

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2000-2511**
(22) Přihlášeno: **06.01.1999**
(30) Právo přednosti: **08.01.1998 EP 1998/300097**
(40) Zveřejněno: **13.12.2000**
(Věstník č. 12/2000)
(47) Uděleno: **12.11.2008**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **29.12.2008**
(Věstník č. 52/2008)
(86) PCT číslo: **PCT/IB1999/000065**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 1999/034918**

(11) Číslo dokumentu:

299 892

(13) Druh dokumentu **B6**

(51) Int. Cl.

B01J 37/02 (2006.01)
B01J 23/78 (2006.01)
C07C 17/156 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty.

US 5315051; GB 971996 A; EP 176432 A2; EP 278922 A2; EP 375202 A1; US 4446249.

(73) Majitel patentu

INEOS Vinyls UK Limited, Cheshire, GB

(72) Puvodce.

Carmello Diego, Mogliano Veneto, IT

Garilli Marco, Pordenone, IT

Fatutto Pierluigi, Mestre, IT

Caccialupi Letizia, Subbiano, IT

(74) Zastupce.

Společná advokátní kancelář Všetečka Zelený Švorčík

Kalenský a partneři, JUDr. Miloš Všetečka, Hálkova 2,

Praha 2, 12000

(54) Název vynálezu:

**Způsob výroby katalyzátoru a jeho použití při
syntéze 1,2-dichlorethanu**

(57) Anotace:

Způsob výroby katalyzátoru oxychlorace ethylenu na
1,2-dichlorethan zahrnuje impregnaci nosiče, kterým je
 γ -modifikace oxidu hlinitého, hořčnatou solí, sušení
vzniklého produktu a jeho impregnaci solí mědi, výhodně
spolu s lithnou solí. Katalyzátor podle tohoto vynálezu
výhodně zahrnuje 0,1 až 5 hmotnostních procent hořčíku, 2 až
10 hmotnostních procent mědi a 0 až 5 hmotnostních procent
lithia.

CZ 299892 B6

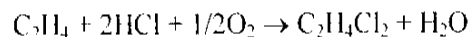
Způsob výroby katalyzátoru a jeho použití při syntéze 1,2-dichlorethanu

Oblast techniky

Předmětný vynález se týká průmyslového katalyzátoru, způsobu výroby tohoto katalyzátoru a jeho použití, zejména při výrobě 1,2-dichlorethanu (EDC) oxychlorací ethylenu v reaktoru s fluidním nebo pevným ložem.

Dosavadní stav techniky

Je známo, že oxychlorace ethylenu na 1,2-dichlorethan (EDC) se provádí v přítomnosti katalyzátoru zahrnujícího mimo jiné měď, výhodně ve formě chloridu mědi, často ve směsi se solemi alkalických kovů, přičemž tento katalyzátor je nanesen na nosič, který tvoří oxid hlinitý. Takové katalyzátory byly stejně jako způsoby jejich výroby popsány v několika patentech. Uvedená oxychlorace ethylenu probíhající podle rovnice



využívá katalyzátor, jehož aktivní složkou je chlorid mědi. V prvních patentech týkajících se takových katalyzátorů byl popsán jednoduchý katalyzátor připravený impregnací vhodného nosiče, kterým byla často γ -modifikace oxidu hlinitého, roztokem zahrnujícím chlorid mědi. Avšak ke skutečnému vyvinutí katalyzátoru s uvedenými vlastnostmi došlo až po přidání další soli vybrané ze skupiny zahrnující soli alkalických kovů, soli kovů alkalických zemin nebo soli kovů vzácných zemin. Mnoho patentů tedy popisuje binární, ternární a někdy i kvartérní kompozice a různé způsoby výroby těchto kompozic.

Typický příklad binární kompozice je popsán v evropském patentu číslo EP 041330 (PPG), který se týká katalyzátoru vyrobeného z chloridu mědi a chloridu draselného. Nároky obsažené v tomto patentu se týkají skutečné aktivní složky katalyzátoru skládající se z chloridu draselného-měďnatého (KCuCl_3). Způsob výroby popsán v tomto patentu je založen na společném vysrážení chloridu měďnatého (CuCl_2) a chloridu draselného (KCl) na různých nosičích, přičemž výhodným nosičem je atapulgit. Obsah mědi v uvedeném katalyzátoru se pohybuje od 4 do 12 hmotnostních procent, výhodně mezi 7 až 9 hmotnostními procenty. Molární poměr Cu:K je 1:1. Uvádí se, že takový katalyzátor je vhodný pro použití ve fluidním loži.

V evropském patentu číslo EP 119933 (Montepolimeri) je popsána binární kompozice založená na mědi a hořčíku, které jsou spolu uloženy na nosiči jako jsou chloridy. V tomto případě je výhodným nosičem γ -modifikace oxidu hlinitého, výhodně s relativně velkým měrným povrchem a vhodným objemem párů. Uvedený katalyzátor obsahuje od 1 do 10 hmotnostních procent mědi, zatímco obsah hořčíku se pohybuje od 0 do 1 molu na jeden mol mědi. Způsob výroby tohoto katalyzátoru zahrnuje použití HCl během suché impregnace.

V evropském patentu číslo EP 176432 (Ausimont) je popsán fluidizovatelný katalyzátor, při jehož výrobě byla použita měď a hořčík, přičemž se uvádí, že nejdůležitějším krokem při přípravě tohoto katalyzátoru je radiální distribuce aktivní složky uvnitř částic nosiče. Ve skutečnosti je tímto patentem chráněn katalyzátor s nižším obsahem mědi na povrchu částic katalyzátoru a s přiměřeně sníženou spékavostí. Obsah mědi a hořčíku v uvedeném katalyzátoru se pohybuje mezi 1 až 10 hmotnostními procenty, výhodně mezi 2 až 6 hmotnostními procenty mědi.

V evropském patentu číslo EP 0278922 (Enichem Synthesis) je popsán katalyzátor pro použití ve fluidním loži a způsob jeho přípravy založený na použití γ -modifikace oxidu hlinitého, mědi a soli alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin. Obsah mědi se pohybuje od 3 do 7 hmotnostních procent, zatímco obsah uvedených přísad se pohybuje od 0,01 do 4 hmotnostních

procent. Příklady uvedené v tomto patentu popisují katalyzátor nanesený na nosiči, kterým je γ -modifikace oxidu hlinitého, zahrnující měď a vápník; katalyzátor zahrnující rovněž hořčík a katalyzátor zahrnující místo hořčíku lithium. Veškeré tyto katalyzátory byly připraveny jednorázovou impregnační vodného roztoku uvedených solí. Oxychlorační reakce se provádějí způsobem založeným na použití vzduchu s přebytkem kyslíku.

V patentu Spojených států amerických číslo US 4446249 (Geon) je popsán katalyzátor zahrnující měď nanesenou na γ -modifikaci oxidu hlinitého, ve kterém je uvedený nosič modifikován před deponováním mědi jejím navázáním v množství od 0,5 do 3,0 hmotnostních procent, vztaheno na hmotnost nosiče, alespoň jedním kovem vybraným ze skupiny zahrnující draslík, lithium, rubidium, cesium, kovy alkalických zemin, kovy vzácných zemin a jejich kombinace postupem, který zahrnuje smíchání vodného roztoku soli kovu(ů) s nosičem, kterým je γ -modifikace oxidu hlinitého, usušení této směsi a pražení po dobu 4 až 16 hodin při teplotě 350 až 600 °C. Avšak i když příklad uvedený v tomto patentu popisuje, že výsledný poměr Cl:C je téměř stechiometrický a navzdory přebytku kyslíku (přibližně 60 procent nad stechiometrickým množstvím), konverze HCl na 1,2-dichlorethan (EDC) je rozhodně nízká vzhledem k obvykle požadovanému a dosažovanému stupni konverze v moderních průmyslových provozech (který obvykle činí více než 99 procent).

V patentu Spojených států amerických číslo US 3624170 (Toyo Soda) je popsána ternární katalyzátorová kompozice založená na použití chloridu měďnatého (CuCl_2), chloridu sodného (NaCl) a chloridu hořečnatého (MgCl_2), přičemž poměr atomů Cu:Na:Mg činí 1:0,2–0,7:0,3–1,5. Tento katalyzátor zároveň zabraňuje deaktivaci způsobené znečištěním chloridem železitým (FeCl_3) přítomným uvnitř reaktorů z nerezavějící oceli.

Příhláška evropského patentu číslo EP-A 0255156 (Solvay) popisuje ternární katalyzátorovou kompozici zahrnující směs chloridu mědi, chloridu hořečnatého a chloridu alkalického kovu, kterým je chlorid sodný nebo chlorid lithný, přičemž tyto složky se používají v přesně stanoveném poměru, která umožňuje dosažení dobrého výtěžku oxychlorace ethylenu na 1,2-dichlorethan prováděné ve fluidním loži a zároveň snižuje korozi reaktoru z nerezavějící oceli, což je výsledkem zejména snížení spékavosti a hrudkování částic katalyzátoru. V tomto dokumentu je uvedeno, že ternární kompozice zahrnující chlorid mědi, chlorid hořečnatý a chlorid sodný jakožto chlorid alkalického kovu, ve kterých je poměr počtu atomů Na:Cu vyšší než 0,2:1, způsobují problémy spojené s korozi reaktoru. Naopak, pokud je použitým alkalickým kovem lithium, nebyla pozorována žádná koroze v širokém rozsahu hodnot poměru počtu atomů Li:Cu. Avšak z příkladů uvedených v této přihlášce vyplývá, že docházelo k problémům týkajícím se spékání a hrudkování katalyzátorových kompozic obsahujících lithium v poměru Li:Cu větším než 0,6.

Patent Spojených států amerických číslo US 4849393 (Geon) popisuje katalyzátory zahrnující kromě chloridu mědi a soli alkalického kovu ještě sůl kovu vzácných zemin. Katalyzátory popsané v tomto patentu zahrnují od přibližně 2 do přibližně 8 hmotnostních procent mědi, od přibližně 1 do přibližně 10 hmotnostních procent soli kovu vzácných zemin a od přibližně 0,25 do přibližně 2,3 hmotnostních procent soli alkalického kovu. Všechny tyto soli se spolu nanášejí na vhodný nosič postupem, který zahrnuje suchou impregnaci, kterým je získáván katalyzátor umožňující vysokou konverzi ethylenu, který je zároveň charakteristický nízkou spékavostí. Konkrétně se v tomto patentu uvádí, že kombinací chloridu mědi, chloridu draselného a jednoho nebo více chloridů kovů vzácných zemin se získává vynikající katalyzátor pro použití při oxychloraci ethylenu ve fluidním loži.

Více specifická je kompozice popsaná v přihlášce evropského patentu číslo EP A 0375202 (ICI), která se týká ternární katalyzátorové kompozice založené na použití chloridu mědi, chloridu hořečnatého a chloridu draselného. Obsah mědi v této kompozici se pohybuje od 3 do 9 hmotnostních procent, zatímco obsah hořčíku a draslíku se pohybuje od 0,2 do 3 procent. Výhodným je poměrem počtu atomů Cu:Mg:K 1:0,2–0,9:0,2–0,9.

Patent Spojených států amerických číslo US 5260247 (Solvay) popisuje kvartérní katalyzátorovou kompozici založenou na použití kombinace chloridu měďnatého, chloridu hořečnatého, chloridu lithného a alespoň jednoho dalšího chloridu alkalického kovu, nanesené na inertním nosiči (v tomto případě oxidu hlinitém). Také tento patent popisuje impregnaci tohoto nosiče uvedenými solemi kovů v jednom stupni. Příklady uvedené v tomto patentu se týkají způsobu oxychlorace, který je založen na použití vzduchu s 36procentním přebytkem kyslíku a poměrem Cl:C ve výši 0,95.

Katalytická aktivita chloridu mědi, který je nanesen na γ -modifikaci oxidu hlinitého vzhledem k oxychloraci ethylenu na 1,2-dichlorethan (EDC) je tedy známa a je rovněž známo, že několik solí alkalických kovů nebo solí kovů alkalických zemin zlepšuje účinnost takového katalyzátoru ve smyslu selektivity a produktivity v reaktorech s pevným i fluidním ložem. V případě způsobu, který zahrnuje reakci ve fluidním loži je fluidizace zvlášť důležitá, zejména pokud je hodnota poměru Cl:C blízko 1, protože za těchto podmínek vyvolává přebytek chlorovodíku spékavost částic katalyzátoru. Při recyklačním postupu, kdy se používá přebytek ethylenu vzhledem k chlorovodíku, jsou potíže se spékavostí zanedbatelné a konečným cílem je maximální konverze chlorovodíku dosažitelná při práci s malým přebytkem kyslíku, čímž se maximalizuje konverze ethylenu na 1,2-dichlorethan (EDC). Uvedené skutečnosti platí rovněž pro aplikace zahrnující pevné lože, které jsou charakteristické tím, že proud reakčního činidla je bohatý na ethylen.

Co se týče průmyslových oxychloračních reaktorů s fluidním ložem, hlavní problémy, které se zde vyskytují se týkají fluidizace katalyzátoru, obrušování reaktoru, konverze ethylenu na 1,2-dichlorethan (EDC) a produktivity 1,2-dichlorethanu (EDC). Při recyklačních postupech, kterých se tento vynález zvlášť týká, není problémem fluidizace katalyzátorů. Dokonce ani obrušování reaktoru nepředstavuje kritický problém, protože pro přípravu katalyzátoru používaných při aplikacích zahrnujících fluidní lože se obvykle používá γ -modifikace oxidu hlinitého. Avšak pro použití tohoto způsobu v průmyslovém měřítku je nezbytné dosáhnout zlepšení konverze ethylenu nebo produktivity. Proto se předmětný vynález týká katalyzátoru, který je vhodný pro použití při oxychloračních reakcích založených na použití vzduchu nebo kyslíku a zejména potom při způsobu založeném na použití kyslíku, při kterém se pracuje s volně recyklovaným plynem. Použití tohoto katalyzátoru musí vést ke zlepšení výtěžku a produktivity ve srovnání s již existujícími průmyslovými katalyzátory.

Podstata vynálezu

Předmětný vynález se týká katalyzátoru, který je vhodný pro katalýzu oxychlorace ethylenu na 1,2-dichlorethan (EDC), přičemž tento katalyzátor zahrnuje nosič, kterým je γ -modifikace oxidu hlinitého, potažený první vrstvou zahrnující hořčík a druhou vrstvou nanesenou na tuto první vrstvu, která zahrnuje měď a případně lithium.

Předmětný vynález se rovněž týká způsobu přípravy katalyzátoru vhodného pro katalýzu oxychlorační reakce ethylenu na 1,2-dichlorethan, který zahrnuje impregnaci γ -modifikace oxidu hlinitého roztokem zahrnujícím sůl hořčíku, sušení vzniklého produktu a jeho impregnaci roztokem zahrnujícím sůl mědi a případně lithnou sůl.

Katalyzátor podle předmětného vynálezu výhodně zahrnuje od 0,1 do 5 hmotnostních procent, výhodně od 0,1 do 2 hmotnostních procent hořčíku; od 2 do 10 hmotnostních procent, výhodně od 2 do 8 hmotnostních procent mědi; a od 0 do 5 hmotnostních procent, výhodně od 0 do 1 hmotnostního procenta lithia. Zvlášť výhodný katalyzátor zahrnuje od 0,5 do 1,5 hmotnostního procenta hořčíku; od 3 do 6 hmotnostních procent mědi; a od 0,1 do 0,3 hmotnostního procenta lithia.

Jako nosič katalyzátoru se výhodně používá γ -modifikace oxidu hlinitého o specifickém povrchu od 50 do 220 m²/gram, zejména od 80 do 180 m²/gram, a jehož částice mají průměrnou velikost v rozsahu od 40 do 60 mikrometrů.

- 5 Při výhodném způsobu výroby katalyzátoru podle předmětného vynálezu je γ -modifikace oxidu hlinitého sušena, aby se odstranila voda adsorbovaná uvnitř párů a následně je impregnována roztokem hořečnaté soli, výhodně roztokem chloridu hořečnatého. Získaný produkt je sušen, výhodně přes noc, a následně je impregnován roztokem soli mědi, výhodně roztokem chloridu mědi, a to samotným nebo výhodně v kombinaci s lithnou solí, kterou je opět výhodně chlorid lithný. Získaný produkt tohoto druhého impregnačního stupně je opět sušen.

- 15 Předběžnou impregnací γ -modifikace oxidu hlinitého hořečnatou solí jsou neutralizována kyselá centra na povrchu oxidu hlinitého za tvorby hlinitanu hořečnatého a nejsou tak k dispozici pro reakci s mědí. To znamená, že veškerá nebo v podstatě veškerá měď je k dispozici pro katalýzu oxychlorační reakce. Tato skutečnost se projevila v následujících testech rozpustnosti, jejichž výsledky jsou shrnuty v tabulce 1.

Tabulka 1

Vzorek	Obsah mědi (hmotnostní procenta) před extrakcí	Obsah mědi (hmotnostní procento) po extrakci	Obsah hořčíku (hmotnostní procenta) před extrakcí	Obsah hořčíku (hmotnostní procenta) po extrakci
Cu/Al ₂ O ₃	4	3,52	-	-
Cu/Mg/Al ₂ O ₃	4	2,92	0,75	0,58
Mg/Al ₂ O ₃	-	-	0,75	0,74

- 20 Byly připraveny tři katalyzátory impregnací γ -modifikace oxidu hlinitého 1) chloridem mědi, 2) chloridem mědi a chloridem hořečnatým a 3) chloridem hořečnatým. Tyto katalyzátory byly vystaveny účinkům acetonu, který je schopen rozpustit chlorid měďnatý a chlorid hořečnatý, ale ne hlinitan mědi ani hlinitan hořečnatý, ani hydroxokomplexy mědi jako je paratacamit
- 25 CU₂(OH)₃Cl. Katalyzátor zahrnující pouze měď měl snížený obsah kovu od 4 do 3,52 procent, zatímco přítomnost hořčíku vedla ke zvýšení množství volného chloridu mědi, přičemž na tomto katalyzátoru zůstalo pouze 2,92 procent mědi. Ve stejném okamžiku byla, díky konkurenční reakci mezi mědí a hořčíkem za vzniku odpovídajícího hlinitanu, část hořčíku přítomna ve formě chloridu, který byl rozpuštěn v acetonu, přičemž na katalyzátoru zůstalo 0,58 procent hořčíku.
- 30 K této konkurenční reakci nedocházelo v případě, kdy na katalyzátoru nebyla přítomna měď. Ve skutečnosti došlo v tomto případě k přeměně veškerého přidaného hořčíku na nerozpustnou formu (příklad 3). Je třeba rovněž zmínit, že množství hořčíku použité pro výrobu systému Mg/Al₂O₃ bylo stejné jako množství použité pro výrobu katalyzátoru Cu/Mg/Al₂O₃.

- 35 Avšak pro získání katalyzátoru, který je nejen aktivní, ale rovněž má vysokou produktivitu, je třeba dosáhnout vysoké disperze aktivní složky, tzn. že na celém povrchu nosiče by měly být přítomny velmi malé krystalky této aktivní složky. Naopak, velké aglomeráty nepodporují činnost katalyzátoru. Společné srážení chloridu měďnatého a chloridu hořečnatého vede k tvorbě makrokrystalů, zatímco v přítomnosti chloridu lithného dochází k tvorbě mikrokystalů, což podporuje
- 40 uvedenou disperzi aktivní složky. V souladu s touto skutečností zahrnuje výhodný způsob výroby katalyzátoru podle předmětného vynálezu následující stupně:

(i) impregnaci γ -modifikace oxidu hlinitého roztokem zahrnujícím chlorid měďnatý (postup zahrnující suchou impregnaci);

(ii) sušení při teplotě 80 °C přes noc;

(iii) druhou impregnaci roztokem zahrnujícím chlorid měďnatý a chlorid lithný následovanou sušením přes noc při teplotě 80 °C;

(iv) aktivaci katalyzátoru při teplotě 200 °C.

Při zkušebních testech je možné výše zmíněnou aktivaci provádět přímo uvnitř reaktoru s fluidním ložem.

Synergický účinek dosažený uvedeným způsobem výroby se projevuje tím, že je získán velmi účinný katalyzátor oxychlorace ethylenu, vhodný zejména pro použití při postupech založených na použití kyslíku, které jsou uspořádány tak, že nosný plyn recykluje a při nichž se používá malý přebytek kyslíku a malé poměry Cl:C. Tento synergický účinek představuje podstatnou výhodu oproti známým způsobům. Tak například patent Spojených států amerických číslo US 4446249 (Geon) popisuje způsob přípravy katalyzátoru ve dvou stupních, při kterém se přísada(y) přidává (přidávají) před vlastním nanesením mědi, přičemž tato metoda vyžaduje, aby po první impregnaci došlo k pražení vzniklého produktu, takže prostřednictvím reakce nosiče se soli(emi) alkalického(ých) kovu(ů), kovu(ů) alkalických zemin nebo kovu(ů) vzácných zemin dochází k modifikaci tohoto nosiče. Výsledkem je změna uvedeného nosiče, který je impregnován roztokem chloridu mědi. Navíc kromě chloridu mědi není v roztoku používaném pro druhou suchou impregnaci přítomná žádná jiná sůl.

Naproti tomu způsob výroby katalyzátoru podle předmětného vynálezu není založen na modifikaci nosiče v celém jeho objemu a následně jednoduché impregnaci chloridem mědi, ale naopak zahrnuje pouze chemickou modifikaci povrchu nosiče tvorbou hlinitanu hořečnatého a zároveň zlepšení disperze mědi nanesené na nosič ve druhém stupni spolu s lithiem, jehož ionty mají takový rozměr, že vyvolávají tvorbu vysoce dispergovaných malých krystalků.

Příklady provedení vynálezu

Následující příklady jsou zde uváděny pouze pro lepší ilustraci předmětného vynálezu, aniž by jakkoli omezovaly jeho rozsah.

Zkušební zařízení

Veškeré zkušební testy byly prováděny v poloprovozním měřítku v reaktoru s fluidním ložem, který byl součástí aparatury znázorněné na obrázku 1.

Základem tohoto uspořádání byl uvedený reaktor, který byl vyrobený z niklu a jehož délka byla 3 metry a vnitřní průměr byl 40 milimetrů. Průtok jednotlivých reakčních činidel byl řízen hmotnostním průtokoměrem prostřednictvím počítačového systému, kterým se ovládalo celé poloprovozní zařízení (tlak, teplota atd.). Vzniklé produkty (1,2-dichlorethan (EDC) a voda) byly shromažďovány po kondenzaci ve vodním chladiči ve sběrném válci. Dále nosný plyn vycházející z prvního chladiče byl chlazen dodatečně ještě v glykolovém chladiči. Výsledný nosný plyn byl neutralizován kaustickým promýváním, avšak před vlastní neutralizací byl nosný plyn analyzován on-line zapojeným plynovým chromatografem (GC). Toto kaustické promývání odstranilo oxid uhličitý, jehož přítomnost v proudu nosného plynu znemožňovala přesné propočítání hmotnostní bilance. Nakonec bylo množství nosného plynu změřeno za kolonou, ve které probíhalo kaustické promývání.

1,2-Dichlorethan (EDC) a voda shromážděné ve sběrném válci byly analyzovány, aby se zjistila čistota (a zároveň aby se identifikovaly přítomné nečistoty) 1,2-dichloethanu (EDC) a aby se stanovilo množství nezreagovaného chlorovodíku, který zůstal rozpuštěný ve vodě.

5 Příprava katalyzátoru

Všechny katalyzátory podle předmětného vynálezu byly připraveny výše uvedeným postupem suché impregnace, tj. smícháním daného nosiče s takovým objemem roztoku, který se rovnal celkovému objemu pórů.

10

Ve všech následujících příkladech byla pro přípravu katalyzátoru použita jako nosič γ -modifikace oxidu hlinitého o měrném povrchu $180 \text{ m}^2/\text{gram}$, párovitosti přibližně $0.5 \text{ cm}^3/\text{gram}$ a střední velikosti částic 45–50 mikrometru. Aby se odstranila veškerá voda adsorbovaná uvnitř pórů byl před vlastní impregnací oxid hlinitý uvedených vlastností sušen 4 hodiny při teplotě 120°C . Pro každý z níže uvedených příkladů byly připraveny 2 kilogramy katalyzátoru. Impregnace byla prováděna s roztoky zahrnujícími chlorid měďnatý a/nebo chlorid hořečnatý a/nebo chlorid lithný v takových množstvích, aby byly získány konečné kompozice o složení, které je uvedeno v tabulce 2. Pro proces suché impregnace byly použity rotační nádoby. Po každé impregnaci následoval stupeň sušení při teplotě 80°C přes noc. Aktivace každé katalyzátorové kompozice probíhala při teplotě 200°C uvnitř poloprovodního reaktoru v proudu dusíku. Poměr počtu atomů Cu:Mg:Li byl pro všechny vzorky 2:1:1.

20

Příklady 1, 2, 4, 5, 7 a 9 jsou srovnávací.

25

Tabulka 2

Příklad	Cu (hmotnostní procenta)	Mg (hmotnostní procenta)	Li (hmotnostní procenta)	Impregnace
1	4	-	-	Jednoduchá
2	4	0,75	-	Jednoduchá
3	4	0,75	-	Dvojitá
4	4	-	0,2	Jednoduchá
5, 7, 9	4	0,75	0,2	Jednoduchá
6, 8, 10	4	0,75	0,2	Jednoduchá

Příklady 1-6

30

Katalyzátory podle předmětného vynálezu byly testovány jejich použitím při oxychloraci ethylenu prováděné za následujících podmínek:

35

Teplota	220°C
Tlak	500 kilopascalů (5 bar)
Doba zdržení	17 sekund
Průtok ethylenu	150–160 NI/hod
Průtok chlorovodíku	250–260 NI/hod
Průtok kyslíku	70–75 NI/hod
Průtok dusíku	240–250 NI/hod

40

Výsledky dosažené za uvedených podmínek jsou shrnuty v tabulce 3:

Tabulka 3

Příklad	Poměr Cl:C	Poměr O:C	Konverze HCl (%)	Výtěžek na recyklo- vaný ethylen (%)	Čistota EDC ⁺ (%)	Ztráty hořením (%)
1	0,81	0,48	99,59	95,89	99,18	2,39
2	0,8	0,48	99,83	96,55	99,38	1,97
3	0,82	0,47	99,56	97,47	99,46	1,43
4	0,79	0,48	99,93	96,46	99,23	1,9
5	0,8	0,49	99,86	97,66	99,43	1,25
6	0,79	0,48	99,86	97,88	99,48	1,07

5 1 EDC - 1,2-dichlorethan

Z výše uvedených výsledků vyplynulo, že z hlediska výtěžku stanoveného na recyklovaný ethylen bylo možné stanovit jasně definované pořadí použitých katalyzátorů:

10 Cu<Cu/Mg (jednoduchá impregnace) a Cu/Li<Cu/Mg (dvojitá impregnace) < Cu/Mg/Li (jednoduchá impregnace) < Cu/Mg/Li (dvojitá impregnace)

15 Toto pořadí jasně prokázalo skutečně kladný efekt předběžné impregnace nosiče hořčíkem kombinované se společným nanesením mědi a lithia na tento nosič, přičemž z tohoto pořadí byl zároveň zcela zřejmý synergický účinek dvojité impregnace. Průměrná produktivita katalyzátoru podle předemného vynálezu dosažená za těchto reakčních podmínek byla přibližně 535 gramů 1,2-dichlorethanu (EDC)/(hod x kilogram katalyzátoru).

20 Příklady 7-8

25 V těchto příkladech byly testovány vzorky katalyzátorů zahrnující měď, hořčík a lithium. Testy byly prováděny pro ověření účinku dvojité impregnace za různých reakčních podmínek. Teplota v reaktoru tedy byla zvýšena o 5 °C a doba zdržení byla naopak snížena o 2 sekundy. Tyto testy byly určeny pro studium chování katalyzátoru při zvýšeném průtoku reakčních činidel pro zvýšení produktivity. Pro vyrovnání následného zkrácení doby zdržení byla teplota v reaktoru zvýšena z 220 na 225 °C. Celkové reakční podmínky byly následující:

30 Teplota 225 °C
 Tlak 500 kilopascalů (5 bar)
 Doba zdržení 15 sekund
 Průtok ethylenu 170-180 NI/hod
 Průtok chlorovodíku 270-280 NI/hod
 Průtok kyslíku 75-80 NI/hod
 35 Průtok dusíku 250-260 NI/hod

Výsledky dosažené za uvedených podmínek jsou shrnuty v tabulce 4:

Tabulka 4

Příklad	Poměr Cl:C	Poměr O:C	Konverze HCl (%)	Výtěžek na recyklo- vaný ethylen (%)	Čistota EDC ¹ (%)	Ztráty hořením (%)
7	0,77	0,45	99,85	97,28	99,38	1,33
8	0,78	0,46	99,79	97,9	99,42	0,99

1 EDC = 1,2-dichlorethan

- 5 Uvedené výsledky potvrdily, že katalyzátor podle tohoto vynálezu založený na použití kombinace Cu-Mg-Li připravený dvojitou impregnací byl účinnější i za těchto reakčních podmínek a že snižoval ztráty ethylenu hořením o přibližně 23 procent. Dále průměrná produktivita uvedeného katalyzátoru dosažená za těchto reakčních podmínek byla přibližně 593 gramů 1,2-dichlorethanu (EDC)/(hod x kilogram katalyzátoru), což bylo o přibližně 11 procent více v porovnání s příklady 1-6.

Příklady 9-10

- 15 Zkoušky v těchto příkladech byly zaměřeny na flexibilitu katalyzátoru podle předemného vynálezu, tj. schopnost tohoto katalyzátoru zachovat si svoji účinnost při zkrácení doby zdržení bez jakéhokoli vzrůstu teploty. Testy byly prováděny tak, že v reaktoru byla udržována konstantní teplota 225 °C a doba zdržení byla zkrácena o jednu sekundu v porovnání s dobou zdržení v příkladech 7 a 8. Pracovní podmínky byly nastaveny takto:

Teplota	225 °C
Tlak	500 kilopascalů (5 bar)
20 Doba zdržení	14 sekund
Průtok ethylenu	180-190 NI/hod
Průtok chlorovodíku	290-300 NI/hod
Průtok kyslíku	80-90 NI/hod
25 Průtok dusíku	280-290 NI/hod

Dokonce i v tomto případě bylo prokázáno, že dvojitá impregnace zajišťuje vyšší výtěžek vztahený na ethylen. Získané výsledky jsou shrnuty v tabulce 5.

Tabulka 5

Příklad	Poměr Cl:C	Poměr O:C	Konverze HCl (%)	Výtěžek na recyklo- vaný ethylen (%)	Čistota EDC ¹ (%)	Ztráty hořením (%)
9	0,78	0,45	99,91	97,41	99,4	1,29
10	0,77	0,44	99,96	97,7	99,34	1,1

30 1 EDC = 1,2-dichlorethan

Průměrná produktivita uvedeného katalyzátoru dosažená za těchto reakčních podmínek byla přibližně 648 gramů 1,2-dichlorethanu (EDC)/(hod x kilogram katalyzátoru), což bylo o přibližně 21 procent více v porovnání s příklady 1–6 a přibližně o 9 % více ve srovnání s příklady 7–8.

Katalyzátory oxychlorace podle předmětného vynálezu tak vykázaly podstatné výhody v porovnání s dosud známými katalyzátory. Výhody uvedené v příkladech provedení tohoto vynálezu, které byly prováděny v poloprovozním měřítku, představují velmi podstatné úspory při extrapolaci celého procesu do průmyslového měřítku.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob výroby katalyzátoru, **vyznačující se tím**, že zahrnuje impregnaci γ -modifikace oxidu hlinitého roztokem zahrnujícím hořečnatou sůl, sušení vzniklého produktu přes noc při teplotě 80 °C a impregnaci tohoto usušeného produktu roztokem zahrnujícím sůl mědi a případně lithnou sůl.

2. Způsob výroby katalyzátoru podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že uvedenými solemi jsou chloridy.

3. Katalyzátor vyrobený impregnací γ -modifikace oxidu hlinitého roztokem zahrnujícím hořečnatou sůl, sušením vzniklého produktu a impregnací tohoto usušeného produktu roztokem zahrnujícím sůl mědi a případně lithnou sůl, připravitelný tak, že uvedený stupeň sušení se provádí přes noc při teplotě 80 °C.

4. Katalyzátor podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že zahrnuje od 0,1 do 5 hmotnostních procent hořčíku, od 2 do 10 hmotnostních procent mědi a od 0 do 5 hmotnostních procent lithia.

5. Katalyzátor podle nároku 4, **vyznačující se tím**, že zahrnuje od 0,1 do 2 hmotnostních procent hořčíku, od 2 do 8 hmotnostních procent mědi a od 0 do 1 hmotnostního procenta lithia.

6. Katalyzátor podle nároku 5, **vyznačující se tím**, že zahrnuje od 0,5 do 1,5 hmotnostního procenta hořčíku, od 3 do 6 hmotnostních procent mědi a od 0,1 do 0,3 hmotnostního procenta lithia.

7. Katalyzátor podle kteréhokoli z nároků 3 až 6, **vyznačující se tím**, že γ -modifikace oxidu hlinitého má měrný povrch od 50 do 220 m²/gram a průměrnou velikost částic v rozmezí od 40 do 60 mikrometrů.

8. Katalyzátor podle nároku 7, **vyznačující se tím**, že γ -modifikace oxidu hlinitého má měrný povrch od 80 do 180 m²/gram.

9. Způsob katalytické oxychlorace ethylenu v plynné fázi, **vyznačující se tím**, že zahrnuje reagující ethylen, chlorovodík a zdroj kyslíku v přítomnosti katalyzátoru podle kteréhokoli z nároků 3 až 8.

Konec dokumentu