



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 249 008 A1

4(51) C 07 C 17/15
C 07 B 39/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C / 290 210 0

(22) 14.05.86

(44) 26.08.87

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, DD

(72) Vogel, Gerhard, Dr. rer. nat. Dipl.-Phys.; Kochmann, Werner, Prof. Dr. rer. nat., Dipl.-Chem.; Lippert, Siegfried, Dr. rer. nat. Dipl.-Phys.; Ondruschka, Bernd, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Sattelmayer, Willi, Dipl.-Chem.; Zimmermann, Gerhard, Prof. Dr. habil. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Oxichlorierung von C₁ bis C₄-Alkanen und/oder deren partiell chlorierten Derivaten

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von niederen C₁- bis C₄-Chlorkohlenwasserstoffen durch Oxichlorierung von niederen Alkanen und/oder deren partiell chlorierten Derivaten. Bei der Oxichlorierung von Kohlenwasserstoffen, speziell bei Alkanen, ist die Beherrschung der Reaktionstemperatur von entscheidender Bedeutung. Die Temperaturen dürfen einen bestimmten Wert (etwa 300–350 °C) nicht überschreiten, um den Abbrand des eingesetzten Kohlenwasserstoffs nicht unökonomisch hoch werden zu lassen. Das trifft insbesondere auf das reaktionsträge Methan und seine chlorierbaren Derivate zu, die bisher nicht unter 400–450 °C oxichloriert werden konnten. Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Vermeidung der hohen Ausbeuteverluste. Erfindungsgemäß wird die dafür notwendige Absenkung der Reaktionstemperatur, insbesondere beim Methan, durch das Einspeisen geringer Mengen Azoalkane (z. B. Azomethan) erreicht. Das Verfahren kann vorteilhafterweise mehrstufig, in Kopplung mit einem Deacon-Prozeß, durchgeführt werden. Die Erfindung kann in vorhandenen technischen Anlagen, z. B. in einer Methanchlorierungsanlage, angewendet werden.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Oxidchlorierung von C₁- bis C₄-Alkanen und/oder deren partiell chlorierten Derivaten durch Umsetzung der zu chlorierenden Edukte mit Chlorwasserstoff oder mit Gemischen von HCl und Chlor und einem sauerstoffhaltigen Gas in der Gasphase in Gegenwart bekannter Katalysatoren, **gekennzeichnet dadurch**, daß eine geringe Menge eines C₁- bis C₄-Azoalkans in das Reaktionsgas eingespeist wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Azoalkane in Konzentrationen von 0,01 bis 1 Mol-%, vorzugsweise 0,02 bis 0,2 Mol-%, bezogen auf den eingesetzten Chlorwasserstoff eingesetzt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Azoalkan nach einer teilweisen Umsetzung des Alkans, gegebenenfalls mit einer Teilmenge von Alkan, zugeführt wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

• **Anwendungsgebiet der Erfindung**

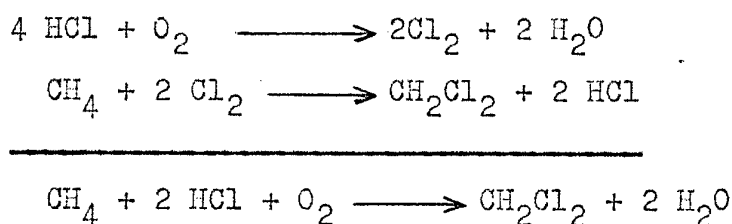
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von C₁- bis C₄-Chlorkohlenwasserstoffen durch Oxichlorierung von niederen Alkanen und/oder deren partiell chlorierten Derivaten.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Niedere Chlorkohlenwasserstoffe sind in den meisten Fällen verhältnismäßig einfach durch Gasphasenchlorierung darstellbar. Der Zwangsanfall von wäßriger Salzsäure und die begrenzte Einsatzfähigkeit der anfallenden Rohsäure erfordert aus stoffwirtschaftlichen und ökologischen Gründen notwendigerweise ihre Wiederverwendung. Folgerichtig wurde versucht, den exothermen Deacon-Prozeß ($2\text{HCl} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$) mit der exothermen Chlorierung von Kohlenwasserstoffen und/oder unvollständig chlorierter Derivate zu koppeln. Dieses „Oxichlorierung“ genannte Verfahren ist Gegenstand zahlreicher Patente und Grundlagenpublikationen (vgl. M. M. Mallikarjunan, 5. Zahed Husain, 7. Scient. Ind. Res. 42 [1983], 209–222) und wird bereits technisch für die Vinylchloridherstellung bzw. als Raschig-Verfahren (Oxichlorierung von Benzen) genutzt.

Es ist bekannt, daß niedere Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls anteilig, oxichloriert werden können, wobei diese Reaktionen stets sehr komplexer Natur sind. Umsetzungen von Chlor, Chlorwasserstoff und Sauerstoff mit dem kohlenwasserstoffhaltigen Edukt schließen die Gegenwart eines Oxichlorierungskatalysators ein. Der Chlorwasserstoff kann zum einen direkt eingeführt werden, er kann andererseits jedoch auch ein Folgeprodukt der Umsetzung von Chlor oder einem Chlorkohlenwasserstoff mit dem Alkan sein. Denkbar ist ferner seine Generierung aus gesättigten wie ungesättigten Chlorderivaten, die in die Reaktion eingeführt oder dort durch Umsetzung gebildet werden. Durch Oxidation entsteht Chlor, das in Gegenwart von Deacon-Katalysatoren unter Bildung der Zielprodukte reagiert.

Im Falle der Methanumwandlung zu Dichlormethan läßt sich die Bruttoreaktion wie folgt wiedergeben:



d. h. 1 mol Chlorwasserstoff bedingt 0,5 mol Sauerstoff.

Es ist eine Reihe von Versuchen unternommen worden, beispielsweise Chlormethane aus Methan, Chlorwasserstoff und einem sauerstoffhaltigen Gas, wie z. B. Luft oder reinem Sauerstoff in Gegenwart eines Metallhalogenidkatalysators bei erhöhter Temperatur im Fest- und/oder Wirbelbett-Verfahren zu erzeugen (DE-OS 1954348 [1970], 1996000 [1971], 2058363 [1971]; DD-PS 89398 [1970]; SU-PS 446497 [1974]; US-PS 3267161 [1966]).

Die Versuche, Methan mit hinreichend befriedigender Ausbeute einer Oxichlorierung zu unterziehen, sind wegen der bekannten Reaktionsträgheit dieses Alkans bislang als ökonomisch nicht zufriedenstellend einzuschätzen. Für die Oxichlorierung von Methan sind Temperaturen höher als 400°C notwendig. Die hohen Temperaturen führen auch im Wirbelbett zwangsläufig zu einer geringen Ausbeute (Abbrand) und zur Minderung der Qualität der Zielprodukte.

Ein weiterer Nachteil hoher Reaktionstemperaturen zeigt sich bei Verwendung typischer Oxichlorierungskatalysatoren infolge der Flüchtigkeit des Kupferchlorids. Modifizierte Katalysatoren, z. B. mit Lanthan und Neodym zusammen mit geringen Mengen an Praseodym und Samarium (DE-AS 1493376 [1973]), liefern gute Ergebnisse; ihre Herstellungskosten liegen allerdings enorm hoch.

Problematisch ist bei allen bekannten Oxichlorierungsverfahren ferner die korrosive Natur der Gase und die Explosionsgefahr infolge der Mischung von Sauerstoff und Kohlenwasserstoff bei erhöhten Temperaturen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Chlorkohlenwasserstoffen, insbesondere von Chlormethanen, aus Kohlenwasserstoffen, Chlorwasserstoff und einem sauerstoffhaltigen Gas, das bei hohem Umsatz an Chlorwasserstoff die Verbrennung des Kohlenwasserstoffs, vorzugsweise des Methans und der entsprechenden Chlorderivate weitgehend unterdrückt und den Anteil von Nebenprodukten stark vermindert.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, in Gegenwart üblicher Katalysatoren die Reaktionstemperaturen bei der Oxichlorierung von Methan und/oder anderen Kohlenwasserstoffen soweit herabzusetzen, daß das Verfahren bezogen auf Eduktumsatz und Produktselektivität wirtschaftlich wird.

Erfindungsgemäß läßt sich die Reaktionstemperatur der Oxichlorierung von Methan und anderen niederen Kohlenwasserstoffen dadurch herabsetzen, daß dem Gemisch von Kohlenwasserstoffen und/der deren partiell chlorierten Derivaten, Chlorwasserstoff und einem sauerstoffhaltigen Gas in geringen Mengen ein Radikalinitiator, vorzugsweise ein niederes Azoalkan, zugeführt wird. Die Azoalkane werden in Konzentrationen von 0,01 bis 1 Mol-%, vorzugsweise 0,02 bis 0,2 Mol-%, bezogen auf den eingesetzten Chlorwasserstoff eingesetzt.

Die erfindungsgemäße Wirkung dieser Azoalkane ist besonders bei der Oxichlorierung von Methan von Bedeutung. Dabei kann auf die bekannten auf Kupferchlorid bzw. Chromoxid aufgebauten Katalysatoren vorteilhafterweise zurückgegriffen werden. Statt 400–450°C, die üblicherweise für die oxichlorierende Behandlung von Methan aufgewendet werden müssen — was in der Regel mit einem Verbrennungsanteil von 10–30% des eingesetzten Methans verbunden ist — kann man nunmehr die Oxichlorierung bei Temperaturen unter 400°C, vorzugsweise unter 330°C, realisieren. Dabei liegt die Abbrandquote des Methans unter 10%, in den meisten Fällen zwischen 2–4%.

Diese Werte werden erhalten, wenn das Mengenverhältnis von Chlorwasserstoff zu Sauerstoff so eingestellt wird, daß es 1,8–1,9:1 beträgt. Empfehlenswert ist dabei ein solches Fahrregime, in dem der Sauerstoffgehalt geringfügig über den o. g. stöchiometrischen Verhältnissen liegt, vorteilhafterweise ca. 5–10%. Wesentlich für das Verfahren ist dabei, daß das Sauerstoffangebot drastisch reduziert ist, bevor die Zudosierung von geringen Mengen Azoalkan erfolgt. Eine besondere Ausführungsform des Verfahrens ist eine mehrstufige Oxichlorierung. Bei dem Verfahren wird der eingesetzte Chlorwasserstoff zunächst in einer Vorstufe mit der vollständigen Aufwandmenge an Sauerstoff einem Deacon-Prozeß mit traditionellen Katalysatoren unterzogen. In einer zweiten Stufe wird das erhaltene Chlor mit der Gesamt- oder mit einer Teilmenge an zu chlorierenden Kohlenwasserstoffen bzw. deren Derivate umgesetzt. In einer dritten Stufe wird das Azoalkan zudosiert und in Gegenwart eines üblichen Katalysators die Reaktion durchgeführt. Gleichzeitig ist auch eine Zudosierung von einer Teilmenge des niederen Alkans und/oder deren Derivate in der 3. Stufe gemeinsam mit der Aufwandmenge an Azoalkan möglich. Weiterhin kann erfindungsgemäß bereits in der zweiten Stufe eine geringe Menge Azoalkan, vorzugsweise bis 20% der Aufwandmenge, zugesetzt werden.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an vier Beispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1

Es wird ein Wirbelschichtreaktor verwendet. Er besteht aus einem 75 cm langen Nickelrohr mit 5 cm lichtigem Durchmesser. Der Reaktor ist mit einer elektrischen Mantelheizung ausgestattet. Die Höhe der Wirbelschicht beträgt 25 bis 30 cm. Die Temperatur in ihr wird mit Thermoelementen gemessen. Als Anströmboden dient eine Nickellochplatte mit 10 gleichmäßig über die Grundfläche verteilten Bohrungen von je 0,8 mm Durchmesser. Als Katalysator wird z. B. Kupferchlorid mit Kalium- und Magnesiumchlorid auf einem inerten Träger verwendet. Die spezifische Kontaktfläche beträgt 15 m²/g, die Korngröße des Katalysators liegt zwischen 0,15 und 0,35 mm.

In den Reaktor wird das vorgewärmte Reaktionsgemisch folgender Zusammensetzung eingeleitet:

120 l/h Methan, 50 l/h Chlorwasserstoff, 27 l/h Sauerstoff und 0,02 l/h Azomethan.

Die Reaktionstemperatur liegt zwischen 325°C und 350°C. Der HCl-Umsatz beträgt 92%, die Verbrennung des umgesetzten Methans liegt bei 3,8%.

Beispiel 2

Die Reaktion wird mehrstufig entsprechend dem dargestellten Schema (Fig. 1) durchgeführt.

Eine mit einer elektrischen Mantelheizung umgebenes Nickelrohr von 2,5 cm lichtigem Durchmesser und 40 cm Länge wird mit einem Katalysator auf Kupferchloridbasis analog Beispiel 1 oder einem anderen Deacon-Katalysator gefüllt.

In diesem Reaktor (R1) wird ein auf ca. 200°C vorgeheiztes Reaktionsgasgemisch folgender Zusammensetzung geleitet:

16 l/h Chlorwasserstoff

8,4 l/h Sauerstoff.

Die Reaktionstemperatur wird bei 450°C gehalten. Dem beschriebenen Reaktor schließt sich ein Zwischenstück von ca. 50 cm Länge mit einem Kühler (K1) an, der das Reaktorgas auf ca. 150–180°C abkühlt. Im Mischer (M2) wird Methan mit einem Durchsatz von 30 l/h zugemischt und anschließend im Reaktor (R2) zur Reaktion gebracht. R2 ist analog R1 aufgebaut und ebenfalls mit Katalysator analog Beispiel 1 gefüllt. Die Reaktionstemperatur wird bei 320°C gehalten.

Im folgenden Kühler (K2) wird das Reaktionsgas auf 120 bis 150°C abgekühlt. Im Mischer (M3) wird Azomethan mit einer Aufwandmenge von 16 ml/h zusammen mit 10 l/h Methan mit dem Reaktionsgas vermengt. R3 ist analog R1 und R2 aufgebaut und ausgestattet. Die Reaktionstemperatur wird zwischen 315°C und 325°C gehalten. Der Chlorwasserstoffumsatz liegt bei 94%, die Verbrennung des umgesetzten Methans beträgt 3,2%.

Beispiel 3

Die Versuchsanordnung ist analog Beispiel 2.

In die erste Stufe werden eingespeist:

20 l/h Chlorwasserstoff

8 l/h Sauerstoff

Die Reaktionstemperatur liegt bei 450°C.

In der 2. Stufe werden zum Reaktionsgas aus der 1. Stufe 30 l/h Methan zugemischt und bei 320°C zur Reaktion gebracht.

In der 3. Stufe werden zum Reaktionsgas aus der 2. Stufe 10 l/h Methan mit 8 ml/h Azomethan eingespeist. Die Reaktionstemperatur liegt bei 320°C.

Der Chlorwasserstoffumsatz beträgt 78%, die Verbrennung des umgesetzten Methans liegt bei 2,3%.

Beispiel 4

Analog Anordnung zum Beispiel 2

In der 1. Stufe werden dosiert:

20 l/h Chlorwasserstoff und

10,5 l/h Sauerstoff.

Die Reaktionstemperatur wird bei 450°C gehalten. In der 2. Stufe werden zum Reaktionsgas aus der 1. Stufe 35 l/h Methan, vermischt mit 2 ml/h Azomethan, zugeführt und bei 320°C zur Reaktion gebracht. In der 3. Stufe werden zum Reaktionsgas aus der 2. Stufe 15 l/h Methan mit 8 ml/h Azomethan eingespeist. Die Reaktionstemperatur liegt bei 320°C.

Der HCl-Umsatz beträgt 92% und die Verbrennungsquote des umgesetzten Methans 2,5%.

Fig. 1

