



URAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

228538

(11)

(B2)

(22) Přihlášeno 24 02 82
(21) (FV 1271-82)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 25 02 81
(P 31 06 983.5)
Německá spolková republika

(40) Zveřejněno 15 09 83

(45) Vydáno 15 08 86

(51) Int. Cl.³
C 07 C 19/045
C 07 C 17/02
C 07 C 17/156

(72)

Autor vynálezu

KÜHN WENZEL dr., BURGKIRCHEN/ALZ, WIDMANN PETER,
EMMERTING (NSR)

(73)

Majitel patentu

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT FRANKFURT/M. (NSR)

(54) Způsob výroby 1,2-dichlorethanu

1

Předložený vynález se týká způsobu výroby 1,2-dichlorethanu reakcí ethylenu s chlorovodíkem, inertními plyny obsahujícími kyslík a chlorem ve společném reakčním prostoru v přítomnosti katalyzátoru.

1,2-dichlorethan se vyrábí již řadu let průmyslově ve velkém měřítku. Používá se hlavně k termickému štěpení na vinylchlorid, který je opět základní surovinou pro polyvinylchlorid, tj. značně rozšířenou plastickou hmotu. Toto použití činí 1,2-dichlorethan jedním z nejvíce vyráběných alifatických, chlorovaných uhlovodíků. K jeho výrobě je známá celá řada různých postupů, z nichž většina vychází z ethylenu. Obecně se na ethylen přímo aduje elementární chlor, přičemž se pracuje při teplotách od 40 do asi 120 °C v kapalně fázi, často v 1,2-dichlorethanu. Při jednom z mnoha používaných provedení tohoto postupu se značné množství tepla, vznikající při adici chloru, odvádí vroucím 1,2-dichlorethanem. Vzhledem k tomu, že teplota varu 1,2-dichlorethanu při atmosférickém tlaku činí asi 84 °C, nedostačuje buď hladina teplot, při které se množství tepla odvádí, aby se vyrobila vodní pára, nebo lze získat vodní páru jen při nízké teplotě a tím při nízké úrovni tlaku, a ta je potom jen omezeně použitelná

2

k opětovnému použití energie, která je v ní obsažena.

K lepšímu využití reakčního tepla z přímé adice chloru na ethylen je známo provádět reakci v plynné fázi v přítomnosti katalyzátoru udržovaného ve vířivé vrstvě a bezprostředně poté štěpit vzniklý 1,2-dichlorethan na vinylchlorid. Částičky katalyzátoru působí přitom jako přenašeče tepla a pracuje se při teplotách od 370 do 540 °C a při tlacích až 2,2 MPa, výhodně při tlacích 0,45 až 1,85 MPa. Chlorovodík vznikající při štěpení 1,2-dichlorethanu se používá v odděleném zařízení pro oxychloraci ethylenu. 1,2-dichlorethan získaný v tomto zařízení se vrací do štěpného reaktoru pracujícího s vířovou vrstvou.

Nevýhody tohoto postupu, jako je tvoření značného množství ethylenchloridu, poměrně značné podíly nezreagovaného 1,2-dichlorethanu v produktech štěpení, potíže při regulaci a řízení procesu, tendence ke vzniku nežádoucích polychlorovaných uhlovodíků a usazování pryskyřic v štěpném reaktoru, jakož i karbonizace štěpného reaktoru, se sníží, jestliže se místo například dehydrochloračního katalyzátorů používá v reaktoru fluidních, nekatalytických pevných látek. Dále se musí chlor do chlorační re-

akční zóny kontrolovaně přivádět v řadě různých míst, aby se snížilo nebezpečí karbonizace. Pro tento účel je zapotřebí relativně nákladná vestavba do štěpného reaktoru, který pracuje s vířivou vrstvou. Dále je obtížné pokud možno úplně rozdělit horké štěpné plyny od zvířených, jemně dispergovaných pevných přenašečů tepla a dále je nevýhodné, že při těchto postupech nelze použít průmyslově výhodné trubkové štěpící pece pro kapalný nebo plynný 1,2-dichlorethan, které umožňují výkony s vysokým prosazením.

Dále je znám způsob výroby 1,2-dichlorethanu, při kterém se v prvním stupni uvádí v reakci ethylen v nadbytku, chlorovodík a kyslík v nadbytku ve formě vzduchu v přítomnosti známého oxychloračního katalyzátoru, odpovídající úpravou vzájemných poměrů množství výchozích látek za více než 90% konverze, vztaženo na chlorovodík při teplotě 180 až 350 °C a zbylé plyny z tohoto stupně se po vymytí nezregovaného chlorovodíku a tím podmíněné kondenzace značné části vzniklého 1,2-dichlorethanu uvádějí v reakci ve druhém stupni s 80 až 120 % chloru (% molární), vztaženo na ethylen použitý v tomto stupni, v přítomnosti katalyzátoru obsahujícího železo, při teplotě 80 až 250 °C.

Podobný postup pracuje rovněž ve dvou oddělených stupních, mezi kterými se 1,2-dichlorethan a voda oddělují z reakčního produktu, přičemž se ve druhém stupni uvádí v reakci ethylen v nadbytku pocházející z oxychlorace s chlorem při teplotě od 80 do 320 °C v přítomnosti katalyzátoru na bázi aktivovaného oxidu hlinitého.

V poslední době je znám způsob ke snížení značného množství 2-chlorethanolu, který se tvoří při dodatečné chloraci ethylen v nadbytku z oxychlorace, který spočívá v tom, že se reakce provádí v přítomnosti přidávaného chlorovodíku.

Konečně je znám způsob ke snížení vedlejších produktů při oxychloraci plynů obsahujících ethylen, které vznikají po oxychloraci a po oddělení hlavního množství vzniklých organických produktů prudkým ochlazením vodou, který spočívá v tom, že se chlorace provádí v přítomnosti chloridu měďnatého nebo/a chloridu železitého na nosiči, jakožto katalyzátoru.

Všechny tyto shora uvedené postupy mají tu nevýhodu, že je zapotřebí přídavný reaktor s odlučovačem produktu a další zařízení, aby se zlepšil výtěžek 1,2-dichlorethanu, vztaženo na použitý ethylen, při oxychloraci.

Nyní byl nalezen způsob, pomocí kterého lze provádět jak oxychloraci, tak i přímou adicí chloru na ethylen ve společném reakčním prostoru s dobrými výtěžky 1,2-dichlorethanu, přičemž hladina reakčních teplot umožňuje podstatně lepší využití odváděného reakčního tepla z adice chloru a ethylen, než tomu bylo dosud podle řady

používaných postupů chlorace ve vroucím 1,2-dichlorethanu.

Nový způsob výroby 1,2-dichlorethanu z ethylenu reakcí s chlorovodíkem a inertními plyny obsahujícími kyslík při teplotách 180 až 300 °C a při tlacích 0,1 až 1,1 MPa, jakož i reakcí s chlorem v plynné fázi v přítomnosti pevného katalyzátoru obsahujícího soli mědi nebo soli mědi a soli železa s následujícím ochlazením a destilačním dělením reakční směsi, přičemž obě chlorační reakce se provádějí postupně ve společném reakčním prostoru, který obsahuje částechky katalyzátoru ve fluidní vrstvě a odváděním tepla, které vzniká v celém reakčním prostoru nepřímým chlazením pomocí kapalného nebo/a plynného přenašeče tepla, spočívá v tom, že se používá, vztaženo na molární poměr reakčních složek, 2 mol chlorovodíku, 1,01 až 3 mol celkového množství ethylenu, alespoň 0,5 mol kyslíku, obecně však 0,5 až 1 mol kyslíku a 0,009 až 2 mol chloru, a množství chloru se odměřuje tak, aby v konečném produktu reakce, tj. ve směsi plynů, která opouští reakční prostor, bylo méně než 0,001 % hmotnostního volného elementárního chloru, přičemž se 98 až 40 procent z celkového objemu ethyleny, zavedeného do společného reakčního prostoru, zavádí do zóny reakčního prostoru, ve které probíhá první chlorační reakce a zbývajících 2 až 60 % z celkového objemového množství ethyleny zavedeného do společného reakčního prostoru se zavádí do zóny reakčního prostoru, ve které probíhá druhá chlorační reakce.

Obě tyto chlorační reakce se mohou postupně provádět v libovolném pořadí, přičemž se získává kvalitativně vysoce hodnotný 1,2-dichlorethan v dobrých výtěžcích i tehdy, když množství ethyleny uváděného v reakci je při každé chlorační reakci přibližně stejně veliké. Posléze uvedený způsob představuje výhodnou variantu postupu podle vynálezu, jestliže se vyrobený 1,2-dichlorethan pak, jak je obvyklé, uvádí v reakci termickým štěpením na vinylchlorid, vzhledem k tomu, že tímto způsobem se může vyrobit veškeré množství 1,2-dichlorethanu používané ke štěpení v jediné reakční jednotce za dobrého využití tepla, přičemž se chlorovodík, vyrobený štěpným procesem, vrací do výroby 1,2-dichlorethanu a ke chlorači se používá asi polovina z celkem použitého ethyleny.

Jako přenašečů tepla pro odvádění tepla vznikajícího ve veškerém reakčním prostoru nepřímým chlazením jsou vhodné například vysokovroucí minerální oleje a silikonové oleje. Výhodně se používá vody, která se přemění v důsledku příjmu tepla na středotlakou páru.

Při výhodném provedení postupu podle vynálezu se do reakčního prostoru přivádí nejdříve inertní plyn obsahující kyslík, první dílčí množství ethyleny a chlorovodík a

poté druhé dílčí množství ethylenu a chloru.

Celkové množství ethylenu 1,01 až 3 mol uváděné v předcházejícím odstavci, se rozdělí tak, aby 98 až 40 % z tohoto celkového množství, výhodně 95 až 60 % z tohoto celkového množství, bylo zaváděno společně s chlorovodíkem nebo v jeho bezprostřední blízkosti do reakčního prostoru. Zbývajících 2 až 60 %, výhodně 5 až 40 % z celkového množství ethylenu se zavádí do reakčního prostoru v blízkosti, účelně krátce před místem, ve kterém se do reakčního prostoru zavádí chlor. Jestliže například celkové množství ethylenu přivedeného do reakčního prostoru v určitém čase činí 2 mol, pak se z tohoto množství 98 až 40 %, tj. 1,96 až 0,8 mol, výhodně 95 až 60 %, tj. 1,9 až 1,2 mol ethylenu zavede společně s chlorovodíkem a 2 až 60 %, tj. 0,04 až 1,2 mol, výhodně 5 až 40 %, tj. 0,1 až 0,8 mol ethylenu se zavede do reakčního prostoru krátce před místem určeným pro přívod chloru. Jestliže se společně s chlorovodíkem nebo v jeho bezprostřední blízkosti zavede méně než 40 % z celkového množství ethylenu, pak lze pozorovat pokles výtěžku 1,2-dichlorethanu a stoupající podíl nežádoucích vedlejších produktů.

Inertním plynem se rozumí takové látky, které jsou za reakčních podmínek plynné a které se na reakci buď vůbec nezúčastňují, nebo se reakce zúčastňují jen v zcela podřadném měřítku. Jako příklady inertních plynů lze uvést dusík, oxid uhličitý a páry 1,2-dichlorethanu. Výhodně se jako inertní plyn používá dusík. Množství inertního plynu se účelně odměřuje tak, aby dostávalo k dostatečnému udržování částicek pevného katalyzátoru ve vířivé vrstvě, aniž by přitom reakční směs byla nadměrně ředěna.

Výhodně se do reakčního prostoru zavádí kyslík v množství alespoň 50 až 100 %, zejména v množství 90 až 100 % z jeho celkového množství ve formě vzduchu.

Všechny plyny se přivádějí do reakční zóny pokud možno s nepatrnou relativní vlhkostí. Plyný chlorovodík pochází výhodně z termického štěpení 1,2-dichlorethanu k výrobě vinylchloridu. Před přivedením do reakčního prostoru se mohou tyto plyny předebrát například na teploty 60 až 180 °Celsia.

Všechny plyny se mohou přivádět do reakčního prostoru jednotlivě, ethylen v alespoň dvou dílčích množstvích, výhodně se však chlorovodík a první dílčí množství ethylenu na straně jedné, jakož i kyslík a inertní plyn, například ve formě vzduchu, na straně druhé, přivádějí ve vzájemné směsi. Chlor lze při diskontinuálním provádění postupu přivádět do reakčního prostoru v určitých časových intervalech, a při výhodném kontinuálním provádění postupu se přivádí chlor do reakčního prostoru v příslušném objemu po přivedení ostatních plynů. Účelně se krátce před zaváděním

chloru zavede pod tlakem do reakčního prostoru druhé dílčí množství ethylenu.

Reakční prostor může být vytvořen například ve tvaru koule, elipsoidu nebo válce a výhodně má být vytvořen tak, aby neobsahoval žádné mrtvé rohy a úhly, ve kterých by se mohl usazovat katalyzátor udržovaný ve víru. Výhodně se používá podlouhlého válcovitého reakčního prostoru s kruhovitým průřezem a se svislou osou válce, například trubky.

Reakční prostor je účelně opatřen dvojitým pláštěm a obsahuje vestavěné prvky, kterými se přivádí a vede médium tvořící přenašeč tepla. Vhodnými vestavěnými prvky jsou například hadový chladič nebo trubkový chladič. Tyto vestavěné prvky mohou být uspořádány v několika vzájemně oddělených jednotkách, kterými mohou procházet různá média s rozdílnými rychlostmi proudění, aby se umožnilo optimální využití tepla a optimální průběh teplot v reakčním prostoru.

Různé plyny se mohou do reakčního prostoru přivádět jednoduchými trubkami, přičemž tyto trubky obsahují účelně na svých koncích prvky k lepšímu rozdělení plochy. Takovými vhodnými prvky jsou například děrované desky nebo kuličky, frity nebo jedna, popřípadě několik trubek s velkým počtem otvorů pro proud přiváděného plynu.

Reakční prostor obsahuje účelně ve své nejhořejší zóně otvor s pravidelným průřezem, kterým se odvádějí reakční produkty. Po opuštění reakčního prostoru procházejí reakční produkty účelně odlučovačem pro jemně dispergované pevné částičky katalyzátoru, například cyklónem nebo podobným zařízením. Oddělené částičky se vrací do reaktoru.

Po opuštění odlučovače se plyny popřípadě promývají a částice kondenzují, a podíly plynů, které při atmosférickém tlaku a při teplotě asi 10 °C nezkondenzovaly, se popřípadě po oddělení škodlivých nebo jinak rušivých látek, vypouštějí do atmosféry. Alespoň část nezkondenzovatelných plynů se může také ve formě recyklujícího plynu vracet do reakčního prostoru. Zkondenzované reakční produkty se za účelem získání čistého 1,2-dichlorethanu dále destilační cestou, jak je obvyklé.

Při zvláště výhodném provedení postupu podle vynálezu se látky používané k reakci přivádějí do reakčního prostoru v následujících poměrech: 2 mol chlorovodíku; 1,8 až 2,2 mol ethylenu (celkové množství); 0,5 až 0,6 mol kyslíku a 0,79 až 1,2 mol chloru, přičemž množství chloru se má odměřovat tak, aby ve směsi plynů, která opouští reakční prostor, bylo méně než 0,001 procenta hmotnostního volného, elementárního chloru. Při použití těchto molárních poměrů lze 1,2-dichlorethan pro následující štěpení na vinylchlorid vyrábět za opti-

málního využití chlorovodíku přiváděného nazpět ze štěpného procesu, jakož i za optimálního využití výchozích látek ethylenu a chloru v jediné reakční jednotce.

Jak již bylo shora popsáno, rozděluje se celkové množství ethyleny 1,8 až 2,2 mol tak, aby 98 až 40 % z tohoto celkového množství, výhodně 95 až 60 % z tohoto celkového množství bylo přiváděno do reakčního prostoru společně s chlorovodíkem nebo v jeho bezprostřední blízkosti. Zbývajících 2 až 60 %, výhodně 5 až 40 % z celkového množství ethyleny se přivádí do reakčního prostoru pod tlakem v blízkosti, účelně krátce před místem, ve kterém se do reakčního prostoru přivádí chlor.

Postup popsany v obou shora uvedených odstavcích se zejména provádí tak, že se na jednom konci trubkového reaktoru, účelně na spodním konci svislého nebo téměř svislého trubkového reaktoru, přivádí první dílčí množství ethyleny, chlorovodík a inertní plyn obsahující kyslík odděleně nebo alespoň částečně vzájemně odděleně. Tak například se může první dílčí množství ethyleny a chlorovodík, přivádět společně, avšak odděleně od inertního plynu obsahujícího kyslík. V určité vzdálenosti od posledních shora uvedených přívodů plynu ve směru proudění plynů se zavádí chlor a účelně krátce před ním se zavádí do reakčního prostoru druhé dílčí množství ethyleny. Poloha přívodu chloru se volí tak, aby mezi ním a mezi předcházejícím přívodem chlorovodíku byl reakční prostor, který představuje 40 až 85 %, výhodně 55 až 75 % z celkového reakčního prostoru, který je v reaktoru k dispozici. Na druhém konci reaktoru, účelně na horním konci svislého nebo téměř svislého trubkového reaktoru, se odvádějí reakční produkty.

Takovýto postup je vhodný zejména pro technicky důležitý kontinuální provoz. Pro takovýto kontinuální provoz s nejprve přiváděným chlorovodíkem (ve směru proudění plynů) a poté přiváděným chlorem se výhodně médium pro přenos tepla vede v nepřímém chlazení reakčního prostoru v protiproudu k plynům nacházejícím se v reakčním prostoru. Tím se dosáhne lepšího odvádění tepla a příznivějšího průběhu teplo v reakčním prostoru.

Podle dalšího výhodného provedení postupu podle vynálezu se do reakčního prostoru přivádí nejdříve inertní plyn, který může popřípadě obsahovat kyslík, jakož i první dílčí množství ethyleny a odděleně od nich se přivádí chlor a dále pak chlorovodík, druhé dílčí množství ethyleny a popřípadě kyslík a inertní plyn v následujících molárních poměrech:

2 mol ethyleny (celkové množství); 0,9 až 1,2 mol chloru; 1,6 až 2,3 mol chlorovodíku a 0,35 až 1,3 mol celkového množství kyslíku, přičemž množství kyslíku nebo množství chlorovodíku se odměřuje tak, aby v konečném produktu, tj. ve směsi plynů, kte-

rá opouští reakční prostor, bylo nalezeno méně než 0,001 % hmotnostního volného, elementárního chloru.

Z celkového množství 2 mol v určitém čase použitého ethyleny se toto množství rozdělí tak, aby 98 až 40 % z tohoto celkového množství ethyleny bylo zavedeno do reakčního prostoru v bezprostřední blízkosti přívodu chloru. Zbývajících 2 až 60 % z celkového množství ethyleny se zavádí pod tlakem buď společně s chlorovodíkem, nebo v jeho bezprostřední blízkosti do reakčního prostoru.

Tato forma provedení postupu podle vynálezu se používá zejména tehdy, jestliže se má například za účelem snížení podílu 2-chlorethanolu v reakčních produktech pracovat s jen nepatrným nadbytkem chlorovodíku. Jak již bylo shora uvedeno, je tato varianta postupu vhodná také k tomu, aby se vyráběl 1,2-dichlorethan pro termické štěpení na vinylchlorid za optimálního využití chlorovodíku vznikajícího při tomto štěpení, přičemž se celá výroba 1,2-dichlorethanu provádí v jediném reakčním prostoru.

Jako inertní plyn je vhodný opět, jak již bylo shora popsáno, například dusík, oxid uhličitý nebo/a páry 1,2-dichlorethanu, přičemž se výhodně používá dusík. Hlavní množství potřebného kyslíku se účelně přivádí v místě, ve kterém se přivádí také chlorovodík, avšak možné je také přivádění značných množství kyslíku v místě, ve kterém se přivádí první dílčí množství ethyleny a chlor. Tento způsob výroby se používá zejména tehdy, když se jako fluidní plyn používá cenově výhodného vzduchu.

Postup popsany ve čtyřech předcházejících odstavcích se provádí zejména tak, že se na jednom konci trubkového reaktoru, účelně na spodním konci svislého nebo téměř svislého trubkového reaktoru zavádí první dílčí množství ethyleny, chlor a inertní plyn, který může popřípadě obsahovat kyslík, a to alespoň částečně odděleně od sebe. Inertní plyn se může zavádět například také ve směsi s chlorem, avšak první dílčí množství ethyleny se zavádí odděleně od této směsi. V určité vzdálenosti od posledního ze shora uvedených přívodů plynu (ve směru proudění plynu) se odděleně nebo alespoň částečně odděleně zavádí do reakčního prostoru chlorovodík a popřípadě kyslík a inertní plyn. Poloha přívodu chlorovodíku se volí tak, aby mezi ním a předcházejícím přívodem chloru byl reakční prostor, který představuje 10 až 40 %, výhodně 15 až 30 % z veškerého reakčního prostoru, který je v reaktoru k dispozici. Druhé dílčí množství ethyleny se zavádí společně s chlorovodíkem nebo v jeho bezprostřední blízkosti do reakčního prostoru. Na druhém konci reaktoru, účelně na horním konci svislého nebo téměř svislého trubko-

vého reaktoru se odvádějí reakční produkty.

Při shora popsaných provedeních nového postupu se médium sloužící k přenosu tepla vede v nepřímém chlazení reakčního prostoru výhodně v protiproudu k plynům.

Postup podle vynálezu se výhodně provádí při teplotách reakční směsi v reakčním prostoru od 190 do 250 °C, zejména při 200 až 230 °C. Přitom lze, zejména při kontinuálním postupu, pracovat s prostorově rozdílným gradientem teplot. Tak například může v místě přívodu plynů do reakčního prostoru panovat nižší teplota než v místě odběru reakčních produktů. Teplota může být také (posuzováno ve směru proudění plynů) v první třetině reakčního prostoru nebo v polovině nebo ve druhé třetině vyšší než ve zbývajících částech reakčního prostoru.

Účelně se plyny před zavedením do reakčního prostoru zahřívají na teplotu od 50 do asi 180 °C.

Nový postup se může provádět při normálním atmosférickém tlaku (0,09 až 0,1 MPa). Obecně se ke zvýšení výtěžku na jednotku prostoru a času používá zvýšeného tlaku až do asi 1,1 MPa. Výhodně se pracuje při tlacích od 0,3 do 0,6 MPa.

Pevný katalyzátor se používá výhodně ve formě jemných částíček se střední velikostí částíček od 20 do 400 μm . Zvláště dobré výsledky se dosáhnou za použití katalyzátoru o střední velikosti částic 30 až 70 μm .

Katalyzátor sestává účelně z nosné látky, která má značný povrch na jednotku hmotnosti, například 70 až 200 m^2/g a více, je při vysokých teplotách, například při teplotách až do alespoň 500 °C mechanicky stabilní a z reakce s plyny vychází v nezměněném stavu. Vhodnými nosiči jsou například vůči teplu odolné oxidy, například oxid křemičitý nebo oxid hlinitý, jakož i infusoriová hlinka nebo materiály obsahující křemičitany. Výhodně se používá oxidu hlinitého.

Na tento nosný materiál se účelně nanáší asi 0,5 až 15 % hmotnostních, vztaženo na veškeré množství katalyzátoru, mědi ve formě soli nebo oxidu. Tyto soli mědi, popřípadě oxidy mědi se zpravidla během upotřebení v důsledku přítomného chlorovodíku a chloru přeměňují na chlorid měďnatý, pokud nebyl již na začátku aplikován přímo tento chlorid měďnatý.

Vedle mědi může katalyzátor obsahovat výhodně ještě malá množství Lewisových kyselin, zejména asi 0,01 až 0,5 % hmotnostního, vztaženo na veškerý katalyzátor, železa, které bylo aplikováno ve formě oxidu nebo ve formě soli a které se během reakce přemění na Lewisovu kyselinu, tj. chlorid železitý. Shora uvedené údaje procent se vztahují vždy na iont kovu a nikoli na chlorid, popřípadě na jinou sůl kovu nebo na oxid kovu.

Vedle shora uvedených přísad může katalyzátor obsahovat ještě další přísady, kte-

ré snižují těkavost, zejména chloridu měďnatého, například chloridy alkalického kovu jako chlorid draselný nebo chloridy kovů alkalických zemin, jako chlorid vápenatý nebo chlorid hořečnatý, jakož i přísady dalších kovových sloučenin, které zlepšují účinnost nebo/a selektivitu katalyzátoru s ohledem na získávání 1,2-dichlorethanu. Jako příklady lze uvést stříbro, zinek, chlor, mangan, kovy vzácných zemin, jako cér, lanthan, ytterbium a neodym; kovy skupiny platiny, jako rhodium a platina.

Používat se mohou také směsi různých částic katalyzátorů a různých částic nosičů katalyzátorů, jako například nosný materiál, který je opatřen solemi mědi, a který je smísen s částíčkami nosného materiálu, který neobsahuje žádný další materiál, nebo který obsahuje například chlorid železitý nebo jinou Lewisovu kyselinu.

Poměr celkového reakčního prostoru před naplněním katalyzátorem ku sypanému objemu katalyzátoru, který se používá k plnění, činí účelně asi 1,1 až 3, výhodně 1,2 až 1,7.

Rychlost proudění plynů v reakčním prostoru je účelně tak vysoká, aby udržovala ve víru alespoň 95 % hmotnostních, výhodně 100 % hmotnostních částíček katalyzátoru. Odpovídajícím způsobem se volí také množství, popřípadě v okruhu vedených inertních plynů s přihlédnutím k množství plynů, které se zúčastňují reakce a které se přivádějí do reakčního prostoru.

Střední doba setrvání plynů podílejících se na reakci v reakčním prostoru závisí na zvolené reakční teplotě, přičemž obecně může být doba setrvání v reaktoru o to kratší, oč vyšší je reakční teplota. Střední doba setrvání v reaktoru činí obecně 10 až 100, výhodně 20 až 70 sekund a zejména 30 až 60 sekund. Tato doba se při kontinuálním provozu zjistí z objemu plynů přiváděných do reakčního prostoru během 1 sekundy při tlaku a teplotě, které panují v reakčním prostoru, s ohledem na objem celkového reakčního prostoru a s ohledem na vlastní objem katalyzátoru obsaženého v reakčním prostoru a s přihlédnutím k vestavěným prvkům (chladič trubky; teplotní čidla). Vlastní objem částíček katalyzátoru se zjistí například pomocí metody pracující na principu vytěsnění kapalinou (viz dále níže).

Výhodně se při postupu podle vynálezu zavádí do reakčního prostoru tolik kyslíku, popřípadě inertního plynu obsahujícího kyslík, aby ve směsi plynů, která opouští reakční prostor, po kondenzaci snadno zkoncentrovatelných reakčních produktů (například vody a 1,2-dichlorethanu) při teplotě +10 °C a po oddělení chlorovodíku obvyklým praním bylo obsaženo ještě 2 až 9 %

objemových, zejména 4 až 7 % objemových kyslíku. Tak je například s ohledem na pra-

ní odpadních plynů organickými, spalitelnými rozpouštědly za účelem oddělení zbytkového množství 1,2-dichlorethanu výhodné, když obsah kyslíku v odpadních plynech, které byly předem upraveny shora popsaným způsobem, není příliš vysoký a je například nižší než 9 % objemových. Nepředpokládá-li se takové dodatečné čištění, pak může být obsah kyslíku také ještě vyšší, a může činit například 10 až 13 % objemových, přičemž se vždy dá ještě dosáhnout velmi dobrých výtěžků 1,2-dichlorethanu.

Dělení a čištění směsi plynů, která opouští reakční prostor, jak již bylo shora popsáno, se provádí známými postupy.

Jak již bylo shora rovněž uvedeno, umožňuje postup podle vynálezu na straně jedné v jediné reakční jednotce reakci ethylenu se zvláště dobrým výtěžkem oxychlorací hlavního množství a dodatečnou chlorací zbytkového množství ethylenu na 1,2-dichlorethan dobré kvality. Na druhé straně umožňuje tento nový postup použitím pouze jediné reakční jednotky připravit veškeré množství 1,2-dichlorethanu v dobré kvalitě a v dobrém výtěžku pro další termický rozklad za účelem výroby vinylchloridu a za téměř úplného opětovného využití chlorovodíku, který vzniká při termickém rozkladu. V reakční jednotce vzniká značné množství tepla na hladině teplot, která umožňuje příznivě další použití tohoto tepla, například ve formě středotlaké páry. Uvedený postup nevyžaduje žádné komplikované, nákladné nebo poruchové zařízení a může se provádět na zařízeních, které se dají snadno čistit a jejich údržba je rovněž snadná.

Rozdělení přívodu ethylenu do reakčního prostoru umožňuje rovnoměrnější udržování teplot a tím zlepšené ovládání průběhu reakce.

Vynález blíže objasňují následující příklady.

Příklady 1 — 7

Používá se následujícího zařízení: k provádění reakce ethylenu na 1,2-dichlorethan slouží svislá skleněná trubka s vnitřním průměrem 80 mm, která je v dolní a horní části zúžena do otvoru pro přívod plynů, popřípadě do otvoru pro odvádění plynů. Tato svislá reakční trubka obsahuje bezprostředně nad spodním otvorem pro přívod plynů skleněnou fritu, upravenou přes celý vnitřní průřez reakční trubky. V krátké vzdálenosti nad touto první fritou je upravena druhá fritu, jejíž plocha činí asi polovinu průřezu reakční trubky a která je ve své spodní části spojena se skleněnou trubkou, která je ze strany vedena pláštěm reakční trubky. K temperování obsahuje reakční trubka skleněný trubkový had, který je připojen rovněž ze strany a je veden pláštěm reakční trubky a který začíná krátce

nad druhou fritou a v reakční trubce dosahuje tak vysoko, aby z celkové délky reakční trubky zůstala v horní části volná asi 1/10. Mezi druhou fritou a horní konec reakční trubky jsou přes plášť trubky rovnoměrně rozdělena 4 hrdla, kterými do vnitřní části reakční trubice zasahují teplotní čidla. V určitých vzdálenostech nad druhou fritou obsahuje plášť reakční trubky 3 další hrdla, kterými se mohou vést trubky pro přívod plynů, které dosahují až do poloviny reakční trubky, tam jsou zahnuty svisle dolů a končí ve tvaru koule, která je opatřena otvory. Pokud je trubka pro přívod plynu vedena hrdlem (A), které je upraveno ve větší vzdálenosti od druhé frity, činí vzdálenost mezi děrovanou koulí a druhou fritou 69 % z celkové vnitřní délky reakčního prostoru v reakční trubce. Reakční prostor se měří od povrchu první frity až do místa zúžení v nejhořejší části reakční trubky. Pokud je trubka pro přívod plynu vedena hrdlem (C), které je upraveno nejbližší k druhé fritě, činí vzdálenost od děrované koule trubice pro přívod plynu až do druhé frity 17 % z celkové délky reakčního prostoru v reakční trubce. Jestliže trubka pro přívod plynů je vedena hrdlem (B), které je upraveno mezi posléze popsanými hrdly, činí vzdálenost děrované koule trubice pro přívod plynů až do druhé frity 53 procenta z celkové délky reakčního prostoru v reakční trubce. Celý plášť reakční trubky je opatřen tepelně izolující vrstvou.

Nad reakční trubkou je upravena skleněná koule k oddělování částíček katalyzátoru, stržených proudem plynů. Tato skleněná koule je opět spojena přes sestupné vedení s vodním chladičem, na jehož spodní části je upravena sběrná nádoba kondenzátu s odpouštěcím kohoutkem. Sběrná nádoba kondenzátu obsahuje ve své horní části trubici pro odvod plynů, která opět ústí do vzestupného solankového chladiče. Zde zkonzenzované podíly plynů odtékají výpustným kohoutem do druhé sběrné nádoby kondenzátu. Nezkondenzovatelné odpadní plyny, které opouštějí horní část solankového chladiče, se vedou promývačkami za účelem oddělení chlorovodíku, který je v nich obsažen. Z vypraného odpadního plynu se odebírají vzorky pro plynovou chromatografickou analýzu. Kondenzáty, které se jímají v obou sběrných nádobách, upravených pod chladiči, se spojí, a popřípadě se analyzují plynovou chromatografií.

Skleněná koule, ve které se odděluje stržené částíčky katalyzátoru, jakož i z ní vycházející převodní trubka směřující k vodnímu chladiči, jsou opatřeny elektricky vyhřívanými manžetami. Tyto části zařízení se během provozu reaktoru zahřívají tak, aby zde nedocházelo ke tvorbě kondenzátu.

Objem reakčního prostoru v reakční trubce po odečtení prvků, které jsou v této trubce vestavěny (temperovací had, druhá

frita, koule přívodu plynu, jakož i teplotní čidla) činí 4700 ml.

Při provádění postupu podle prvního příkladu se reakční trubice naplní 2,8 litru (sypný objem) katalyzátoru, který sestává z oxidu hlinitého jako nosiče a 3,7 % hmotnostního, vztaženo na katalyzátor, mědi ve formě soli a stop železa. Katalyzátor má následující síťovou analýzu:

částičky < 20 μm	25 % hmotnostních
částičky > 20 μm , avšak < 70 μm	65 % hmotnostních
částičky > 70 μm	10 % hmotnostních

Vlastní objem katalyzátoru se určí metodou vytěsňování vodou: 1 odměrný válec s obsahem 2 dm^3 se nejprve naplní 1 dm^3 částíček katalyzátoru a k tomu se přidá 1 dm^3 vody o teplotě 20 °C. Směs se protřepe a nechá se nějaký čas stát až již neunikají žádné bublinky plynu. Objem směsi činí nyní 1300 cm^3 . 1 dm^3 (sypný objem) katalyzátoru má tudíž vlastní objem částíček katalyzátoru 300 cm^3 . Veškerá náplň katalyzátoru 2,8 dm^3 má vlastní objem 840 cm^3 . Volný prostor plynu v reakční trubce činí po naplnění katalyzátoru ještě 3,86 dm^3 .

Nyní se přes spodní přívodní trubku plynu přes první fritu nechá procházet vzduch

příklad číslo	ethylen přes	
	druhou fritu $\text{Ndm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	hrdlo B $\text{Ndm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
1	43,4	1,1
2	38,9	5,6
3	33,4	11,1
4	27,8	16,7
5	24,5	20,0
6	22,3	22,2
7	20,0	24,5

Současně se zaváděním reakčních plynů se vodní chladič naplní vodou o teplotě +14 °C a solankový chladič se naplní solankou o teplotě -15 °C. Promývací nádoby obsahují jako promývací kapalinu vodu.

Po krátké době se teplota v reakční trubce zvýší na 223 °C. Tato teplota se v dalším průběhu pokusu udržuje na stejné hodnotě pomocí temperovacího hadu s chladičí kapalinou. Odpadní plyn opouštějící solankový chladič má teplotu +10 °C.

V pokusu se pokračuje po dobu 3 hodin a po 1/3 a 2/3 této doby se vždy pomocí plynové chromatografie zjistí složení odpadních plynů po promytí. Pro plyny kyslík, oxid uhličitý, oxid uhelnatý a ethylen se používá tepečně vodivostního čidla a pro všechny ostatní dále uvedené plyny se používá plamenně ionizačního čidla. Střední hodnoty z obou analýz jsou pro příklady 1 až 7 shrnuty v níže uvedené tabulce II, přičemž od hodnoty kyslíku je již odečten podíl

v množství 60 normálních dm^3 za 1 hodinu a temperovací had v reakční trubce se vyhřeje vyhřívací kapalinou. Asi po 25 minutách se v reakční trubce naměří teplota vzduchu 185 °C, která se během příštích 5 minut nemění. Nyní se přiváděné množství vzduchu zvýší na 90 $\text{Ndm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ a současně se přes druhou fritu přivede směs ethylen v množství, které je uvedeno níže a 44 $\text{Ndm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ plynného chlorovodíku. Bezprostředně potom se také začne se zaváděním 22 $\text{Ndm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ plynného chloru prostřednictvím trubky pro přívod plynu, která je opatřena koulí, a která je upravena v hrdle A, které je na nejvzdálenějším místě od druhé frity, a současně se do reakční trubice pod tlakem přivádí ethylen v množství, které je rovněž uvedeno níže, a to prostřednictvím trubky pro přívod plynu, která je opatřena koulí a která je upravena ve středním hrdle (B). (Hrdlo, které je nejbližší ke druhé fritě, se nepoužívá a je uzavřeno zátkou.) Všechny plyny přiváděné do reakční trubky jsou přehřáté na 60 °C.

U jednotlivých příkladů se do reakční trubky přivádí celkem vždy 44,5 $\text{Ndm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ethylen v následujících dílčích množstvích oběma přiváděcími místy (druhá frita a hrdlo B):

% z celkového množství ethylenu	
první dílčí množství	druhé dílčí množství
přes druhou fritu	(zbytek) přes hrdlo B

1	43,4	1,1	97,5	2,5
2	38,9	5,6	87,4	12,6
3	33,4	11,1	75,0	25,0
4	27,8	16,7	62,5	37,5
5	24,5	20,0	55,0	45,0
6	22,3	22,2	50,1	49,9
7	20,0	24,5	45,0	55,0

vzácných plynů přivedený spolu s použitým vzduchem.

Po uplynutí doby pokusu se přívod plynů do reakční trubice zastaví a katalyzátor se ochladí vzduchem (asi na teplotu místnosti). Kondenzát vzniklý v chladiči chlazeném vodou a v chladiči chlazeném solankou se spojí, zváží se a rovněž se analyzuje plynovou chromatografií za použití plamenně ionizačního čidla. Hodnoty zjištěné pro příklady 1 až 7 jsou uvedeny v níže uvedené tabulce I.

Pro příklady 1 až 7 byly nalezeny následující hodnoty:

molární poměr $\text{HCl} : \text{C}_2\text{H}_4 : \text{Cl}_2 : \text{O}_2 = 2 : 2,05 : 1 : 0,86$.

Střední doba setrvání plynů v reakčním prostoru: 40 sekund. Výtěžek v gramech surového 1,2-dichlorethanu na jednotku prostoru a času, tj. $\text{g} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{dm}^{-3}$, vztažený na 3,86 dm^3 reakčního prostoru;

příklad číslo výtěžek na jednotku
 prostoru a času

1	48,7
2	48,4
3	48,3
4	48,0
5	47,8
6	47,6
7	47,4

Tabulka I

Plynová chromatografická analýza zkondenzovaného surového 1,2-dichlorethanu

složky	příklad číslo 1 % hmot.	příklad číslo 2 % hmot.	příklad číslo 3 % hmot.	příklad číslo 4 % hmot.	příklad číslo 5 % hmot.	příklad číslo 6 % hmot.	příklad číslo 7 % hmot.
1,2-dichlorethan	98,211	98,122	98,026	97,835	97,748	97,592	97,394
součet C ₂ H ₂ ; C ₂ H ₄ ; C ₂ H ₆	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002
vinylchlorid	0,001	0,002	0,001	0,001	0,002	0,001	0,001
C ₂ H ₅ Cl	0,025	0,024	0,030	0,030	0,024	0,025	0,028
1,2-dichlorethylen (trans)	0,012	0,013	0,015	0,013	0,014	0,012	0,013
1,2-dichlorethan	0,008	0,009	0,008	0,008	0,009	0,008	0,009
CCl ₄	0,047	0,030	0,042	0,032	0,047	0,029	0,035
1,2-dichlorethylen (cis)	0,075	0,078	0,074	0,083	0,084	0,085	0,089
CHCl ₃	0,020	0,022	0,023	0,025	0,022	0,023	0,024
1,1,2-trichlorethylen	0,004	0,005	0,004	0,007	0,006	0,007	0,006
1,1,2-trichlorethan	0,951	1,042	1,105	1,298	1,293	1,448	1,612
2-chlorethanol	0,005	0,006	0,004	0,003	0,006	0,005	0,003
1,1,2,2-tetrachlor- ethan	0,412	0,408	0,422	0,434	0,485	0,499	0,512
chloral	0,225	0,234	0,240	0,225	0,255	0,258	0,265

Tabulka II

Plynová chromatografická analýza odpadního plynu po vyprání chlorovodíku

složky	příklad číslo 1 % obj.	příklad číslo 2 % obj.	příklad číslo 3 % obj.	příklad číslo 4 % obj.	příklad číslo 5 % obj.	příklad číslo 6 % obj.	příklad číslo 7 % obj.
O ₂	5,30	5,35	5,45	5,65	5,85	6,10	6,30
CO	1,65	1,70	1,70	1,65	1,60	1,60	1,58
CO ₂	1,95	1,95	2,00	1,95	1,90	1,85	1,80
C ₂ H ₄	0,95	1,00	0,98	1,05	1,10	1,25	1,50
vinylchlorid	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002
C ₂ H ₅ Cl	0,011	0,012	0,012	0,013	0,014	0,015	0,016
snadno vroucí složky	0,010	0,008	0,009	0,011	0,010	0,012	0,013
1,2-dichlorethan	2,20	2,35	2,40	2,25	2,45	2,20	2,30
vysoce vroucí složky	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002
1,1,2-trichlorethan	0,009	0,008	0,009	0,012	0,013	0,013	0,015
Cl ₂ v odpadním plynu	—	—	—	—	—	—	—
Cl ₂ ve vodě	—	—	—	—	—	—	—
Cl ₂ v surovém 1,2- -dichlorethanu	—	—	—	—	—	—	—

konverze, vztaženo
na: (v %)

HCl	97	96	96	95	93	91	90
C ₂ H ₄	96	96	95	94	94	93	93
Cl ₂	100	100	100	100	100	100	100

Příklady 8 až 11

Používá se stejného zařízení a podle druhu a množství téhož katalyzátoru jako v příkladech 1 až 7, avšak s tím rozdílem, že trubice pro přívod plynu s kulovitým zakončením je upravena na reakční trubce v hrdle C, které je nejbližší druhé fritě, tak, aby jak již bylo shora uvedeno, vzdálenost kulovitého zakončení trubice pro přívod plynu od druhé frity činila 17 % z celkové délky reakčního prostoru. Hrdlo, které je na nejvzdálenějším místě od druhé frity a hrdlo, které je vzdáleno v 53 % výšky reakčního

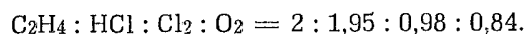
prostoru od druhé frity, se nepoužívá. Tato hrdla jsou uzavřena zátkami. Spodním otvorem reakční trubky se zavádí směs 90 Ndm³.h⁻¹ vzduchu a 22 Ndm³.h⁻¹ chloru, která vstupuje do reakčního prostoru přes první fritu. Přes druhou fritu se zavádí část ethyleny a trubicí s kulovitým zakončením se zavádí 44 Ndm³.h⁻¹ plynného chlorovodíku a zbytek ethyleny. V jednotlivých příkladech se do reakční trubky oběma přívodními místy (druhá fritu a hrdlo C) přivede celkem vždy 45 Ndm³.h⁻¹ ethyleny v následujících dílčích množstvích:

příklad číslo	ethylen zaváděný		% z celkového množství ethyleny	
	druhou fritou Ndm ³ .h ⁻¹	hrdlem C Ndm ³ .h ⁻¹	první dílčí množ- ství zaváděné dru- hou fritou	druhé dílčí množ- ství (zbytek) zavá- děné hrdlem C
8	43,9	1,1	97,6	2,4
9	33,7	11,3	74,9	25,1
10	22,5	22,5	50,0	50,0
11	20,3	24,7	45,1	54,9

Teplota v reakčním produktu se udržuje na konstantní teplotě 222 °C. Doba pokusu činí 3 hodiny. Jinak se postupuje stejně jako je popsáno v příkladu 1.

Pro příklady 8 až 11 byly nalezeny následující hodnoty:

molární poměr:



Střední doba setrvání v reakčním prostoru: 40 sekund.

Výtěžek na jednotku prostoru a času v gramech surového 1,2-dichlorethanu . h⁻¹ . dm⁻³, vztažený na 3,86 dm³ reakčního prostoru:

příklad číslo	výtěžek na jednotku prostoru a času
8	48,7
9	48,5
10	48,4
11	48,6

Analýza surového 1,2-dichlorethanu a analýza odpadních plynů je uvedena v dále uvedených tabulkách III a IV.

Ve všech popsáných příkladech (č. 1 až 11) se pracuje při normálním atmosférickém tlaku 97,3 kPa.

Tabulka III

Analýza zkondenzovaného surového 1,2-dichlorethanu, prováděná plynovou chromatografií

složky	příklad 8 % hmot.	příklad 9 % hmot.	příklad 10 % hmot.	příklad 11 % hmot.
1,2-dichlorethan	98,327	98,264	98,258	98,207
součet C ₂ H ₂ ; C ₂ H ₄ ; C ₂ H ₆	0,002	0,001	0,001	0,002
vinylchlorid	0,003	0,003	0,002	0,003
C ₂ H ₅ Cl	0,011	0,020	0,020	0,022
1,2-dichlorethylen (trans)	0,018	0,020	0,018	0,017
1,1-dichlorethan	0,009	0,009	0,009	0,010
CCl ₄	0,082	0,089	0,094	0,088
1,2-dichlorethylen (cis)	0,084	0,088	0,095	0,099
CHCl ₃	0,054	0,055	0,056	0,063
1,1,2-trichlorethylen	0,005	0,005	0,006	0,006
1,1,2-trichlorethan	0,709	0,729	0,749	0,766
2-chlorethanol	0,003	0,003	0,003	0,003
1,1,2,2-tetrachlor- ethan	0,340	0,355	0,351	0,369
chloral	0,350	0,354	0,335	0,340

Tabulka IV

Analýza odpadního plynu po vyprání chlo-rovodíku, prováděná plynovou chromatografií

složky	příklad 8 % obj.	příklad 9 % obj.	příklad 10 % obj.	příklad 11 % obj.
O ₂	1,50	1,50	1,40	1,50
CO	2,50	2,60	2,60	2,55
CO ₂	3,20	3,30	3,35	3,30
C ₂ H ₄	0,54	0,48	0,44	0,48
vinylchlorid	0,002	0,002	0,001	0,002
C ₂ H ₅ Cl	0,012	0,013	0,014	0,011
snadno vroucí složky	0,008	0,007	0,009	0,008
1,2-dichlorethan	2,40	2,35	2,45	2,40
vysoce vroucí složky	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
1,1,2-trichlorethan	0,004	0,003	0,005	0,004
Cl ₂ v odpadním plynu	—	—	—	—
Cl ₂ ve vodě	—	—	—	—
Cl ₂ v surovém 1,2-di-chlorethanu	—	—	—	—
konverze, vztaženo na (v %):				
HCl	97	97	97	97
C ₂ H ₄	95	95	95	95
Cl ₂	100	100	100	100

Příklady 12 a 13

Zařízení používané pro tento účel je konstruováno obdobně jako zařízení používané v příkladech 1 až 7, avšak s tím rozdílem, že se jako reakčního prostoru používá svislé niklové trubky s vnitřním průměrem 50 milimetrů, která je podobně vybavena jako skleněná trubka pro příklady 1 až 7, s následujícími rozdíly: v plášti reakční trubky jsou jen tři místa pro teplotní čidla, přičemž tato místa jsou rovnoměrně rozdělena. Při pohledu od zdola nahoru jsou upraveny první dvě frity stejně, jak je to popsáno v příkladech 1 až 7. Potom následuje třetí frit a nad ní čtvrtá frit. Vzdálenost od druhé frity činí u třetí frity 41 %, u čtvrté frity 47 % z celkové vnitřní výšky reakčního prostoru. Také ve hlavě trubky, bezprostředně před zúžením, je vestavěna pátá frit, která se používá ke snížení tlaku a k zadržení strhovaných částí katalyzátoru; odpadá tedy kulovitá nádoba používaná pro tento účel v případě skleněné aparatury. Ve výstupní části reaktoru je upraven redukční ventil ke snížení tlaku. Trubka pro přívod plynů s kulovitým zakončením je do reaktoru pevně vestavěna, přičemž vzdálenost kulovitého zakončení až ke druhé fritě (od zdola) činí 56 % výšky celého reakčního prostoru, měřené mezi nejspodnější a nejvýše umístěnou fritou v trubce. V horní části trubky je umístěno zařízení k měření tlaku.

Obsah reakčního prostoru zmenšený o objem vestavěných prvků (temperovací had, trubice pro přívod plynů s fritou, popřípadě s kulovitým zakončením, teplotní čidla),

které se nacházejí v tomto reakčním prostoru, činí 1500 cm³. Na výstupní část z reaktoru jsou za redukčním ventilem připojeny vodní chladič a solankový chladič, jakož i promývací zařízení k odstranění chlorovodíku, tak jak jsou popsány v příkladech 1 až 7.

Niklová trubka se naplní 1 dm³ (sypaný objem) katalyzátoru, který obsahuje chlorid měďnatý na oxidu hlinitém a obsah mědi činí 4,5 % hmotnostního, vztaženo na katalyzátor. Katalyzátor neobsahuje železo a jeho síťová analýza je následující:

částičky <20 μm	22 %	hmotnostních
částičky >20 μm, avšak <70 μm	67	procent hmotnostních
částičky >70 μm	11 %	hmotnostních

Vlastní objem katalyzátoru se zjistí shora popsanou metodou vytěsňování vodou a činí 310 cm³. Volný prostor v reaktoru, který je k dispozici pro reakci plynů, činí 1190 centimetrů krychlových.

Nejspodnějším vedením pro přívod plynů se zavede nejdříve 60 Ndm³ · h⁻¹ vzduchu první (nejspodnější) fritou pod tlakem a reaktor se pomocí temperovacího hadu vyhřeje na teplotu 240 °C. Pomocí redukčního ventilu umístěného v hlavě reaktoru se tlak v reaktoru upraví na 500 kPa. Po půlhodině se v reakční trubce dosáhne konstantní teploty a konstantního tlaku. Nyní se zaváděné množství vzduchu zvýší na 90 Ndm³ · h⁻¹ a druhou, třetí a čtvrtou fritou se přivádějí následující množství plynů:

příklad číslo	přes druhou fritu		přes třetí fritu	přes čtvrtou fritu	% z celkového množství e- thylenu	
	Ndm ³ . h ⁻¹	C ₂ H ₄ + HCl	Ndm ³ . h ⁻¹ C ₂ H ₄	Ndm ³ . h ⁻¹ Cl ₂	pvní dílčí množství přes druhou fritu	druhé dílčí množství přes třetí fritu
12	26	50	25	25	51	49
13	38	50	13	25	74,5	25,5

Teplota v reakčním prostoru se zvýší a zavedením chladicího média do temperova-
cího hadu se upraví v příkladu 12 na 280 °
Celsia a v příkladu 13 na 265 °C a po dobu
dalších 3 hodin se udržuje na konstantní
hodnotě.

Plyny zaváděné do reakčního prostoru se
předehřívají na 60 °C. Po uplynutí 3 hodin se
přívod plynů přeruší a katalyzátor v reakč-
ním prostoru se ochladí zaváděním vzdu-
chu (asi na teplotu místnosti).

Po dobu celého trvání pokusu protéká
vodním chladičem voda o teplotě +12 °C a
solankovým chladičem protéká solanka o
teplotě -20 °C. Odpadní plyn, který opouští
solankový chladič, má teplotu +11 °C.

V průběhu pokusu a po dokončení každé-
ho pokusu se odebírají vzorky a provádí se
vyhodnocování vzorků stejným způsobem,
jako je popsán v příkladech 1 až 7. Zjištěné
hodnoty jsou uvedeny v následujících tabul-
kách V a VI:

Pro příklady 12 a 13 byly nalezeny násle-
dující hodnoty:

molární poměr:

HCl : C₂H₄ (celkový) : Cl₂ : O₂ = 2 : 2,04 :
: 0,75

Střední doba setrvání plynů v reakčním
prostoru:

příklad 12: 55 sekund,
příklad 13: 58 sekund.

Výtěžek na jednotku prostoru a času v
gramech surového 1,2-dichlorethanu: . h⁻¹ .
. dm⁻³, vztaženo na 1,19 dm³ reakčního pro-
storu:

příklad 12: 181,
příklad 13: 182.

Tabulka V

Analýza zkondenzovaného surového 1,2-dichlorethanu, prováděná plynovou chro-
matografií

složky	příklad 12 % hmotnostní	příklad 13 % hmotnostní
1,2-dichlorethan	97,083	97,779
součet C ₂ H ₂ ; C ₂ H ₄ ; C ₂ H ₆	0,001	0,001
vinylchlorid	0,028	0,022
C ₂ H ₅ Cl	0,068	0,064
1,2-dichlorethylen (trans)	0,016	0,011
1,1-dichlorethan	0,006	0,006
CCl ₄	0,048	0,054
1,2-dichlorethylen (cis)	0,042	0,038
CHCl ₃	0,015	0,017
1,1,2-trichlorethylen	0,003	0,005
1,1,2-trichlorethan	1,567	1,012
2-chlorethanol	0,038	0,042
1,1,2,2-tetrachlorethan	0,756	0,643
chloral	0,310	0,290

Tabulka VI

Analýza odpadního plynu po vyprání chlorovodíku prováděná plynovou chromatografií

složky	příklad 12 % objemová	příklad 13 % objemová
O ₂	1,0	2,4
CO	2,7	2,1
CO ₂	3,1	2,8
C ₂ H ₄	0,12	0,18
vinylchlorid	0,040	0,025
C ₂ H ₅ Cl	0,056	0,048
snadno vroucí složky	0,035	0,036
1,2-dichlorethan	2,65	2,25
vysoce vroucí složky	0,01	0,005
1,1,2-trichlorethan	0,005	0,004
Cl ₂ v odpadním plynu	—	—
Cl ₂ ve vodě	—	—
Cl ₂ v surovém 1,2-dichlorethanu	—	—
konverze, vztaženo na [v %]:		
HCl		
Cl ₂	99	99
C ₂ H ₄	100	100
	95,3	96,4

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby 1,2-dichlorethanu z ethylenu reakcí s chlorovodíkem a inertními plyny obsahujícími kyslík při teplotách 180 až 300 °C a při tlacích 0,1 až 1,1 MPa, jakož i reakcí s chlorem v plynné fázi v přítomnosti pevného katalyzátoru obsahujícího soli mědi nebo soli mědi a soli železa s následujícím ochlazením a destilačním dělením reakční směsi, přičemž obě chlorační reakce se provádějí postupně ve společném reakčním prostoru, který obsahuje částičky katalyzátoru ve fluidní vrstvě a odváděním tepla, které vzniká v celém reakčním prostoru nepřímým chlazením pomocí kapalného nebo/a plynného přenašeče tepla, vyznačující se tím, že se používá, vztaženo na mo-

lární poměr reakčních složek, 2 mol chlorovodíku, 1,01 až 3 mol celkového množství ethylenu, alespoň 0,5 mol kyslíku a 0,009 až 2 mol chloru, a množství chloru se odměřuje tak, aby v konečném produktu reakce bylo méně než 0,001 % hmotnostního elementárního chloru, přičemž se 98 až 40 % z celkového objemu ethylenu, zavedeného do společného reakčního prostoru, zavádí do zóny reakčního prostoru, ve které probíhá první chlorační reakce, a zbývajících 2 až 60 % z celkového objemového množství ethylenu zavedeného do společného reakčního prostoru se zavádí do zóny reakčního prostoru, ve které probíhá druhá chlorační reakce.