



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

202555
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
B 01 J 21/04
C 07 C 19/045

(22) Přihlášeno 13 07 76
(21) [PV 2801-78]

(32) (31) (33) Právo přednosti od 14 07 75
(595465) a od 14 05 76 (686333)
Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 30 04 80
(45) Vydáno 15 10 83

(72)
Autor vynálezu

CAMPBELL RAMSEY GORDON, BERKELEY, DOANE ELLIOTT PORTER,
MORAGE, HEINES MAYER HENRY, OAKLAND, VOGT HARVEY JOHN,
LAFAYETTE a NAVORSKI JOSEPH SYLVESTER, MARTINEZ
(Sp. st. a.)

(73)
Majitel patentu

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

(54) Katalytická směs pro výrobu chlorovaných uhlovodíků, zejména
1,2-dichlorethanu, oxychlorací ethylenu

1

Předmětem vynálezu je katalytická směs pro výrobu chlorovaných uhlovodíků, zejména 1,2-dichlorethanu, oxychlorací ethylenu.

Je známo, že uhlovodíky, například ethylen, je možno chlorovat tím, že se nechají reagovat s chlorovodíkem a plyny obsahujícími kyslík, především se vzduchem v přítomnosti katalyzátoru za zvýšených teplot a tlaků. Tento způsob se obvykle nazývá oxychlorací nebo Deaconův způsob a používá se při něm zpravidla katalyzátoru, zahrnujícího chlorid nejméně dvojmocného kovu zpravidla na pórovitém žáruvzdorném nosiči.

Nejběžnější katalyzátor pro takovéto postupy zahrnuje chlorid měďnatý na zrnitém nosiči, jako jsou aktivovaný kysličník hlinitý, kysličník křemičitý, směs kysličníku hlinitého a kysličníku křemičitého, rozsivková zemina atd. Nejčastěji používaným nosičem je aktivovaný kysličník hlinitý v některé ze svých četných forem. Kromě toho může katalyzátor obsahovat přísady, jako jsou chloridy alkalických kovů, chloridy kovů vzácných zemin a jiné sloučeniny kovů, které napomáhají požadované reakci a/nebo zabráňují vedlejším reakcím. Jako přísady k takovým katalyzátorům se zejména používá chloridu draselného, má-li se vyrábět 1,2-dichlorethan z ethylenu, protože je známo, že chlorid draselný potlačuje tvorbu ethyl-

2

chloridu. Avšak používá se malého množství chloridu draselného, protože tato sloučenina má rovněž sklon snižovat aktivitu katalyzátoru, pokud jde o hlavní reakci.

Při provádění takovéto oxychlorace za použití katalyzátoru v pevném loži je jedním z hlavních zřetelů regulování reakční teploty. Oxychlorací reakce sama je vysoce exotermní a kromě toho je ovládání reakční teploty znesnadněno tím, že katalyzátorové lože má nízkou tepelnou vodivost.

Z těchto dvou skutečností vyplývá nebezpečí vzniku nežádoucích lokalizovaných míst o mimořádně vysoké teplotě v katalyzátorovém loži. Bylo již navrženo mnoho opatření zaměřených k tomu, aby se zabránilo buď zcela, nebo alespoň co nejvíce vzniku těchto výjimečně vysokých lokalizovaných teplot. Například bylo navrženo, ovládat teplotu úpravou poměru množství reagujících látek nebo zředěním přiváděné suroviny inertním plynem nebo nadbytkem jednoho nebo několika reagujících plynů, dále použitím trubkového reaktoru s řízeným vnějším chlazením a/nebo trubkami různých průměrů, nebo zředěním částic katalyzátoru inertními částicemi, nebo konečně měněním velikosti částic katalyzátoru a/nebo inertních částic.

Zejména, když se reakce provádí v trubkových reaktorech, je známo — jak je na-

příklad popsáno v patentu US 3 184 515 — že problém nežádoucň vysokých místních teplot se nevyskytuje v celém reaktoru. Toto je způsobeno samotnou povahou oxychlorační reakce, která postupně slábne ve směru proudění reakční směsi. Na vstupu do katalyzátorového lože probíhá reakce rychle a s vysokou intenzitou a vyžaduje regulování jak teploty, tak míst výskytu horkých oblastí (bodů nejvyšší teploty) v katalyzátorovém loži. Avšak při průchodu reakčních složek katalyzátorovým ložem se reakce stává poněkud méně prudkou tou měrou, jak se spotřebovává kyslík. Je tomu tak zejména tehdy, když — jak známo — se oxychlorační reakce provádí v nejméně dvou za sebou zapojených katalytických reaktorech, přičemž celkové množství přiváděného vzduchu (nebo kyslíku) je rozděleno mezi jednotlivé reaktory. Proto se tou měrou, jak přiváděná oxychlorační směs reaguje, spotřebovává kyslík směrem k výstupu z každého reaktoru a nebezpečí nežádoucí reakce nebo příliš vysoké místní teploty v této zóně je menší než v oně části reaktoru, která je blíže vstupu do reaktoru.

Jedním z řešení, která byla navržena pro dosažení přijatelných konverzí a přijatelné selektivity na dichlorethan jakož i pro dosažení přiměřeného ovládní reakčních teplot a tvorby vysokých místních teplot, je, používat katalytické směsi, jejíž účinná složka — katalyzátor — je zředěna inertními částicemi. Inertními částicemi mohou být například kysličník křemičitý, kysličník hliní, grafit, skleněné kuličky atd.

U některých výrobních způsobů nebyl poměr množství katalyzátoru k množství ředidla v oxychloračním reaktoru stále stejný. Je žádoucí, mít na vstupní straně reaktoru méně koncentrovaný katalyzátor vzhledem k nebezpečí nežádoucích reakcí nebo vysokých místních teplot. Avšak dále od vstupu do reaktoru, tak jak reakce postupuje a stává se méně prudkou, nejsou tato nebezpečí již tak výrazná a naopak by bylo žádoucí mít aktivnější katalyzátor, aby pokračovalo podněcování reakce při pokračující spotřebě kyslíku.

Při používání zředěných katalyzátorů je proto běžné, rozdělovat katalyzátorové lože v nejméně dvě zóny, z nichž v každé je jiný poměr množství katalyzátoru k množství ředidla, přičemž poměr množství katalyzátoru k množství ředidla se zvyšuje směrem k výstupnímu konci reaktoru.

Například v patentu US 3 184 515 je popsán způsob (příklad 1), pracující se zředěným katalyzátorem, přičemž trubkový reaktor je rozdělen ve čtyři zóny, z nichž první obsahuje 7 objemových % katalyzátoru a 93 objemová % grafitového ředidla, druhá zóna obsahuje katalyzátor a ředidlo v objemovém poměru 15 : 85, třetí zóna obsahuje směs obou těchto látek v objemovém poměru 40 : 60 a čtvrtá zóna obsahuje pouze katalyzátor. Při jiné obměně je možno na samý

vstup do reaktoru umístit značně aktivní katalyzátor pro iniciování reakce, načež bezprostředně následuje mnohem méně aktivní katalyzátor, aby se zabránilo tvorbě horkých míst v sousední reakční zóně.

Používání zředěného katalyzátoru, tak jak bylo výše popsáno, má však několik nevýhod. Za prvé vyžaduje plnění katalyzátoru do několika různých reakčních zón a tím namíchávání několika směsí katalyzátoru s ředidlem v různých poměrech. Více na závadu je však okolnost, že mísením katalyzátoru a ředidlem se může získat nerovnoměrná směs. Je proto pravděpodobné, že budou vznikat nežádoucň vysoké místní teploty následkem větší koncentrace částic katalyzátoru v určité oblasti reakční zóny, jestliže promísení se nebude provádět dostatečně důkladně. Kromě toho v mnoha případech nemají částice ředidla obecně tutěž velikost nebo tvar jako částice katalyzátoru.

Bylo například navrženo, ředit válcovité nebo kulovité částice katalyzátoru, částicemi ředidla různého tvaru nebo velikosti. V takových případech neskýtá výsledná směs reakčním složkám přiměřeně rovnoměrný povrch a tlaky a/nebo poklesy tlaků, k nimž dochází během reakce, mohou být nevýhodné. Dokonce, když částice ředidla mají poměrně též tvar, nebo velikost jako částice katalyzátoru, je přesto pravděpodobné, že ředidlo a katalyzátor budou uspokojivě promíseny a že tím mohou vznikat horká místa; přitom stále zbývá nevýhoda, představovaná nutností vyrábět různé směsi katalyzátoru s ředidlem pro jednotlivé reakční zóny.

Jiným navrženým řešením bylo, použít katalyzátoru buď s částicemi ředidla nebo bez nich, u něhož se velikost částic zmenšuje od vstupu do reaktoru do výstupu z reaktoru. Takové řešení je popsáno v patentu US 3 699 178. Avšak toto řešení, i když se použije katalyzátoru bez ředidla, vyžaduje ná velikost částic, a dále výrobu nejméně dvou, a velmi pravděpodobně tří nebo čtyř různých katalyzátorů, aby se dosáhlo cílů tohoto řešení. Při alternativním provedení tohoto řešení, při němž je katalyzátor promísen částicemi ředidla, se k nevýhodě spočívající v nutnosti přípravy částic katalyzátoru o různé velikosti připojuje další nevýhoda nutnosti použití částic ředidla.

Účelem vynálezu je, poskytnout katalytickou směs pro výrobu 1,2-dichlorethanu oxychloračí ethylenu, jejímž použitím by se zabránilo výše uvedeným nedostatkům.

Jiným účelem vynálezu je poskytnout katalytickou směs pro výrobu 1,2-dichlorethanu oxidací ethylenu, při jejímž použití je možno bez obtíží ovládat výskyt a teplotu horkých míst.

Účelem vynálezu rovněž je, poskytnout katalytickou směs pro výrobu 1,2-dichlor-

ethanu oxychlorací ethylenu při vysokých stupních konverze chlorovodíku.

Dalším účelem vynálezu je, poskytnout katalytickou směs pro výrobu 1,2-dichlorethanu oxychlorací ethylenu, při jejímž použití je možno udržet prakticky rovnoměrnou tlakovou ztrátu po přiměřeně dlouhé časové období.

Ještě dalším účelem vynálezu je, poskytnout katalytickou směs pro výše uvedenou výrobu, při jejímž použití je selektivita konverze ethylenu v 1,2-dichlorethan přijatelně vysoká a je možno pracovat s minimálním nadbytkem reakčních složek, jako ethylenu a/nebo vzduchu.

Účelem vynálezu též je, poskytnout katalytickou směs pro výše uvedenou výrobu, při jejímž použití lze pracovat s vysokými průtokovými množstvími reakčních složek.

Posléze je účelem vynálezu, poskytnout katalytickou směs pro oxychloraci ethylenu, při jejímž použití je možno pracovat buď s kyslíkem nebo vzduchem, jakožto plynem obsahujícím kyslík.

Souhrně řečeno, je účelem vynálezu poskytnout novou katalytickou směs, jejíž použití při oxychloraci ethylenu na 1,2-dichlorethan je spojeno s výše uvedenými výhodami.

Vynález se tedy týká nové katalytické směsi pro výrobu chlorovaných uhlovodíků, zejména 1,2-dichlorethanu, oxychlorací ethylenu, zahrnující chlorid měďnatý a chlorid draselný nanesené na nosiči tvořeném kulovitými částicemi aktivovaného kysličníku hlinitého, kterážto katalytická směs se vyznačuje tím, že nosič má specifický povrch BET v rozmezí 225 až 275 m²/g, nejméně 90% tvrdost v otěru, celkový objem pórů, stanovený pomocí dusíku, v rozmezí 0,3 až 0,6 ml/g, střední průměr pórů v rozmezí 50 až 100 Å, přičemž 20 až 50 % objemu pórů je tvořeno póry o průměru v rozmezí 80 až 600 Å.

Katalytická směs podle vynálezu rovněž vykazuje ohybový obrazec rentgenového záření, mající maxima při 1,39, 1,98 a 2,34 Å, poměr intenzity maxima při 1,39 Å k intenzitě maxima při 1,98 Å je v rozmezí od 1,5 : 1 do 5 : 1, přičemž po moření fluorovodíkem nejsou hranice mezi zrny rozeznatelné. Výhodně je uvedený poměr intenzit maxim 2 : 1.

Katalytická směs podle vynálezu se vyznačuje velkou strukturní neporušitelností. Ethylen se přemění v 1,2-dichlorethan při vysokém stupni konverze a selektivity s dobrou regulovatelností výskytu horkých míst a velmi malým nárůstem tlakové ztráty po dlouhá časová období použitím katalytické směsi podle vynálezu v řadě tří reaktorů, v nichž se katalytická směs používá prakticky bez inertního ředidla, přičemž obsah a hmotnostní poměr chloridu měďnatého ke chloridu draselnému v katalyzátoru je různý uvnitř každého z těchto tří reaktorů. V každém z prvních dvou reaktorů je katalyzátorové lože rozděleno ve dvě zóny, přičemž katalyzátor v zóně, která je blíže ke vstupu

do reaktoru, má s výhodou poněkud nižší obsah chloridu měďnatého a vyšší hmotnostní poměr chloridu draselného ke chloridu měďnatému než katalyzátor v zóně, která je blíže výstupu z reaktoru.

Vynález popisuje katalytickou směs pro provádění oxychloracího postupu, která zahrnuje uvedený katalyzátor umístěný v reaktorech jak výše popsáno.

Způsob oxychlorace ethylenu, při němž se používá katalytické směsi podle vynálezu v pevném loži při teplotě v rozmezí 180 až 340 °C, spočívá v tom, že se

— v první reakční zóně nechají reagovat ethylen, chlorovodík a první část plynu obsahujícího kyslík stykem s prvním katalyzátorovým ložem prakticky nezředitým katalyticky inertními částicemi a obsahujícím chlorid měďnatý a chlorid draselný, nanesené na kulovitých částicích aktivovaného kysličníku hlinitého, přičemž první katalyzátorové lože je rozděleno ve dvě části ve směru proudění reakčních složek, z nichž první část tvoří asi 45 až 74 % lože a druhá část tvoří asi 25 až 55 % lože, přičemž první část obsahuje 4,5 až 12,5 % hmotnostního chloridu měďnatého a 1,5 až 7 % hmotnostních chloridu draselného ve hmotnostním poměru chloridu měďnatého ke chloridu draselnému v rozmezí 1,5 : 1 až 4 : 1, a druhá část obsahuje 12 až 25 % hmotnostních chloridu měďnatého a 0,5 až 4 % hmotnostního chloridu draselného ve hmotnostním poměru chloridu měďnatého ke chloridu draselnému v rozmezí 5 : 1 až 15 : 1,

— ve druhé reakční zóně se nechají reagovat reakční produkty, získané v první reakční zóně s druhou částí plynu obsahujícího kyslík stykem s druhým katalyzátorovým ložem prakticky nezředitým katalyticky inertními částicemi a obsahujícím chlorid měďnatý a chlorid draselný nanesené na kulovitých částicích aktivovaného kysličníku uhličitého, přičemž druhé katalyzátorové lože je rozděleno ve dvě části ve směru proudění reakčních složek, z nichž první část tvoří asi 45 až 75 % lože a druhá část tvoří asi 25 až 55 % lože, přičemž první část lože obsahuje 5,5 až 15 % hmotnostních chloridu měďnatého a 1 až 5 % hmotnostních chloridu draselného ve hmotnostním poměru chloridu měďnatého ke chloridu draselnému v rozmezí 2 : 1 až 6 : 1, a druhá část lože obsahuje 12 až 25 % hmotnostních chloridu měďnatého a 0,5 až 4 % hmotnostního chloridu draselného ve hmotnostním poměru chloridu měďnatého ke chloridu draselnému v rozmezí 5 : 1 až 15 : 1, a

— ve třetí reakční zóně se nechají reagovat reakční produkty, získané ve druhé reakční zóně, se třetí částí plynu, obsahujícího kyslík stykem se třetím katalyzátorovým ložem prakticky nezředitým katalyticky inertními částicemi a obsahujícím 12 až 25 % hmotnostních chloridu měďnatého a 0,5 až 4 % hmotnostního chloridu draselného,

nanesených na kulovitých částicích aktivovaného kysličníku hlinitého, ve hmotnostním poměru chloridu měďnatého ke chloridu draselnému v rozmezí 5 : 1 až 15 : 1, přičemž se ethylen používá v 35% stechiometrickém nadbytku vůči chlorovodíku, veškerého plynu obsahujícího kyslík se používá v až 25% stechiometrickém nadbytku vůči chlorovodíku a veškeré plynné suroviny se před zavedením do reakční zóny předehřívají na teplotu v rozmezí 120 až 220 °C.

Reakční soustava pro oxychloraci ethyleny v přítomnosti katalytické směsi podle vynálezu, zahrnující chlorid měďnatý a chlorid draselný nanesené na kulovitých částicích aktivovaného kysličníku hlinitého, zahrnuje

— první reakční zónu, tvořenou prvním katalyzátorovým ložem rozděleným ve dvě části ve směru proudění reakčních složek, z nichž prvá část tvoří asi 45 až 75 % lože a druhá část tvoří asi 25 až 55 % lože, přičemž první část obsahuje 4,5 až 12,5 % hmotnostního chloridu měďnatého a 1,5 až 7 % hmotnostních chloridu draselného ve hmotnostním poměru chloridu měďnatého ke chloridu draselnému v rozmezí 1,5 : 1 až 4 : 1, a druhá část obsahuje 12 až 25 % hmotnostních chloridu měďnatého a 0,5 až 4 % hmot. chloridu draselného ve hmotnostním poměru chloridu měďnatého ke chloridu draselnému v rozmezí 5 : 1 až 15 : 1,

— druhou reakční zónu tvořenou druhým katalyzátorovým ložem rozděleným ve dvě části ve směru proudění reakčních složek, z nichž první část tvoří 45 až 75 % lože a druhá část tvoří 25 až 55 % lože, přičemž první část obsahuje 5,5 až 15 % hmotnostních chloridu měďnatého a 1 až 5 % hmotnostních chloridu draselného ve hmotnostním poměru chloridu měďnatého ke chloridu draselnému v rozmezí 2 : 1 až 6 : 1, a druhá část lože obsahuje 12 až 25 % hmotnostních chloridu měďnatého a 0,5 až 4 % hmotnostní chloridu draselného ve hmotnostním poměru chloridu měďnatého ke chloridu draselnému v rozmezí 5 : 1 až 15 : 1 a

— třetí reakční zónu tvořenou třetím katalyzátorovým ložem obsahujícím 12 až 25 procent hmotnostních chloridu měďnatého a 0,5 až 4 % hmotnostní chloridu draselného ve hmotnostním poměru chloridu měďnatého ke chloridu draselnému v rozmezí 5 : 1 až 15 : 1.

Na připojeném výkresu je znázorněno proudové schéma výroby 1,2-dichlorethanu oxychlorací ethyleny za použití katalytické směsi podle vynálezu.

Katalytická směs podle vynálezu se připravuje obvyklým napouštěním nosiče za použití vodných roztoků chloridu měďnatého a chloridu draselného, jak je podrobněji popsáno v dále uvedených příkladech provedení. Napuštěným nosičem je aktivovaný kysličník hlinitý o velkém specifickém povrchu s částicemi kulovitého tvaru, to jest kysličník hlinitý se specifickým povrchem

BET nejméně 100 m²/g, s výhodou v rozmezí 225 až 275 m²/g, s nejméně 90% tvrdostí v otěru, celkovým objemem pórů, stanoveným pomocí dusíku, v rozmezí 0,3 až 0,6 ml/g a se středním průměrem pórů v rozmezí 50 až 100 Å, přičemž 20 až 50 % objemů pórů je tvořeno póry o průměru v rozmezí 80 až 600 Å. Tento kysličník hlinitý se dále vyznačuje ohybovým obrazcem rentgenového záření, majícím tři hlavní maxima: difúzní maxima při 1,39 a 1,98 Å a dalším maximem při 2,34 Å, přičemž poměr intenzit maxima při 1,39 Å maxima při 1,98 Å je v rozmezí 1,5 : 1 až 5 : 1. Tento kysličník hlinitý se rovněž vyznačuje prakticky nepostřehnutelnými hranicemi mezi zrny po leptání fluorovodíkem. Bylo zjištěno, že nosiče těchto vlastností mají dobrou stálost struktury po dlouhá období provozu. Příklady vhodných nosičů tohoto druhu jsou běžně dostupné kysličník hlinitý (s označením HSC-114 a SCM-250).

Jak je zřejmé z připojeného výkresu, provádí se výroba 1,2-dichlorethanu oxychlorací ethyleny za použití katalytické směsi podle vynálezu ve třech za sebou zapojených reaktorech, označených R¹, R² a R³. Každý z těchto reaktorů obsahuje katalyzátorové lože 12, 14 a 16. S výhodou se používá trubkových reaktorů s trubkami naplněnými katalytickou směsí.

V reaktoru R¹ je katalyzátorové lože rozděleno ve dvě části ve směru proudění reakčních složek. První část, na vstupní straně reaktoru, zahrnuje 45 až 75 %, s výhodou 55 až 65 % délky katalyzátorového lože a obsahuje katalyzátor, mající 4,5 až 12,5 % hmotnostních, s výhodou 5 až 8 % hmotnostních, a zejména 5,5 až 6,5 % hmotnostní chloridu měďnatého a 1,5 až 7 % hmotnostních, s výhodou 2 až 4 % hmotnostní, a zejména 2,7 až 3,3 % hmotnostní chloridu draselného, přičemž hmotnostní poměr chloridu měďnatého ke chloridu draselnému je v rozmezí 1,5 : 1 až 4 : 1, s výhodou v rozmezí 1,5 : 1 až 3 : 1 a zejména 2 : 1.

Druhá část katalyzátorového lože, na vstupním konci reaktoru zahrnuje 25 až 55 procent, s výhodou 35 až 45 procent délky lože, a obsahuje katalyzátor, mající 12 až 25 % hmotnostních, s výhodou 15 až 20 % hmotnostních chloridu měďnatého a 0,5 až 4 % hmot., s výhodou 1,5 až 3 % hmot. chloridu draselného, přičemž hmot. hmotnostní poměr chloridu měďnatého ke chloridu draselnému je v rozmezí 5 : 1 až 15 : 1, s výhodou v rozmezí 5 : 1 až 12 : 1 a zejména 10 : 1. Katalyzátorové lože 12 reaktoru R¹ tedy obsahuje dva druhy katalytické směsi: první katalytickou směs v části lože na vstupu do reaktoru, která se vyznačuje poměrně nižší účinností, aby bylo zajištěno, že se reakce nestane neovládatelnou ve svém počátečním stadiu a druhou katalytickou směs s vyšším obsahem chloridu měďnatého a tudíž s vyšší aktivitou, na výstupní straně reaktoru, která zajišťuje pokračování reakce

v okamžiku, kdy reakce počíná ztrácet intenzitu následkem spotřebování kyslíku.

Reaktor R^2 obsahuje katalyzátorové lože **14**, které je rovněž rozděleno ve dvě části. První část katalyzátorového lože, na vstupní straně reaktoru, zahrnuje 45 až 75 %, s výhodou 55 až 65 % délky lože, a druhá část lože, na výstupní straně reaktoru, zahrnuje 25 až 55 %, s výhodou 35 až 45 % délky lože.

Katalytická směs v první části lože **14** v reaktoru R^2 může být poněkud silnější či aktivnější než katalytická směs v první části lože **14** v reaktoru R^1 , poněvadž reakce již zčásti pokročila. V reaktoru R^2 obsahuje katalytická směs v první části lože 5,5 až 15 % hmotnostních, s výhodou 7,5 až 12,5 % hmotnostního a zejména 9 až 11 % hmotnostního chloridu měďnatého a 1 až 5 % hmotnostních, s výhodou 1,5 až 3,5 % hmotnostního a zejména 2,5 až 3,5 % hmotnostního chloridu draselného, přičemž hmotnostní poměr chloridu měďnatého ke chloridu draselnému je v rozmezí 2 : 1 až 6 : 1, s výhodou v rozmezí 3 : 1 až 4 : 1 a zejména 10 : 3 (3,3 : 1). Podobně jako u reaktoru R^1 obsahuje druhá část katalyzátorového lože reaktoru R^2 silnější katalytickou směs, která má 12 až 25 procent hmotnostních, s výhodou 15 až 20 % hmotnostních chloridu měďnatého a 0,5 až 4 % hmotnostní, s výhodou 1,5 až 3 % hmotnostní chloridu draselného, přičemž hmotnostní poměr chloridu měďnatého ke chloridu draselnému je v rozmezí 5 : 1 až 15 : 1, s výhodou v rozmezí 5 : 1 až 12 : 1 a zejména 10 : 1.

Podobně jako v reaktoru R^1 je nebezpečí nežádoucně vysokých místních teplot v části lože, ležící blíže výstupu z reaktoru, mnohem menší než v části na vstupu do reaktoru, vzhledem k tomu, že reakce ztrácí na intenzitě tou měrou, jak plyny postupují katalyzátorovým ložem, a proto je možno, a vskutku by se mělo použít aktivnější katalytické směsi s dosažení co nejvyšší konverze.

V obou reaktorech R^1 a R^2 je hmotnostní poměr chloridu draselného ke chloridu měďnatému s výhodou vyšší v první části katalyzátorového lože než v druhé části.

Po vstupu reakčních složek do reaktoru R^3 reakce již pokročila ve značné míře k úplnosti a nebezpečí nežádoucně vysokých místních teplot je tudíž mnohem menší než u reaktorů R^1 a R^2 . Proto může celé lože reaktoru R^3 sestávat z aktivnější katalytické směsi, jaké se používá v dolních částech loží **12** a **14**, to jest z katalytické směsi, obsahující 12 až 25 % hmotnostních, s výhodou 15 až 20 % hmotnostních chloridu měďnatého a 0,5 až 4 % hmotnostní, s výhodou 1,5 až 3 procenta hmotnostní chloridu draselného, přičemž hmotnostní poměr chloridu měďnatého ke chloridu draselnému je v rozmezí 5 : 1 až 15 : 1, s výhodou 5 : 1 až 12 : 1, a zejména 10 : 1. Je rovněž možné v reaktoru R^3 a/nebo v oněch částech katalyzátorových loží **12**, **14**, ležících blíže výstupu z reaktorů

R^1 a R^2 použít takové katalytické směsi, která má dokonce nižší obsah chloridu draselného a vyšší hmotnostní poměr chloridu měďnatého ke chloridu draselnému.

Při výrobě 1,2-dichlorethanu za použití katalytické směsi podle vynálezu se potrubím **1** přivádí plynný chlorovodík, předehřátý v předehřívачи **22**. Ethylen předehřátý v předehřívачи **21**, se přivádí potrubím **2** a směs se s přiváděným chlorovodíkem v potrubí **1**. Potrubím **3** se přivádí plyn obsahující kyslík, kterým může být vzduch, molekulární kyslík nebo vzduch obohacený kyslíkem, a rozděluje se ve tři části, odváděné potrubími **3a**, **3b** a **3c**.

Rozdělení může být ve tři stejné nebo nestejné části. Část odváděná potrubím **3a**, se spojuje se směsí chlorovodíku a ethylenu v potrubí **1**, kterážto výsledná směs pak jde do reaktoru R^1 potrubím **4**. Teplota přiváděné plynné suroviny je obvykle v rozmezí 120 až 220 °C, s výhodou v rozmezí 135 až 180 °C. Surovina prochází katalytickým ložem **12**, které — jak bylo výše vysvětleno — sestává výhodně z katalytické směsi v trubkách, a odchází z reaktoru potrubím **5**.

Reakční produkty z reaktoru R^1 , odváděné potrubím **5**, se spojují v potrubí **3b** se druhou částí plynu, obsahující kyslík, a přivádějí do reaktoru R^2 potrubím **6**, kde přicházejí do styku s katalyzátorovým ložem **14**. Reakční produkty z reaktoru R^2 se odvádějí potrubím **7**, smísí v potrubí **3c** se třetí částí plynu obsahujícího kyslík a přivádějí potrubím **8** do katalytického lože **16** reaktoru R^3 .

Reakční produkty z reaktoru R^3 se odvádějí potrubím **9**, s výhodou se ochladí ve výměníku **23** tepla a kondenzují v chladiči **24**. Zkondenzované reakční produkty se z tohoto chladiče odvádějí potrubím **10**; sestávající převážně z 1,2-dichlorethylenu s malým množstvím ethylenchloridu a jiných chlorovaných uhlovodíků.

Zpravidla se výroba provádí za přetlaku v celé soustavě v rozmezí 0,2 až 0,69 MPa, výhodně v rozmezí 0,27 až 0,62 MPa. Aby bylo možno ovládat teplotu v reaktorech R^1 , R^2 a R^3 , jsou tyto reaktory s výhodou konstruovány jako plášťované reaktory, přičemž plášť, obklopující trubky nebo katalyzátorová lože, obsahuje teplonosnou kapalinu, například vroucí vodu, vodní páru nebo kapalinu DOWTHERM. Reakce se obvykle provádí při teplotách v rozmezí 180 až 340 °C, s výhodou v rozmezí 235 až 300 °C. V reaktoru R^1 se teplota horkých míst obvykle udržuje pod 330 °C, s výhodou pod 300 °C. V reaktoru R^2 se teplota horkých míst udržuje pod 330 °C, s výhodou rovněž pod 300 °C a v reaktoru R^3 se teplota horkých míst obvykle udržuje pod 320 °C, s výhodou pod 300 °C. Jiným důležitým činitelem je kontrola výskytu horkých míst v reaktorech. V každém reaktoru by horká místa měla být na vstupním konci katalyzátorového lože. V reaktorech R^1 a R^2 by horká místa měla být vlastně umístěna na vstupní straně v první, to jest méně ak-

tivní části lože. Jestliže se horká místa vyskytují v oblasti ležící směrem k výstupu z lože, je to známkou, že reakce postupuje v loži příliš pomalu, tj., že se katalyzátoru využívá neefektivně. Kromě toho, jestliže se horká místa vyskytují v oblasti ležící příliš daleko směrem k výstupu z lože, může to mít za následek vyvolání kumulativního účinku společně s reakcí podporujícím účinek silnějšího katalyzátoru ve druhé části, což se může projevit nežádoucně vysokou úrovní teploty v onom místě.

Rozdělení plynu obsahujícího kyslík do tří potrubí **3a**, **3b** a **3c** může být takové, že všechny tři reaktory obdrží stejné množství, nebo — je-li to žádoucí — mohou být množství, přiváděna do jednotlivých reaktorů různá. Změna množství tohoto plynu, přiváděného do každého z uvedených reaktorů, může ovlivnit teplotu a místa výskytu horkých míst v reaktoru.

Pro objasnění je na připojeném výkresu znázorněna soustava, kde reakční složky procházejí všemi třemi reaktory shora dolů, to jest přivádějí se do horních částí reaktoru a odvádějí se jako reakční produkt ze spodku reaktoru. Výroba se však může provádět též v reaktorech, do nichž se reakční složky přivádějí v dolní části a reakční produkty odvádějí horem, s vhodným ústrojím pro zadržování katalytické směsi. Uspořádáním reaktorů střídavě s vedením reakčních složek dolů a nahoru je možno snížit náklady na potrubí. Tak například v reaktorech R^1 a R^3 se mohou reakční složky vést vzhůru a v reaktoru R^2 mohou procházet směrem dolů. Rovněž je možné opačné řešení, kdy reakční složky v reaktorech R^1 a R^3 mohou proudit směrem dolů a v reaktoru R^2 směrem vzhůru.

Veškeré množství k použití určeného chlorovodíku se nemusí přivádět do prvního reaktoru; část se může oddělit a přivádět až do reaktoru R^2 spolu s druhou částí plynu obsahujícího kyslík.

Obvykle se výroba provádí za použití nadbytku jak plynu obsahujícího kyslík, tak i ethyleny, vztaženo na chlorovodík, aby se zajistila co nejúplnější konverze chlorovodíku. Při použití vzduchu je žádoucí pracovat s co nejmenším nadbytkem těchto reakčních složek, aby se zabránilo přepravě velkých množství plynu. V takovém případě se pracuje s maximálně 35%, s výhodou 5 až 20% nadbytkem ethyleny a nadbytek plynu se udržuje maximálně 25%, s výhodou 5 až 20%.

Použití katalytické směsi podle vynálezu je zde popsáno na příkladu oxychlorace, kdy plynem obsahujícím kyslík je vzduch. Avšak jak katalytická směs, tak její uspořádání a způsob výroby, jak byly v předchozím popsány, jsou rovněž vhodné pro postup, při němž se používá molekulárního kyslíku nebo vzduchu obohaceného kyslíkem.

Při jednom takovém způsobu, jak je popsán v patentu US 3 892 816, se používá vel-

kého nadbytku ethyleny vzhledem ke kyslíku a chlorovodíku, aby se zabránilo příliš intenzivní reakci a nadměrně vysoké teplotě horkých míst. Nadbytek ethyleny se výhodně znovu získává z reakčního produktu a vrací do oxychloračních reaktorů; při takovémto způsobu není nutné pracovat s co nejmenším nadbytkem ethyleny.

Používá-li se v oběhové soustavě pro chlorovodík ocelového zařízení, mohou vznikat malá množství chloridu železitého, která se s proudem suroviny přivádějí do katalytické směsi. Korozi přírodní soustavy pro plyn obsahující kyslík mohou vznikat kysličníky železa, které se reakcí s chlorovodíkem mohou v reaktoru přeměnit na chlorid železitý. Katalytická směs může obsahovat malá množství železa jako nečistoty; bylo však zjištěno, že tento druhový chlorid železitý má i v malém množství sklon znečišťovat a deaktivovat chlorid měďnatý, tvořící oxychlorační katalyzátor. Při jedné obměně výrobního způsobu je proto zabráněno znečištění katalytické směsi chloridem železitým postupem, popsáním v patentu US č. 4 000 205, při němž se buď proud chlorovodíku nebo plynná směs surovin vede ložem aktivovaného kysličníku hlinitého, napuštěného 5 až 25 % hmotnostními, s výhodou 10 až 20 procenty hmotnostními chloridu sodného nebo chloridu draselného. Toto lože může být umístěno v potrubí **1** pro chlorovodík a to buď před nebo za přehříváčem **22**, nebo v potrubí **4**, jímž se přivádí již smíšená surovina. Při jiném řešení může být toto lože umístěno uvnitř reaktoru R^1 v prostoru **30** sousedícím se vstupem do reaktoru. Při výhodném provedení, kdy se používá trubkových reaktorů, se může materiál tvořící toto lože naplnit do částí trubek reaktoru R^1 , sousedících se vstupem do reaktoru, před katalytickou směsí obsahující chlorid měďnatý ve směru proudění reakčních složek, a může být oddělen od této katalytické směsi sítí nebo podobným zařízením, aby se zabránilo migraci odstraněného chloridu železitého do katalytické směsi s chloridem měďnatým. Při výhodném provedení se používá téhož kysličníku hlinitého pro toto lože stejně jako pro nosič katalytické směsi.

Je třeba poznamenat, že provoz každého z obou reaktorů R^1 a R^2 je pouze částečně ovlivněn provozem druhého reaktoru. Tak například, kdyby výskyt nebo teplota horkých míst v kterémkoliv z obou reaktorů R^1 a R^2 dočasně překročily požadovaný rozsah, neznamenaloby to, že by provoz v druhém reaktoru musel nutně být nepříznivě ovlivněn, nebo kdyby byl, bylo by možno jeho provoz odděleně řídit úpravou teploty chladiwa, úpravou rozdělení množství vzduchu přiváděného do obou reaktorů, apod. Podobně je možné, i když mnohem méně výhodné, použít v jednom z obou reaktorů R^1 a R^2 výše popsané katalytické směsi v množství a v uvedených částech lože, jako to bylo popsáno, a v druhém z těchto re-

aktorů použít jiného vhodného, avšak pravděpodobně méně účinného katalyzátoru.

Toto uspořádání by asi nebylo tak výhodné, pokud jde o prosazení, tlakovou ztrátu, konverzi, selektivitu atd., avšak mohlo by být nezbytné v případě nutnosti nebo dočasné nedostupnosti katalytické směsi podle vynálezu.

Dále uvedené příklady slouží k bližšímu objasnění vynálezu v různých provedeních a obměnách, avšak rozsah vynálezu není na ně nikterak omezen.

Katalytické směsi, použité v dále uvedených příkladech se získají takto:

Určité množství suchého nenapuštěného kysličníku hlinitého o kulovitém tvaru částic, se vnese do kádinky a odváží. Použije se kysličníku hlinitého (s označením HSC-114), který má tyto vlastnosti:

specifický povrch, BET 250 ± 25 m²/g
 sypná hmotnost 0,592 až 0,704 g/cm³
 ztráta žiháním (300 °C) max. 5 % hmot.
 tvrdost při otěru minimálně 90 %
 objem pórů, stanovený pomocí dusíku 0,44 ml/g
 střední průměr pórů, BET 64 až 70 Å
 póry o průměru v rozmezí 80 až 600 Å
 20 až 37 % z celkového objemu pórů

sítová analýza (Tylerova sada sít)

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

Ohybový obrazec rentgenového záření se vyznačuje třemi hlavními maximy: při 1,39, 1,98 a 2,34 Å. Maxima při 1,39 a 1,98 Å jsou nezřetelná. Ohybový obrazec rentgenového záření γ -kysličníku hlinitého, jak je uvedeno v ASTM 10-423 se vyznačuje hlavním maximem při týchž hodnotách. Avšak podle ASTM 10-423 jsou intenzity maxim 1,39 a 1,98 Å přibližně stejné, zatímco u ohybových obrazců katalytických směsí podle vynálezu, použitých v těchto příkladech, je intenzita maxima při 1,39 Å asi dvojnásobná než intenzita a maxima při 1,98 Å.

Výsledky tohoto druhu naznačují, že nosič sestává z (krystalického) γ -kysličníku hlinitého a z amorfni formy kysličníku hlinitého. Amorfni formou je pravděpodobně ρ -kysličník hlinitý, jehož ohybový obrazec rentge-

nového záření se vyznačuje silným širokým maximem při 1,40 Å.

Další zkoumání mikrostruktury katalytické směsi se provádí leptáním fluorovodíkem. Vzorky nové a použité katalytické směsi se umístí do zvláštní nádoby na vzorky a zalijí se epoxidovou pryskyřicí. Pak se vzorky rozřežou, vyleští a chemicky leptají na průřezu po dobu 2 až 5 minut 20% roztokem kyseliny fluorovodíkové při teplotě místnosti. Pozorování se provádí po 20 vteřinách a 4 minutách při zvětšení 21 $\times$ a po 5 minutách při zvětšení 85 $\times$. Ani po uplynutí 12 minut po leptání není možno zjistit hranice mezi zrny.

Do kádinky se v malých množstvích přidává voda, přičemž se obsah kádinky po každém přidavku vody promíchá skleněnou tyčinkou, dokud se voda vsakuje do kysličníku hlinitého. Jakmile se další voda přestane vsakovat, je kysličník hlinitý vodou nasycen. Z výsledné hmotnosti kádinky je možno zjistit hmotnostní procento absorbované vody. Z toho pak je možno stanovit hmotnostní množství vody, pohlcené daným hmotnostním množstvím nosiče.

Odváží se takové množství suchého kysličníku hlinitého, tvořícího nosič, které se má napustit vodou. Dále se odváží množství chloridu měďnatého a chloridu draselného, které představuje příslušná požadovaná procenta, vztažená na suchý nosič, a tato množství se rozpustí ve vodě. Přidá se další množství vody k výslednému roztoku, aby její celkové množství dosáhlo absorpční kapacity nosiče, jak byla předem stanovena. Je třeba poznamenat, že může být nutné tento objem snížit přibližně o 3 %, aby se zabránilo velkému nadbytku napouštěcího roztoku, který nebyl absorbován nosičem. Nosič a napouštěcí roztok se vnesou do bubnu, který se uzavře, utěsní a uvede do otáčivého pohybu, v němž se udržuje po 15 minut, aby se dosáhlo dokonalého napuštění.

Po 15 minutách se otáčení bubnu přeruší, buben se ihned otevře a nasycené částice kysličníku hlinitého se přenesou na skleněné nebo keramické lísky ve vrstvě o tloušťce 7,5 cm. Lísky se vloží do sušárny s nuceným oběhem vzduchu; zde se jejich obsah suší 16 až 24 hodiny při teplotě 140 °C. Pak se katalytická směs vysype a ponechá vychladnout, načež se uskladní ve vzduchotěsných nádobách. Hmotnostní množství solí v takto připravené katalytické směsi jsou v rozmezí 0,5 % požadovaných hodnot.

Přesnost obsahu je možno zvýšit pečlivým vysušením kysličníku hlinitého před vážením. Po napuštění má ihned následovat sušení; odklad této operace se může nepříznivě projevit na fyzikální struktuře výsledné katalytické směsi.

Experimentální údaje v následujících tabulkách byly získány za použití katalytických směsí, připravených výše popsaným postupem, v zařízení uspořádaném jak znázorněno na připojeném výkresu. Každý z re-

aktorů R^1 , R^2 a R^3 sestává z jedné niklové trubky o délce 375 cm a o průměru 2,5 cm, opatřené po celé délce pláštěm v podobě ocelové trubky o průměru 3,75 cm, přičemž reakční složky proudí reaktorem shora dolů. Reakční teplo se odvádí teplotosnou kapalinou Dowtherm, proudící prstencovým prostorem mezi oběma trubkami. Teplota horkých míst a oblast jejich výskytu uvnitř katalyzátorového lože každého reaktoru se měří pomocí termočlánku, který se může pohybovat uvnitř tepelné sondy o délce 360 centimetrů, která je zavedena spodem do každého z reaktorů.

Jak je patrné z připojeného výkresu, přivádí se chlorovodík do soustavy potrubím 1 přes předehříváč 22. Ethylen se do soustavy přivádí potrubím 2 přes předehříváč 21. Vzduch se přivádí potrubím 3 a rozděluje do potrubí 3a, 3b a 3c, přičemž vzduch v potrubí 3a se přivádí do reaktoru R^1 , vzduch v potrubí 3b do reaktoru R^2 a vzduch v potrubí 3c do reaktoru R^3 .

Surovinová směs přiváděná do reaktoru R^1 , má po předehřátí teplotu přibližně 140 stupňů Celsia. Upraví se 100% prosazení, které je ekvivalentní 18,8 grammolekuly chlorovodíku za 1 hodinu na 1 cm². Přiváděná množství vzduchu a ethyleny jsou vyjádřena v procentech nadbytku, vztaženo na chlorovodík, ze předpokladu stechiometrické reakce k výrobě 1,2-dichlorethanu.

Plyn, odcházející z reaktoru R^3 se po uvolnění tlaku ochladí ve skleněném, vodou chlazeném kondenzátoru, v něm se zkonduzuje veškerý nezreagovaný chlorovodík, jakožto vodná fáze a většina vyrobeného 1,2-dichlorethanu, jakožto poměrně čistá (přibližně 98,5%) organická fáze. Konverze chlorovodíku, se stanoví titrací vodné fáze hydroxidem sodným, čímž se určí obsah chlorovodíku ve vodné fázi v hmotnostních procentech.

Nezkonduzovaný plyn s vodou chlazeného kondenzátoru se podrobí plynové chromatografii. Z analýz se vypočte množství zoxidovaného ethyleny a vzniklého ethyl-

chloridu, kteréžto obě hodnoty se vyjádří v procentech přiváděného ethyleny.

V tabulce I jsou shrnuty podmínky jedné zkoušky, provedené za použití katalytických směsí podle vynálezu, ve výhodném provedení. Zkouška, která trvala celkem 320 hodin, byla rozdělena ve dvě části, v první části, trvající po prvních 298 hodin pracovalo zařízení při 125% prosazení chlorovodíku a ostatních reakčních složek. Po posledních 22 hodin pracovalo zařízení při 100% prosazení.

Katalytické směsi, kterých bylo použito, jsou uvedeny v tabulce I jako katalytické směsi A, B a C. Požadovaný procentový obsah chloridu měďnatého a chloridu draselného byl tento:

katalytická směs A: $6,0 \pm 0,5$ % CuCl_2
 $3,0 \pm 0,3$ % KCl
 (hmotnostní poměr 2 : 1)

katalytická směs B: $10,0 \pm 0,7$ % CuCl_2
 $3,0 \pm 0,3$ % KCl
 (hmot. poměr 3,3 : 1)

katalytická směs C: $18,0 \pm 1,8$ % CuCl_2
 $1,8 \pm 0,25$ % KCl
 (hmot. poměr 10 : 1)

(V tabulce I jsou uvedena množství, stanovená analýzou katalytických směsí. Množství chloridu měďnatého a chloridu draselného v katalytické směsi C poněkud kolísalo, protože byly použity katalytické směsi z několika různých příprav.)

U všech tří reaktorů činila délka katalyzátorového lože 337 cm, přičemž první (horní) část činila 202 cm (60 % délky lože) a druhá (dolní) část měla délku 135 cm, tj. 40 % celkové délky lože. V první části reaktoru R^1 byla použita katalytická směs A (lože 12); v první části reaktoru R^3 byla použita katalytická směs B (lože 14) a katalytická směs C byla použita v reaktoru R^3 a v dolních částech reaktorů R^1 a R^3 .

Tabulka I

Katalytická směs:	A	B	C
chlorid měďnatý, hmot. %	6,1	9,9	18,4—19,6
chlorid draselný, hmot. %	3,08	3,08	1,84—1,92
železo jako Fe, ppm	< 800	< 800	< 800
síran jako SO ₄ , hmot. %	< 0,5	< 0,5	< 0,5
kysličník křemičitý jako SiO ₂ , hmot. %	< 0,25	< 0,25	< 0,25
ztráta zahříváním při 300 °C, hmot. %	< 6,0	< 6,0	< 6,0
tvrdost, hmotnostní %	min. 93	94	95
sítová analýza, hmot. %			
+ 3	max. 3	max. 3	max. 3
+ 4	min. 40	min. 40	min. 40
+ 5	max. 45	max. 45	max. 45
+ 6	max. 5	max. 5	max. 5
specifický povrch BET, m ² /g	204	196,5	149—165
celkový objem pórů stanovený pomocí dusíku ml/g	> 0,25	> 0,25	> 0,25
objem pórů o průměru v rozmezí 80 až 600 Å, % z celkového objemu pórů	30	30	30
střední průměr pórů (BET), Å	60	60	60

Během prvních 60 hodin zkoušky byly upraveny a stabilizovány různé faktory, způsobující nestálost údajů. Podobně byla doba, počínající 265. hodinou až po 298. hodinu, kterážto doba byla zařazena mezi uvedená dvě období celkové zkoušky, věnována opět stabilizaci provozu poloprovozního zařízení po jednoměsíčním přerušení provozu mezi oběma obdobími zkoušky.

Během provozu, jak je zřejmé z dále uve-

dené tabulky II, byly v soustavě provedeny změny celkového tlaku, nadbytku vzduchu a ethylenu, a rozdělení vzduchu mezi použité reaktory, aby byl určen vliv těchto parametrů na konverzi chlorovodíku, selektivitu reakce k získání 1,2-dichlorethanu, a na teplotu a místa výskytu horkých míst. Údaje týkající se zkoušky jakož i výsledky této zkoušky jsou uvedeny v tabulce II.

Tabulka II

Průběh zkoušky (h)	množství přiváděného HCl, g-mol h . cm ²	přetlak v soustavě (MPa)	nadbytek vzduchu (%)	nadbytek C ₂ H ₄ (%)	rozdělení vzduchu mezi reaktory R-1/2/3	konverze HCl (%)
0—60						
60—70	23,52	0,49	17	10	33/33/33	97,7
70—83	23,52	0,49	17	13	33/33/33	98,6
83—100	23,52	0,49	17	15,5	33/33/33	99,3
100—120	23,52	0,49	17	10	33/33/33	98,0
120—137	23,52	0,49	17	10	33/33/33	99,5
137—144	23,52	0,49	17	10	33/33/33	98,6
144—170	23,52	0,56	17	10	33/33/33	99,1
170—193	23,52	0,56	10	10	33/33/33	99,0
193—205	23,52	0,56	22	10	33/33/33	98,5
205—230	23,52	0,56	17	10	33/33/33	99,2
230—245	23,52	0,56	17	10	38/33/28	98,9
245—265	23,52	0,56	17	10	38/28/33	98,7
265—298		jednoměsíční přerušení s následnou opětovnou stabilizací			provozu zařízení	
298—300	18,8	0,441	17	8	33/33/33	—
300—315	18,8	0,462	17	8	33/33/33	99,2
315—320	18,8	0,476	17	8	33/33/33	99,2
320	18,8	0,49	17	8	33/33/33	

Pokračování tabulky II

Průběh zkoušky [h]	% C ₂ H ₄ oxidována na ethylchlorid	teplota a výskyt horkých míst [°C/cm se shora]		celková ztráta [MPa]
		R ¹	R ²	R ³
0—60		stabilizace provozu zařízení		
60—70	0,6	268/92,5	285/110	252/182,5
70—83	0,8	285/92,5	288/112,5	253/185
83—100	0,9	284/92,5	290/112,5	253/140
100—120	0,9	286/92,5	290/112,5	255/185
120—137	1,9	286/92,5	290/112,5	278/90
137—144	1,1	287/92,5	292/112,5	258/137,5
144—170	1,5	280/90	290/112,5	264/120
170—193	1,4	275/92,5	293/112,5	288/92,5
192—205	1,2	282/92,5	290/112,5	253/182,5
205—230	1,5	278/92,5	293/110	268/95
230—245	1,1	297/112,5	270/120	254/142,5
245—265	1,4	300/130	286/115	262/140
265—298		jednoměsíční přerušení s následnou opětovnou stabilizací provozu zařízení		
298—300	—	269/92,5	284/70	255/145
300—315	1,5	280/95	290/70	256/145
315—320	1,8	294/87,5	295/70	260/140
320		297/90	301/70	

Teplota chladiwa: R¹ = 210 — 215 °C R² = 209 — 215 °C R³ = 219 — 227 °C udržovaná při provozu

Podobně jako výše popsaná zkouška 1 byly provedeny i další zkoušky, označené v následující tabulce III jako zkoušky 2 až 9, za použití různých kombinací složení katalytické směsi a za různých reakčních podmínek. Ve všech případech byla délka katalyzátorového lože 337 cm, jak tomu bylo při zkoušce 1.

U obou reaktorů R^1 a R^2 zaujímala první zóna na horním, tj. vstupním konci reaktoru 202 cm neboli 60 % lože, zatímco druhá zóna zabírala 135 cm neboli 45 % celkové délky lože. Katalytická směs v reaktoru R^3 byla podobná jako při zkoušce 1.

Tabulka III

Zkouška	2	3	4	5
doba trvání, h	64	43	54	69
nadbytek vzduchu, %	17	17	17	17
nadbytek C_2H_4 , %	10–12	8–12	8–10	10
prosazení HCl, %	125	125	125	125
složení katalytické směsi:				
hmot. % $CuCl_2$: hmot. % KCl:				
R^1 , první zóna	6 : 2	5 : 2	6 : 2	6 : 3
R^1 , druhá zóna	18 : 1,8	18 : 1,8	18 : 1,8	18 : 1,8
R^2 , první zóna	12 : 2	8 : 2	8 : 2	8 : 2
R^2 , druhá zóna	18 : 1,8	18 : 1,8	18 : 1,8	18 : 1,8
konverze HCl, %	98,8–99,4	98,0–99,1	98,4–99,1	99,0
zoxidovaný C_2H_4 , %	2,3–2,7	1,7–	2,3	2,2
C_2H_4 přeměněný na C_2H_5Cl , %	1,4	1,5–2,5	1,6	1,3–1,8
teplota a místo výskytu horkých míst, °C/cm od shora, průměrně				
R^1	310/112,5 292/150	294/334/125	365–334/ /100–125	260–315/ /237,5 : 162,5 [vzestup]
R^2	325/87,5 302/75	272/212,5 305/137,5	315–335/105	325–340/250
R^3	260/45–50 313/87,5	245–250/125	255–265/62,5	263/142,5
tlaková ztráta, MPa	0,088	0,077	0,077–0,084	0,09

Pokračování tabulky III

Zkouška	6	7	8	9
doba trvání, h	55,5	11,5	185	16,5
nadbytek vzduchu, %	17	17	17	17
nadbytek C_2H_4 , %	10–8	8	7	8
prosazení HCl, %	125	125	125	125
složení katalytické směsi:				
hmot. % $CuCl_2$: hmot. % KCl:				
R^1 , první zóna	10 : 4	12 : 6,7	12 : 6,7	8 : 3
R^1 , druhá zóna	18 : 1,8	18 : 1,8	18 : 1,8	18 : 1,8
R^2 , první zóna	12 : 3	12 : 3	10 : 3	10 : 3
R^2 , druhá zóna	18 : 1,8	18 : 1,8	18 : 1,8	18,1 : 1,8
konverze HCl, %	99,7–99,0	99,4–98,2	98,5–99,4	99,3–98,3
zoxidovaný C_2H_4 , %	1,4–1,9	1,3	1,3–2,4	~ 1,5
C_2H_4 přeměněný na C_2H_5Cl , %	1,25	1,2	~ 1,2	~ 1,5
teplota a místo výskytu horkých míst, °C/cm od shora, průměrně				
R^1	340–275/125 300/145	300–325/ 137,5–150	255–340/ /75–250	315–345/ /50–87,5
R^2	285/112,5–150 272/137,5	275–285/ /87,5–100	255–325/ /50–112,5	260–280/112,5
R^3	260–270/ /100–175	250/125–187,5	245–270/ /112,5–187,5	270/187,5
tlaková ztráta, MPa	0,084	0,088	0,088	0,077

Při všech zkouškách 1 až 9 je zřejmé, že použití výše popsané katalytické směsi o různém měnícím se složení, jak bylo výše popsáno, mělo za následek udržení teplot horkých míst, obvykle pod 340 °C při prosazení 125%, vztaženo na projektované prosazení. Horká místa byla v oblastech, dostupných regulaci a jak je patrné, byla jejich teplota v mnoha případech značně pod 300 °C. Stejně důležitá je okolnost, že tlaková ztráta zůstala prakticky konstantní po celé reakční soustavě, dokonce i při zkoušce 1, jejíž doba trvání celkově činila přes 300 hodin. Nebylo proto třeba snižovat tlak pro udržení kontroly nad horkými místy a pokles tlaku se nezvětšoval po dlouhá období provozu, což by bylo důkazem rozpadu katalytické směsi. Rovněž bylo možno udržovat nadbytek ethylenu v přiměřených mezích i při vysokém prosazení, aniž by to podstat-

ně ovlivnilo konverzi chlorovodíku. Jak je patrné z údajů v tabulkách II a III, bylo možné pracovat s přibližně 10% nadbytkem ethylenu, přičemž se stále ještě dosáhlo až 99% konverze chlorovodíku.

Kromě toho bylo zjištěno, že katalytická směs o stupňovitě proměnném složení, jak bylo v předchozím popsáno, je též vhodná pro provoz při prosazení nižším než projektované. Z toho plyne, že popsaná katalytická směs a popsané soustavy se vyznačují provozní pružností a je jich možno použít při provozu, při němž prosazení může být proměnné v závislosti na podmínkách, jako jsou dodávka surovin a požadavky trhu, v rozmezí od podstatně nižšího, než je projektovaná kapacita, do značně vyššího prosazení, než je projektovaná kapacita, aniž by bylo třeba jakýchkoliv úprav.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Katalytická směs pro výrobu chlorovaných uhlovodíků, zejména 1,2-dichlorethanu, oxychlorací ethylenu, zahrnující chlorid měďnatý a chlorid draselný nanesené na nosiči tvořeném kulovitými částicemi aktivovaného kysličníku hlinitého, vyznačující se tím, že nosič má specifický povrch BET v rozmezí 225 až 275 m²/g, nejméně 90% tvrdost v otěru, celkový objem pórů, stanovený pomocí dusíku, v rozmezí 0,3 až 0,6 ml/g, střední průměr pórů v rozmezí 50 až 100 Å, přičemž 20 až 50 % objemu pórů je

tvořeno póry o průměru v rozmezí 80 až 600 Å.

2. Katalytická směs podle bodu 1, vyznačující se tím, že vykazuje ohybový obrazec rentgenového záření mající maxima při 1,39, 1,98 a 2,34 Å, poměr intenzity maxima při 1,39 Å k intenzitě maxima při 1,98 Å je v rozmezí od 1,5 : 1 do 5 : 1, přičemž po moření fluorovodíkem nejsou hranice mezi zrny rozeznatelné.

3. Katalytická směs podle bodu 2, vyznačující se tím, že vykazuje poměr intenzit maxim 2 : 1.