DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) **Wirtschaftspatent**

(19) **DD** (11) **229 113 A1**

Erteilt gemäß § 17 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

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C / 269 823 2 (22) 23.11.84 (44) 30.10.85

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, Zörbiger Straße, 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

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur thermischen Chlorierung von Methan und/oder Chlormethanen bei einer Temperatur oberhalb 500 °C mit geringen Pyrolyseverlusten. Aufgabe der Erfindung ist es, in einem Strömungsrohrreaktor bei erhöhter Reaktionstemperatur die entstehenden Pyrolyseprodukte und vor allem den Rußanfall in vertretbaren Grenzen zu halten. Erfindungsgemäß geschieht das durch Einspeisen und im Kreislauf führen geringer Mengen Kohlenmonoxid.

ISSN 0433-6461

8 Seiten

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) **Wirtschaftspatent**

(19) **DD** (11) **229 113 A1**

Erteilt gemäß § 17 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

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 07 C / 269 823 2	(22)	23.11.84	(44)	30.10.85

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, Zörbiger Straße, 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

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur thermischen Chlorierung von Methan und/oder Chlormethanen bei einer Temperatur oberhalb 500 °C mit geringen Pyrolyseverlusten. Aufgabe der Erfindung ist es, in einem Strömungsrohrreaktor bei erhöhter Reaktionstemperatur die entstehenden Pyrolyseprodukte und vor allem den Rußanfall in vertretbaren Grenzen zu halten. Erfindungsgemäß geschieht das durch Einspeisen und im Kreislauf führen geringer Mengen Kohlenmonoxid.

ISSN 0433-6461

8 Seiten

Zur PS Nr. 229 113
ist eine Zweitschrift erschienen.
(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs. 1 d. Änd.Ges.z.Pat.Ges.)

VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD

2611

Verfahren zur thermischen Chlorierung von Methan

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 Lösungen

Es ist bekannt, daß bei der thermischen Chlorierung von Methan bestimmte Reaktionstemperaturen nicht überschritten werden dürfen, um die Pyrolyse und vor allem die störende Verrußung in vertretbaren Grenzen halten zu können.

23.11.84-0213656

Bei den bekannten großtechnischen Verfahren wird deshalb eine obere Grenztemperatur von etwa 500 °C nicht überschritten. Da die Kühlung großtechnischer Reaktoren praktisch nicht möglich ist, also fast vollständig adiabatisch gefahren wird, stellt die obere Temperaturgrenze zusammen mit der Start- bzw. "Zünd"-Temperatur, die ihrerseits auch nicht unterschritten werden darf, die wesentliche Grenze für die Chlorbelastung des Reaktors und damit der Leistungsfähigkeit der Anlage dar. Andere Maßnahmen, wie Erhöhung des Durchsatzes der im Kreislauf geführten chlorierbaren Gase, Umlauf der Inerten und mehrstufiges Chlorieren führen zwangsläufig zu einem größeren apparativen Aufwand und damit zwangsläufig zur Erhöhung der Betriebskosten der Anlage.

Die erreichbare obere Grenztemperatur des Reaktors hängt von einer Reihe von Faktoren ab. Die Reinheit der Einsatzprodukte, die Intensität der Vermischung der Reaktionspartner, die Strömungsverhältnisse im Reaktor, beim Strömungsrohr die Gasgeschwindigkeit bzw. die Verweilzeit, beeinflussen den Reaktionsablauf, die Produktverteilung und die unerwünschten Pyrolyseerscheinungen.

Bei ungenügender Durchmischung der Reaktionspartner und unzureichender Turbulenz im Reaktor treten lokale Temperaturspitzen der stark exothermen Reaktion auf und führendann zu einem mehr oder weniger starken Rußanfall. Bei vielen großtechnischen Verfahren werden daher Reaktoren mit Rückvermischung verwendet, die mit relativ niedrigen Starttemperaturen auskommen, aber eine relativ niedrige Endtemperatur einhalten müssen, die je nach Verweilzeit, Chlor/Methan-Verhältnis Inertgasspiegel und anderen Parametern weit unter

500 °C liegen. Als wesentlicher Mangel ist die schlechte Selektivität dieses Reaktortyps zu nennen. Es ist bekannt, in Reaktoren mit sehr hohen Strömungsgeschwindigkeiten und extrem kurzer Verweilzeit die Reaktionstemperaturen merklich über 500 °C ohne störende Pyrolyseerscheinungen zu erreichen (DE-AS 2137499). Diese Reaktoren sind als besonders schlanke Strömungsrohre 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, erhöhen den apparativen Aufwand und die laufenden Betriebskosten.
3. Eine Erhöhung des Methan : Chlor - Verhältnisses - das übliche Maß beträgt etwa 5 bis 4 : 1 - verursacht ebenfalls Mehrkosten.
4. Rohrreaktoren bzw. als Rohrbündel ausgeführte Reaktoren, die zwangsläufig aus metallischen Werkstoffen bestehen, sind mit einem erhöhten technischen Aufwand gekoppelt, und haben einen erhöhten Wartungsaufwand.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Chlormethane, bei dem bei etwa gleichbleibenden Betriebskosten die Effektivität der Anlage durch eine größere Chlorbelastung des Reaktors erhöht wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Pyrolysegrenze, die vor allem hinsichtlich des Rußanfalls einer Erhöhung 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 günstigen Einfluß auf den Reaktionsablauf bei höheren Temperaturen als 500 °C ausübt. Ohne Kohlenmonoxidzumischung ist im Temperaturbereich von 500 bis 620 °C eine mit steigender Temperatur deutliche Zunahme von Pyrolyseprodukten und insbesondere eine wesentlich stärkere 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 Kreislaufführung der Reaktionsgase und der entsprechenden Aufarbeitung in den nachfolgenden Stufen eine CO-Konzentration von 0,1 bis 1 Vol.-% aufrechterhalten. Bei Temperaturen unter 550 °C wurden am Reaktorausgang Spuren von Phosgen festgestellt. Bei Temperaturen über 550 °C wird nahezu kein Phosgen am Reaktorausgang gefunden. Es ist keine signifikante Zunahme der Pyrolyse bei Temperaturen bis zu 620 °C gegenüber der sonst analogen Fahrweise bei 550 °C

festzustellen. Vor allem tritt keine merkliche Zunahme der Verrußung auf und die störenden Komponenten wie Vinylidenchlorid, cis- und trans-Dichlormethan treten nicht stärker hervor.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

In ein Reaktionsrohr von insgesamt 10,2 m Länge strömt 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 durchströmt von unten den mit säurefestem Material ausgekleideten konischen Teil des Reaktors (Länge 3,2 m) und gelangt in den ebenfalls ausgekleideten zylindrischen Teil des Reaktors von 12 cm lichter Weite und 3 m Länge, in dem die Hauptreaktion stattfindet. Der obere Teil mit einem relativ großen Volumen (30 cm lichter Weite und 4 m Länge) dient zur Nachreaktion, um möglicherweise 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

Beispiel 2

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

Reaktordruck:	0,3 MPa
Reaktionstemperatur:	572 °C
Verweilzeit der Reaktionsgase:	ca. 2,2 sec.
Summe der Pyrolyseprodukte:	0,47 % der Masse der produzierten Chlormethane

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur thermischen Chlorierung von Methan, gekennzeichnet dadurch, daß in dem Kreislaufgas bei Reaktionstemperaturen von 500 bis 620 °C und einer Verweilzeit bis zu 3 sec. im Reaktor ein Kohlenmonoxidgehalt von 0,1 bis 1 Vol.-%, gegebenenfalls durch Einspeisung von Kohlenmonoxid in das Frischgas, aufrechterhalten 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.