



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

202554
(11) (B2)

(22) Přihlášeno 13 07 76
(21) (PV 4636-76)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 14 07 75
(595465) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 30 04 80

(45) Vydáno 15 10 83

(51) Int. Cl.³
C 07 C 17/10
C 07 C 19/045

(72)
Autor vynálezu

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

(73)
Majitel patentu

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

(54) Způsob oxychlorace ethylenu za použití katalyzátoru v pevném loži

1

Předmětem vynálezu je způsob oxychlorace ethylenu za použití katalyzátoru v pevném loži při teplotě v rozmezí 180 až 340 °C.

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 Deacon-ův způsob a používá se při něm zpravidla katalyzátoru, zahrnujícího chlorid nejméně dvoumocného kovu, zpravidla na pórovitém žáruvzdorném nosiči. Nejběžnější katalyzátor pro takovéto postupy zahrnuje chlorid měďnatý na zrněném nosiči, jako jsou aktivovaný kysličník hlinitý, kysličník křemičitý, směs kysličníku hlinitého a kysličníku křemičitého, rozsivková zemina atd. Aktivovaný kysličník hlinitý, v některém ze svých četných forem, je nejčastěji používaným nosičem. Kromě toho může katalyzátor obsahovat přísady, jako jsou chloridy alkalických kovů, chloridy kovů vzácných zemin a jiné sloučeniny kovů, které podporují požadovanou reakci a/nebo zabráňují postranním reakcím. Zejména se jako přísady k takovým katalyzátorům používá chloridu draselného, má-li se vyrábět 1,2-dichlorethan z ethylenu, protože je známo, že chlorid draselný potlačuje tvorbu

2

ethylchloridu. 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. Oxychlorační reakce je sama 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 regulovaným 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 patentovém spisu US č. 3 184 515 — že problém nežádoucňě vysokých lokalizovaných teplot se vyskytuje 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 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 zejména tak tehdy, když — jak známo — se oxychlorace provádí v za sebou zapojených nejméně dvou 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 lokalizované teploty v této zóně je menší než v oné části reaktoru, která je blíže vstupu do reaktoru.

Jedním z řešení, která byla navržena pro dosažení přijatelných koverzí a přijatelné selektivity na dichlorethan jakož i pro dosažení přiměřeného ovládnutí reakčních teplot a tvorby vysokých lokalizovaných teplot je, zředit katalyzátor inertními částicemi promísenými s částicemi katalyzátoru. Inertními částicemi mohou být například kysličník křemičitý, kysličník hlinitý, 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 lokalizovaných teplot. Avšak dále od vstupu, 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 patentovém spisu US 3 184 515 je popsán způsob (příklad 1), pracující se zředěným katalyzátorem, přičemž reakční trubka je rozdělena ve čtyři zóny, z nichž prvá obsahuje 7 objemových procent katalyzátoru a 93 objemových procent 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 re-

aktoru 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 v předchozím 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 závalu je však okolnost, že mísením katalyzátoru s ředidlem se může získat nerovnoměrná směs. Je proto pravděpodobné, že budou vznikat nežádoucí vysoké lokalizované teploty následkem větší koncentrace částic katalyzátoru v určité oblasti reakční zóny, jestliže promísení se nebude provádět dostatečně důkladně. Kromě toho nemají v mnoha případech částice ředidla obecně tutéž velikost nebo tvar jako částice katalyzátoru.

Bylo například navrženo, ředit válcovité nebo kulovité částice katalyzátoru částicemi ředidla různého tvaru nebo velikosti. V takovýchto případech neskýtá výsledná směs reakčním složkám přiměřeně rovnoměrný povrch a tlaky a/nebo poklesy tlaků, k nimž dochází během reakce, mohou být nevhodné. Dokonce když částice ředidla mají poměrně týž tvar nebo velikost jako částice katalyzátoru, je přesto pravděpodobné, že ředidlo a katalyzátor nebudou uspokojivě promíseny a že tím mohou vznikat horká místa; stejně zůstává 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. Takovéto řešení je popsáno v patentovém spisu US 3 699 178. Avšak toto řešení, i když se použije katalyzátoru bez ředidla, vyžaduje pečlivou výrobu, aby byla zaručena příslušná 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 způsob výroby 1,2-dichlorethanu oxychlorací ethyleny, kterýžto způsob nemá výše uvedené nedostatky.

Jiným účelem vynálezu je poskytnout způsob výroby 1,2-dichlorethanu oxychlorací ethyleny, při kterémžto způsobu je možno bez obtíží ovládat výskyt a teplotu horkých míst.

Účelem vynálezu rovněž je, poskytnout způsob výroby 1,2-dichlorethanu oxychlorací

ethyleny při vysokých stupních konverze chlorovodíku.

Dalším účelem vynálezu je, poskytnout takový způsob, při němž je možno udržet prakticky rovnoměrnou tlakovou ztrátu po přiměřeně dlouhé časové období.

Ještě dalším účelem vynálezu je, poskytnout takový způsob, u něhož je selektivita konverze ethyleny v 1,2-dichlorethan přijatelně vysoká, a u něhož je možno pracovat s minimálním nadbytkem reakčních složek, jako jsou ethylen a/nebo vzduch.

Účelem vynálezu je též poskytnout takový způsob, který se může provádět při vysokých průtocích reakčních složek.

Posléze je účelem vynálezu, poskytnout soustavu a způsob pro oxychloraci ethyleny, které se mohou provozovat za použití buď kyslíku, nebo vzduchu jakožto plynu obsahujícího kyslík.

Konečně je účelem vynálezu, poskytnout nový katalyzátor, jehož použití při oxychloraci ethyleny na 1,2-dichlorethan je spojeno s výše uvedenými výhodami.

Stručně řečeno, vynález se týká nového způsobu provádění oxychlorace za použití nového katalyzátoru zahrnujícího chlorid měďnatý a chlorid draselný, nanesené na aktivovaném kysličníku hlinitém kulovitěho tvaru, majícím vysoký specifický povrch a vyznačujícím se velkou strukturní neporušitelností.

Ethylen se přemění na 1,2-dichlorethan za vysokého stupně konverze a selektivity s dobrou regulací výskytu horkých míst a velmi malým nárůstem tlakové ztráty po dlouhá časová období použitím takového katalyzátoru v řadě tří reaktorů, v nichž se katalyzátoru používá prakticky bez inertního ředidla, přičemž obsah a hmotnostní poměr chloridu měďnatého ke chloridu draselnému v katalyzátoru je různý uvnitř každého z těchto 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 k výstupu z reaktoru.

Vynález rovněž popisuje soustavu pro provádění oxychloračního postupu, která zahrnuje uvedený katalyzátor umístěný v reaktorech, jak výše popsáno.

Předmětem vynálezu je tedy způsob pro oxychloraci ethyleny za použití katalyzátoru v pevném loži při teplotě v rozmezí 180 až 340 °C, kterýžto způsob se vyznačuje tím, že se

— v první reakční zóně nechají reagovat ethylen, chlorovodík a první část plynu obsahujícího kyslík stykem s prvním katalyzátorovým ložem prakticky nezředěným katalyticky inertními částicemi a obsahujícím chlorid měďnatý a chlorid draselný, nanesené na kulovitých částicích aktivovaného kysličníku hlinitého, přičemž první kataly-

zátorové 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 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 hmotnostní % 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 se druhým katalyzátorovým ložem prakticky nezředěným katalyticky inertními částicemi a obsahujícím chlorid měďnatý a chlorid draselný, nanesené na kulovitých částicích aktivovaného kysličníku hlinitého, 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 hmotnostní % 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 nezředěným katalyticky inertními částicemi a obsahujícím 12 až 25 hmotnostních % chloridu měďnatého a 0,5 až 4 hmotnostní % 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 ethyleny používá v až 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.

Katalyzátorová směs, používaná při způsobu podle vynálezu, zahrnuje chlorid měďnatý a chlorid draselný, nanesené na podkladu tvořeném kulovitými částicemi aktivovaného kysličníku hlinitého, kterýžto podklad má specifický povrch BET v rozmezí 225 až 275 m²/g, tvrdost při odírání nejméně 90 %, 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 asi 20 až 50 % objemu pórů je tvořeno póry,

mající průměr v rozmezí 80 až 600 Å, a který se rovněž vyznačuje dále definovaným ohybovým obrazcem rentgenového záření a prakticky nezjistitelným rozhraním mezi zrny po leptání fluorovodíkem.

Vynález dále popisuje reakční soustavu pro oxychloraci ethylenu v přítomnosti katalyzátoru, zahrnujícího chlorid měďnatý a chlorid draselný nanesené na kulovitých částicích aktivovaného kysličníku hlinitého, kterážto reakční soustava 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 hmotnostních % 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 hmotnostní % 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 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.

Vynález je dále popsán s přihlédnutím k připojenému výkresu, na němž je znázorněno proudové schéma provádění způsobu podle vynálezu za použití uvedeného katalyzátoru a katalyzátorové soupravy.

Katalyzátor 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 tvaru, to jest kysličník hlinitý se specifickým povrchem BET nejméně 100 m²/g, s výhodou v rozmezí 225 až 275 m²/g, s tvrdostí v ořtu nejméně 90 %, 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 % objemu 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 vrcholy: difúzní vrcholy při 1,39 a 1,98 Å a dalším vrcholem při 2,34 Å, přičemž poměr intenzit vrcholu při 1,39 Å a vrcholu při 1,38 Å je v rozmezí 1,5 : 1 až 5 : 1. Rovněž se tento kysličník hlinitý vyznačuje prakticky nepostřehnutelnými hranicemi mezi zrny po leptání fluorovodíkem. Bylo zjištěno, že nosiče těchto vlastností mají dobrou strukturní neporušitelnost po dlouhý období provozu. Příklady vhodných nosičů tohoto druhu jsou běžně dostupné kysličníky hlinité, (s označeními HSC - 114 a SCM - 250).

Jak je zřejmé z připojeného výkresu, provádí se způsob 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 katalyzátorem. 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 hmotových %, s výhodou 5 až 8 hmotových %, a zejména 5,5 až 6,5 hmotového % chloridu měďnatého a 1,5 až 7 hmotových %, s výhodou 2 až 4 hmotová %, a zejména 2,7 až 3,3 hmotového procenta chloridu draselného 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 výstupní konci reaktoru, zahrnuje 25 až 55 procent, s výhodou 35 až 45 procent délky lože a obsahuje katalyzátor, mající 12 až 25 hmotových %, s výhodou 15 až 20 hmotových % chloridu měďnatého a 0,5 až 4 hmotová %, s výhodou 1,5 až 3 hmotová % chloridu draselného, přičemž hmotový 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 katalyzátoru: první katalyzátor v části lože na vstupu do reaktoru, kterýžto katalyzátor se vyznačuje poměrně nižší účinností, aby bylo zajištěno, že se reakce nestane neovladatelnou ve svém počátečním stadiu, a druhý katalyzátor s vyšším obsahem chloridu měďnatého a tudíž s vyšší aktivitou, na výstupní straně reaktoru, kterýžto katalyzátor zajišťuje pokračování reakce v okamžiku, kdy reakce počíná ztrácet intenzitu následkem spotřebování kyslíku.

Reaktor R₂ 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. Katalyzátor v první části lože **14** v reaktoru **R₂** může být poněkud silnější nebo aktivnější než katalyzátor v první části lože **14** v reaktoru **R₁**, poněvadž reakce již zčásti postoupila. V reaktoru **R₂** obsahuje katalyzátor v první části lože 5,5 až 15 hmotových procent, s výhodou 7,5 až 12,5 hmotových procent a zejména 9 až 11 hmotových % chloridu měďnatého a 1 až 5 hmotových %, s výhodou 1,5 až 3,5 hmotového % a zejména 2,5 až 3,5 hmotového % chloridu draselného, přičemž hmotový 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 **R₁** obsahuje druhá část katalyzátorového lože reaktoru **R₂** silnější katalyzátor, který má 12 až 25 hmotových %, s výhodou 15 až 20 hmotových % chloridu měďnatého a 0,5 až 4 hmotová %, s výhodou 1,5 až 3 hmotová % chloridu draselného, přičemž hmotový 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 **R₁** je nebezpečí nežádoucě vysokých lokalizovaných teplot v části lože, ležící blíže výstupu z reaktoru, mnohem menší než v části na vstupu 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 aktivnějšího katalyzátoru k dosažení co nejvyšší konverze.

V obou reaktorech **R₁** a **R₂** je hmotový poměr chloridu draselného ke chloridu měďnatému s výhodou vyšší v první části katalyzátorového lože než ve druhé části.

Po vstupu reakčních složek do reaktoru **R₃** reakce již postoupila ve značné míře k úplnosti a nebezpečí nežádoucě vysokých lokalizovaných teplot je tudíž mnohem menší než u reaktorů **R₁** a **R₂**. Proto může celé lože reaktoru **R₃** sestávat z aktivnějšího katalyzátoru, jakého se používá v dolních částech loží **12** a **14**, to jest z katalyzátoru, obsahujícího 12 až 25 hmotových %, s výhodou 15 až 20 hmotových % chloridu měďnatého a 0,5 až 4 hmotová %, s výhodou 1,5 až 3 hmotová % chloridu draselného, přičemž hmotový 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.

Je rovněž možné v reaktoru **R₃** a/nebo v oněch částech katalyzátorových loží **12**, **14**, ležících blíže výstupu z reaktorů **R₁** a **R₂**, použít takový katalyzátor, který má dokonce nižší obsah chloridu draselného a vyšší hmotový poměr chloridu měďnatého ke chloridu draselnému.

Při provádění způsobu podle vynálezu se potrubím **1** přivádí plyný chlorovodík, přehřátý v přehříváči **22**. Ethylen, přehřátý v přehříváči **21**, se přivádí potrubím **2** a směšuje s přiváděným chlorovo-

díkem 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 ne stejné části. Část odváděná potrubím **3a**, se spojuje se směsí chlorovodíku a ethyleny v potrubí **1**, kterážto výsledná směs pak jde do reaktoru **R₁** potrubím **4**. Teplota přiváděné plyné suroviny je obvykle v rozmezí 120 až 220 °C, s výhodou v rozmezí 135 až 180 stupňů Celsia. Surovina prochází katalytickým ložem **12**, které jak bylo výše vysvětleno, sestává s výhodou z katalyzátoru v trubkách, a odchází z reaktoru potrubím **5**.

Reakční produkty z reaktoru **R₁**, odváděné potrubím **5**, se spojují v potrubí **3b** se druhou částí plynu obsahujícího kyslík, a přivádějí do reaktoru **R₂** potrubím **6**, kde přicházejí do styku s katalyzátorovým ložem **14**. Reakční produkty z reaktoru **R₂** se odvádějí potrubím **7**, smísí v potrubí **3c** se třetí částí plynu obsahujícího kyslík a přivádějí potrubím **8** do katalytického lože **16** reaktoru **R₃**. Reakční produkty z reaktoru **R₃** 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**; sestávají převážně z 1,2-dichlorethanu s malým množstvím ethylchloridu a jiných chlorovaných uhlovodíků.

Zpravidla se způsob podle vynálezu provádí za přetlaku v celé soustavě v rozmezí 0,21 až 0,7 MPa, s výhodou v rozmezí 0,28 až 0,63 MPa. Aby bylo možno ovládat teplotu v reaktorech **R₁**, **R₂** a **R₃**, jsou tyto reaktory s výhodou konstruovány jako plášťové reaktory, přičemž plášť, obklopující trubky nebo katalyzátorové 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 stupňů Celsia. V reaktoru **R₁** se teplota horkých míst obvykle udržuje pod 330 °C. V reaktoru **R₂** se teplota horkých míst obvykle udržuje pod 330 °C, s výhodou rovněž pod 300 °C a v reaktoru **R₃** se teplota horkých míst obvykle udržuje od 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 **R₁** a **R₂** by horká místa měla být vlastně umístěna na vstupní straně v první, to jest méně aktivní 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, to jest, 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 účinkem silnějšího katalyzátoru.

lyzátoru 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, přiváděná do jednotlivých reaktorů, různá. Změna množství tohoto plynu, přiváděného do každého z uvedených reaktorů, může ovlivnit teplotu a umístění 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.

Způsob podle vynálezu 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 přidržování katalyzátoru. Uspořádáním reaktoru 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 způsob podle vynálezu provádí za použití nadbytku jak plynu obsahujícího kyslík, tak i ethylenu, 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 dopravě velkých množství plynu.

V takovém případě se pracuje s maximálně 35%, s výhodou 5 až 20% nadbytkem ethylenu a nadbytek plynu se udržuje maximálně 25%, s výhodou 5 až 20%.

Vynález je zde popsán na příkladu oxychlorace, kdy plynem obsahujícím kyslík je vzduch. Avšak jak katalyzátor, tak soustava 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 patentovém spisu US 3 892 816, se používá velkého nadbytku ethylenu vzhledem ke kyslíku a chlorovodíku, aby se zabránilo příliš intenzivní reakci a nadměrně vysoké teplotě horkých míst. Nadbytek ethylenu se výhodně znovu získává z reakčního produktu a vrací do oxychloračních reaktorů; při takovémto způsobu není nutné pracovat s co nejmenším nadbytkem ethylenu.

Používá-li se v oběhové soustavě chlorovo-

díku ocelového zařízení, mohou vznikat malá množství chloridu železitého, která se s proudem suroviny přivádějí do katalyzátoru. Korozí přírodní soustavy plynu obsahujícího kyslík mohou vznikat kysličníky železa, které se reakcí s chlorovodíkem mohou v reaktoru přeměnit na chlorid železitý.

Katalyzátor může obsahovat malá množství železa jako nečistoty; bylo však zjištěno, že tento druhotný chlorid železitý má i v malém množství sklon znečišťovat a deaktivovat chlorid měďnatý, tvořící oxychlorační katalyzátor. Při jedné obměně způsobu podle vynálezu je proto zabráněno znečištění katalyzátoru chloridem železitým, jak je to popsáno v patentovém spisu US 4 000 205, tím, že se buď proud chlorovodíku nebo plynná směs surovin vede ložem aktivovaného kysličníku hlinitého, napuštěného 5 až 25 hmot. %, s výhodou 10 až 20 hmotovými procenty chloridu sodného nebo chloridu draselného. Toto lože může být umístěno v potrubí **1** pro chlorovodík, a to buď před nebo za předehřívačem **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 vhodném provedení, kdy se používá trubkových reaktorů, může se materiál tvořící toto lože naplnit do částí trubek reaktoru R_1 sousedících se vstupem do reaktoru, před katalyzátor obsahující chlorid měďnatý ve směru proudění reakčních složek, a může být oddělen od tohoto katalyzátoru sítí nebo podobným zařízením, aby se zabránilo migraci odstraněného chloridu železitého do katalyzátoru s chloridem měďnatým. Při vhodném provedení se používá téhož kysličníku hlinitého pro toto lože jako pro nosič katalyzátoru.

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 popsaného katalyzátoru v množství a v uvedených částech lože, jak to bylo popsáno, a v druhém z těchto reaktorů použít jiného vhodného, avšak pravděpodobně méně účinného katalyzátoru. Toto uspořádání by asi nemělo všechny výhody vynálezu, pokud jde o prosazení, tlakovou ztrátu, konverzi, selektivitu atd., avšak mohlo by být nezbytné v případě nutnosti nebo dočasné nedostupnosti katalyzátoru.

Dále uvedené příklady slouží k bližšímu objasnění vynálezu v různých jeho provede-

ních a obměnách, avšak rozsah vynálezů není jimi nikterak omezen.

Katalyzátory, použité v dále uvedených příkladech, se získají takto:

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

Specifický povrch, BET $250 \pm 25 \text{ m}^2/\text{g}$

sytná hmotnost $0,592 \text{ g/cm}^3$ až $0,704 \text{ g/cm}^3$

ztráta žiháním (300°C) max. 5 hmot. %

tvrdost při oděru min. 90 %

objem pórů, stanovený pomocí dusíku $0,44 \text{ ml/g}$

střední průměr pórů, BET 64 až 70 Å

póry o průměru v rozmezí 80 až 600 Å
20 až 37 % z celkového objemu pórů

síťová analýza (Tylerova sada sít)

+ 3 mesh max 1,0 hmot. %

— 3, + 4 mesh 25 až 70 hmot. %

— 5, + 6 mesh max 10 hmot. %

— 6 mesh max 3 hmot. %

Ohybový obrazec rentgenova záření se vyznačuje třemi hlavními maximy: při 1,39, 1,98 a $2,34 \text{ Å}$. Maxima při 1,39 a $1,98 \text{ Å}$ jsou nezřetelná. Ohybový obrazec rentgenova záření γ -kysličníku hlinitého, jak je uvedeno v ASTM 10-423, se vyznačuje hlavním maximem při těchto hodnotách. Avšak podle ASTM 10-425 jsou intenzity maxim při 1,39 a $1,98 \text{ Å}$ přibližně stejné, zatímco u ohybových obrazců katalyzátorů použitých v těchto příkladech, je intenzita maxima při $1,39 \text{ Å}$ asi dvojnásobná než intenzita maxima při $1,98 \text{ Å}$.

Výsledky tohoto druhu naznačují, že nosič sestává z (krystalického) γ -kysličníku hlinitého a z amorfní formy kysličníku hlinitého. Amorfní formou je pravděpodobně ρ -kysličník hlinitý, jehož ohybový obrazec rentgenova záření se vyznačuje silným širokým maximem při $1,40 \text{ Å}$.

Další zkoumání mikrostruktury katalyzátoru se provádí leptáním fluorovodíkem. Vzorky nového a použitého katalyzátoru se umístí do zvláštní nádoby na vzorky a zalijí se epoxidovou pryskyřicí. Pak se vzorky rozřežou a vyleští a chemicky leptají na průřezu po 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 12 minutách po leptání není možno zjistit hranice mezi zrny.

Do kádinky se přidá v malých množstvích voda, přičemž se obsah kádinky po každém přidávku vody promíchá skleněnou tyčinkou, až se v kádince objeví voda. V tom okamžiku je kysličník hlinitý nasycen vodou. Z výsledné váhy kádinky je možno zjistit hmotové procento absorbované vody. Z toho je pak možno stanovit hmotové množství vody, pohlcené daným hmotovým 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 hmotová 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 asi o 3 %, aby se zabránilo velkému nadbytku napouštěcího roztoku, který není absorbován nosičem. Nosič a napouštěcí roztok se vnesou do bubny, který se uzavře, utěsní a uvede do otáčivého pohybu, který se udržuje 15 minut, aby se dosáhlo napuštění.

Po 15 minutách se otáčení bubny přeruší, buben se ihned otevře a nasycené částice kysličníku hlinitého se přenesou buď na skleněné nebo keramické lisky ve vrstvě tlusté přibližně $7,5 \text{ cm}$. Lisky se vloží do sušárny s nuceným oběhem vzduchu; zde jejich obsah suší po 16 až 24 hodiny při teplotě 140°C . Pak se katalyzátor vysype a ponechá vychladnout, načež se uskladní ve vzduchotěsných nádobách.

Hmotová množství solí v takto připraveném katalyzátoru 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 výsledného katalyzátoru.

Experimentální údaje v následujících tabulkách byly získány za použití katalyzátorů, připravených výše popsaným postupem, v zařízení uspořádaném jak znázorněno na připojeném výkresu. Každý z reaktorů R_1 , R_2 a R_3 sestává z jedné niklové trubky o délce 375 cm a průměru $2,5 \text{ cm}$, opatřené po celé délce pláštěm v podobě ocelové trubky o průměru $3,75 \text{ cm}$, přičemž reakční složky proudí reaktorem shora dolů. Reakční teplo se odvádí teplotonosnou kapalinou Dowtherm, proudící prstěncovým 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 cm , která je zavedena spodem do každého reaktoru.

Jak je patrné z připojeného výkresu, přivádí se chlorovodík do soustavy potrubím 1 přes předeříváč 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 R₁, vzduch v potrubí 3b do reaktoru R₂ a vzduch potrubí 3c do reaktoru R₃. Surovinová směs, přiváděná do reaktoru R₁, má po předehřátí teplotu přibližně 140 °C. Upraví se 100% prosazení, které je ekvivalentní 18,8 grammolekul chlorovodíku za 1 hodinu na 1 cm². Přiváděná množství vzduchu a ethylenu jsou vyjádřena v procentech nadbytku, vztaženo na chlorovodík, za předpokladu stechiometrické reakce k výrobě 1,2-dichlorethanu.

Plyn, odcházející z reaktoru R₃, se po uvolnění tlaku ochladí ve skleněném vodou chlazeném kondenzátoru, v němž se zkondukuje veškerý nezreagovaný chlorovodík jakožto vodná fáze a většina vyrobeného 1,2-dichlorethanu jakožto poměrně čistá (přibližně 98,5%) organická fáze. Konverze chlorovodíku se stanoví filtrací vodné fáze hydroxidem sodným, čímž se získá obsah chlorovodíku ve vodné fázi ve hmotových procentech.

Nezkonduzovaný plyn z vodou chlazeného kondenzátoru se podrobí plynové chromatografii. Z analýz se vypočte množství zoxidovaného ethylenu a vzniklého ethylchloridu, kteréžto obě hodnoty se vyjádří v procentech přiváděného ethylenu.

V tabulce I jsou shrnuty podmínky jedné zkoušky, provozované způsobem podle vynálezu, ve výhodném provedení. Zkouška, která trvala celkem 320 hodin, byla rozdělena ve dvě období. V prvním období, trvajícím po prvních 298 hodin, pracovalo zařízení při 125% prosazení chlorovodíku a o-

statních reakčních složek. Po posledních 22 hodin pracovalo zařízení při 100% prosazení.

Katalyzátor, kterého se mělo použít, byl připraven ve třech formulacích, které jsou uvedeny v tabulce I jako katalyzátory A, B a C. Požadovaný procentový obsah chloridu měďnatého a chloridu draselného byl tento:

Katalyzátor A: $6,0 \pm 0,5$ % CuCl₂
 $3,0 \pm 0,3$ % KCl
 (hmotový poměr 2 : 1)

Katalyzátor B: $10,0 \pm 0,7$ % CuCl₂
 $3,0 \pm 0,3$ % KCl
 (hmotový poměr 3,3 : 1)

Katalyzátor C: $18,0 \pm 1,8$ % CuCl₂
 $1,8 \pm 0,25$ % KCl
 (hmotový poměr 10 : 1)

(V tabulce I jsou uvedena množství, stanovená analýzou katalyzátorů. Množství chloridu měďnatého a chloridu draselného v katalyzátoru C poněkud kolísalo, protože byly použity katalyzátory 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 R₁ byl použit katalyzátor A (lože 12); v první části reaktoru R₂ byl použit katalyzátor B (lože 14) a katalyzátor C byl použit v reaktoru R₃ a v dolních částech reaktorů R₁ a R₂.

Tabulka 1

Katalyzátor:	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, hmotová %	< 6,0	< 6,0	< 6,0
tvrdost, hmot. %	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 tři reaktory, aby byl určen vliv těchto parametrů na konverzi chlorovodíku, selektivitu reakce k získání 1,2-dichlorethan, 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 (hod.)	množství přiváděného HCl, g-mol hod. 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			stabilizace provozu zařízení			
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	

Tabulka II — pokračování

Průběh zkoušky (hod.)	% C ₂ H ₄		teplota a výskyt horkých míst (°C/cm se shora)			celková ztráta tlaku (MPa)
	oxidována	na ethylchlorid	R ₁	R ₂	R ₃	
0—60			stabilizace provozu zařízení			
60—70	0,6	1,4	288/92,5	285/110	252/182,5	0,086
70—83	0,8	1,5	285/92,5	288/112,5	253/185	0,091
83—100	0,9	1,4	284/92,5	290/112,5	253/140	0,091
100—120	0,9	1,4	286/92,5	290/112,5	255/185	0,086
120—137	1,9	1,5	286/92,5	290/112,5	278/90	0,084
137—144	1,1	1,1	287/92,5	292/112,5	258/137,5	0,084
144—170	1,5	1,6	280/90	290/112,5	264/120	0,077
170—193	1,4	1,6	275/92,5	293/112,5	288/92,5	0,074
193—205	1,2	1,6	282/92,5	290/112,5	253/182,5	0,081
205—230	1,5	1,6	278/92,5	293/110	268/95	0,077
230—245	1,1	1,4	297/112,5	270/120	254/142,5	0,077
245—265	1,4	1,5	300/130	286/115	262/140	0,081
265—298	jednoměsíční přerušení s následnou opětovnou stabilizací provozu zařízení					
298—300	—	—	269/92,5	284/70	255/145	—
300—315	1,5	1,4	280/95	290/70	256/145	0,053
315—320	1,8	1,4	294/87,5	295/70	260/140	0,049
320			297/90	301/70		0,053

Teplota chladiva:
udržovaná při
provozu

R₁—210—215 °C

R₂—209—215 °C

R₃—219—227 °C

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

R₁ a R₂ zaujímala první zóna na horním, to jest vstupním konci reaktoru 202 cm nebo-li 60 % lože, zatímco druhá zóna zaujímala 135 cm nebo-li 40 % celkové délky lože. Katalyzátor v reaktoru R₃ byl podobný jako při zkoušce 1. Rovněž teploty chladiva byly udržovány v podobných rozmezích jako při zkoušce 1.

Tabulka III

Zkouška	2	3	4	5
doba trvání, hod.	64	43	54	69
nadbytek vzduchu, %	17	17	17	17
nadbytek C ₂ H ₄ , %	10—12	8—12	8—10	10
prosazení HCl, %	125	125	125	125
složení katalyzátoru:				
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 ₂ H ₄ , %	2,3—2,7	1,7—	2,3	2,2
C ₂ H ₄ přeměněný na C ₂ H ₅ Cl, %	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; 12,5 (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

Tabulka III — pokračování

Zkouška	6	7	8	9
doba trvání, hod.	55,5	111,5	185	16,5
nadbytek vzduchu, v %	17	17	17	17
nadbytek C ₂ H ₄ , %	10—8	8	7	8
prosazení HCl, %	125	125	125	125
složení katalyzátoru:				
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 : 1,8
konverze HCl, %	99,7—99,0	99,4—98,2	98,5—99,4	99,3—98,3
zoxidovaný C ₂ H ₄ , %	1,4—1,9	1,3	1,3—2,4	~1,5
C ₂ H ₄ přeměněný na C ₂ H ₅ Cl, %	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 — 9 je zřejmé, že použití výše popsaného katalyzátoru o různém měnicím se složení, jak bylo výše popsáno, mělo za následek udržení teplot horkých míst obvykle pod 340 °C při prosazení až 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 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 katalyzátoru. Rovněž bylo možno, i při vysokém prosazení udržovat nadbytek ethyleny v přiměřených me-

zích, aniž by se podstatně ovlivnila konverze chlorovodíku. Jak je patrné z údajů v tabulkách II a III, bylo možné pracovat s přibližně 10% nadbytkem ethyleny, přičemž se stále ještě dosáhlo až 99% konverze chlorovodíku.

Kromě toho bylo zjištěno, že katalyzátor o stupňovitě proměnném složení, jak bylo v předchozím popsáno, je též vhodný pro provoz při prosazení nižším než projektované. Z toho plyne, že popsaný katalyzátor a popsaná soustava se vyznačují provozní pružností a jejich 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, než je projektovaná kapacita, aniž by bylo třeba jakýchkoliv úprav.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob oxychlorace ethyleny za použití katalyzátoru v pevném loži při teplotě v rozmezí 180 až 340 °C, vyznačující se tím, že se v první reakční zóně nechají reagovat ethylen, chlorovodík a prvá část plynu obsahujícího kyslík stykem s prvním katalyzátorovým ložem, prakticky nezředěným katalyticky inertními částicemi a obsahujícím chlorid měďnatý a chlorid draselný, nanesené na kulovitých částicích aktivovaného kysličníku hlinitého, přičemž prvá katalyzátorové lože je rozděleno 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 4,5 až 12,5 hmotnostního % chloridu měďnatého a 1,5 až 7 hmotnostních procent chloridu draselného v 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 hmotnostní procenta chloridu draselného v 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 se druhým katalyzátorovým ložem prakticky nezředěným katalyticky inertními částicemi a obsahujícím chlorid měďnatý a chlorid draselný, nanesené na kulovitých částicích aktivovaného kysličníku hlinitého, přičemž druhé katalyzátorové lože je rozděleno ve dvě části ve směru proudění reakčních složek, z nichž prvá část tvoří 45 až 75 % lože a druhá část tvoří 25 až 55 % lože, přičemž prvá část lože obsahuje 5,5 až 15 hmotnostních % chloridu měďnatého a 1 až 5 hmotnostních % chloridu draselného v 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 procenta chloridu draselného v 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 nezředěným katalyticky inertními částicemi a obsahujícím 12 až 25 hmotnostních % chloridu měďnatého a 0,5 až 4 hmotnostní % chloridu draselného, nanesených na kulovitých částicích aktivovaného kysličníku hlinitého, v hmotnostním poměru chloridu měďnatého ke chloridu draselnému v rozmezí 5 : 1 až 15 : 1, přičemž se ethyleny používá v až 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 přehřívají na teplotu v rozmezí 120 až 220 °C.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že jako plynu obsahujícího kyslík se použije vzduchu.

3. Způsob podle bodu 1 nebo 2, vyznačující se tím, že jako plynu obsahujícího kyslík se použije kyslíku.

4. Způsob podle bodu 1 až 3, vyznačující se tím, že prvá část prvního katalyzátorového lože zahrnuje 55 až 65 % lože a druhá část prvního katalyzátorového lože zahrnuje 35 až 45 % lože.

5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že první část katalyzátorového lože obsahuje 5 až 8 hmotnostních % chloridu měďnatého a 2 až 4 hmotnostní % chloridu draselného.

6. Způsob podle bodů 1 až 5, vyznačující se tím, že první část katalyzátorového lože obsahuje 5,5 až 6,5 hmotnostních % chlo-

ridu mědnatého a 2,7 až 3,3 hmotnostního procenta chloridu draselného.

7. Způsob podle bodů 1 až 6, vyznačující se tím, že se v první části prvního katalyzátorového lože použije chloridu mědnatého a chloridu draselného v hmotnostním poměru 2 : 1.

8. Způsob podle bodů 1 až 7, vyznačující se tím, že druhá část prvního katalyzátorového lože obsahuje 15 až 20 hmotnostních % chloridu mědnatého a 1,5 až 3 hmotnostní procenta chloridu draselného v hmotnostním poměru chloridu mědnatého ke chloridu draselnému v rozmezí 5 : 1 až 12 : 1.

9. Způsob podle bodů 1 až 8, vyznačující se tím, že hmotnostní poměr chloridu mědnatého ke chloridu draselnému ve druhé části prvního katalyzátorového lože je 10 : 1.

10. Způsob podle bodů 1 až 9, vyznačující se tím, že první část druhého katalyzátorového lože zahrnuje 55 až 65 % lože.

11. Způsob podle bodu 1 až 10, vyznačující se tím, že první část druhého katalyzátorového lože obsahuje 7,5 až 12,5 hmotnostního % chloridu mědnatého a 1,5 až 3,5 hmotnostního % chloridu draselného v hmotnostním poměru chloridu mědnatého ke chloridu draselnému v rozmezí 3 : 1 až 4 : 1.

12. Způsob podle bodů 1 až 11, vyznačující se tím, že první část druhého katalyzátorového lože obsahuje 9 až 11 hmotnostních % chloridu mědnatého a 2,5 až 3,5 hmotnostního % chloridu draselného.

13. Způsob podle bodů 1 až 12, vyznačující se tím, že hmotnostní poměr chloridu mědnatého ke chloridu draselnému v první části druhého katalyzátorového lože činí 10 : 3.

14. Způsob podle bodů 1 až 13, vyznačující se tím, že druhá část druhého katalyzátorového lože obsahuje 15 až 20 hmotnostních procent chloridu mědnatého a 1,5 až 3 hmotnostní % chloridu draselného ve hmotnostním poměru chloridu mědnatého ke chloridu draselnému v rozmezí 5 : 1 až 12 : 1.

15. Způsob podle bodů 1 až 14, vyznačující

se tím, že hmotnostní poměr chloridu mědnatého ke chloridu draselnému ve druhé části druhého katalyzátorového lože činí 10 : 1.

16. Způsob podle bodů 1 až 15, vyznačující se tím, že třetí katalyzátorové lože obsahuje 15 až 20 hmotnostních % chloridu mědnatého a 1,5 až 3 hmotnostní % chloridu draselného ve hmotnostním poměru chloridu mědnatého ke chloridu draselnému v rozmezí 5 : 1 až 12 : 1.

17. Způsob podle bodů 1 až 16, vyznačující se tím, že hmotnostní poměr chloridu mědnatého ke chloridu draselnému ve třetím katalyzátorovém loži je 10 : 1.

18. Způsob podle bodů 1 až 18, vyznačující se tím, že se do první, druhé a třetí reakční zóny přivádějí stejná množství plynu obsahujícího kyslík.

19. Způsob podle bodů 1 až 16, vyznačující se tím, že se chlorovodík uvede ve styk s ložem kulovitých částic aktivovaného kysličníku hlinitého, napuštěného sloučeninou ze skupiny zahrnující chlorid sodný a chlorid draselný, dříve než se uvede ve styk s prvním katalyzátorovým ložem.

20. Způsob podle bodů 1 až 19, vyznačující se tím, že se proudy ethyleny, chlorovodíku a první části plynu obsahující kyslík spojí a tato surovinová směs se uvede ve styk s ložem kulovitých částic aktivovaného kysličníku hlinitého, napuštěného sloučeninou ze skupiny zahrnující chlorid sodný a chlorid draselný, dříve než se surovinová směs uvede ve styk s prvním katalyzátorovým ložem.

21. Způsob podle bodů 19 a 20, vyznačující se tím, že k napuštění částic kysličníku hlinitého se použije jako uvedené sloučeniny chloridu draselného.

22. Způsob podle bodů 1 až 21, vyznačující se tím, že se část chlorovodíku vede obtokem první reakční zóny a přivádí se do druhé reakční zóny.

1 list výkresů

