



FI000101147B



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT

(10) FI 101147 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats 30.04.98

(51) Kv.lk.6 - Int.kl.6

C 07C 19/045, 17/02

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 920655

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 14.02.92

(24) Alkupäivä - Löpdag 14.02.92

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 16.08.92

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

15.02.91 FR 9101824 P

(73) Haltija - Innehavare

1. Elf Atochem S.A., 4 & 8, Cours Michelet, La Défense 10, 92800 Puteaux, France, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Correia, Yves, Les Lauzieres, 04160 Chateau Arnoux, France, (FR)

2. Chastel, Gérard, Villa Heurtebise, Paresous, 04200 Sisteron, France, (FR)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab, Jaakonkatu 3 A, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**Menetelmä 1,2-dikloorietaanin valmistamiseksi eteenin oksikloorausta käyttäen
hiilitetrakloridin avulla****Ett förfarande för framställning av 1,2-dikloretan genom oxyklorering av eten med hjälp av
koltetraklorid**

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksinnön kohteena on menetelmä 1,2-dikloorietaanin ja vähemmässä määrin trikloorietaanin ja tetrakloorietaanin valmistamiseksi. Menetelmä on tunnettu siitä, että siinä saatetaan kosketuksiin hiilitetrakloridia, eteeniä ja happea oksikloorauskatyyttin kanssa lämpötilan ollessa niin korkea, että muodostuu 1,2-dikloorietaania, ja sen jälkeen viimeksi mainittu erotetaan reaktiotuotteista.

Uppfinningen gäller ett förfarande för framställning av 1,2-dikloroetan och i mindre mån trikloroetan och tetrakloroetan. Förfarandet är kännetecknat av att i det sätts koltetraklorid, eten och syre i kontakt med en oxykloreringskatalyt vid en så hög temperatur att det formas 1,2-dikloroetan, och därefter separeras den sistnämnda från reaktionsprodukter.

Menetelmä 1,2-dikloorietaanin valmistamiseksi eteenin oksikloorausta käyttäen hiilitetrakloridin avulla - Ett förfarande för framställning av 1,2-dikloroetan genom oxyklorering av eten med hjälp av koltetraklorid

5

Tämän keksinnön kohteena on menetelmä 1,2-dikloorietaanin valmistamiseksi eteenin oksikloorausta käyttäen hiilitetrakloridin avulla. Kun eteeniä kloorataan, saadaan 1,2-dikloorietaania (D12), josta yksinkertaisella pyrolyysillä tulee vinyylidikloridia (CVM) ja kloorivetyhappoa (HCl). HCl käytetään uudestaan D12:n tuottamiseksi seuraavan oksikloorausreaktion mukaisesti:

10



Tämän oksikloorausreaktion avulla saadaan hyödynnettyä HCl:n sisältämä kloori.

15

Näitä menetelmiä kuvataan teoksessa Ullmann's Encyclopedia of Chemical Industry, 5th ed. vol. A 6, s. 263-270 ja 283-291.

20

Eräs tämän keksinnön kohteista on hyödyntää CCl_4 :n sisältämä kloori. Kloorimeetaanien valmistuksessa syntyy väistämättä liian suuri määrä CCl_4 :ää. Patentin hakija on keksinyt, että sitä voitaisiin käyttää kloorilähteenä eteenin oksikloorausreaktiossa, eli että voidaan saattaa CCl_4 :n, C_2H_4 :n ja O_2 :n (tai ilman) seos oksikloorauskatalyytille ja saada D12:ta ja vähäisempi määrä sen korkeampia homologeja kuten tri- tai tetrakloorietaania.

25

FR-patentissa 2 260 551 on kuvattu raskaitten kloorattujen jäämien oksikloorausta, siis eteenin ja hapen jäämien reaktiota, jonka avulla saadaan tetrakloorieteeniä, trikloorietaania, tetrakloorietaania ja D12:ta.

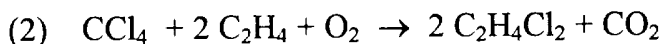
30

Patenttihakemuksessa ZA-71-5781 (julkaistu 27.3.1972) kuvataan eteenin oksikloorausmenetelmää tetrakloorieteenin ja trikloorieteenin seoksen valmistamiseksi.

35

Alalla on tähän asti viety eteeni, happi ja kloori katalyytin avulla kuparikloridiperustaiseen leijukerrokseen huokoisella alustalla lämpötilan ollessa 410-440 °C. Reaktio toteutuu kun läsnä on hiilitetrakloridia, jota on saatu kierrättämällä leijukerroksesta ulostulevia tuotteita. Leijukerroksesta ulostulevat tuotteet on jäähdytetty tetrakloorieteenin, trikloorieteenin ja hiilitetrakloridin kondensoimiseksi. Viimeksi mainittua (CCl_4) sekoitetaan syöttökaasuun (C_2H_4 , Cl_2 , ilma) ja kierrätetään näin uudestaan.

leijukerrokseen. Tetrakloorieteeniä ja trikloorieteeniä on vähintään 50 mooli-% leijukerroksesta ulostulevista klooratuista tuotteista. CCl_4 :n määrä on vakio, se ei akkumuloidu. Sen pitoisuus on alle 10 mooli-% suhteessa leijukerrokseen sisään meneviin orgaanisiin yhdisteisiin ja vastaa muutamaa prosenttia suhteessa sisään vietävien kaasujen kokonaismäärästä. Cl_2 :n muodossa olevaa klooria on 40-75 % leijukerrokseen vietävistä klooratuista reagensseistä, 2-8 % on HCl :n muodossa ja loput orgaanisia kloorattuja yhdisteitä (muun muassa CCl_4). Hapen atomisuhde hiileen leijukerroksen sisäänmenossa on 0,85-2. Reaktiossa tuotetaan siis tetrakloorieteeniä ja trikloorieteeniä kuluttamalla eteeniä, klooria (Cl_2) ja happea. Tämä keksintö poikkeaa siitä täysin, sillä siinä tuotetaan D12:ta, vähemmässä määrin sen korkeampia homologeja, kuluttamalla eteeniä, CCl_4 :ää ja happea. Keksinnön kohteena on saada aikaan reaktio:



Keksintö on menetelmä 1,2-dikloorietaanin valmistamiseksi, joka on tunnettu siitä, että siinä saatetaan kosketuksiin hiilitetrakloridia, eteeniä ja happea oksikloorauskatályytin kanssa lämpötilan ollessa niin korkea, että muodostuu 1,2-dikloorietaania, ja sen jälkeen viimeksi mainittu erotetaan reaktiotuotteista.

Reaktio toteutetaan tavallisissa oksikloorausolosuhteissa kiinteällä tai leijuvalla alustalla mitä tahansa alumiini-, piidioksidi-magnesiumoksidi- tai attapulgiittiperustaisen kuparia sisältävän katalyytin avulla, mutta joka voi sisältää myös tavanomaisia lisäaineita kuten kaliumia, magnesiumia tai harvinaisia maametalleja.

Sopivia katalyyttejä kuvaavat esimerkiksi FR-1 555 518, FR-2 260 551, FR-2 063 365, FR-2 213 259, FR-2 141 452, EP-255 156, EP-257 561 ja EP-176 432.

Katalyytit muodostuvat tavallisesti kuparikloridista, joka on pantu alumiinioksidille, jonka ominaispinta on 50-450 m^2/g ja raekoko 20-200 mikrometriä. Kuparikloridin määrä kuparina ilmaistuna voi olla 3-12 % katalyytin kokonaismassasta.

Voidaan käyttää myös katalyyttejä, jotka on muodostettu käyttämällä edellisten kaltaisia katalyyttejä ja hiekan kaltaista inerttiä ainetta. Tällaisia katalyyttejä kuvaavat FR-2 242 143 ja EP-377 364.

Kaikkia näitä katalyyttejä käytetään leijukerroksessa, mutta keksinnön piiristä ei poiketa, vaikka käytettäisiin kiintopetiä.

- 5 Reaktiolämpötila voi olla 220-450 °C, sillä lämpötilan tulee olla niin korkea, ettei CCl₄:n transformatuminen pääty hapetettuun kloorattuun Cl-johdannaiseen. Käytettävä paine voi sijoittua ilmakehän paineen ja tällaisille menetelmille tyyppillisten arvojen välille, siis alle 10 baarin.

- 10 Reaktio toteutuu kun läsnä on happea, joka tavallisimmin on ilmaa.

Keksinnön piiristä ei poiketa, vaikka lisättäisiin kloorivetyhappoa. Kloorivetyhapon ja hiilitetrakloridin suhteet voivat olla millaiset tahansa, eli keksinnön mukainen reaktio sijoittuu reaktioyhtälöiden 1) ja 2) välille.

- 15 Ilman (hapen) ja eteenin virtausnopeudet säädetään sellaisiksi, että ulostulossa eteeni on lähes täysin konvertoitunutta eikä HCl:ää ole lainkaan. Oksikloorauksen hallitsevalle alan asiantuntijalle tämä säätely on tuttua.

- 20 Edullisesti CCl₄:n ja eteenin suhde saisi olla sellainen, että moolisuhde $\frac{\text{CCl}_4}{\text{C}_2\text{H}_4}$ sijoittuu alueelle 0,4-1,6.

Jos reaktio toteutuu HCl:n läsnäollessa, suhteessa $\frac{\text{CCl}_4}{\text{C}_2\text{H}_4}$ "CCl₄" tarkoittaa CCl₄:n moolimäärän ja HCl-moolimäärän neljänneksen summaa.

- 25 Hapen ja eteenin suhde saisi edullisesti olla sellainen, että moolisuhde O₂/C₂H₄, jossa O₂ on ilmoitettu ilmana, sijoittuu alueelle 3-10. Suhde 5 siis tarkoittaa yhtä moolia happea kohti yhtä moolia eteeniä.

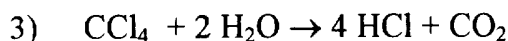
- 30 Keksinnön erään suositeltavan toteutusmuodon mukaan reaktioseokseen lisätään vesihöyryä katalyyttikerrokseen mentäessä, eli reaktioseoksen osat ovat C₂H₄, O₂ (ilma), CCl₄ (ja mahdollisesti HCl) sekä H₂O.

- 35 Vesimäärä voi olla mikä tahansa, aina 2,5 moolia per moolia CCl₄ katalyyttikerrokseen mentäessä.

Katalyyttikerroksesta tultaessa tuotteiden kokoaminen tehdään menetelmillä, jotka oksikloorauksen asiantuntija hallitsee: jäähdytys vähiten haihtuvien tuotteiden kondensoimiseksi ja erottamiseksi reagoimattomista tuotteista ja sen jälkeen yksi tai useampi tislauks.

5

Patentin hakijan mielestä veden vaikutus on selitettävissä sillä, että hiilitetrakloridi hydrolysoituu kaavan (3) mukaan:



10

sillä näin muodostunut HCl reagoi tavalliseen tapaan:



15 Seuraavissa esimerkeissä oleskeluajat, jotka määritellään katalyytin tilavuuden (laajennetun, jos kyseessä on oksiklooraus leijukerroksessa) suhteeksi reagenssien virtausnopeuteen leijukerrokseen mentäessä reaktorin lämpötilassa, ovat oksikloorauksessa yleisesti käytettyjä.

20 **Esimerkki 1**

Lasireaktoriin, jonka läpimitta on 24 mm, mutta pinta-ala 4,2412 cm² (vähenneminen johtuu läpikulkevasta lämpötilasta), korkeus 1 metri ja jonka päällä on paisunta-astia, pannaan 160 g piidioksidi-magnesiumoksidikatalyyttiä (spesifinen pinta 25 80 m²/g), johon on imeytetty 3,5 % kuparia ja joka sisältää kaliumia atomisuhteessa $\frac{\text{K}}{\text{Cu}}$ on 0,6 ja 2,1 % harvinaisia maametalleja. Tällaista katalyyttiä kuvaa FR-2 125 748, joka on liitetty tähän hakemukseen. Piidioksidihydrogeelimikrokuuliin imeytetään magnesiumoksidikloridiliuosta, kalsinoidaan ja saatavaan jauheeseen impregnoidaan kuparikloridia. Säätelijärjestelmän avulla leijukerroksen lämpötila pidetään 30 340 °C:ssa ja sinne saatetaan:

ilma	1303,1 mmol/h
H ₂ O	307,0 mmol/h
CCl ₄	194,3 mmol/h
C ₂ H ₄	152,0 mmol/h

Leijukerroksen korkeus on 77 cm ja oleskeluaika noin 12 sekuntia.

Reaktorista tulevista kaasuista, jotka jäähdytetään 18 °C:een, jää 22,9 g orgaanista nestettä, jonka koostumus painoprosentteina ilmaistuna on seuraavanlainen:

dikloorieteeni	0,17
CHCl ₃	0,08
CCl ₄	30,68
C ₂ H ₄ Cl ₂ (D12)	18,58
trikloorieteeni (Tri)	0,74
C ₂ H ₃ Cl ₃ AS	29,33 (AS=asymmetrinen)
perkloorieteeni (Per)	0,93
tetrakloorietaani AS	0,17
tetrakloorietaani S	15,82 (S=symmetrinen)
pentakloorietaani	3,4
heksakloorietaani	0,1

- 5 Kondensoinnin jälkeen saatava kaasu 31,27 N litraa sisältää 9,2 tilavuus-% CO₂ ja 12 tilavuus-% happea. Se ei sisällä lainkaan eteeniä ja tyydyttyy liuottimella lämpötilan ollessa 18 °C.

CCl₄:n transformoitumis-% on 50, eteenin 99,8 %.

10

Esimerkki 2

- Käytetään muutoin samanlaista reaktoria kuin esimerkissä 12, mutta siihen liitetään mittausinstrumentteja, joita yleisesti käytetään oksikloorausreaktorista ulos tulevien kaasujen mittaamisessa tuotantolinjalla. Viedään sitten esimerkin 1 kaltaiseen katalyyttiin reagenssit: ilma, kloorivetyhappo, eteeni ja hiilitetrakloridi. Toimintaolosuhteet, lämpötila ja oleskeluaika, sisään menevien reagenssien virtausnopeus sekä ylimääräisten reagenssien ja muodostuneiden tuotteiden virtausnopeudet näkyvät oheen liitetystä taulukosta sarakkeen "2" kohdalla. CCl₄:n konvertoitumisaste on
- 15 47 %, eteenin 99,8 % ja hapen 79,7 %.
- 20

Esimerkit 3 ja 4

- Laitteistossa, joka on esimerkin 1 kaltainen ja jossa on esimerkin 2 mukaiset analysointilaitteet, suoritetaan kaksi uutta koetta, joiden toimintaolosuhteet, sisään menevien reagenssien virtausnopeus sekä ulos tulevien ylimääräisten reagenssien ja
- 25

muodostuneiden tuotteiden virtausnopeudet näkyvät oheen liitetystä taulukosta sarakkeiden "3" ja "4" kohdalla.

- 5 Ei keksinnön mukaisena esimerkkinä viedään esimerkin 1 mukaiseen katalyyttiin lämpötilan ollessa 340 °C virtausnopeuksilla: ilma 1303 mmol/h, CCl₄ 182 mmol/h, H₂O 394 mmol/h; oleskeluajan ollessa 11 sekuntia CCl₄:n konvertoitumis-% on 39.

Esimerkit	2	3	4
Reaktorin lämpötila	338,7	341,5	300
Oleskeluaika (s)	9,8	10,1	17,2
Sisäänmenovirtausnopeus (mmol/h)			
ilma	1303	1303	928,6
HCl	575	0	0
CCl ₄	50	233,8	219,6
H ₂ O	0	489	0
C ₂ H ₄	304	304	165,2
Ulostulovirtausnopeus (mmol/h)			
Di+ kevyet	5,01	9,0	1,39
HCCl ₃	1,81	1,91	0,16
CCl ₄	3,42	128,3	152,22
Tri	1,15	0,23	0
T112	43,9	6,82	3,36
Tet	0,31	0,10	0,036
T4S	10,98	0,3	0,198
Penta	0,9	0	0,015
D12	226	184,0	124,2
CO ₂	33,6	211,1	137,8
kokonais CCl ₄	23,5	105,5	67,4
CO	3,1	16,4	6,2
C ₂ H ₄	≤ 0,5	41,7	4,4
O ₂	55,2	0	26,25
N ₂ (analyysi)	1027	1032	699
HCl	7,15	6,4	1,75
Transformoitumisaste (%)			
CCl ₄	4,7	45,1	30,7
C ₂ H ₄	99,8	86,3	97,3
O ₂	79,7	≈100	86,5

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä 1,2-dikloorietaanin valmistamiseksi, **tunnettu** siitä, että siinä saate-
taan kosketuksiin hiilitetrakloridia, eteeniä ja happea oksiklooraus-katalyytin kanssa
5 lämpötilan ollessa niin korkea, että muodostuu 1,2-dikloorietaania, ja sen jälkeen
viimeksi mainittu erotetaan reaktiotuotteista.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että oksiklooraus-
katalyytti on leijukerroksessa.
- 10 3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että reagens-
seihin lisätään kloorivetyhappoa.
4. Jonkin patenttivaatimusten 1-3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, reak-
15 tiolämpötila on 220-450 °C.
5. Jonkin patenttivaatimusten 1-4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, reak-
tioseokseen lisätään vesihöyryä ennen oksiklooraus-katalyyttiä.
- 20 6. Jonkin patenttivaatimusten 1-5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, hiili-
tetrakloridin (mukaan lukien mahdollinen kloorivetyhappo ilmaistuna CCl_4 :nä)
moolisuhde eteenin on 0,4 - 1,6.
7. Jonkin patenttivaatimusten 1-6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, moo-
25 lisuhde $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ (O_2 ilmaistuna ilmaana) on 3-10.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av 1,2-diklorethan, **kännetecknat** av att koltet-
raklorid, eten och syre bringas i kontakt med en oxikloreringskatalysator vid en
30 temperatur som är tillräcklig för att bilda 1,2-diklorethan, och därefter separeras den
sist nämnda från reaktionsprodukterna.
2. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av att oxikloreringskatalysatorn
befinner sig i en virvelbädd.
- 35 3. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, **kännetecknat** av att klorvätesyra till-
sätts reagenserna.

4. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, **kännetecknat** av att reaktionstemperaturen är 220-450 °C.

5. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, **kännetecknat** av att vattenånga tillförs reaktionsblandningen före oxikloreringskatalysatorn.

6. Förfarande enligt något av patentkraven 1-5, **kännetecknat** av att koltetrakloridens (inbegripes eventuell klorvätesyra uttryckt som CCl_4) molförhållande till eten är 0,4-1,6.

10

7. Förfarande enligt något av patentkraven 1-6, **kännetecknat** av att molförhållandet $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ (O_2 uttryckt som luft) är 3-10.