rozmezí asi od 50 °C asi do 200 °C a teplota plynu v katalytickém loži leží v rozmezí asi od 100 °C asi do 300 °C. Použitý tlak se pohybuje v rozmezí asi od 0,1 MPa asi do 0,52 MPa, prostorová rychlost (která je definována jako objem plynu při teplotě 0 °C a atmosférickém tlaku, za hodinu na objem katalytického lože) se pohybuje v rozmezí od asi 500 hod^{-1} asi do 5000 hod^{-1} , a doba styku leží v rozmezí asi od 0,7 sekund asi do 32 sekund. Chlor se do procesu přivádí v množství, které odpovídá 5% molárnímu deficitu až asi 10% molárnímu přebytku, vztaženo na ethylen.

Reaktorem prochází malá množství nezreagovaného chloru a ethylenu a obě tyto složky jsou potom přítomny v odcházejícím proudu. Množství jednotlivých složek se značně mění v závislosti na použitém nástríkovém poměru chloru a ethylenu. Při provádění těchto postupů je možno udržet nízké množství obou těchto složek v odcházejícím proudu udržováním konstantního nástríkového poměru s mírným přebytkem chloru, kontrolovaným v rozmezí do desítiny procenta. Tato regulace vyžaduje kontinuální a přesné sledování obsahu ethylenu v proudu, který obsahuje ethylen, a vysoce přesnou kontrolu nástríkového množství chloru. Tato přesnost je v běžně používaném průmyslovém provozním zařízení jen velmi těžko dosažitelná, zvláště v případě, kdy dochází ke kolísání provozních podmínek. Kromě toho, v důsledku kinetiky proběhnutých reakcí, zbývá ještě malé množství jednotlivých složek nezreagováno.

V případě současně používaných zařízení, která pracují s čistícím systémem ethylenu popsaným výše, činí emise obsahující ethylen řádově několik tisíc ppm a chlor řádově několik stovek ppm. Vysoký přbytek ethylenu v těchto emisích pochází z toho, že je nutné předejít možným účinkům chloru v atmosféře, například nepříjemnému zápachu a toxicitě vzhledem k rostlinám. Z výše uvedených důvodů vznikla nutnost vyvinout takový postup, který by byl schopen převést větší množství ethylenu na ethylendichlorid, přičemž by se předešlo nežádoucím důsledkům pramenícím z použití chloru.

Výše uvedené nedostatky nemá způsob odstraňování ethylenu z plynné směsi ob-

sahující nezreagovaný ethylen a vznikající při výrobě ethylendichloridu z ethylenu přímou chlorací nebo oxychlorací po odstranění hlavního podílu ethylenchloridu, podle vynálezu reakcí nezreagovaného ethylenu s chlorem v přebytku chloru 0,3 až 10 molárních % v první reakční zóně nebo v sérii prvních reakčních zón při teplotě 100 až 300 °C a tlaku 0,1 až 0,6 MPa při prostorové rychlosti 500 až 5000 h^{-1} a při době zdržení 0,7 až 32 s v pevném loži v přítomnosti katalyzátoru, který je tvořen aktivovaným kysličníkem hlinitým, jehož podstata spočívá v tom, že výsledný reakční produkt z první reakční zóny nebo ze série prvních reakčních zón dále reaguje v druhé reakční zóně při teplotě 90 až 250 stupňů Celsia a tlaku 0,1 až 0,6 MPa při prostorové rychlosti 50 až 2000 h^{-1} a době zdržení 2 až 50 s v pevném loži v přítomnosti katalyzátoru, který je tvořen směsí kovového železa a částic aktivního kysličníku hlinitého, který je impregnován chloridem železitým, přičemž poměr povrchové plochy kovového železa k celkové povrchové ploše, stanovené metodou BET, kysličníku hlinitého je roven 1×10^{-7} až 2×10^{-6} .

Při způsobu podle vynálezu se v katalytickém loži druhé reakční zóny použije částic aktivního kysličníku hlinitého, impregnovaných chloridem železitým, které obsahují 0,5 až 10 hmotnostních % železa.

Obzvláště s výhodou se při způsobu podle vynálezu použije v katalytickém loži v druhé reakční zóně částic aktivního kysličníku hlinitého, impregnovaných chloridem železitým, které obsahují 2 až 6 hmotnostních proc. železa.

V druhé reakční zóně se výhodně použije teploty 100 až 180 °C.

V druhé reakční zóně se s výhodou použije tlaku 0,17 až 0,41 MPa.

V druhé reakční zóně se s výhodou použije prostorové rychlosti 100 až 1000 h^{-1} .

V druhé reakční zóně se s výhodou použije doby zdržení 5 až 30 s.

Výhodně se v druhé reakční zóně rovná poměr povrchové plochy kovového železa k povrchové ploše kysličníku hlinitého, stanovené metodou BET, 2×10^{-7} až 5×10^{-7} .

Z výše uvedeného je zřejmé, že požadovaného cíle se dosáhne tak, že se umístí bezprostředně za čistící systém ethylenu systém odstraňování chloru, přičemž tato kombinace pracuje při větším nástríkovém poměru chloru k ethylenu. Odstranění chloru je účinné v důsledku katalyzování reakce mezi chlorem a přítomným uhlovodíkem.

Postup podle vynálezu je možné provádět s širokým rozmezím přebytku chloru vzhledem k odstraňovanému ethylenu. Dále je třeba poznamenat, že i když je možné obdobných výsledků dosáhnout při použití velmi dlouhého katalytického lože, které by obsahovalo samotný kysličník hlinitý, dosahuje se postupem podle vynálezu po-

žadovaného výsledku v katalytickém loži s relativně menší délkou.

Způsob podle vynálezu zahrnuje čištění ethylenu, při kterém se používá katalytické směsi, která se skládá ze směsi kovového železa a částic aktivního kysličníku hlinitého, které jsou impregnovány chloridem železitým.

V první reakční zóně dochází k reakci ethylenu s přebytkem chloru, přičemž je nutno poznamenat, že těchto zón může být několik, v katalytickém loži, které je naplněno aktivním kysličníkem hlinitým, přičemž se tvoří ethylendichlorid.

Odcházející proud plynů, který obsahuje ethylendichlorid, další nasycené chlorované uhlovodíky, jisté množství ethylenu a nezreagovaný chlor, potom reaguje v přítomnosti katalyzátoru na bázi chloridu železitého v druhé reakční zóně, přičemž v této zóně dochází k další chloraci podílu předtím vzniklého ethylendichloridu a dalších nasycených chlorovaných uhlovodíků a zároveň ke snížení koncentrace nezreagovaného chloru na hodnotu menší, než je 200 ppm obj.

Použití postupu podle uvedeného vynálezu přináší podstatné výhody v mnoha aspektech. Například je možno uvést, že postup podle uvedeného vynálezu je možno provádět s širokým rozmezím přebytku chloru vzhledem k odstraňovanému ethylenu v nástríku do čistícího reaktoru, v případě, že je postup podle uvedeného vynálezu použit ve spojení s čistícím reaktorem. Dále je třeba poznamenat, že i když je možno podobných výsledků dosáhnout při použití velmi dlouhého katalytického lože, které obsahuje samotný kysličník hlinitý, postupem podle uvedeného vynálezu se dosahuje požadovaných výsledků v katalytickém loži s relativně kratší délkou. Toto je možno označit za obzvláštní výhodu postupu podle uvedeného vynálezu oproti stávajícím zařízením a při ekonomickém konstruování nových zařízení. Konečně je třeba uvést, že postup podle uvedeného vynálezu má další výhodu ve schopnosti udržení vysoké úrovně aktivity při odstraňování chloru během daného časového období, vznikem a ukládáním katalytického chloridu železitého in situ na nosiči, kterým je aktivovaný kysličník hlinitý.

I když je zde postup podle uvedeného vynálezu použit jako čistící postup na ethylen v souvislosti s prováděním oxychlorace ethylenu, je možno stejně tak použít tohoto postupu podle uvedeného vynálezu ke zpracování jakéhokoli odpadního proudu, který obsahuje ethylen, s ekvivalentním výsledkem, při kterém dochází k požadovanému zpětnému získání ethylenu ve formě EDC, v případě, že je použito čistícího reaktoru, který byl popsán výše v uvedení podstaty vynálezu.

I přesto, že platné kontroly prováděné za účelem omezení znečišťování ovzduší jsou

v celém světě různé, pracovním cílem postupu podle uvedeného vynálezu je dosažení obsahu ethylenu v konečném vypouštěném proudu méně než 50 ppm obj. a obsahu chloru méně než 200 ppm obj. Postup podle vynálezu je možno rovněž použít k dosažení koncentrace ethylenu v konečném odcházejícím proudu na hranici 1 ppm a koncentrace chloru na hranici 5 ppm, přičemž se provedou úpravy jednak reakční teploty, a jednak doby styku, z čehož vyplývá, že postup podle uvedeného vynálezu není omezen na uvedené rozmezí.

Příklad provedení postupu podle vynálezu bude v dalším ilustrován s pomocí připojeného obrázku, na kterém je zobrazeno obecné tokové schéma postupu podle vynálezu v kombinaci s čistícím systémem ethylenu.

Podle připojeného obrázku se potrubím 8 přivádí směs ethylenu a ostatních složek, přičemž se požaduje zpětné získání ethylenu z tohoto proudu reakcí s chlorem, přičemž tento ethylen je zpětné získán ve formě EDC.

Směs, která se přivádí potrubím 8, je odcházející proud, který může pocházet z oxychlorace nebo chlorace ethylenu, přičemž v tomto případě obsahuje tato směs chlorované uhlovodíky buďto nasycené, nebo nenasyčené, a popřípadě plynné inertní složky, jako je například dusík, které procházejí zařízením na oxychloraci nebo chloraci nezreagovány. Potrubím 9 je přiváděn do systému chlor asi s 0,3% až asi 10% molárním přebytkem, vzhledem k ethylenu, který je obsažen v potrubí 8. Chlor a směs obsahující ethylen jsou uváděny do styku v reaktoru 10, což je trubkový reaktor, přičemž následuje exotermická reakce v přítomnosti katalyzátoru, který je tvořen částicemi aktivovaného kysličníku hlinitého buďto stejnoměrné povrchové plochy, nebo se použije částicek o různých povrchových plochách, přičemž tyto částiceky buďto jsou přímo smíšeny, nebo jsou rozděleny do vrstev tvořících jednotlivé zóny o přibližně konstantní povrchové ploše, ve výhodném provedení postupu podle vynálezu se povrchové plochy částicek zvyšují od vstupního konce reaktoru k výstupnímu konci reaktoru. Reaktor 10 je konstruován tak, že reakční plyny mohou procházet buďto směrem shora dolů, nebo zdola nahoru. Vstupní teplota se pohybuje v rozmezí asi od 50 °C asi do 200 °C. Maximální teplota v reaktoru se pohybuje v rozmezí asi od 100 stupňů Celsia asi do 300 °C. Použitý tlak se pohybuje v rozmezí asi od 0,1 MPa asi do 0,52 MPa. Prostorová rychlost leží v rozmezí asi od 500 hod.⁻¹ asi do 5000 hod.⁻¹ a doba styku se pohybuje v rozmezí asi od 0,7 sekundy asi do 32 sekund. Proud z potrubí 1, který odchází z reaktoru 10, obsahuje ethylendichlorid, malé množství nezreagovaného ethylenu, nezreagovaný chlor

a všechny ostatní nečistoty, inertní složky a nezreagované složky, které byly přítomny v nástríkovém proudu nebo jsou to produkční složky získané bočními reakcemi, které proběhly v reaktoru 10, jako je například oxidace nebo reakce chloru s ostatními složkami, kromě ethylenu.

Potrubím 1 se přivádí tento proud, který je bohatý na chlor, do tepelného výměníku 2, ve kterém dochází ke zvýšení teploty tohoto proudu na hodnotu v rozmezí asi od 90 °C asi do 250 °C, ve výhodném provedení postupu podle uvedeného vynálezu se tato teplota pohybuje v rozmezí asi od 100 °C asi do 180 °C. Tento proud se dále vede do reaktoru 3, který je typem katalytického reaktoru s pevným ložem, a v tomto reaktoru je obsažena směs kovového železa a částíček aktivovaného kysličníku hlinitého, který je impregnován chloridem železitým, které je možno provést před vlastním zpracováváním nebo ukládáním metodou *in situ*, což je možno provést působením molekulárního chloru na kovové železo, přičemž poměr povrchové plochy obvodu železa k povrchové ploše kysličníku hlinitého, získané metodou BET, se pohybuje od hodnoty, která je ekvivalentní 1,5násobku povrchové plochy vnitřních stěn reaktoru dělenou celkovou povrchovou plochou kysličníku hlinitého, získanou metodou BET, který je obsažen v tomto reaktoru neboli asi od 1×10^{-7} , přičemž tato hodnota může být vyšší, do hodnoty asi 2×10^{-6} , ve výhodném provedení postupu podle uvedeného vynálezu se tento poměr pohybuje v rozmezí asi od 2×10^{-7} asi do 5×10^{-7} . „Celkovou povrchovou plochou získanou metodou BET“ se míní povrchová plocha získaná metodou BET vyjádřená v hodnotách m^2/g , což je dostatečně známo z dosavadního stavu techniky, násobená celkovou hmotností kysličníku hlinitého, který je obsažen v katalytickém loži, a převedená na vhodné jednotky, tak aby bylo dosaženo uvedeného poměru.

Za účelem bližšího ilustrování tohoto vzájemného poměru povrchové plochy kovového železa a povrchové plochy částíček kysličníku hlinitého je možno uvést například, že povrchová plocha kysličníku hlinitého v aktivovaném stavu podle metody BET činí $240 \text{ m}^2/\text{g}$. S použitím výše uvedeného se poměr povrchové plochy kovu ke kysličníku hlinitému převede na jednotky vyjadřující plochu kovu ve čtverečních metrech na kilogram kysličníku hlinitého. Rozmezí poměru povrchových ploch potom přechází na hodnoty pohybující se asi od $2,8 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{kg}$ kysličníku hlinitého až asi $0,525 \text{ m}^2/\text{kg}$ kysličníku hlinitého, přičemž ve výhodném provedení postupu podle vynálezu je tento poměr $0,051 \text{ m}^2/\text{kg}$ kysličníku hlinitého asi do $0,117 \text{ m}^2/\text{kg}$ kysličníku hlinitého. V případě, že se použije provedení postupu podle vynálezu, při kterém je kysličník hlinitý impregnován chloridem

železitým před vlastním zpracováváním, potom je množství chloridu železitého, vyjádřeno v hmotnostních procentech železa, v rozmezí asi od 0,5 % asi do 10 %, vzhledem k částicím katalyzátoru, přičemž ve výhodném provedení postupu podle vynálezu se toto množství pohybuje od asi 2 % do asi 6 %.

Tato uvedená nová katalytická směs je zvláště účinná, jestliže se jí použije v reakčních nádobách, které nepodléhají korozi, čímž se předejde selhání reaktoru v důsledku koroze stěn reaktoru.

Termínem „směs“ se míní uspořádání dvojího druhu, jednak uspořádání zónové, při kterém se vrstvy kovového železa střídají s vrstvami impregnovaného a/nebo neimpregnovaného katalyzátoru, a zdánlivě homogenní uspořádání, při kterém se jedna složka směsi náhodně nebo přibližně rovnoměrně disperguje mezi ostatními složkami. Kovové železo může být přítomno ve formě běžně dostupné náplně do kolon železného odpadu nebo v ostatních jiných formách, ve kterých je železo přítomno převážně v kovové formě.

Reaktor 3 může být buďto tankového typu, nebo to může být trubkový reaktor, a dále může být konstruován pro průchod reakčních plynů buďto shora dolů, nebo zdola nahoru. Reaktor 3 pracuje při teplotách pohybujících se v rozmezí asi od 90 °C asi do 250 °C, ve výhodném provedení postupu podle vynálezu je to mezi 100 °C a 180 °C. Rozmezí použitých tlaků se pohybuje asi od 0,1 MPa asi do 0,52 MPa, ve výhodném provedení postupu podle vynálezu činí toto rozmezí 0,17 MPa až 0,41 MPa. Prostorová rychlost se pohybuje v rozmezí asi od 50 asi do 1000 hod^{-1} , přičemž ve výhodném provedení postupu podle vynálezu se tento parametr pohybuje v rozmezí asi od 100 do 500 hod^{-1} a doba styku se pohybuje asi od 2 sekund asi do 50 sekund. Ve výhodném provedení postupu podle vynálezu se tato doba pohybuje v rozmezí asi od 5 sekund asi do 30 sekund. Proud, který odchází z reaktoru 3, obsahuje chlorované uhlovodíky, které jsou chlorovány všeobecně do vyššího stupně než uhlovodíky, které jsou přítomny v potrubí 1, dále velmi malé množství nezreagovaného ethylenu a chloru, nezreagované složky z předcházejících procesů a nakonec plynné inertní složky, které procházejí systémem beze změny. Tento odcházející proud je veden potrubím 4 do oddělovací zóny 5, ve které se oddělují těžší chlorované nečistoty od ethylendichloridu, který se dále odvádí do dalšího čistícího stupně pomocí potrubí 7. Zbytek odpadového proudu, což je prakticky směs inertních plynů a malého množství chlorovodíku, se odvádí potrubím 6. Po odstranění chlorovodíku, které se provede běžnými prostředky, se tento proud vypouští do atmosféry, neboť svým složením, co se týče obsahu ethylenu a chloru, odpovídá poža-

dvakům na čistotu ovzduší. Obsah ethyleny leží pod 50 ppm obj. a běžně je toto množství pod 1 ppm obj., obsah chloru leží pod 200 ppm obj. a běžně je toto množství pod 5 ppm obj., což závisí na použité reakční teplotě a době styku.

Při možné variaci průtokového schéma podle připojeného obrázku může být reaktor 3 přímo připojen k reaktoru 10, čímž se stane katalytické lože reaktoru 3 další zónou, situovanou ve směru po proudu od spodního konce reaktoru 10, umístěnou v týchž samých trubkách, jako je umístěn katalyzátor na bázi samotného kysličníku hlinitého v aktivovaném stavu v reaktoru 10. Jelikož je reakce mezi ethylenem a chlorem, která nastává v horní části vícezónového reaktoru, exotermická, může být využito chlazení pomocí chladicího média, jehož teplota leží pod teplotním rozmezím použitým v reaktoru 3 na připojeném obrázku. Reakce, která probíhá v části, kde je přítomen chlorid železitý, je o mnoho méně exotermická. Z toho plyne, že teplota reakce, která nastává v přítomnosti chloridu železitého, se bude blížit teplotě chladicího média. Z toho důvodu, aby bylo dosaženo stejné míry zreagování, bude zóna, ve které je přítomen chlorid železitý, konstruována delší v případě, kdy je vytvořena jako další část vícezónového trubkového reaktoru, než v případě, kdy jde o samostatný typ tankového reaktoru, jenž je ve schématu zařazen samostatně za tepelný výměník, jak je to znázorněno na připojeném schématu.

Katalyzátor na bázi chloridu železitého se připraví jakoukoliv běžnou impregnační technikou známou z dosavadního stavu techniky, při které se použije vodný roztok chloridu železitého a aktivovaný kysličník hlinitý jako nosič. Termínem „aktivovaný kysličník hlinitý“, který byl použit ve shora uvedeném textu, se míní jakákoliv porézní, absorptivní forma kysličníku hlinitého, který byl získán Bayerovým postupem nebo postupem ekvivalentním ze znečištěné suroviny, jako je například bauxit, a který byl zahřát na dostatečně vysokou, přísně sledovanou teplotu, dostatečnou k tomu, aby se odstranila většina vázané vody, o všem na druhé straně dostatečně nízkou k udržení požadované povrchové plochy. Ve výhodném provedení postupu podle vynálezu se použije kysličník hlinitý v aktivovaném stavu, který je ve tvaru kulovitých částec, a který má povrchovou plochu přinejmenším 100 m²/g ve výhodném provedení se tato hodnota pohybuje v rozmezí asi od 225 asi do 275 m²/g, odolnost k otěru je přinejmenším 90 %, celkový objem pórů se pohybuje v rozmezí asi od 70 asi do 120 Å, přičemž 35 až asi 70 % objemu pórů je tvořeno póry, jejichž velikost se pohybuje, co se týče průměru, v rozmezí asi od 80 asi do 600 Å. Příkladem takovýchto vhodných nosičových látek jsou typy kysličníku hlinitého, které jsou běžně dostupné pod

označením HSC 114, a produkuje jej Houdry Process and Chemical Company, a typ SCM—250, který produkuje Rhone—Progil. K dosažení cílů postupu podle vynálezu poslouží rovněž i jiné typy aktivovaných kysličníků hlinitých, například to mohou být válcovité pelety nebo výtlačky různých rozměrů, povrchových ploch, charakteristik pórů a strukturální celistvosti. Tyto různé variace vyžadují ovšem určité modifikace v provedení postupu podle vynálezu, které jsou na druhé straně zřejmé pro odborníky pracující v daném oboru.

Ve všech dále uvedených příkladech provedení bylo k získání experimentálních dat použito zařízení, které mělo schéma podle připojeného obrázku. Reaktor 10 sestával z jedné soustavy 40 niklových trubek, které měly délku 3,65 m a průměr 5,08 cm, které byly opatřeny pláštěm po celé délce, tvořeným soustavou 40 ocelových trubek, o průměru 10,2 cm. Reakční teplo bylo odváděno pomocí vroucí vody, jejíž tlak byl udržován na hodnotě 0,1 MPa a teplota na hodnotě 121 °C, přičemž tato voda procházela mezikruhovým prostorem mezi jednotlivými trubkami. Bodová teplota a místo uvnitř katalytického lože byly měřeny pohyblivým termoelektrickým článkem, který byl umístěn uvnitř termomerní jímky o průměru 0,63 cm, a který byl zaveden do katalytického lože u dna reaktoru a pohyboval se po celé jeho délce.

Katalytické lože v reaktoru 10 bylo rozděleno na tři zóny, přičemž délka každé zóny byla 76,2 cm. Katalyzátor, který byl použit v horní zóně, byl typ s označením SA 3235, produkován Norton Chemical Company, což byl kysličník hlinitý ve tvaru kulovitých částec o průměru 0,63 cm, který měl následující charakteristiky:

sypná hmotnost	0,67 ± 0,064 g/cm ³
povrchová plocha (BET)	12 ± 4 m ² /g
odolnost k otěru	min. 90 %
ztráta při zahřátí na 300 °C	max. 5 % hmot.

sítová analýza: (Tylerova síra)

+ 2,5 mesh	max. 0,5 % hmot.
— 2,5 + 3,5 mesh	min. 90 % hmot.
— 3,5 + 4 mesh	max. 10 % hmot.
— 4 mesh	max. 1,0 % hmot.

Katalyzátor, který byl umístěn ve střední zóně, byl typ, který se označuje jako SA 3232, produkován Norton Chemical Company, což jsou kulovité částec kysličníku hlinitého o průměru 0,63 cm, přičemž tento katalyzátor má následující charakteristiky:

sypná hmotnost	0,64 ± 0,05 g/cm ³
povrchová plocha (BET)	30 ± 5 m ² /g
odolnost k otěru	min. 90 % hmot.

ztráta při zahřívání
na 300 °C

max. 5 % hmot.

sítová analýza: (Tylerova síta)

+ 2,5 mesh	max. 0,5 % hmot.
— 2,5 + 3,5 mesh	min. 90 % hmot.
— 3,5 + 4 mesh	max. 10 % hmot.
— 4 mesh	max. 1,0 % hmot.

Katalyzátor, který byl umístěn ve spodní zóně, byl typ, který se označuje jako HSC—114, produkovaný Air Products and Chemicals. Inc., což jsou kulovité částičky kysličníku hlinitého o průměru 0,63 cm, přičemž tento katalyzátor má následující charakteristiky:

povrchová plocha	$250 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$
sytná hmotnost	$0,64 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$
ztráta při zahřátí na 300 °C	max. 5 % hmot.
odolnost k otěru	min. 90 %
objem pórů, N ₂	0,44 cm ³ /g
průměrný průměr pórů	64—70 Å
objem pórů o rozměru 80—600 Å	20—37 % z celkového objemu pórů

sítová analýza: (Tylerova síta)

+ 3 mesh	max. 1,0 % hmot.
— 3 + 4 mesh	27—70 % hmot.
— 4 + 5 mesh	25—70 % hmot.
— 5 + 6 mesh	max. 10 % hmot.
— 6 mesh	max. 3 % hmot.

Reaktor 3 byl tvořen soustavou 40 ocelových trubek, které měly délku 6,08 m a průměr 10,2 cm. Vnitřní povrch tvořily niklové trubky, které měly délku 3,65 m. Celkové proudové uspořádání a tepelná izolace okolo vnějších trubek tvořily tepelnou bariéru, která umožňovala provést postup v uvedeném reaktoru za adiabatických podmínek. Katalytické lože bylo ve všech následujících příkladech provedení dlouhé 228,6 cm, přičemž bylo uchyceno v horní části reaktoru. Teplota v katalytickém loži byla měřena pohyblivým termoelektrickým článkem, který byl umístěn v termoměrné jímce o průměru 0,63 cm, přičemž tento článek byl do uvedené jímky zaveden shoro reaktoru a mohl se pohybovat po celé délce katalytického lože.

Ve všech následujících příkladech provedení měl nástřikový proud, který byl přiváděn potrubím 8, následující složení:

- 7 % mol. ethylen,
- 1 % mol. kyslík,
- 4 mol. % ethyldichlorid,
- 1 % hmot. voda,
- zbytek dusík.

Vstupní tlak do reaktoru 10 byl udržován na hodnotě 0,34 MPa. Proud, který procházel reaktorem, měl postupnou rychlost, vztaženou na prázdný reaktor při teplotě 125 stupňů Celsia a tlaku 0,34 MPa, o hodnotě 0,51 m/s.

Za účelem zjištění koncentrací chloru a chlorovodíku v odcházejícím proudu z potrubí 4 byl tento proud ponechán probublávat roztokem jodidu draselného a shromažďován ve vodní vytěšňovací nádrži o předem stanoveném a známém objemu. Získaný roztok byl potom titrován a zjišťován obsah chlorovodíku pomocí hydroxidu sodného, přičemž obsah chloru byl stanoven pomocí thiosíranu sodného. Kromě toho byla část odcházejícího proudu podrobena kondenzování, čímž byla získána kapalná a plynná fáze, přičemž obě tyto fáze byly potom analyzovány pomocí chromatografie. Takto získané výsledky byly sloučeny s výsledky, které byly získány titracemi, přičemž byla stanovena celková hmotová bilance procesu, ze které byl stanoven procentový přebytek chloru, stejně jako i ostatní údaje, které jsou uvedeny v následujících tabulkách.

Příklad 1

Tento příklad demonstruje provedení postupu podle vynálezu, při kterém dochází k deaktivaci katalyzátoru během stanovené doby provádění postupu a kdy je použit samotný kysličník hlinitý impregnovaný chlorem železitým, přičemž tento katalyzátor je umístěn jako katalytické lože v reaktoru 3. Tento katalyzátor, který byl použit jako katalytické lože v reaktoru 3, sestával z typu, který je označován HSC 114, což je typ kysličníku hlinitého, který byl popsán v popisné části, a podobný typ byl použit ve spodní zóně katalytického lože, v reaktoru 10, ovšem impregnovaný chlorem železitým tak, aby celkový obsah železa činil 2 % hmotnostní. Hodnoty získané s tímto katalyzátorem jsou uvedeny v tabulce I.

Sloupec (1) ukazuje místo podél osy katalytického lože reaktoru 3 ve kterém byl proud plynu analyzován za účelem stanovení koncentrací ethylenu, chloru a chlorovodíku, přičemž tyto hodnoty jsou uvedeny ve sloupcích (3), (4) a (5). Umístění tohoto bodu je vyjádřeno dobou styku plynu s katalytickým ložem, což je měřeno od horního konce katalytického lože reaktoru 3 směrem dolů k danému místu, odkud se odebíral vzorek, vztaženo na prázdnou trubici. Sloupec (2) ukazuje obsah chloru v nástřiku do reaktoru 10, vyjádřeno jako procentuální přebytek chloru vzhledem k obsahu ethylenu v nástřiku. Sloupce (6) a (7) uvádějí teploty, jednak bodovou teplotu v reaktoru 10 a jednak průměrnou teplotu v reaktoru 3.

Tabulka I

1	2	3	4	5	6	7
Doba styku v reaktoru 3 (prázdné lože), [sek.]	% přebytek chloru	Koncentrace jednotlivých složek ve vytékajícím proudu z reaktoru 3 (ppm obj.)	Cl ₂	HCl	Teploty (°C) Reaktor 10 bodová	Reaktor 3 průměrná
Hodnoty získané během intervalu 0 až 84 hodin						
17,3	6,0	17	5	6816	199	166
17,3	6,6	<1	19	6453	211	167
17,3	6,9	<1	9,7	7999	208	168
17,3	7,0	7,8	19	7148	209	166
17,3	7,0	14	<5	7504	197	168
17,3	7,4	9,1	14	9432	201	164
17,3	8,9	<1	9,8	9995	213	167
17,3	10,9	<1	5	13 142	201	169
17,3	12,6	<1	9,8	13 914	200	172
17,3	3,7	521	5,1	5091	194	151
17,3	4,3	418	5,0	5799	193	156
17,3	4,4	297	5,0	5425	192	152
17,3	5,1	172	5,0	6211	196	151
17,3	6,8	7,7	5,0	9122	193	156
17,3	7,5	<1	5,0	8413	195	158
17,3	7,5	1,9	5,1	9351	194	156
17,3	8,4	<1	20	10 333	204	153
17,3	3,5	<1	9,4	2531	200	157
17,3	3,9	<1	6,5	2947	200	158
17,3	7,1	<1	449	2915	205	160
17,3	8,6	<1	1102	3831	205	161
17,3	8,9	<1	5	6719	202	160
17,3	9,0	<1	2810	4764	205	160
17,3	9,5	<1	37	7280	201	159
17,3	13,5	<1	5368	3883	201	162

Sloupce (2) a (4) uvádějí, že během provádění procesu v intervalu prvních 112 hodin zůstává množství nezureagovaného chloru při době styku 17,3 sekund pod hodnotou 20 ppm, při přebytku chloru do 12,6 %. Při dalším provádění postupu, v intervalu 182 až 203 hodin, se ve stejném místě objevuje již podstatně větší množství chloru, při hodnotě přebytku chloru v nastříkovaném proudu minimálně 7 %. To ukazuje na podstatnou ztrátu katalytické aktivity během daného času.

Příklad 2

V tomto příkladu sestávalo katalytické lože z Pall kroužků o rozměru 1,58 cm, ve vrstvách o tloušťce 6,98 cm, které se střídaly s vrstvami o tloušťce 31,1 cm, přičemž

použitý katalyzátor byl stejný jako v příkladu 1 (typ označený HSC 114, což je kysličník hlinitý impregnovaný chloridem železitým, přičemž obsah železa činí 2 % hmotnostní). Tyto uvedené Pall kroužky tvořily přibližně 18 % objemových katalytického lože. To znamená, že množství použitého katalyzátoru bylo v tomto příkladu 1 o 18 % menší než v příkladu 1. Délka katalytického lože byla při všech provozních podmínkách stejná jako v příkladu 1. Hodnoty, které byly získány během provádění postupu v intervalu 220 až 252 hodin jsou uvedeny v tabulce II, přičemž pro tuto tabulku platí stejný popis, jako byl učiněn pro tabulku I shora.

Tabulka II

1	2	3	4	5	6	7
Doba styku v reaktoru 3 (prázdné lože) (sek.)	Přebytek chloru v %	Koncentrace jednotlivých složek ve výtokovém proudu z reaktoru 3 (ppm obj.) C ₂ H ₄	Cl ₂	HCl	Teploty (°C) Reaktor 10 bodová	Reaktor 3 průměrná
Hodnoty získané během intervalu 220 až 252 hodin						
17,3	5,4	<1	5	4 307	199	160
17,3	8,5	<1	10	9 146	200	162
17,3	10,0	<1	5	10 082	207	165
17,3	10,1	<1	5	10 176	199	160
17,3	10,5	1,6	5,3	11 354	205	160
17,3	10,7	<1	5	10 034	206	163
17,3	11,2	<1	407	10 461	200	166
17,3	11,5	<1	1465	10 596	206	161
17,3	12,0	<1	204	12 269	200	161
17,3	13,0	<1	535	11 531	198	161

Sloupce (3) a (4) uvádějí vysoce účinné odstraňování chloru a ethylenu při použití přebytku chloru v nástřiku do asi 11 proc., přičemž se potom objevuje značný vzrůst obsahu chloru ve vytékajícím prou-

du z reaktoru 3. Tato vysoká účinnost reaktoru byla pozorována při počátku pokusu, přičemž po 252 hodinách provozu nebyla zaznamenána deaktivace katalyzátoru.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob odstraňování ethylenu z plyné směsi, obsahující nezreagovaný ethylen a vznikající při výrobě ethylendichloridu z ethylenu přímou chlorací nebo oxychlorací po odstranění hlavního podílu ethylendichloridu, reakcí nezreagovaného ethylenu s chlorem v přebytku chloru 0,3 až 10 molárních % v první reakční zóně nebo v sérii prvních reakčních zón při teplotě 100 až 300 °C a tlaku 0,1 až 0,6 MPa při prostorové rychlosti 500 až 5000 h⁻¹ a při době zdržení 0,7 až 32 s v pevném loži v přítomnosti katalyzátoru, který je tvořen aktivním kyslíčnickem hlinitým, vyznačený tím, že výsledný reakční produkt z první reakční zóny nebo ze série prvních reakčních zón dále reaguje v druhé reakční zóně při teplotě 90 až 250 °C a tlaku 0,1 až 0,6 MPa při prostorové rychlosti 50 až 2000 h⁻¹ a době zdržení 2 až 50 s v pevném loži v přítomnosti katalyzátoru, který je tvořen směsí kovového železa a částic aktivního kyslíčnicku hlinitého, který je impregnován chloridem železitým, přičemž poměr povrchové plochy kovového železa k celkové povrchové ploše kyslíčnicku hlinitého, stanovené metodou BET, je roven 1×10^{-7} až 2×10^{-6} nebo tato hodnota odpovídá 1,5násobku povrchové plochy vnitřních stěn reaktoru, dělené celkovou povrchovou plochou kyslíčnicku hlinitého, stanovenou metodou BET.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se v katalytickém loži v druhé reakční zóně použije částic aktivního kyslíčnicku hlinitého impregnovaných chloridem železitým, které obsahují 0,5 až 10 hmotnostních % železa.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se v katalytickém loži v druhé reakční zóně použije částic aktivního kyslíčnicku hlinitého, impregnovaných chloridem železitým, které obsahují 2 až 6 hmotnostních proc. železa.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se v druhé reakční zóně použije reakční teploty 100 až 180 °C.

5. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se v druhé reakční zóně použije reakčního tlaku 0,17 až 0,41 MPa.

6. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se v druhé reakční zóně použije prostorové rychlosti 100 až 1000 h⁻¹.

7. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se v druhé reakční zóně použije doby zdržení 5 až 30 s.

8. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se v druhé reakční zóně rovná poměr povrchové plochy kovového železa k povrchové ploše kyslíčnicku hlinitého, stanovené metodou BET, 2×10^{-7} až 5×10^{-7} .

1 list výkresů

