



SUOMI-FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen



F1000094128B

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

94128

(45) Patentti myönnetty
Patent meddelat 25 07 1995

(51) Kv.1k.6 - Int.cl.6

C 07B 35/06, C 07C 17/00, 19/03, 1/26

(21) Patenttihakemus - Patentansökning **912134**

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag **02.05.91**

(24) Alkupäivä - Löpdag **02.05.91**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig **04.11.91**

(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. -
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad **13.04.95**

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

03.05.90 FR 9005567 P

(71) Hakija - Sökande

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

(72) Keksijä - Uppfinnare

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

2. Nowocien, Joseph, 23 rue de la Garrique, 04160 Chateau-Arnoux, France, (FR)

(74) Asiamies - Ombud: **Berggren Oy Ab**

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä korkeasti kloorattujen metaanien kloorinpoistoon
Ett förfarande för avklorering av högt klorerade metaner

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Menetelmä korkeasti kloorattujen metaanien kloorinpoistoon käyttämällä vetyä ja hap-
pea, läsnä katalysaattori, joka pohjautuu kupariryhmän metalliin tai platinaryhmän jalometalliin.

Ett förfarande för avklorering av högt klo-
rerade metaner med väte och syre i närvaro
av en katalysator baserad på en metall av
koppargrupp eller en ädelmetall av
platingrupp.

Menetelmä korkeasti kloorattujen metaanien kloorinpoistoon - Ett förfarande för avklorering av högt klorerade metaner

- 5 Tämän keksinnön kohteena on kloorinpoistomenetelmä korkeasti klooratuille metaaneille (kloorimetaaneille) eli kloroformille (CHCl_3) ja hiilitetrakloridille (CCl_4).

10 Kloorimetaanien teollisessa valmistuksessa käytetään metaanin tai metyylikloridin (CH_3Cl) kloorausta, ja koska reaktio on helppo, selektiivisyys on huono. Ei esimerkiksi pystytä valmistamaan metyleenikloridia (CH_2Cl) ilman, että muodostuu kloroformia ja hiilitetrakloridia.

- 15 Kloorimetaanit ovat valmistuksen välituotteita, ja jos esimerkiksi käytetään vain kloroformi, hiilitetrakloridille ei ole mitään käyttöä. On siis edullista saada aikaan menetelmä, jonka avulla kloorimetaanista voidaan poistaa kloori ja saada niukkakloorisempi tuote tai jopa pelkkää metaania.

20

US-3579596 kuvaa hiilitetrakloridin tai kloroformin reaktiota kaasufaasissa kun läsnä on katalysaattorina vety platina-alustalla. Tämän alalla jo tunnetun menetelmän mukaan hiilitetrakloridi saadaan hajotettua kloroformiksi ja metaaniksi. Tätä menetelmää käytettäessä on havaittavissa katalysaattorin turmeltumista ja vaihtelua reaktiolämpötilassa.

30 Samanlaista reaktiota kuvtaan teoksessa Alvin H. Weiss, Baljit Singh Gambhir and Richard B. Leon, Hydrodechlorination of carbon tetrachloride, Journal of Catalysis 22, (1971), p. 245-254.

Olemme keksineet, että korkeasti kloorattujen metaanien
35 kloorinpoisto voidaan toteuttaa vetyä ja happea katalysaa-

torilla käyttäen, niin että reaktio on tasainen eikä katalysaattori turmellu.

5 Tämän keksinnön kohteena on siis menetelmä korkeasti kloorattujen metaanien kloorinpoistoon käyttämällä vetyä ja katalysaattoria, joka pohjautuu kupari(sivu)ryhmän metalliin tai platina(sivu)ryhmän VIII jalometalliin, ja jossa toimitaan hapen läsnäollessa.

10 Keksinnön mukaista menetelmää käyttämällä saadaan hiilitetrakloridista kloorinpoiston avulla kloroformia ja metaania tai kloroformista metyleenikloridia ja metaania. Keksinnön piiristä ei poiketa, vaikka kloorinpoisto suoritettaisiin korkeasti kloorattujen metaanien seokselle. Seoksia käytet-

15 täessä saadaan poistettua kloori suurimmasta osasta hiilitetrakloridia. Edullisesti keksinnön mukainen menetelmä toteutetaan korkeasti klooratulle metaanille kaasufaasissa.

Voidaan käyttää happea tai happipitoista kaasua, kunhan

20 tämän kaasun muut aineosat happea lukuottamatta ovat inerttejä tämän keksinnön mukaisissa reaktio-olosuhteissa. Edullisinta on käyttää ilmaa.

Katalysaattori voi muodostua alustalle asetetusta metallis-

25 ta. Metallia valitaan kupari(sivu)ryhmästä eli ryhmästä kupari, hopea ja kulta, tai (sivu)ryhmän VIII jalometalleista eli ryhmästä rutenium, rodium, palladium, osmium, iridium ja platina; myös näiden metallien seos voi tulla kyseeseen.

30 Edullisesti alusta voi muodostua aluminium- ja titaanioksideista, joiden pinta on 20-300 m² per gramma. Metallipitoisuus on yleisesti ottaen 0,05 - 5 %, edullisesti 0,1 - 1 % koko katalysaattorin painosta eli metallista ja alustasta

35 yhteensä. Keksinnön mukainen menetelmä voidaan toteuttaa saattamalla kaasumaisen kloorimetaanin, vedyn ja hapen (tai

ilman) virta kiinteäkerros- tai leijukerroskatalysaattoriin. Sen jälkeen riittää yksinkertainen jäähdytys lämmönvaihdinta käyttäen erottamaan (i) reagoimaton vety ja happi (tai ilma) sekä reaktion aikana muodostuneet metaani ja
5 kloorivetyhappo (HCl), ja (ii) klooratut hiilivedyt.

Jos keksinnön mukaista menetelmää käytetään esimerkiksi hiilitetrakloridiin, klooratut hiilivedyt voivat olla reagoimatonta hiilitetrakloridia, kloroformia, metyleenikloridia, perkloorietyleeniä (C_2Cl_4), heksakloorietaania (C_6Cl_6)
10 ja metyylikloridia (CH_3Cl). Sitten voidaan erottaa osa tai kaikki klooratut hiilivedyt, ja uudelleenkierrättää hiilitetrakloridi seoksena vedyn ja hapen kanssa keksinnön mukaisessa menetelmässä.

15

Reaktio voidaan toteuttaa alennetussa paineessa, ilmakehän paineessa tai sitä suuremmissa painearvoissa, korkeimmillaan 10 baarissa. Edullinen reaktiolämpötila on 30-350°C, vielä edullisempi 100-250 °C.

20

Moolisuhde H_2 /korkeasti klooratut metaanit on suurempi kuin yksikkö, edullisesti 1-10. Happea, jota voidaan kuljettaa ilman muodossa, saisi olla 0,01 - 5 mooli% suhteessa vetyyn. Viivyntäaika, määriteltynä suhteeksi katalysaattorin tilavuus reagenssien, vety plus korkeammat kloorimetaanit plus
25 happi tai hapen sisältävä kaasu, virtausnopeuteen normaaleissa olosuhteissa (ilmakehän paine ja 0 °C), on 0,1 - 10 sekuntia, edullisesti 0,5 - 5 sekuntia.

30 Esimerkki

Reaktori muodostuu lasisesta pystysuuntaisesta putkesta, jossa on kaksoisvaippa, sisemmän putken sisäläpimitta 26 mm ja korkeus 850 mm. Sisempään putkeen pannaan, ylhäältä alkaen, 600 mm 5 mm x 5 mm:n lasirenkaita, sitten 110 mm
35 katalysaattoria ja lopuksi 60 mm mainitunlaisia lasirenkaita.

Reaktioon osallistuvat aineet syötetään putkeen ylhäältä päin. Katalysaattorin sisällä on 3 lämpötilasondia, T1 20 mm katalysaattorin ylätasosta, T2 30 mm T1:n alapuolella ja T3 30 mm T1:n alapuolella, eli 50 mm katalysaattorin ylä-
5 tason alapuolella ja T3 50 mm T2:n alapuolella, eli 100 mm katalysaattorin ylätason alapuolella. Reaktorin ulostulokohdassa on jäähdytin, -30°C , kloorattujen hiilivetyjen pidättämiseen. Kaasut pestään vedellä HCl:n erottamiseksi ja loppukaasut saatetaan laskijalaitteeseen.

10

Reaktoriin, jossa on 0,5-prosenttinen platinakatalysaattori alumiinilla, $125\text{ m}^2/\text{g}$, saatetaan vedyn, CCl_4 :n ja ilman seosta.

15 Toimintaolosuhteet ja tulokset on koottu taulukkoon 1.

Vertailun vuoksi toimittiin seuraavaan tapaan:

- lopetettiin ilman syöttö, ja voitiin havaita hiilitetra-
20 kloridin konvertoitumisasteen pieneneminen, kerroksen tuotavuuden heikkeneminen ja perkloorietyleenin (PER) ja heksakloorietaanin (Heksa) osuuden kasvaminen. Toimintaolosuhteet ja tulokset näkyvät taulukossa 1.
- 25 - uudelle katalysaattorille suoritettiin koe samanlaisissa olosuhteissa, mutta vailla ilmaa. Toimintaolosuhteet ja tulokset on koottu taulukkoon 2.

30 Kokeista tulee esiin, että hapen lisäys estää katalysaattorin turmeltumista ja auttaa lämpötilan säätelyssä; happi palautuu lähes kokonaisuudessaan veden muotoon.

Taulukoissa 1 ja 2 viipymisaika on ilmoitettu suhteena katalysaattorin tilavuus reagenssien N_2 , CCl_4 , O_2 , N_2 tilavuuteen normaaleissa olosuhteissa (conditions normales TNP).
35

Taulukoissa kylvyn lämpötila on kaksoisvaipassa kiertävän nesteen lämpötila, suhde H_2/CCl_4 on moolisuhde ja ilma tilavuusprosentteina sisään saatetun vedyn tilavuudesta.

TAULUKKO 1

Selektiivisyys/reagoinut CCl_4

Olosuhteet

Lämpötilataseet

Kumul H	Kyl- py °C	T1	T2	T3	Mool H ₂ CCl ₄	Ilma H ₂ til. %	Viip aika sek	Kon- vert aste CCl ₄	Tuot. g/ reag CCl ₄ / h leijju /kat	HCCL ₃ %	CH ₄ %	CH ₂ Cl ₂ %	PER %	Hek- sa %	CH ₃ Cl %
9	38	169	73	42	8,3	2,5	1,75	80,1	1190	59,6	37,8	1,3	0,4	0,06	0,53
13	60	145	85	62	8,4	0,56	1,79	72,3	1062	67,7	30,1	1,05	0,5	0,3	0,37
83	60	160	95	65	8,65	5	1,72	33,6	1048	58,2	38,6	1,07	0,09	0,03	1,96
111	60	160	97	67	8,2	5	1,71	72,2	1085	57,7	38,9	1,06	0,08	0,07	2,27
156	60	159	95	66	8,5	5	1,72	71,5	1035	57,5	39,4	0,95	0,08	0,05	2,01
204	60	157	93	66	8,4	5	1,72	70,1	1030	58,1	38,7	0,77	0,03	0,06	2,39
259	60	158	92	66	8,5	5	1,72	70,2	1019	57,6	38,3	0,8	0,03	0,05	2,5
300	60	158	91	66	8,6	5	1,72	70,3	1010	57,1	39,1	0,9	0,07	0,05	2,9
325	120	153	151	130	8,3	0	1,79	83,4	1235	72,0	25,0	0,9	1,93	0,19	-
372	118	130	133	138	8	0	1,79	48,2	743	77,2	18,5	0,68	1,77	1,84	-
392	140	140	152	155	8	0	1,79	42,7	657	68,3	22,6	0,93	3,69	4,45	-

94128

TAULUKKO 2

Lämpötilataseet				Olosuhteet				Selektiivisyys/reagoinut CCl ₄						
Kumul H	Kyl- py C	T1	T2	T3	Mool H ₂ CCl ₄	Ilma H ₂ til. %	Viip aika s	Kon- vert aste CCl ₄	Tuot. g/ reag CCl ₄ / h leiju /kat	HCcl ₃ %	CH ₄ %	CH ₂ Cl ₂ %	PER %	Hek- sa %
3,30	100	188	180	112	8,0	0	1,85	90,8	1471	68,7	28	1,95	1,3	0,05
21	100	154	162	123	8,0	0	1,85	90,5	1409	74,7	23,4	1,4	0,5	0,03
48	90	115	102	94	8,0	0	1,85	34,1	517,2	80,8	16,1	0,2	1,0	1,9
69	120	157	158	160	8,0	0	1,85	87,7	1317	73,5	23,8	1,3	1,3	0,14
93	120	148	147	153	8,0	0	1,85	78,1	1203	75,8	21,3	1,0	1,4	0,33
117	120	144	140	145	8,0	0	1,85	63,9	1000	77,8	19,2	0,73	1,5	0,76
141	130	153	149	152	8,0	0	1,85	58,5	939	73,1	20,5	0,86	3,08	2,45
166	130	148	143	142	8,0	0	1,85	40,8	653	73	21,5	0,30	2,47	2,8
189	160	176	173	170	8,0	0	1,85	35,8	594	55	25,5	1,36	5,9	12,22

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä korkeasti kloorattujen metaanien kloorinpoistoon käyttämällä vetyä ja katalysaattoria, joka pohjautuu kupari(sivu)ryhmän metalliin tai platina(sivu)ryhmän VIII jalometalliin, **tunnettu** siitä, että toimitaan hapen läsnäollessa.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että korkeasti kloorattu metaani on hiilitetrakloridi.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että katalysaattori muodostuu sanotusta metallista asetettuna aluminium- tai titaanioksidialustalle, jonka pinta-ala on 20-300 m²/g.
4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että metallipitoisuus on 0,05-5 paino-% metallista ja alustasta yhteensä, edullisesti 0,1-1 %.
5. Jonkin patenttivaatimusten 1-4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että lämpötila on 30-350°C, edullisesti 100-250°C.
6. Jonkin patenttivaatimusten 1-5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että viipymisaika on 0,1-10 sekuntia.
7. Jonkin patenttivaatimusten 1-6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että moolisuhde H₂/korkeasti klooratut metaanit on yli 1, edullisesti 1-10.
8. Jonkin patenttivaatimusten 1-7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että hapen suhde vetyyn on 0,01-5 mooli-%.
9. Jonkin patenttivaatimusten 1-8 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että metalli on platina.

Patentkrav

1. Förfarande för avklorering av högt klorerade metaner medelst väte och en katalysator baserad på en metall av koppar(sido)grupp eller en ädelmetall av platina(sido)grupp
5 VIII, **kännetecknat** av att det utförs i närvaro av syre.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av att den högt klorerade metanen är koltetraklorid.

10 3. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, **kännetecknat** av att katalysatorn består av nämnda metall, avsatt på en bärare av aluminium- eller titanoxid med en yta som ligger mellan 20 och 300 m²/g.

15 4. Förfarande enligt patentkrav 3, **kännetecknat** av att metallhalten ligger mellan 0,05 och 5 vikt-% av hela metallen plus bärare, företrädesvis 0,1 till 1 %.

20 5. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, **kännetecknat** av att temperaturen ligger mellan 30 och 350°C, företrädesvis mellan 100 och 250°C.

6. Förfarande enligt något av patentkraven 1-5, **kännetecknat** av att uppehållstiden ligger mellan 0,1 och 10 sek.

25 7. Förfarande enligt något av patentkraven 1-6, **kännetecknat** av att molförhållandet mellan H₂ och högt klorerade metaner är högre än 1 och företrädesvis ligger mellan 1 och 10.

30 8. Förfarande enligt något av patentkraven 1-7, **kännetecknat** av att molförhållandet mellan syre och väte ligger mellan 0,01 och 5 %.

35 9. Förfarande enligt något av patentkraven 1-8, **kännetecknat** av att metallen är platina.