

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 126913

Int. Cl. C 07 c 17/00 Kl. 12o-2/01
C 07 c 19/06

Patentsøknad nr. 3932/68 Inngitt 4.10.1968

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 15.4.1969

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 9.4.1973

Prioritet begjært fra: 13.10.-, 23.12.-67, 22.6.-
15.7.-, 7.8.1968 Tyskland, nr. F 53 759,
F 54 399, P 17 68 727, P 17 67 931,
P 17 93 131

Farbwerke Hoechst Aktiengesellschaft
vormals Meister Lucius & Brüning,
Postfach 80 03 20, 6230 Frankfurt (Main) 80,
Tyskland.

Oppfinnere: Hans Krekeler, Richard-Strauss-Str. 7, Wiesbaden,
Helmut Meidert, Stadtweg 11, Frankfurt (Main),
Wilhelm Riemanschneider, Loreleistr. 45, Frankfurt
(Main) og Lothar Hörnig, Rauenthaler Weg 14, Frankfurt
(Main), alle Tyskland.

Fullmektig: Bryns Patentkontor A/S

Fremgangsmåte til fremstilling av karbontetraklorid.

Karbontetraklorid fremstilles i stor teknisk målestokk enten ved klorering av metan resp. metankloreringsprodukter eller ved klorering av karbondisulfid. Med første fremgangsmåte er det tvangsmessig forbundet en dannelselse av 4 mol hydrogenklorid pr. mol karbontetraklorid. Derved går halvparten av det til metan-kloreringen nødvendige klor tapt som saltsyre, som som biprodukt bare har en liten teknisk interesse. Den annen fremgangsmåte som går ut fra karbondisulfid har den ulempe at for en økonomisk arbeidsmåte må det derved dannede svovel stadig gjenanvendes. Dette har til følge at det blir nødvendig med teknisk omstendelig og utbyttenedsettende yt-

126913

terligere fremgangsmåtettrinn som omsetningen av svovel med metan og Clausprosessen for omdannelse av det dannede hydrogensulfid til svovel eller omsetning av svovelklorid med karbondisulfid.

En ytterligere kjent fremgangsmåte til fremstilling av karbontetraklorid beror på dismutering av fosgen til et mol karbontetraklorid og et mol karbondioksyd. Denne prosess har imidlertid på grunn av faren ved håndtering av større mengder av det giftige fosgen og de høye katalysatoromkostninger hittil ikke fått noen økonomisk betydning.

Videre er det i US-patent nr. 2.854.491 omtalt en fremgangsmåte til klorolyse av cyklisk organiske forbindelser i nærvær og fravær av katalysatorer ved temperaturer på over 100°C og trykk over 4 atmosfærer. Her er det også nevnt at benzen kan anvendes som utgangsmateriale for fremstillingen av karbontetraklorid. I US-patent nr. 2.854.491 er det imidlertid ikke omtalt noen eksempler for den ikke katalyserte klorering av benzen til karbontetraklorid.

Oppfinnelsen vedrører en fremgangsmåte til fremstilling av karbontetraklorid ved forhøyet temperatur og forhøyet trykk i gassfase ved omsetning av benzen, klorerte aromatiske eller klorerte alifatiske hydrokarboner med overskytende klor, idet fremgangsmåten er karakterisert ved at man omsetter benzen, blandinger av benzen og klorerte aromatiske resp. alifatiske hydrokarboner, eller klorerte aromatiske forbindelser med kloroverskudd inntil 300% i fravær av katalysatorer, idet i første fremgangsmåtettrinn gjennomløper reaksjonskomponentene en forreaksjonssone som holdes ved temperaturer fra 6°C til 400°C , og omsettes deretter i annet fremgangsmåtettrinn i en korrosjonsfast reaktor ved temperaturer fra 400°C til 800°C og trykk fra 60 til 120 ato.

En ytterligere økning av omsetningen av benzen til karbontetraklorid og en økning av romtidsutbyttet ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kunne oppnås ved at man pr. liter reaktorvolum anvender pr. time 0,2-4 mol benzen og/eller de nedenfor som anvendesprodukter betegnedte blandinger av benzen og klorerte aromatiske eller alifatiske forbindelser eller klorerte aromatiske forbindelser og samtidig klor i et støkiometrisk overskudd mellom 25% og 300%, referert til den teoretisk nødvendige mengde.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen adskiller seg fra fremgangsmåten ifølge US-patent nr. 2.854.491 i første rekke deri at for den kontinuerlige fremstilling av karbontetraklorid anvendes ikke

katalysator. Videre adskiller den seg fra fremgangsmåten ifølge US patentet ved at den kontinuerlig ikke katalytiske omsetning av benzen eller av blandinger av benzen og klorerte aromatiske forbindelser med klor foregår i to reaksjonstrinn ved temperaturer på 6 til 400°C resp. 400 til 800°C i gassfase og ved trykk fra 65 til 120 at. Ytterligere forskjeller fra fremgangsmåten ifølge US patentet består i at omsetningen til karbontetraklorid gjennomføres såvel med støkiometriske mengder som også med overskudd inntil 300%, fortrinnsvis 25-300%, av klor og kan gjennomføres med anvendelser av 0,2 til 4 mol benzen eller blandinger av benzen og klorerte aromatiske forbindelser og et kloroverskudd på 25-300%.

Det betraktelige tekniske fremskritt ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen består i at ved totrinns-reaksjonen hindres den uønskede karbonutskillelse og derved muliggjøres først den kontinuerlige, ikke katalytiske fremstilling av karbontetraklorid i teknisk målestokk. Et ytterligere fortrinn ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen ligger deri at ved utelukkende anvendelse av benzen oppstår pr. dannet mol karbontetraklorid bare 1 mol saltsyre, hvorved det oppnås en vesentlig bedre klorutnyttelse enn ved metan-kloreringsprosessen. Dessuten bevirker anvendelse av forreaksjonssone (1. fremgangsmåte-trinn) at den sterkt eksoterme reaksjon av klorering av benzen og/eller anvendelsesproduktene delvis legges til forreaksjonssonen således at det muliggjøres en bedre varmebortføring fra den samlede reaksjon.

Sammenligningsforsøk til fremstilling av karbontetraklorid ved klorering av benzen ble gjennomført under betingelser slik de er angitt i US patent nr. 2.854.491 for den katalysatorfrie arbeidsmåte, i en kontinuerlig arbeidende apparatur. Reaksjonssonen var her til oppvarmet til 600°C; temperaturen lå således innenfor det i US patentet angitte område. Det viste seg imidlertid at en ikke katalysert omdannelse av benzen og klor til karbontetraklorid ikke er mulig i teknisk målestoff i det angitte temperaturområde. Som sammenligningseksempel 1 viser krakker benzen ved disse temperaturer i høy grad under dannelse av karbon, som utskiller seg i form av sot. Bortsett fra utbyttetap fører sotutskillelsene hurtig til tilstopninger av ledninger, avspenningsventiler, manometere og lignende apparaturodel. De umuliggjør dermed en kontinuerlig karbontetrakloridfremstilling. Spesielt uheldig er at fjerningen av sot bare er mulig på me-

126913

kanisk måte og således er meget tidsrøvende.

Videre er det overraskende at ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er på tross av anvendelsen av forreaksjonssonen hastigheten av karbontetrakloriddannelsen ennå merkbart større enn ved fremgangsmåten ifølge US patent nr. 2.854.491. I eksempel 1 i US patentet hvor det arbeides uten katalysator, er reaksjonstiden for ca. 80%-ig omsetning ved 600°C angitt med en time når man går ut fra heksaklorbenzen som utgangsmateriale. Antar man at i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen heksaklorbenzen opptrer som intermediært produkt, kunne den samlede reaksjon maksimalt forløpe så hurtig som det langsomste reaksjonstrinn. Ved anvendelse av forreaktor under sammenlignbare betingelser iakttar man imidlertid som det fremgår av eksemplene 1 og 2 at reaksjonstidene bare utgjør ca. 20 min., altså 1/3 av den i US patentet angitte reaksjonstid. Den betraktelig kortere reaksjonstid har den avgjørende fordel at man ved tilsvarende produksjonshøyde kan komme ut med mindre reaksjonsrom.

Også anvendelsen ifølge oppfinnelsen av 0,2 til 4 mol benzen og/eller anvendelsesprodukter med et kloroverskudd inntil 300% fører for så vidt til overraskende resultater, da det var å anta at ved liktblivende reaktorvolum, ved tilsvarende reaktorbygningstype og under samme reaksjonsbetingelser skulle en økning av mengden av anvendt benzen og/eller anvendelsesproduktet tvangsmessig føre til en nedsettelse av omsetning og utbytte. Man måtte vente at ved den med nærvær av større mengder av utgangsproduktet forbundne kortere oppholdstid ville likevekten av reaksjonen forskyve seg i retning mot utgangsproduktene benzen og/eller innsatsproduktene og klor og reaksjonstiden ikke være mer tilstrekkelig for en fullstendig gjennomklorering av benzen- og/eller innsatsproduktmolekylene og dermed for en fullstendig omsetning til tetraklorkarbon. Overraskende er imidlertid dette ikke tilfelle slik eksemplene 5 til 9 viser. Dessuten bevirker ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen utgangsstoffenes høye tilførselshastigheter i forreaksjonssonen en bedre og mer konstant innstilling av de nødvendige reaksjonstemperaturer. Den øvre grense av de benzen- og/eller innsatsproduktmengder som skal anvendes pr. liter reaktorvolum og time ligger ved ca. 4 mol. Den øvre grense kan ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen ikke absolutt høyaktig angis for samtlige mulige fremgangsmåtevarianter, da de avhenger avgjørende av reaktorens bygningstype og bortføringshastigheten for den opptredende

reaksjonsvarme. Reaksjonsvarmen må ved egnede, kjente forholdsregler bortføres så hurtig at det unngås en overoppvarmning av reaksjonsdeltagerne og reaksjonsproduktene såvel som en beskadigelse av reaktorbyggematerialet. Som spesielt egnet har det vist seg en langstrakt rørreaktor av varmfast stål som er foret med et korrosjonsfast materiale, og som består av et eneste strømningsrør.

Forreaksjonssonens temperaturområde skal ligge mellom 6 og 400°C, fortrinnsvis mellom 250 og 350°C. Den nedre temperaturgrense er fastlagt ved benzenets smeltepunkt resp. smeltepunktet av de klorerte aromatiske forbindelser resp. smeltepunktet av blandingen av benzen og innsatprodukter. Ved anvendelse av f.eks. heksaklorbenzen krever forreaksjonssonen en temperatur på minst 228°C. Den øvre temperaturgrense på ca. 400°C er gitt ved den begynnende krakking av det samtidig med klor innmatede benzen og/eller av innsatsproduktene. Reaksjonskomponentene klor og benzen og/eller innsatsprodukt er innpumpes fortrinnsvis i flytende form i forreaktoren. Blandingen av reaksjonskomponentene kan enten finne sted i kald tilstand, f.eks. ved værelsestemperatur, før eller først i forreaktoren. For fastlegelse av den nedre temperaturgrense er det uttrykkelig å bemerke at ved innføringen av de to reaksjonsdeltagere benzen og klor uten spesiell foroppvarming i reaktoren, må disse selvsagt gjennomløpe en oppvarmingssone på f.eks. 6 til 250°C. Denne korte oppvarmingsstrekning fra blandestedet til oppnåelse av temperaturen på 225°C skal definisjonsmessig medregnes til forreaktoren. Det er imidlertid også mulig for den nødvendige blanding av benzen og klor å se bort fra en forankoblet blandingsstrekning og å foreta denne blanding med en av de kjente fremgangsmåtetrekk, som f.eks. innbygninger inne i forreaktoren. Komponentene kan imidlertid også eventuelt blandes gassformet eller adskilt for oppvarmning og deretter innføres i forreaktoren. Ved anvendelse av blandinger av benzen og/eller innsatsprodukter er det ved et lavere benzeninnhold fordelaktig å blande komponentene adskilt i forreaktoren. Ved en høyere mengde benzen i blandingen er den sistnevnte arbeidsmåte foretrukket.

Den tekniske utførelsesform av forreaksjonssonen kan være meget mangfoldig. Man kan f.eks. anvende et rør resp. en rørslange, som er anbragt tett foran reaktoren og som utenfor reaktoren med en spesiell oppvarmningsinnretning, f.eks. med høytrykkdamp, et olje- eller saltbad eller med en elektrisk oppvarmning bringes til

126913

den ønskede temperatur. Man kan imidlertid også innbygge denne forreaksjonssone i form av et rør resp. en rørslange i selve reaktoren, hvilket er fordelaktig på grunn av den gunstige utnyttelse og ekstra styremuligheter av reaksjonsvarmen. Likeledes er det mulig å bygge den egentlige reaktor noe lengere og å benytte den første del som forreaktor ved å overholde de nevnte temperaturer fra 6 til 400°C. Videre er det også mulig å legge forreaksjonssonen ved reaktoruttredningen og ved hjelp av en motstrømsutveksler å avkjøle reaksjonsproduktet og samtidig å foroppvarme reaksjonskomponentene klor og benzen resp. blandingene av benzen og/eller innsatsprodukter. Videre er det mulig med konstruktive utførelsesformer av forreaksjonen som går ut over ovennevnte eksempler for opprettholdelse av det ønskede temperaturområde og for gjennomføring av blandingen av benzen og/eller innsatsproduktene og klor.

Mengdeforholdet mellom anvendt klor og anvendt benzen bestemmes hvis det utelukkende anvendes benzen av reaksjonsligningen



De anvendte mengder skal i dette tilfelle svare til de støkiometriske mengder av ovennevnte ligning, idet det imidlertid har vist seg gunstig med et mindre kloroverskudd inntil ca. 25 molprosent. Med den teoretisk nødvendige klormengde skal det i henhold til ovennevnte reaksjonsligning forstås den for kvantitativ omdannelse av benzen til karbontetraklorid støkiometrisk nødvendige mengde på 15 mol klor pr. mol benzen. Ved denne fremgangsmåte lar det seg imidlertid ikke oppnå en 100%-ig omsetning av benzen, men også andre biprodukter som heksakloreten, perkloretylen og trikloretylen opptrer i mindre mengder.

De ovennevnte biprodukter lar seg riktignok etter destillativ adskillelse igjen føre tilbake i reaktoren og omdanne i karbontetraklorid, imidlertid er dette forbundet med et ekstra teknisk utstyr. Av de klorerte biprodukter er heksaklorbenzen spesielt forstyrrende, da det på grunn av dets høye smeltepunkt på 227°C og dets gode sublimasjonsegenskaper lett setter seg av på legningsvegger, i ventiler og manometere og således kan føre til uheldige driftsavbrudd.

For unngåelse resp. nedsettelse av dannelsen av biprodukter anvendes derfor klor i forhold til benzen i et overskudd mellom 25 og 300%, fortrinnsvis 50 til 150%, av den for omdannelsen i karbontetraklorid teoretisk nødvendige mengde. Med 25%-ig klorover-

skudd er det å forstå en mengde på 18,75 mol klor pr. mol benzen og med 300%-ig kloroverskudd en mengde på 45 mol klor pr. mol benzen.

Den øvre grense for overskytende klormengde er gitt ved en nedgang av romtidsutbyttene, da klorete som ikke trer i reaksjon påkjenner reaksjonsrommet og derved virker såvel som fortynningsmiddel som også kan senke oppholdstiden under den tillatelige grad.

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen til fremstilling av karbontetraklorid kan man som eksemplene 10 til 23 viser med godt resultat istedenfor benzen også anvende blandinger av benzen og klorerte alifatiske eller aromatiske forbindelser eller klorerte aromatiske forbindelser. Selv ved anvendelse av meget stabile aromatiske forbindelser, f.eks. det høyklorerte difenylene, nedsettes hastigheten av karbontetrakloriddannelsen sammenlignet til denne ved anvendelse av benzen som eneste utgangsprodukt bare uvesentlig. Ved en økning av temperaturen inntil 750°C eller en forlengelse av oppholdstiden til over 20 minutter eller en økning av kloroverskuddet inntil 300% resp. ved forandring av flere av disse reaksjonsbetingelser lar det seg ved enkel reaksjon også omdanne meget stabile aromatiske mono- eller polyklorerte forbindelser med omsetning over 80% og utbytter over 90% til karbontetraklorid. Forholdet mellom benzen og klorerte aromatiske forbindelser kan svinge mellom 1:99 og 99:1 vektprosent. Fortrinnsvis anvendes blandinger av benzen og klorerte aromatiske forbindelser i forhold mellom 5:95 og 20:80 vektprosent.

Med klorerte aromatiske forbindelser skal det her forstås monoklorbenzen, diklorbenzener, triklorbenzener, tetraklorbenzener, pentaklorbenzener, heksaklorbenzener, mono- eller polyklorerte naftaliner, antracener, fenantrener og høyere kondenserte aromatiske forbindelser, som kan ha påkondensert alicykliske rester, mono- eller polyklorerte difenyler, trifenyler og høyere fenylsubstituerte forbindelser og aromatiske forbindelser med alifatiske sidekjeder, som i kjernen og/eller i sidekjedene er klorert en eller flere ganger.

Slike forbindelser lar seg fremstille etter kjente fremgangsmåter, f.eks. ved oksyklorering av aromater. Således fører eksempelvis den katalytiske omsetning av benzen med oksygen og klorhydrogen til en blanding av monoklorbenzen, diklorbenzen og triklorbenzen. Alt etter de valgte arbeidsbetingelser lar det seg ved oksyklorering av benzen og andre aromater også oppnå høyere kloreringsgrader. Det med disse metoder i aromatene innførte klor stammer fra den som bi-

126913

produkt dannede saltsyre som f.eks. fremkommer ved karbontetraklorid-fremstillingen av benzen eller kloreringen av aromater eller alifater og kan på denne måte anvendes nyttig. Anvendelsen av blandinger av klorerte aromatiske forbindelser og benzen har en betraktelig teknisk og økonomisk betydning. Herved er det mulig å omdanne de ved kloreringen av aromatiske forbindelser som biprodukter dannede forbindelser til det teknisk verdifulle karbontetraklorid. Videre kan det ved de ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen anvendte aromatiske klorerte forbindelser også dreie seg om kloreringsrester, som fremkommer som biprodukter ved kloreringsreaksjoner eller står til disposisjon etter adskillelse av hovedproduktet eller hovedproduktene som avfalls- eller residuuprodukter.

I stedet for blandinger av benzen og klorerte aromatiske forbindelser kan det for fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen også anvendes blandinger av benzen og klorerte alifatiske forbindelser som innsatsprodukter. Det var overraskende at også omsetningen av de ovenfor nevnte innsatsprodukter med klor til karbontetraklorid går glatt, som de følgende eksempler 24 til 27 viser. Også umettede, klorerte alifatiske forbindelser som ellers utmerker seg med en meget voldsom og ofte under karbondannelse forløpende reaksjon, kan ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen bremses i deres reaksjonsforløp og glatt omdannes i karbontetraklorid. På den annen side kan reaksjonshastigheten av de høyklorerte alifatiske forbindelser som heksakloretan eller perklorbutan, som ellers er meget stabile overfor ytterligere kloreringer, økes ved tilsetning av benzen. Dessuten har, spesielt de høyereklorerte alifatiske forbindelser ved kloreringen, ennå bare en forholdsvis liten positiv dannelsesvarme, således at den fra reaktoren utstrålte varme er større enn dannelsesvarmen av karbontetraklorid. I disse tilfeller har blandingen av klorerte alifatiske forbindelser med benzen den fordel å utligne reaktorens varmedannelse, da benzen ved perkloreringen avgir en større varmemengde enn de høyereklorerte alifatiske forbindelser.

Forholdet mellom benzen og klorerte alifatiske forbindelser kan svinge innen vide grenser, idet det også skal innesluttet en forurensning av benzen med klorerte alifatiske forbindelser eller en forurensning av de klorerte alifatiske forbindelser med benzen. Disse forurensninger kan ligge ved 1%, idet nøyaktigheten av analysen ved en slik stoffblanding kan tydelig svinge. Foretrukket er imidlertid en tilblending fra 2 til 22% benzen til de klorerte alifatiske

forbindelser eller en blanding av flere klorerte alifatiske forbindelser.

Med klorerte alifatiske forbindelser skal det forstås klormetyl, metylenklorid, kloroform, kloracetylen, vinylklorid, di-, tri- og tetrakloretylen, mono-, di-, tri-, tetra-, penta- og heksakloretaner, enkle, flere ganger og perklorerte propaner og propener, butaner, butener og butadiener og klorderivater av høyere alifatiske alkaner, alkener, polyalkener og alkiner og enkelt, flere ganger eller perklorerte cykloalifatiske forbindelser som f.eks. heksaklorcykloheksan.

Temperaturen i forreaksjonssonen skal ligge noe over smeltepunktet av den anvendte blanding av benzen og klorerte alifatiske forbindelser. Temperaturen i hovedreaksjonssonen kan i de fleste tilfelle ligge noe lavere, f.eks. 50°C lavere enn ved anvendelsen av ren benzen. Forøvrig foregår omsetningen av blandingene av benzen og klorerte alifatiske forbindelser under de allerede ovenfor nevnte reaksjonsbetingelser.

For fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen lar det seg også anvende blandinger av vilkårlig klorerte alifatiske eller aromatiske forbindelser, hvortil det foruten at svovelinnholdet må ligge under 200 mg/kg ikke må stilles noen spesielle renhetskrav. Ved anvendelse av blandinger av benzen og klorerte alifatiske forbindelser forstyrrer ikke mindre mengder av forurensninger som f.eks. etere, aldehyder, alkoholer, karboksylsyrer, acetater reaksjonen.

Trykket hvorved omsetningen av benzen og/eller innsatsproduktene med klor foretas til karbontetraklorid, skal ligge i området mellom 60 og 120 at.

Trykket frembringes foruten av temperaturen ved innpumpning av reaksjonskomponentene og holdes ved kontinuerlig arbeidsmåte konstant ved en avspenningsventil. Trykket i forreaktoren skal omtrent tilsvare hovedreaktorens trykk.

Temperaturen i reaktoren (2. fremgangsmåtettrinn) skal ligge mellom 400 og 800°C; derved er det foretrukket et område fra 560 til 620°C. Reaktorens oppvarming kan foregå med en av de vanlige tekniske metoder, fortrinnsvis på elektrisk måte eller ved varmekorbrenningsgasser. Ved tilstrekkelig store for- resp. reaktorenheter er det imidlertid å vente at den eksoterme varmedannelse er tilstrekkelig for en opprettholdelse av reaksjonstemperaturen. Muligens må

126913

den ønskede reaksjonstemperatur også opprettholdes ved en ekstra avkjøling.

Enskjønt de to utgangskomponenter benzen og/eller innsatsproduktene av klor kan innpumpes flytende i reaktoren, finner den egentlige reaksjon sted i gassfase. Under de angitte reaksjonstemperaturer mellom 400 og 800°C befinner alle utgangsprodukter såvel som slutt produktet karbontetraklorid seg i overkritisk, dvs. i gassformet tilstand. Det eventuelt som mellomprodukt opptredende heksaklorbenzen er i dets partialtrykk tilsvarende likeledes dampformet.

Som materiale for reaktor og forreaktor har det ved den høye korrosjonspåkjønning på grunn av klor og hydrogenklorid ved temperaturer på ca. 600°C vist seg egnet nikkel. Derved er det å foretrekke ren nikkel; imidlertid er det også som materiale mulig stål med en høy del av nikkel og spesiallegeringer. Reaktorens trykkpåkjønning ved de høye temperaturer opptas ved hjelp av en mantel av høyvarmfast stål.

Omsetningen av benzen og/eller innsatsproduktene med klor skal ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen utføres kontinuerlig. Det ikke forbrukte klor kan etter adskillelse av karbontetraklorid og helt eller delvis adskillelse av eventuelt opptredende heksaklorbenzen og eventuelt andre dessuten dannede biprodukter føres i krets og anvendes på nytt. Det eventuelt i mindre mengder opptredende heksaklorbenzen kan anvendes på nytt og lar seg under de angitte trykk- og temperaturbetingelser omdanne kvantitativt i karbontetraklorid.

Sammenligningseksempel 1.

Reaktoren består av en edelstål-autoklav av 5 liters innhold som er foret med rennikkelblikk. Til bedre strømningsføring er det dessuten innbygget strømningsføringsblikk av nikkel. Reaktorens oppvarmning foregår ved hjelp av elektrisk manteloppvarmning ved 580°C, målt på reaktorens ytre vegg. Et indre termoelement av reaktoren viser 600°C. I reaktorhodet innpumpes gjennom inntredelsesåpning klor og gjennom den annen inntredelsesåpning benzen. Kloret innføres ved hjelp av en membranstempelpumpe med avkjølt hode og benzen ved hjelp av en vanlig stempelpumpe. Ved reaktorens nedre del befinner det seg en avspenningsventil, likeledes av nikkel, med hvis hjelp reaktorens trykk holdes ved 60 ato. De avspente gasser avkjøles og utkondenseres først i en trykkløs utskiller og deretter i kuldefeller.

Benzenanvendelse pr. time = 78 g = 1 mol.

Kloranvendelse pr. time = 1200 g = 17 mol.

Etter 20 minutters driftstid var avspenningsventilen tilstoppet på grunn av sot og forsøket måtte avbrytes. En utbytteangivelse er følgelig ikke mulig.

Eksempel 1.

Det anvendes den samme apparative innretning som i sam-mengliningseksempel 1. Dessuten bygges imidlertid en slange av ren-nikkelrør av 4,20 m lengde og en indre vidde på 15 mm således foran reaktoren at slanges ender direkte munn i reaktorhodet. Denne for-reaksjonssone holdes med et oljebad på 250°C. De to reaksjonskompo-nenter klor og benzen innpumpes istedenfor i reaktorens hode ved for-reaksjonssonens begynnelse inn i nikkelslangen. Den indre reaktor-temperatur utgjorde 580-600°C.

Benzenanvendelse pr. time 78 g = 1 mol.

Kloranvendelse pr. time 1200 g = 17 mol.

Forsøket ble avbrutt etter 8 timer. Det ble isolert 5620 g karbontetraklorid, det er 76% av den teoretiske mengde. Den ikke til karbontetraklorid omdannede benzen gjenfinnes for den største del som heksaklorbenzen. Benzenen var omsatt kvantitativt. Romtids-utbyttet utgjorde 140 g karbontetraklorid pr. liter reaktor pr. time. Oppholdstiden i reaktoren utgjorde, under den antagelse at det hadde funnet sted en 100%-ig omsetning til karbontetraklorid, 17,9 minutter. Oppholdstiden i forreaksjonssonen under den forutsetning at kompo-nentene ikke har reagert med hverandre, utgjør 3,5 minutter.

Eksempel 2.

Arbeider man i samme apparatur som i eksempel 1 og an-vender pr. time 78 g = 1 mol benzen og 1275 g = 18 mol klor i forreak-toren og arbeider ved et trykk på 80 ato og en indre temperatur mellom 580 og 600°C, øker utbyttet av karbontetraklorid til 5920 g = 80,2% av den teoretiske.

Sammenligningseksempel 2.

For omsetningen anvendes som reaktor et loddrettstående rør av varmfast stål med en nikkelforing. Det har en lengde på 3300 mm og en innvendig vidde på 52 mm. Reaksjonskomponentene klor og benzen innpumpes ved værelsestemperatur ved reaktorens nedre ende. Reaksjonsgassblandingen uttas ved reaktorens hode. Ved dette sted

126913

befinner det seg også en avspenningsventil med hvis hjelp trykket i reaktoren holdes på 80 ato. De avspente reaksjonsgasser avkjøles og kondenseres først i trykkløst utskiller og deretter i kuldefeller. Reaktorens oppvarmning foregår ved hjelp av 2 elektriske manteloppvarmninger. Den nedre manteloppvarmning, som rekker til en høyde på 1 m, oppvarmes til maksimalt 250°C , temperaturen måledes med et indre termoelement. Denne strekningen som omfatter et reaktorvolum på 2 l, er forreaksjonssonen. Den øvre manteloppvarmning innstilles således at reaktorens indre temperatur tugjør 600°C ; denne strekning som omfatter et reaktorvolum på 5 liter er hovedreaktoren. Inn i denne apparatur innpumpes:

Benzen: 78 g = 1 mol pr. time

Klor: 1140 g = 16,1 mol pr. time (ca. 7% overskudd).

Forsøket ble avbrutt etter 5 timer. Foruten det unnvikende HCl og det overskytende klor, som dessuten med-river noe karbontetraklorid, ble det oppfanget:

3660 g CCl_4 = 79,3% av det teoretiske,

260 g heksaklorbenzen,

11 g heksaklorethan,

3 g tetrakloretylen.

Eomtidsutbyttet beregnet seg til 147 g karbontetraklorid pr. liter reaksjonsrom pr. time.

Eksempel 3.

Man arbeider i samme apparatur som i sammenlignings-eksempel 2 og velger de samme reaksjonsbetingelser. Det ble da anvendt:

Benzen: 78 g = 1 mol pr. time

Klor: 1700 g = 24 mol pr. time = 60% overskudd.

Etter 5 timers driftstid får man et kondensat hvor det er tilstede:

4040 g CCl_4 = 87,5% av det teoretiske,

149 g heksaklorbenzen,

0 g heksaklorethan,

0 g etylentetraklorid.

Romtidsutbyttet beregnet seg til 162 g CCl_4 pr. liter reaksjonsrom pr. time.

Eksempel 4.

Man arbeider i samme apparatur og under samme betingelser som i sammenligningseksempel 2 og i eksempel 3 og innpumper følgende innsatsmengder:

Benzen: 78 g = 1 mol pr. time

Klor: 2270 g = 32 mol pr. time = 113% overskudd.

I løpet av en driftstid på 5 timer ble det oppfanget:

4180 g CCl_4 = 90,8% av det teoretiske,

115 g heksaklorbenzen,

0 g heksakloreten,

0 g tetrakloretylen.

Romtidsutbyttet beregnet seg til 168 g CCl_4 pr. liter reaksjonsrom pr. time.

Eksempel 5 til 9.

Følgende forsøk ble gjennomført i den i sammenligningseksempel 2 omtalte apparatur.

Eksempel nr.	Mol benzen pr. 1 reaksjonsrom	Temp. °C	Klor-overskudd mol%	Omsetning %	Romtidsutbytte g/l. time
5	0,2	600	60	87,5	162
6	0,3	600	60	90,4	250
7	0,4	600	60	91,8	339
8	0,8	600	60	93,1	688
9	2,0	680	60	97,2	1795

I eksempel 9 ble omsetningen til karbontetraklorid gjennomført ved høyere temperatur, således at den økede omsetning ikke nøyaktig er sammenlignbar med verdiene i eksempel 1 til 4.

Eksempel 5 er et sammenligningseksempel til eksempel 3.

Eksempel 10.

For omsetningen anvendes som reaktor et loddrettstående rør av varmfast stål med en nikkelføring. Det har en lengde på 3300 mm og en innvendig vidde på 52 mm. Reaksjonskomponentene klor, benzen og/eller innsatsprodukter innpumpes ved værelsestemperatur ved reaktorens nedre ende. Reaksjonsblandingen uttas ved reaktorens hode. Ved dette sted befinner det seg også en avspenningsventil med hvis hjelp trykket i reaktoren holdes ved 80 atm. De avspente reaksjonsgasser avkjøles og kondenseres først i trykkløse utskillere

og deretter i kuldefeller. Reaktorens oppvarmning foregår ved hjelp av to elektriske manteloppvarmninger. Den nedre manteloppvarmning, som når til en høyde på ca. 1000 mm, oppvarmes til maksimalt 250°C; temperaturen måles med et indre termoelement. Denne strekning som omfatter reaktorvolum på ca. 2 liter, er forreaksjonssonen. Den øvre manteloppvarmning med en lengde på 2300 mm innstilles således at reaktorens indre temperatur utgjør 660°C; denne strekning som omfatter et reaktorvolum på 4,6 liter, er hovedreaktoren. Inn i denne apparatur innpumpes pr. time

763 g av en blanding av

- 1,1% benzen,
- 82,3% monoklorbenzen,
- 4,6% o-diklorbenzen,
- 11,6% m + p-diklorbenzen,
- 0,1% triklorbenzen

og 12 kg klor.

Regner man med en midlere molekylvekt av de klorerte aromatiske forbindelser på 118, så ble det innpumpet 1,3 mol pr. liter reaksjonsrom og time; det molare kloroverskudd lå ved 88% av den teoretisk nødvendige klormengde. Etter en reaksjonstid på ca. 3 timer forelå det i reaktoren konstante temperatur- og strømningsforhold. Reaksjonsproduktene ble med unntak av hydrogenklorid kondensert i oppfangningskar og kjøleffeller. Etter avdestillering av overskytende klor, som kan foregå kontinuerlig, ble det pr. time dannet

- 5640 g karbontetraklorid,
- 98 g heksaklorbenzen.

Det tilsvarer en omsetning til karbontetraklorid på 94,7% og til heksaklorbenzen på 5,3%. Romtidsutbyttet utgjorde 1227 g karbontetraklorid pr. liter reaksjonsrom pr. time.

Eksempel 11.

I samme apparatur som omtalt i eksempel 10 og under samme trykk- og temperaturforhold ble det pr. time anvendt:

735 g av en blanding av

- 14,20% monoklorbenzen,
- 27,00% o-diklorbenzen,
- 0,03% m-diklorbenzen,
- 47,60% p-diklorbenzen,
- 10,80% samlede triklorbenzener,
- 0,40% samlede tetraklorbenzener

126913

og 7,4 kg klor.

Regner man med en midlere molekylvekt av blandinger på 147, så innpumpes 1,1 mol pr. liter reaksjonsrom. Det molare kloroverskudd ligger ved 61%. Reaksjonsproduktene ble oppfanget som angitt i eksempel 1.

Man får pr. time

4280 g karbontetraklorid svarende til et utbytte på
92,8% og

99 g heksaklorbenzen tilsvarende et utbytte på 7,0%.

Romtidsutbyttet lå ved 932 g karbontetraklorid pr. liter reaksjonsrom pr. time.

Eksempel 12.

I samme apparatur som omtalt i eksempel 10, under samme trykkforhold, imidlertid ved 600°C indre temperatur anvendes pr. time:

4 g (~0,05 mol) benzen,
141 g (0,95 mol) o-diklorbenzen og
1167 g klor (45% overskudd).

Man får som omtalt i eksempel 10, 840 g karbontetraklorid (91% utbytte) og 26 g heksaklorbenzen (9% utbytte). Romtidsutbyttet lå ved 183 g karbontetraklorid pr. liter pr. time.

Eksempel 13.

Det arbeides som i eksempel 12; istedenfor o-diklorbenzen anvendes den samme molmengde (0,95 mol = 205 g) 1,2,4-triklorbenzen. Man får 824 g karbontetraklorid, hvilket tilsvarende et utbytte på 89,3% og 29 g heksaklorbenzen = 10,3% utbytte. Romtidsutbyttet utgjør 179 g/l.time.

Eksempel 14.

I samme apparatur som i eksempel 10 og under samme trykkbetingelser, imidlertid ved en temperatur på 680°C anvendes pr. time:

1106 g av en blanding av

5,5% benzen
94,5% monoklorbenzen
14,5 kg Cl₂ (45% overskudd).

Man får 8450 g karbontetraklorid pr. time, hvilket tilsvarende en omsetning på 91,7%. Romtidsutbyttet ligger ved 1840 g/l. time.

126913

Eksempel 15.

Man arbeider under samme betingelser som i eksempel 14 og anvender pr. time
1056 g av en blanding av
20% benzen og
80% monoklorbenzen
og 14,5 kg klor (41% overskudd).

Man får 8760 g karbontetraklorid pr. time, hvilket tilsvarende en omsetning på 94,8%. Romtidsutbyttet utgjør derved 1905 g/l.time.

Eksempel 16.

I samme apparatur som i eksempel 10 og under samme trykkbetingelser, imidlertid ved en temperatur på 640°C anvendes pr. time:

726 g av en blanding av
50% heksaklorbenzen og
50% benzen,

som holdes flytende ved 150°C og innpumpes ved denne temperatur i reaktoren, og 6,2 kg klor (82% overskudd).

Man får 3280 g karbontetraklorid pr. time, hvilket tilsvarende en omsetning på 88,6% og 119 g heksaklorbenzen (10,5% omsetning).

Romtidsutbyttet utgjør 714 g/l. time.

Eksempel 17.

I samme apparatur som i eksempel 10 og under samme trykk, imidlertid ved en reaktorindrettemperatur på 700°C, anvendes pr. time:

223 g diklordifenyl, en teknisk blanding av forskjellige isomere, som dessuten også inneholder 3 til 4% triklordifenyl og 39 g benzen og 3,2 kg klor (30% overskudd).

Man får 2198 g karbontetraklorid, hvilket tilsvarende et 95,2%-ig utbytte. Romtidsutbyttet ligger ved 478 g/l.time.

Eksempel 18.

I samme apparatur som i eksempel 10 og under samme trykk, imidlertid ved en reaktorindrettemperatur på 650°C anvendes pr. time:

396 g 1,2-diklor-naftalin, som oppvarmes til 50°C,
78 g benzen og
8,5 kg klor (105% kloroverskudd).

Det oppstår 3768 g karbontetraklorid, hvilket tilsvarer et utbytte på 94,1%. Romtidsutbyttet ligger ved 316 g/l.time.

Eksempel 19.

I samme apparatur som i eksempel 10 og under samme trykk, imidlertid ved en reaktorindrettemperatur på 630°C anvendes pr. time:

506 g benzyklorid og

78 g benzen og

11,7 kg klor (97% overskudd).

Det fåes 4800 g karbontetraklorid, hvilket tilsvarer en omsetning på 91,6%. Det ble funnet 86 g heksaklorbenzen svarende til en omsetning på 6,0%.

Eksempel 20.

Arbeider man som angitt i eksempel 19, anvender imidlertid istedenfor benzyklorid samme mengder p-klorbenzyklorid, så får man 3950 g karbontetraklorid, svarende til en omsetning på 92,1%. Romtidsutbyttet utgjør 858 g/l.time. Som biprodukt ble det likeledes funnet heksaklorbenzen.

Eksempel 21.

I samme apparatur som omtalt i eksempel 10 anvendes under de samme trykkbetingelser, imidlertid ved en reaktorindrettemperatur på 650°C pr. time:

535 g av en blanding av

92,5% benzen,

6,1% monoklorbenzen,

1,4% p-diklorbenzen og

13,0 kg klor (84% overskudd).

Man får etter den samme som i eksempel 1 beskrevne opparbeidelsesmetode 5930 g karbontetraklorid og 65 g heksaklorbenzen pr. time, hvilket svarer til et utbytte av referert til den anvendte blanding. Romtidsutbyttet utgjør 1200 g/l.time.

Eksempel 22.

I samme apparatur og under samme reaksjonsbetingelser som omtalt i eksempel 10, anvendes pr. time:

450 g monoklorbenzen og

6,4 kg klor (61% overskudd).

Man får under de samme opparbeidelsesbetingelser som omtalt i eksempel 10, 3450 g karbontetraklorid pr. time, hvilket svarer

126913

til et utbytte på 93,4%. 6,2% av monoklorbenzenen ble omsatt til heksaklorbenzen (71 g). Romtidsutbyttet utgjør 750 g/l.time.

Eksempel 23.

I samme apparatur og under samme trykkbetingelser som omtalt i eksempel 10, imidlertid ved en reaktorindrettemperatur på 600°C anvendes pr. time:

282 g (1,9 mol) o-diklorbenzen og

2340 g klor (34% overskudd).

Det fåes etter den i eksempel 10 omtalte opparbeidelsesmetode 1600 g karbontetraklorid, svarende til et utbytte på 91% og 48 g heksaklorbenzen, svarende til et utbytte på 8,9% referert til anvendt diklorbenzen.

Eksempel 24.

For omsetningen anvendes som reaktor et loddrettstående rør av varmfast stål med en nikkelføring. Det har en lengde på 3300 mm og en innvendig vidde på 52 mm. Reaksjonskomponentene klor og de organiske forbindelser innpumpes ved værelsestemperatur ved reaktorens nedre ende. Reaksjonsgassblandingen uttas ved reaktorens hode. Ved dette sted befinner det seg også en avspenningsventil med hvis hjelp trykket i reaktoren holdes på 80 atm. De avspente reaksjonsgasser avkjøles og kondenseres først i trykkløse utskillere og deretter i kjølefaller. Reaktorens oppvarmning foregår ved hjelp av to elektriske manteloppvarmninger. Den nedre manteloppvarmning som rekker til en høyde på 1000 ml, oppvarmes til maksimalt 250°C; temperaturen måles med et indretermoelement. Denne strekning som omfatter et reaktorvolum på 2 liter, er forreaksjonssonen. Den øvre manteloppvarmning innstilles således at reaktorens indre temperatur utgjør 590 til 600°C; denne strekning som omfatter et reaktorvolum på 4,6 l, er hovedreaktoren.

Inn i denne apparatur innpumpes pr. time 988 g av en blanding av

5,0% benzen,

9,5% karbontetraklorid,

60,8% heksakloreten,

1,9% pentakloreten,

18,0% tetrakloretylen,

4,8% trikloretylen,

som holdes ved 75°C for å hindre en utkrystallisering og 1,4 kg klor (tilsvarende et 28%-ig overskudd over den støkiometriske nødvendige klormengde).

126913

Etter en reaksjonstid på 5 timer forelå det i reaktoren konstante temperatur-, trykk og strømningsforhold. I den trykkløse forutskiller, som var utformet som et tomt kar av 10 liters innhold uten spesiell avkjøling, ble heksaklorbenzenet adskilt. I 6 øter hverandre koblete til ca. -60°C avkjølte dypkjølefeller ble det utskilt karbontetraklorid, klor og spor av heksaklorbenzen. Hydrogenklorid ble ikke kondensert. Etter avdestillering av overskytende klor, som kan foregå kontinuerlig får man pr. time sammen med produktet fra forutskilleren

1840 g karbontetraklorid,

27 g heksaklorbenzen.

Romtidsutbyttet utgjorde 400 g tetraklorkarbon/1.time. Da biproduktet heksaklorbenzen bare kan stamme fra benzentilsetningen, ble benzenen til 85% omdannet i heksaklorbenzen. Omdannelsen av de klorerte hydrokarboner i karbontetraklorid utgjorde praktisk talt 100%.

Eksempel 25.

I samme apparatur som i eksempel 24 og under tilsvarende reaksjonsbetingelser ble det pr. time innpumpet:

5250 g av en blanding av

13,8% benzen,

16,2% karbontetraklorid,

42,2% heksakloreten,

1,1% pentakloreten,

22,7% tetrakloretylen,

4,0% trikloretylen,

som ble holdt ved 50°C og 18,3 kg klor (53% overskudd).

Opparbeidelsen foregikk som omtalt i eksempel 1.

Man får

8780 g karbontetraklorid,

1940 g heksaklorbenzen.

Romtidsutbyttet utgjorde 1910 g karbontetraklorid/1.time. Utbyttet referert til de klorerte hydrokarboner lå ved 100%. Omsetningen av benzendelen til karbontetraklorid lå ved 26,6%; 73,4% hadde omdannet seg i heksaklorbenzen. Sistnevnte kan igjen anvendes i reaksjonen.

Eksempel 26.

I samme apparatur som i eksempel 24 og under samme reaksjonsbetingelser ble det pr. time innpumpet:

1520 g av en blanding av

126913

20% benzen,
 40% 1,2-diklorethan,
 40% 1,1,2-triklorethan
 og 11,0 kg klor (= 44% overskudd).

Etter opparbeidelse analogt eksempel 24 får man:

6020 g karbontetraklorid,
 267 g heksaklorbenzen.

Det tilsvarer et romtidsutbytte på 1310 g/l.time,
 en omsetning av de klorerte alifatiske forbindelser på 100% og en
 omsetning av benzen til **karbontetraklorid på 76.0 %**.

Eksempel 27.

I samme apparatur som i eksempel 24 og under samme trykk,
 imidlertid ved 650°C ble det pr. time anvendt:

810 g av en blanding av

75% benzen,
 25% heksaklorcykloheksan (isomerblanding med lite inn-
 hold av γ -formen)

som ble holdt på 70°C og 17,5 kg klor (= 97% overskudd).

Etter opparbeidelse analogt eksempel 24 får man:

7200 g karbontetraklorid,
 193 g heksaklorbenzen.

Dette tilsvarer et romtidsutbytte på 1565 g/l.time og
 en omsetning av den anvendte blanding på 91,9% til karbontetraklorid
 og 8,0% til heksaklorbenzen.

P a t e n t k r a v :

Fremgangsmåte til fremstilling av karbontetraklorid ved
 forhøyet temperatur og forhøyet trykk i gassfase ved omsetning av
 benzen, klorerte aromatiske eller klorerte alifatiske hydrokarboner
 med overskytende klor, k a r a k t e r i s e r t ved at man om-
setter benzen, blandinger av benzen og klorerte aromatiske rsp. ali-
 fatiske hydrokarboner, eller klorerte aromatiske forbindelser med
 kloroverskudd inntil 300% i fravær av katalysatorer, idet i første
 fremgangsmåte-trinn gjennomløper reaksjonskomponentene en forreak-
 sjonssone som holdes ved temperaturer fra 6°C til 400°C, og omsettes
 deretter i annet fremgangsmåte-trinn i en korrosjonsfast reaktor ved
 temperaturer fra 400°C til 800°C og trykk fra 60 til 120 ato.

Anførte publikasjoner:

Fransk patent nr. 1426624
 U.S. patent nr. 2854491