



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 698 31 720 T2 2006.06.29

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 926 115 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 698 31 720.3

(96) Europäisches Aktenzeichen: 98 204 293.9

(96) Europäischer Anmeldetag: 09.12.1998

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 30.06.1999

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: 28.09.2005

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 29.06.2006

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: C07C 17/00 (2006.01)

C07C 17/361 (2006.01)

C07C 17/26 (2006.01)

C07C 21/12 (2006.01)

(30) Unionspriorität:  
9716050 15.12.1997 FR

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
DE, ES, FR, GB

(73) Patentinhaber:  
Solvay S.A., Brüssel/Bruxelles, BE

(72) Erfinder:  
Monzain, Michel, 78510 Triel S/Seine, FR;  
Bouilhot, Eric, 39500 Tavaux, FR

(74) Vertreter:  
Lederer & Keller, 80538 München

(54) Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Perchlorethylen

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

## Verfahren zur Herstellung von Perchlorethylen

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Perchlorethylen durch nicht-katalysierte thermische Chlorierung von Kohlenwasserstoffen, teilchlorierten Kohlenwasserstoffen und/oder deren Gemischen, kombiniert mit der Umwandlung von Tetrachlorkohlenstoff ( $\text{CCl}_4$ ) aus externen Quellen zu Perchlorethylen.

**[0002]** Bei der Herstellung von Perchlorethylen durch thermische Chlorierung von Kohlenwasserstoffen oder teilchlorierten Kohlenwasserstoffen werden im allgemeinen erhebliche Mengen an  $\text{CCl}_4$  als Nebenprodukt erhalten. Als Folge des Montreal-Protokolls wird jedoch die industrielle Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff stark eingeschränkt.

**[0003]** Es ist bekannt, daß man, je nach den Arbeitsbedingungen, die Reaktion entweder auf die Bildung von Tetrachlorkohlenstoff oder auf die Bildung von Perchlorethylen ausrichten kann. Die nachfolgende Gleichgewichtsreaktion zwischen Tetrachlorkohlenstoff und Perchlorethylen ist bekannt



**[0004]** Die Herstellung von Perchlorethylen, ausgehend von Tetrachlorkohlenstoff, über die Reaktion (1) ist jedoch im allgemeinen von der Bildung erheblicher Mengen an Nebenprodukten mit hohem Siedepunkt begleitet, wie Hexachlorbenzol.

**[0005]** Die Patentanmeldung EP 0 573 920 schlägt ein Verfahren zur Herstellung von Perchlorethylen aus Kohlenwasserstoffen und/oder teilchlorierten Kohlenwasserstoffen, Chlor und Tetrachlorkohlenstoff in einer Reaktionsanlage vor, die auf einer Temperatur von 500°C bis 700°C und unter einem Druck von 100 bis 200 kPa gehalten wird, um ein Gas zu erhalten, worin die  $\text{CCl}_4$ -Menge kleiner ist als die injizierte  $\text{CCl}_4$ -Menge und worin die Chlorkonzentration zwischen 7 und 15 Mol-% beträgt. Gemäß dem Verfahren werden im produzierten Gas enthaltenes Chlor und  $\text{CCl}_4$  recycelt. Dieses Verfahren ermöglicht aber keine Umwandlung von bedeutenden externen  $\text{CCl}_4$ -Mengen, d.h. von nicht im Verfahren gebildetem  $\text{CCl}_4$ .

**[0006]** Das US-Patent 5,426,256 beschreibt ein ähnliches Verfahren, worin die Reaktionskomponenten über eine Vormischzone in eine Reaktionsanlage eingeführt werden. In diesem Verfahren muß der Tetrachlorkohlenstoff zum Teil in flüssigem Zustand und zum Teil in gasförmigem Zustand eingebracht werden.

**[0007]** Das Ziel der vorliegenden Erfindung liegt darin, ein Verfahren zur Herstellung von Perchlorethylen durch nicht-katalysierte Chlorierung vorzuschlagen, das eine Umwandlung von erheblichen Mengen an externem Tetrachlorkohlenstoff gestattet, ohne erhebliche Mengen an Nebenprodukten wie Hexachlorbenzol zu generieren und das die Nachteile der vorbekannten Verfahren vermeidet.

**[0008]** Zu diesem Zweck betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Perchlorethylen durch nicht-katalysierte thermische Chlorierung von Kohlenwasserstoffen, teilchlorierten Kohlenwasserstoffen und/oder deren Gemischen, kombiniert mit der Umwandlung von aus externen Quellen stammendem Tetrachlorkohlenstoff zu Perchlorethylen, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfaßt:

- Bildung von Perchlorethylen durch Einleiten von Tetrachlorkohlenstoff, von gegebenenfalls partiell chlorierten  $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$ -Kohlenwasserstoffen und von Chlor in eine Reaktionsanlage, die auf einer Temperatur von 500 bis 700°C gehalten wird und eine Gesamtverweilzeit von 5 bis 25 Sekunden ergibt, wobei die in den Reaktor eingeführte Chlormenge derart geregelt wird, daß am Reaktorausgang eine Chlorkonzentration von 3,5 bis 6 Mol-% aufrechterhalten wird,
- Abtrennen des gebildeten Perchlorethylens aus dem in Schritt a) erhaltenen Gemisch von Reaktionsprodukten und
- Recyclieren des restlichen Tetrachlorkohlenstoffs und des restlichen Chlors in die Reaktionsanlage von Schritt a).

**[0009]** Diese Vorgangsweise ermöglicht nicht nur eine Umwandlung des bei der Chlorierung von Kohlenwasserstoffen gebildeten  $\text{CCl}_4$  zu  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ , sondern auch die Umwandlung einer erheblichen Menge von externem  $\text{CCl}_4$  zu Perchlorethylen, d.h. von  $\text{CCl}_4$ , das aus anderen Verfahren stammt. In Abhängigkeit von den Arbeitsbedingungen und von der speziellen Geometrie der Anlage können somit  $\text{CCl}_4$ -Mengen zu Perchlorethylen umgewandelt werden, die über 60%, beispielsweise 70 bis 80% der verbrauchten Kohlenwasserstoffmenge

darstellen.

**[0010]** Die Verweilzeit der Reaktionskomponenten in der Reaktionsanlage beträgt im allgemeinen wenigstens 5 s. Üblicherweise liegt sie nicht über 25 s. Typisch liegt sie zwischen 5 s und 20 s. Vorzugsweise beträgt sie 8 s bis 16 s. Am meisten bevorzugt liegt sie über 10 s.

**[0011]** Die Verhältnisse zwischen den in die Reaktionsanlage eingeführten verschiedenen Reaktionskomponenten werden derart geregelt, daß am Austritt des Reaktors das Molverhältnis  $\text{HCl}/\text{Cl}_2$  normalerweise über 8 beträgt. In bevorzugter Weise liegt das Verhältnis über 10. Generell liegt dieses Verhältnis nicht über 20. Vorteilhaft liegt es nicht über 15. Typisch liegt es zwischen 8 und 20, vorzugsweise zwischen 10 und 15. Die  $\text{Cl}_2$ -Konzentration in den Reaktionsprodukten ihrerseits beträgt im allgemeinen wenigstens 3,5 Mol-%. Üblicherweise liegt sie bei höchstens 8 Mol-% und vorteilhaft unter oder bei 7%. In bevorzugter Weise liegt sie zwischen 3,5 und 6,5 Mol-%, stärker bevorzugt zwischen 3,5 und 6%, ganz besonders bevorzugt zwischen 3,5 und 5 Mol-%.

**[0012]** Die Reaktionsanlage, worin das erfindungsgemäße Verfahren ausgeführt wird, kann aus einem oder aus mehreren Reaktoren bestehen, die ihrerseits eine oder mehrere Reaktionszonen aufweisen. Unter einer Reaktionszone soll ein Bereich der Anlage verstanden werden, worin die Temperatur im wesentlichen homogen ist, d.h. wo keine Temperaturdifferenzen von über etwa 10°C beobachtet werden. In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens läuft das Verfahren in mehreren Reaktionszonen ab.

**[0013]** Die Betriebsbedingungen in den verschiedenen Reaktionszonen können in Abhängigkeit von den darin ablaufenden Reaktionen optimiert werden, ohne unmittelbar die Betriebsbedingungen in den anderen Reaktionszonen zu beeinflussen.

**[0014]** Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform läuft das Verfahren in zwei verschiedenen Reaktionszonen ab, die vorteilhaft in einem einzigen Reaktor eingerichtet sind. In vorteilhafter Weise liegt die Temperatur der zweiten Reaktionszone ( $T_2$ ) unter der Temperatur der ersten Reaktionszone ( $T_1$ ). Der Temperaturunterschied zwischen der ersten Reaktionszone und der zweiten Reaktionszone ( $T_1-T_2$ ) beträgt typisch zwischen 10°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 100°C. In einer speziellen Ausführungsform der Erfindung wird die zweite Zone nicht beheizt.

**[0015]** Die Wirksamkeit der Reaktion, insbesondere der Umwandlungsgrad von  $\text{CCl}_4$  zu  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ , wird durch den Temperaturunterschied zwischen den beiden Reaktionszonen beeinflußt. Es hat sich gezeigt, daß die Umwandlung von Tetrachlorkohlenstoff zu Perchlorethylen umso größer ist, je größer der Temperaturunterschied zwischen der ersten Reaktionszone und der zweiten Reaktionszone ( $T_1-T_2$ ) ist.

**[0016]** In dieser Ausführungsform liegt die Temperatur der ersten Reaktionszone vorteilhaft zwischen 590°C und 640°C, und die Temperatur der zweiten Reaktionszone liegt vorzugsweise zwischen 550°C und 600°C.

**[0017]** Da die Reaktionen, die in der zweiten Reaktionszone ablaufen, weitgehend endotherm sind, ist es in bestimmten Fällen zweckmäßig, Mittel zum Beheizen der zweiten Reaktionszone der genannten Anlage vorzusehen.

**[0018]** In dieser Ausführungsform beträgt die Verweilzeit der Reaktionskomponenten in jeder Reaktionszone normalerweise wenigstens 1,5 s und liegt typisch zwischen 2 s und 15 s. Vorzugsweise liegt sie zwischen 2,5 s und 10 s, wobei es sich versteht, daß die Gesamtverweilzeit in der Reaktionsanlage stets wenigstens 5 s, vorzugsweise wenigstens 8 s beträgt.

**[0019]** In die erste Reaktionszone der genannten Anlage kann aus einer externen Quelle stammender Tetrachlorkohlenstoff und/oder der recycelte Tetrachlorkohlenstoff injiziert werden. Alternativ zu oder in Kombination mit der Einspeisung in die erste Reaktionszone kann Tetrachlorkohlenstoff aus einer externen Quelle und/oder recycelter Tetrachlorkohlenstoff auch in die zweite Reaktionszone der genannten Anlage injiziert werden. Durch das Injizieren von Tetrachlorkohlenstoff in die zweite Reaktionszone wird die Bildung von  $\text{C}_2\text{Cl}_4$  noch weiter gefördert.

**[0020]** Weitere Vorteile und Einzelheiten der Erfindung werden aus der eingehenden Beschreibung von bevorzugten Ausführungsformen ersichtlich, die beispielhaft auf der Basis der angeschlossenen Zeichnungen beschrieben werden. Darin zeigen:

[0021] Die [Fig. 1](#) das prinzipielle Verfahrensschema für die Herstellung von Perchlorethylen und von Chlorwasserstoff durch nicht-katalysierte thermische Chlorierung von Kohlenwasserstoffen, teilchlorierten Kohlenwasserstoffen und/oder deren Gemischen in Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff und durch Umwandlung von Tetrachlorkohlenstoff zu Perchlorethylen, und die [Fig. 2](#) veranschaulicht die bevorzugte Ausführungsweise der Erfindung in einer Anlage, die verschiedene Reaktionszonen in einem einzigen Reaktor aufweist.

[0022] Der Reaktor (RTH) wird mit Tetrachlorkohlenstoff, Kohlenwasserstoffen, gegebenenfalls mit teilchlorierten Kohlenwasserstoffen ( $C_xH_yCl_z$ ) und mit Chlor ( $Cl_2$ ) gespeist.

[0023] Nach der nicht-katalysierten thermischen Chlorierung der Kohlenwasserstoffe und der Umwandlung von Tetrachlorkohlenstoff zu Perchlorethylen und zu Chlor wird das Gasgemisch einem Abschrecken (T) unterzogen und Chlorwasserstoff, Chlor und schwere Nebenprodukte (S) werden von dem Gemisch abgetrennt. Die restlichen Gase werden anschließend einem weiteren Schritt zur Abtrennung von Verunreinigungen und einer Reinigung (E) unterworfen, um Perchlorethylen mit einem gewünschten Reinheitsgrad zu erhalten. Der restliche Tetrachlorkohlenstoff und das restliche Chlor werden zum Reaktor recycelt.

[0024] Die [Fig. 2](#) zeigt eine vorteilhafte Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens zur Herstellung von Perchlorethylen, worin zwei Reaktionszonen sich im Inneren ein- und desselben Reaktors befinden. In der ersten Reaktionszone A läuft vorwiegend die thermische Chlorierung von  $C_1$ - $C_3$ -Kohlenwasserstoffen und/oder von teilchlorierten  $C_1$ - $C_3$ -Kohlenwasserstoffen zur Ausbildung von Tetrachlorkohlenstoff und von Perchlorethylen ab, wogegen die Umwandlung von Tetrachlorkohlenstoff zu Perchlorethylen und zu Chlor vorwiegend in der zweiten Reaktionszone B erfolgt, die sich nach der Zone A befindet.

#### Beispiel

[0025] Es wurden Versuche zur Herstellung von Perchlorethylen durch nicht-katalysierte thermische Chlorierung von Gemischen aus Kohlenwasserstoffen und teilchlorierten Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff und durch Umwandlung von Tetrachlorkohlenstoff zu Perchlorethylen in einer Anlage ausgeführt, die wenigstens zwei verschiedene Reaktionszonen umfaßte.

[0026] Als Ausgangsmaterialien, abgesehen von recycelterem Tetrachlorkohlenstoff und recycelterem Chlor, wurden die Reaktionskomponenten in den folgenden Verhältnissen eingesetzt:

| Reaktionskomponenten | Durchsatz (t/h) |
|----------------------|-----------------|
| $C_xH_yCl_z$         | 1,000           |
| externes $CCl_4$     | 0,643           |
| frisches $Cl_2$      | 2,065           |

[0027] Die mittlere Zusammensetzung von  $C_xH_yCl_z$  betrug C: 30,0%, H: 3,9% und Cl: 66,1%.

[0028] Die Anlage wurde unter den folgenden Bedingungen betrieben:

|                                       |                         |                  |
|---------------------------------------|-------------------------|------------------|
| Recyclierungen :                      | Gesamtmenge             | 3,186 t/h        |
|                                       | davon $CCl_4$ insgesamt | 2,800 t/h        |
|                                       | davon flüssiges $CCl_4$ | 0,326 t/h        |
| Temperaturen                          | Zone A                  | 615°C            |
|                                       | Zone B                  | 560°C            |
| Cl <sub>2</sub> am Reaktorausgang     |                         | 3,6 Mol-%        |
| HCl/Cl <sub>2</sub> am Reaktorausgang |                         | 14,7 Mol/Mol     |
| Verweilzeit (Gesamtverweilzeit)       |                         | 10,1 s           |
| Druck                                 |                         | 1,95 bar absolut |

**[0029]** Aus der Anlage wurden die folgenden Produkte abgezogen:

| Produkt       | Durchsatz (t/h) |
|---------------|-----------------|
| $C_2Cl_4$     | 2,061           |
| $CCl_4$       | 0               |
| HCl           | 1,421           |
| Nebenprodukte | 0,226           |

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Perchlorethylen, ausgehend von Tetrachlorkohlenstoff und gegebenenfalls partiell chlorierten  $C_1$ - $C_3$ -Kohlenwasserstoffen, das die folgenden Schritte umfasst:
  - a) Bildung von Perchlorethylen durch Einleiten von Tetrachlorkohlenstoff von gegebenenfalls partiell chlorierten  $C_1$ - $C_3$ -Kohlenwasserstoffen und von Chlor in eine Reaktionsanlage, die auf einer Temperatur von 500 bis 700°C gehalten wird und eine Verweilzeit von 5 bis 25 Sekunden ergibt, wobei die in den Reaktor eingeführte Chlormenge derart geregelt wird, dass am Reaktorausgang eine Chlorkonzentration von 3,5 bis 6 Mol-% aufrechterhalten wird,
  - b) Abtrennen des gebildeten Perchlorethylens aus dem in Schritt a) erhaltenen Gemisch von Reaktionsprodukten und
  - c) Recyclieren des restlichen Tetrachlorkohlenstoffs und des restlichen Chlors in die Reaktionsanlage von Schritt a).
2. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Verweilzeit der Reaktanten in der Anlage zwischen 8 und 16 Sekunden beträgt und die Chlorkonzentration am Reaktorausgang von 3,5 bis 5 Mol-% beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, worin die Reaktionsanlage wenigstens zwei verschiedene Reaktionszonen umfasst.
4. Verfahren nach Anspruch 3, worin die Temperatur der zweiten Reaktionszone ( $T_2$ ) unter der Temperatur ( $T_1$ ) der ersten Reaktionszone liegt.
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, worin der Temperaturunterschied zwischen der ersten Reaktionszone und der zweiten Reaktionszone ( $T_1-T_2$ ) zwischen 10°C und 150°C beträgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, worin der Temperaturunterschied zwischen der ersten Reaktionszone und der zweiten Reaktionszone ( $T_1-T_2$ ) zwischen 20°C und 100°C beträgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 6, worin die zweite Reaktionszone nicht beheizt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 7, worin Tetrachlorkohlenstoff aus einer externen Quelle und/oder recycelter Tetrachlorkohlenstoff in die erste Reaktionszone der Anlage injiziert wird bzw. werden.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 8, worin Tetrachlorkohlenstoff aus einer externen Quelle und/oder recycelter Tetrachlorkohlenstoff in die zweite Reaktionszone der Anlage injiziert wird bzw. werden.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 9, worin in der ersten Reaktionszone hauptsächlich die thermische Chlorierung der gegebenenfalls partiell chlorierten  $C_1$ - $C_3$ -Kohlenwasserstoffe abläuft, um Tetrachlorkohlenstoff und Perchlorethylen auszubilden, und in der zweiten Reaktionszone hauptsächlich die Umwandlung des Tetrachlorkohlenstoffs zu Perchlorethylen und Chlor erfolgt.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

## Anhängende Zeichnungen

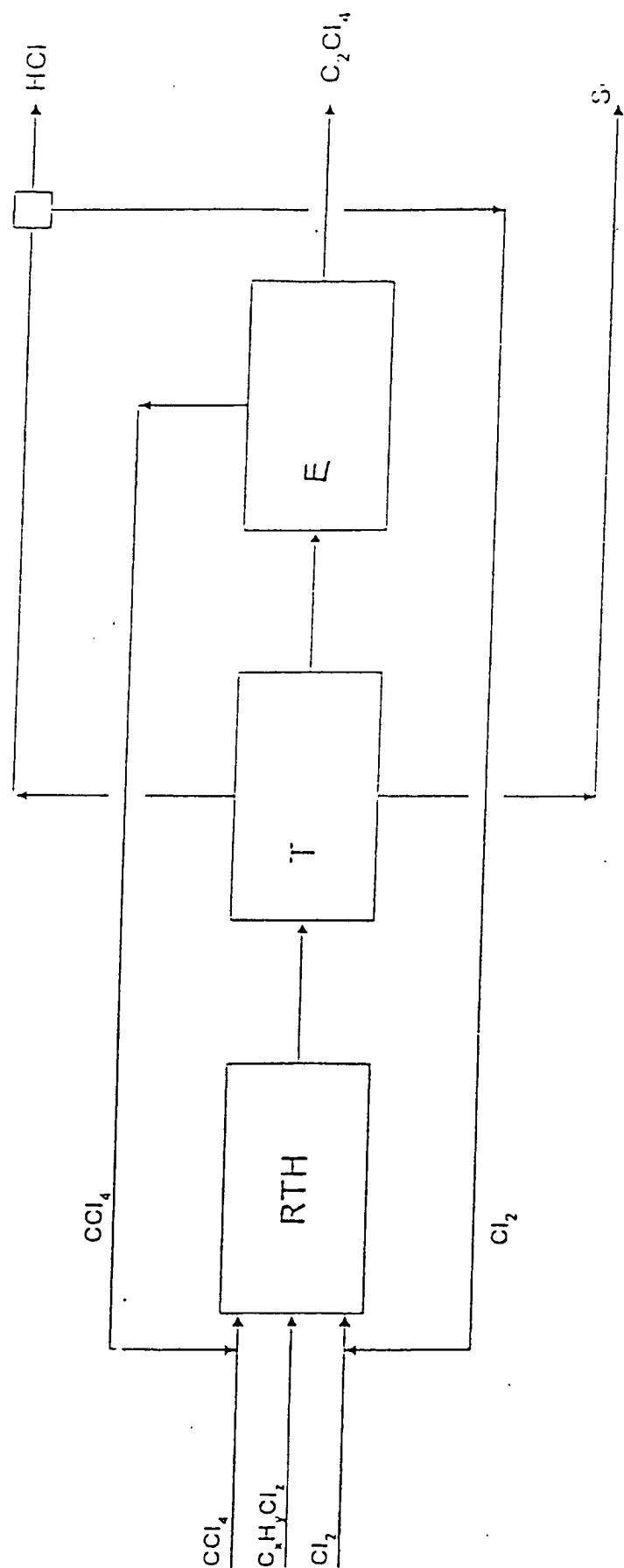


Fig. 1

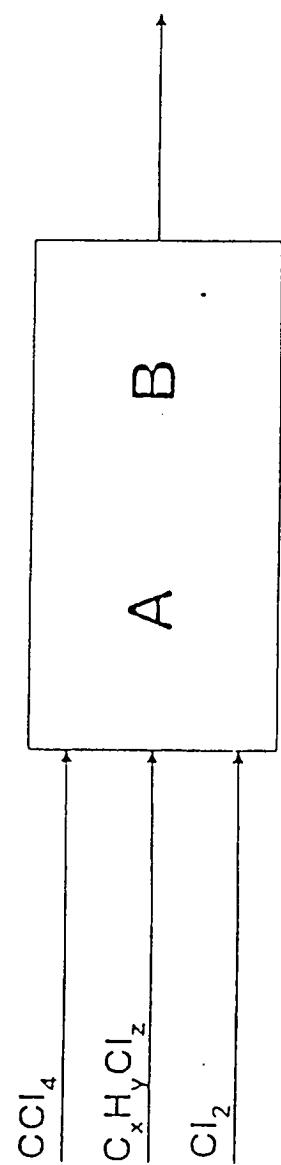


Fig. 2