DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) **Wirtschaftspatent**

(19) **DD** (11) **229 113 B1**

Teilweise bestatigt gemaß § 18 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) **C 07 C 19/02**
C 07 C 19/04
C 07 C 19/06
C 07 C 17/10

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP C 07 C / 269 823 2	(22)	23 11 84	(45)	09 03 88
				(44)	30 10 85

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, Zorbiger Straße, Bitterfeld, 4400, DD
(72) Lippert, Siegfried, Dr rer nat Dipl -Phys , Kochmann, Werner, Prof Dr rer nat Dipl Chem , Sattelmayer, Willi, Dipl -Chem , Vogel, Gerhard, Dr rer nat Dipl -Phys , DD

(54) Verfahren zur thermischen Chlorierung von Methan

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur thermischen Chlorierung von Methan und/oder Chlormethanen bei einer Reaktionsendtemperatur zwischen 500°C und 620°C und bei einer Verweilzeit bis zu 3 Sekunden, **gekennzeichnet dadurch,** daß durch Einspeisung von Kohlenmonoxid in das Frischgas im Reaktionsgas ein Kohlenmonoxidgehalt von 0,1 bis 1 Vol.-% eingestellt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß die Reaktionstemperaturen vorzugsweise zwischen 560 und 580°C liegen.
3. Verfahren nach den Punkten 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch,** daß der Kohlenmonoxidgehalt im Kreislaufgas vorzugsweise zwischen 0,2 und 0,3 Vol.-% liegt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur thermischen Chlorierung von Methan und/oder Chlormethanen bei einer Temperatur oberhalb 500°C mit geringen Pyrolyseverlusten

Charakteristik der bekannten technischen Losungen

Es ist bekannt, daß bei der thermischen Chlorierung von Methan bestimmte Reaktionstemperaturen nicht uberschritten werden durfen, um die Pyrolyse und vor allem die storende Verrußung in vertretbaren Grenzen halten zu konnen
Bei den bekannten großtechnischen Verfahren wird deshalb eine obere Grenztemperatur von etwa 500°C nicht uberschritten Da die Kuhlung großtechnischer Reaktoren praktisch nicht moglich ist, also fast vollstandig adiabatisch gefahren wird, stellt die obere Temperaturgrenze zusammen mit der Start- bzw „Zund"-Temperatur, die ihrerseits auch nicht unterschritten werden darf, die wesentliche Grenze fur die Chlorbelastung des Reaktors und damit der Leistungsfahigkeit der Anlage dar Andere Maßnahmen, wie Erhohung des Durchsatzes der im Kreislauf gefuhrten chlorierbaren Gase, Umlauf der Inerten und mehrstufiges Chlorieren fuhren zwangslaufig zu einem großeren apparativen Aufwand und damit zwangslaufig zur Erhohung der Betriebskosten der Anlage
Die erreichbare obere Grenztemperatur des Reaktors hangt von einer Reihe von Faktoren ab Die Reinheit der Einsatzprodukte, die Intensitat der Vermischung der Reaktionspartner, die Stromungsverhaltnisse im Reaktor, beim Stromungsrohr die Gasgeschwindigkeit bzw die Verweilzeit, beeinflussen den Reaktionsablauf, die Produktverteilung und die unerwunschten Pyrolyseerscheinungen
Es ist bekannt, daß durch den Einsatz sehr reiner Einsatzstoffe die Rußbildung unterdruckt werden kann
Gemaß DD-PS 128880 wurde gefunden, daß bei einer Reinheit des eingesetzten Methans von >99,8% und des Chlors von >99,9% und in Abwesenheit von Inertgasen und Sauerstoff bei einer erhohten Temperatur von 540–560°C keine Rußbildung auftritt Es wird weiterhin in o g Patentschrift festgestellt, daß die Rußbildung durch geringen Zusatz von Luft oder Sauerstoff vermieden werden kann, in der Praxis sich jedoch zeigt, daß jede Spur von Sauerstoff die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzt und trotzdem immer etwas Restruß verbleibt, der dann zu Storungen in den nachfolgenden Verfahrensstufen fuhrt
Bei ungenugender Durchmischung der Reaktionspartner und unzureichender Turbulenz im Reaktor treten lokale Temperaturspitzen der stark exothermen Reaktion auf und fuhren dann zu einem mehr oder weniger starken Rußanfall Bei vielen großtechnischen Verfahren werden daher Reaktoren mit Ruckvermischung verwendet, die mit relativ niedrigen Starttemperaturen auskommen, aber eine relativ niedrige Endtemperatur einhalten mussen, die je nach Verweilzeit, Chlor/Methan-Verhaltnis Inertgasspiegel und anderen Parametern weit unter 500°C liegen Als wesentlicher Mangel ist die schlechte Selektivitat dieses Reaktortyps zu nennen Es ist bekannt, in Reaktoren mit sehr hohen Stromungsgeschwindigkeiten und extrem kurzer Verweilzeit die Reaktionstemperaturen merklich uber 500°C ohne storende Pyrolyseerscheinungen zu erreichen (DE-AS 2137499) Diese Reaktoren sind als besonders schlanke Stromungsrohre mit kleinen Durchmessern ausgebildet Eine großtechnische Anwendung bedingt jedoch einen erheblichen apparativen Aufwand
Die bekannten Verfahren haben folgende Nachteile
1 Der Reaktionstemperatur ist entsprechend der Verweilzeit im Reaktor bei ca 500°C eine scharfe Grenze gesetzt, oberhalb derer die Pyrolyse rasch zunimmt und vor allem der Rußanfall empfindlich steigt
2 Maßnahmen, wie Zumischung von Inerten, beispielsweise Stickstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorwasserstoff, erhohen den apparativen Aufwand und die laufenden Betriebskosten
3 Eine Erhohung des Methan Chlor-Verhaltnisses — das ubliche Maß betragt etwa 5 bis 4 1 — verursacht ebenfalls Mehrkosten
4 Rohrreaktoren bzw als Rohrbundel ausgefuhrte Reaktoren, wie sie z B in der DE-AS 2137499 beschrieben werden, bestehen zwangslaufig aus metallischen Werkstoffen und sind mit einem erheblichen technischen Aufwand gekoppelt, der wiederum zwangslaufig mit einem erhohten Wartungsaufwand verbunden ist
5 Eine Maßnahme wie Einsatz von hochreinen Einsatzstoffen (DD-PS 128880) laßt zwar eine merkliche Erhohung der Reaktionstemperatur zu, ist jedoch ebenfalls mit erhohten technischen Aufwendungen fur die Reinigung verbunden und schrankt die Bereitstellungsmoglichkeiten z T erheblich ein Fur die Erzeugung hochreiner Einsatzstoffe muß von verflussigtem Chlor

und Methan ausgegangen werden und erfordert folglich eine anschließende Verdampfung bzw Destillation Die Grenzen, die dieser Maßnahme gesetzt sind, sind relativ eng, verbunden mit dem Risiko des unbedingten Einhaltens der Qualitatsparameter
6 Eine Zugabe von Sauerstoff zum Reaktionsgas beseitigt nicht die Pyrolyse, sondern nur eine der vielen dabei entstehenden Komponenten, namlich Ruß Der Sauerstoff vermindert die Reaktionsgeschwindigkeit und bedingt bei Verwendung von Rohrreaktoren eine erhohte Starttemperatur

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Chlormethane, bei dem bei etwa gleichbleibenden Betriebskosten die Effektivitat der Anlage durch eine großere Chlorbelastung des Reaktors erhoht wird

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Pyrolysegrenze, die vor allem hinsichtlich des Rußanfalls einer Erhohung der Chlorbelastung entgegenwirkt, weiter auszudehnen und dabei den Durchsatz der Reaktionsgase konstant zu halten Es wurde nun gefunden, daß eine Zuspeisung von Kohlenmonoxid, selbst in geringen Beimengungen, einen gunstigen Einfluß auf den Reaktionsablauf bei hoheren Temperaturen als 500 °C ausubt Ohne Kohlenmonoxidzumischung ist im Temperaturbereich von 500 bis 620 °C eine mit steigender Temperatur deutliche Zunahme von Pyrolyseprodukten und insbesondere eine wesentlich starkere Verrußung zu beobachten Bei Zumischung von Kohlenmonoxid in Konzentrationen von 0,05 bis 0,5 Vol -% im Frischmethan wird am Eingang des Reaktors infolge der Kreislauffuhrung der Reaktionsgase und der entsprechenden Aufarbeitung in den nachfolgenden Stufen eine CO-Konzentration von 0,1 bis 1 Vol -% im Reaktionsgas aufrechterhalten Bei Temperaturen unter 550 °C wurden am Reaktorausgang Spuren von Phosgen festgestellt Bei Temperaturen uber 550 °C wird nahezu kein Phosgen am Reaktorausgang gefunden Es ist keine signifikante Zunahme der Pyrolyse bei Temperaturen bis zu 620 °C gegenuber der sonst analogen Fahrweise bei 550 °C festzustellen Vor allem tritt keine merkliche Zunahme der Verrußung auf und die storenden Komponenten wie Vinylidenchlorid, cis- und trans-Dichlormethan treten nicht starker hervor

Ausfuhrungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an Ausfuhrungsbeispielen naher erlautert

Beispiel 1
In ein Reaktionsrohr von insgesamt 10,2 m Lange stromt Reaktionsgas mit einem Durchsatz von 600 m^3/h Das Gas hat folgende Zusammensetzung (in Vol -%)
56,3 % CH_4, 23,1 % CH_3Cl, 0,35 % CH_2Cl_2 und Inerte, 0,85 % CO und 19,4 % Cl_2 Das auf etwa 250 °C vorgeheizte Gemisch durchstromt von unten den mit saurefestem Material ausgekleideten konischen Teil des Reaktors (Lange 3,2 m) und gelangt in den ebenfalls ausgekleideten zylindrischen Teil des Reaktors von 12 cm lichter Weite und 3 m Lange, in dem die Hauptreaktion stattfindet Der obere Teil mit einem relativ großen Volumen (30 cm lichter Weite und 4 m Lange) dient zur Nachreaktion, um moglicherweise noch vorhandene Chlorspuren mit Sicherheit zu beseitigen

Reaktionsdruck	0,3 MPa
Reaktionsendtemperatur	615 °C
Verweilzeit	ca 2,1 sec
Summe der Pyrolyseprodukte	0,42 % der Masse der Endprodukte
Chlorumsatz	großer als 99,99 %

Beispiel 2
Anordnung der Versuchsapparatur wie im 1 Beispiel
Durchsatz 600 m^3/h, Zusammensetzung (in Vol -%) am
Reaktoreingang 57,1 % CH_4, 22,86 % CH_3Cl, 0,35 % CH_2Cl_2 und Inerte 0,29 % CO und 19,4 % Cl_2

Reaktionsdruck	0,3 MPa
Reaktionsendtemperatur	572 °C
Verweilzeit der Reaktionsgase	ca 2,2 sec
Summe der Pyrolyseprodukte	0,47 % der Masse der produzierten Chlormethane
Chlorumsatz	großer als 99,99 %

Beispiel 3
Anordnung der Versuchsapparatur wie im 1 Beispiel
Durchsatz 600 m^3/h, Zusammensetzung (in Vol -%) am
Reaktoreingang 58,9 % CH_4, 21,7 % CH_3Cl, 0,28 % CH_2Cl_2 und Inerte 0,12 % CO und 19,0 % Cl_2

Reaktionsdruck	0,3 MPa
Reaktionsendtemperatur	570 °C
Verweilzeit der Reaktionsgase	ca 2,1 sec
Summe der Pyrolyseprodukte	0,94 % der Masse der produzierten Chlormethane
Chlorumsatz	großer als 99,99 %

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)
Anordnung der Versuchsapparatur wie im 1. Beispiel
Durchsatz: 600 m^3/h, Zusammensetzung (in Vol.-%) am
Reaktoreingang: 61,65% CH_4, 21,2% CH_3Cl, 0,35% CH_2Cl_2 und Inerte und 16,8% Cl_2, keine CO-Einspeisung.
Reaktionsdruck: 0,3 MPa
Reaktionsendtemperatur: 550 °C
Verweilzeit der Reaktionsgase: ca. 2,1 sec
Summe der Pyrolyseprodukte: 1,85 % der Masse der Endprodukte
Chlorumsatz: großer als 99,99 %

Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel)
Anordnung der Versuchsapparatur wie im 1. Beispiel.
Durchsatz: 600 m^3/h, Zusammensetzung (in Vol.-%) am
Reaktoreingang: 59,8% CH_4, 20,7% CH_3Cl, 0,25% CH_2Cl_2, 4,85% N_2, 0,4% O_2 und 14,0% Cl_2
Reaktionsdruck: 0,3 MPa
Reaktionsendtemperatur: 550 °C
Summe der Pyrolyseprodukte: 1,6 % der Summe der Endprodukte
Chlorumsatz großer als 99,9 %

Beispiel 6
Anordnung der Versuchsapparatur wie im 1 Beispiel.
Durchsatz: 600 m^3/h, Zusammensetzung (in Vol.-%) am
Reaktoreingang: 61,06% CH_4, 21,5% CH_3Cl, 0,35% CH_2Cl_2 und Inerte, 0,29% CO und 16,8% Cl_2
Reaktionsdruck: 0,3 MPa
Reaktionsendtemperatur: 550 °C
Verweilzeit der Reaktionsgase: ca. 2,1 sec
Summe der Pyrolyseprodukte: 0,21 % der Summe der Endprodukte
Chlorumsatz: großer als 99,99 %

Beispiel 7
Anordnung der Versuchsapparatur wie im 1 Beispiel.
Durchsatz: 600 m^3/h, Zusammensetzung (in Vol.-%) am
Reaktoreingang: 72,3% CH_4, 4,9% CH_3Cl, 0,25% CH_2Cl_2 und Inerte, 1,05% CO und 21,5% Cl_2
Reaktionsdruck: 0,3 MPa
Reaktionsendtemperatur: 615 °C
Verweilzeit der Reaktionsgase: ca 2,1 sec
Summe der Pyrolyseprodukte: 1,15 % der Summe der Endprodukte
Chlorumsatz: großer als 99,99 %

Beispiel 8 (Vergleichsbeispiel)
Anordnung der Versuchsapparatur wie im 1 Beispiel.
Durchsatz: 600 m^3/h, Zusammensetzung (in Vol.-%) am
Reaktoreingang: 61,6% CH_4, 20,8% CH_3Cl, 0,3% CH_2Cl_2 und Inerte und 17,8% Cl_2, keine CO-Einspeisung.
Reaktionsdruck 0,3 MPa
Reaktionsendtemperatur: 570 °C
Verweilzeit der Reaktionsgase: ca 2,1 sec
Summe der Pyrolyseprodukte. 2,65 % der Masse der Endprodukte, Rußbildung. Dauerbetrieb ist nicht moglich
Chlorumsatz: großer als 99,99 %

Beispiel 9 (Vergleichsbeispiel)
Anordnung der Versuchsapparatur und Versuchsbedingungen wie im Beispiel 8. Zusatze von Sauerstoff von mehr als 0,3% am Reaktoreingang fuhren zwar zur Verringerung der Rußbildung, der verbleibende Restruß verhindert trotzdem einen Dauerbetrieb infolge Verstopfung der nachfolgenden Stufen.