



PATENTSCHRIFT 128 880

Wirtschaftspatent

Teilweise aufgehoben gemäß § 6 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

(11) 128 880 (45) 30.01.80 Int.Cl.³ 3(51) C 07 C 19/02
C 07 C 17/10
(21) WP C 07 c / 196 421 (22) 17.12.76
(44)¹ 14.12.77

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, DD
(72) Kochmann, Werner, Dr. Dipl.-Chem.; Strauß, Karl-Hugo, Dr.
Dipl.-Chem.; Lippert, Siegfried, Dr. Dipl.-Phys.; Sattelmayer,
Willi, Dipl.-Chem.; Arnhold, Siegfried, Dipl.-Chem., DD
(73) siehe (72)
(74) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, Patentabteilung, 44 Bitterfeld

(54) Verfahren zur Herstellung von chlorierten Methanen

¹⁾ Ausgabetag der Patentschrift für das gemäß § 5 Absatz 1 AndG zum PatG erteilte Patent



Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von chlorierten Methanen durch thermische Chlorierung von Methan oder von Gemischen aus Methan und chlorierten Methanen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bei der Chlorierung von Methan oder von beliebigen Gemischen aus Methan und Methylchlorid werden verschiedene Reaktortypen und unterschiedliche Reaktionsbedingungen verwendet. Die Reaktorform, die Temperaturführung und der Druck richten sich nach der gewünschten Zusammensetzung des Reaktionsgases beim Austritt aus dem Reaktor. Die Reaktion kann durch die Wahl der Verfahrensbedingungen so gesteuert werden, daß ein oder

zwei Chlorkohlenwasserstoffe als bevorzugte Hauptprodukte anfallen. Die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes hängt hauptsächlich von dem Verhältnis von Methan zu Chlor ab. Hohe Ausbeuten an niedrig chlorierten Chlormethanen werden erhalten, wenn das Verhältnis auf der Seite des Methanüberschusses liegt. Für eine ökonomisch günstige Herstellung von Methylenchlorid und Chloroform ist es erforderlich, daß nach der Kondensation der Chlorierungsprodukte verbleibende Gemisch von Methan und Methylchlorid mit dem Frischmethan in den Reaktor zurückzuleiten. Man verwendet bei der Methanchlorierung Reaktoreingangsverhältnisse zwischen Methan und Chlor, bzw. zwischen Methan-Methylchlorid-Mischungen und Chlor von 5 : 1 bis 5,5 : 1. Die Reaktionstemperatur liegt maximal bei 500 °C, da oberhalb dieser Temperatur Ruß auftritt. Es ist bekannt, daß die Rußbildung durch geringen Zusatz von Luft oder von Sauerstoff vermieden werden kann. Bei Verwendung von Luft wird Inertgas in den Reaktor hineingeschleppt, das später zusammen mit dem Methan aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden muß. Bei Verwendung von Sauerstoff entsteht hauptsächlich Kohlenoxid, das ebenfalls entfernt werden muß. In der Praxis zeigt sich außerdem, daß jede Spur von Sauerstoff die Reaktionsgeschwindigkeit herabsetzt und trotzdem immer etwas Ruß entsteht, der dann Störungen in den Kühlern usw. verursacht.

Weiterhin ist bekannt, daß die Rußbildung unterdrückt werden kann, wenn im Kreislaufgas ein gewisser Inertgasspiegel aufrechterhalten wird, so daß eine Verdünnung der Reaktanten eintritt. Jedoch sinkt die Leistung des Reaktors, und zur Konstanthaltung des Inertgasspiegels muß dem Kreislauf ständig eine geringe Menge entnommen werden, wodurch Verluste auftreten. Außerdem verschlechtern die Inertgase die Kondensationsbedingungen

bei der Abtrennung der Chlorierungsprodukte. Die Reaktionsgase können nach verschiedenen Verfahren aufgearbeitet werden. Im wesentlichen unterscheiden sie sich dadurch, an welcher Stelle des Prozesses der entstandene Chlorwasserstoff entfernt wird. Wenn er in gasförmiger Form wiederverwendet werden soll, werden die chlorierten Methane und das Methan unter Druck ausgewaschen und das verbleibende HCl-Gas abgeführt. Für die Herstellung von wäßriger Salzsäure bzw. bei der Verwendung eines HCl-Redestillationszyklusses werden die Reaktionsgase nach einer Kühlung in bekannter Weise einer mehrstufigen HCl-Absorption in Azeotrop-Salzsäure bzw. Wasser unterworfen. Die die Salzsäure-Wäsche verlassenden Gase enthalten jedoch noch einen geringen Rest an Chlorwasserstoffgas und bei Betriebsstörungen geringe Spuren Chlor sowie eine Menge Wasser, die der Temperatur und der Reaktionsgaszusammensetzung entspricht. Eine nachgeschaltete Natronlauge-Absorption dient der Entfernung der erwähnten HCl und der Chlorspuren. Daran schließt sich eine Trocknung der Reaktionsgase mit Schwefelsäure an, damit bei der Kompression und der anschließenden Tiefkühlung keine Störungen auftreten. Anderenfalls treten beim Abkühlen feste kristalline Massen auf, die ein Verstopfen von Leitungen verursachen. Die festen Abscheidungen bestehen überwiegend aus den festen Hydraten der chlorierten Kohlenwasserstoffe. Die größten Schwierigkeiten treten infolge der Bildung des Methylchloridhydrates auf, das sich erst oberhalb von + 7,5 °C zersetzt.

Ziel der Erfindung

Durch die Erfindung soll die Reaktorleistung mit einer Erniedrigung des Molverhältnisses von Methan bzw. Methan-Methylchlorid zu Chlor gesteigert werden. Weiterhin soll

die Reinigung des Reaktionsgasgemisches von Wasser und Resten von Chlorwasserstoff und Chlor verbessert werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Rußbildung bei der thermischen Chlorierung von Methan bei einer Steigerung der Reaktionstemperatur zu verhindern, ohne daß inerte Stoffe in das System eingeführt werden. Weiterhin soll bei der Aufarbeitung der Reaktionsgase das Entfernen von Wasser, welches durch die HCl-Absorption in das Gasgemisch gelangt ist, ohne Verwendung von Schwefelsäure gelöst werden.

Es wurde gefunden, daß bei der thermischen Chlorierung von Methan und von Gemischen von Methan und chlorierten Methanen keine Rußbildung auftritt, wenn das eingesetzte Methan eine Reinheit von $>99,8\%$ und das Chlor eine Reinheit von $>99,9\%$ besitzen und in Abwesenheit von Inertgasen und Sauerstoff bei einer erhöhten Reaktionstemperatur von 540° bis 560°C , einer Verweilzeit von 3 bis 5 sec. und einem Verhältnis im Einsatzgemisch von Methan bzw. Methan-Methylchlorid zu Chlor von 4 : 1 bis 5 : 1 miteinander reagieren. Der Druck wird bei 2,5 bis 3,5 bar gehalten. Die Reaktorleistung steigt bei dem erfindungsgemäßen Verfahrensschritt um 15 bis 20 %.

Es wurde weiterhin gefunden, daß die Schwefelsäureetrocknung des Reaktionsgases entfallen kann, wenn nach der Entfernung von Rest-Chlorwasserstoff mit einer Natronlaugewäsche das Reaktionsgas in einer zweiten Natronlaugewäsche mittels kochsalzhaltiger Elektrolysebäderlauge gewaschen wird, in der sich die Lauge im Gegenstrom zum Reaktionsgas bewegt. Durch die Verwendung von kochsalzhaltiger Elektrolysebäderlauge anstelle von kochsalzfreier Lauge kann das Gasgemisch dann auf Temperaturen gekühlt werden, die unterhalb des Bildungspunktes des Methylchloridhydrates und in der Nähe der Bildungspunkte der

Methylenchlorid- und Chloroformhydrate liegen. Die erste Wäsche wird in bekannter Weise bei 25 bis 30 °C durchgeführt. Nach einer erfindungsgemäßen zweiten Wäsche mit einer Lauge von ca. 200 g/l Kochsalz und 100 g/l NaOH bei 1 bis 7 °C ist noch eine Restfeuchte von maximal 3 bis 6 g/l Wasser pro m³ Reaktionsgas vorhanden, die für einen problemlosen Einsatz von Trockenlaufkompressoren für die anschließende Kompression der Reaktionsgase notwendig ist. Der Einsatz von kochsalzhaltiger Elektrolysebäderlauge erspart somit eines der bekannten Trocknungsverfahren.

Nach der Kompression wird diese Restfeuchte durch eine kombinierte Wasser-Sole-Kühlung entfernt, so daß ein wasserfreies Gemisch von chlorierten Methanen der Destillation zugeführt werden kann.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend durch ein Beispiel näher erläutert werden.

Beispiel

Mit dem Einsatz hochreiner Ausgangsstoffe

Methan : Reinheit 99,8 % (frei von Sauerstoff)

Chlor : Reinheit 99,9 % (verdampftes Flüssigchlor)

wird das beschriebene Verfahren in einer speziellen Anlage realisiert.

5000 m³/h Methan und 350 m³/h Methylchlorid werden gemischt, aufgeheizt und im Reaktor mit 1100 m³/h Chlor zur Reaktion gebracht. Bei einer Verweilzeit im Reaktor von 3,5 sec. und einem Druck von 3,2 bar wird eine maximale Temperatur des Gemisches der Reaktionsprodukte von 555 °C erreicht.

Die Reaktionsprodukte sind Methylchlorid, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorwasserstoff und überschüssiges Methan.

Nach Abführung der Reaktionswärme wird in üblicher Weise der Chlorwasserstoff absorbiert und konzentrierte Salzsäure erzeugt.

Nach der Chlorwasserstoffabsorption enthält das Gasgemisch noch geringe Mengen an Chlorwasserstoff, Chlor und einen den Betriebsbedingungen der Absorption entsprechenden Anteil von Wasser. Dieses Gasgemisch wird in einer zweistufigen Natronlaugewäsche neutralisiert, die Chlorspuren entfernt und teilweise getrocknet, wobei die zweite Stufe der Gastrocknung dient. In der ersten Stufe beträgt der Laugeumlauf $18 \text{ m}^3/\text{h}$.

Das Reaktionsgasgemisch wird in der ersten Stufe mit einer Temperatur von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ im Gegenstrom geführt. Bei diesem Vorgang werden Chlorwasserstoff und Chlor aus dem Reaktionsgasgemisch vollständig entfernt.

Dieses Reaktionsgemisch wird in einen zweiten, gleichgestalteten Neutralisationsturm geleitet. Dort wird eine spezielle, kochsalzhaltige Elektrolysebäderlauge von 195 g/l Kochsalz, 94 g/l Natriumhydroxid und 4 g/l Natriumthiosulfat eingesetzt. Diese spezielle Elektrolysebäderlauge wird in einer Nebenanlage auf $5 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und in einer Menge von $20 \text{ m}^3/\text{h}$ im Kreislauf gefahren. Das Reaktionsgasgemisch wird hier auf $5 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt.

Danach hat das Reaktionsgasgemisch noch einen Restwassergehalt von 6 g/m^3 . Unter diesen erfindungsgemäßen Betriebsbedingungen werden die Hydrate der Chlormethane ($\text{CH}_3\text{Cl} \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, Fp $7,5 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 17 \text{ H}_2\text{O}$, Fp $1,6 \text{ }^\circ\text{C}$; $\text{CHCl}_3 \cdot 17 \text{ H}_2\text{O}$, Fp $1,6 \text{ }^\circ\text{C}$)

nicht gebildet. Nach diesem Verfahren ist eine übliche Trocknung (z.B. mit Schwefelsäure oder Molekularsieben) nicht erforderlich. Der Restwassergehalt ist ausreichend, um anschließend Trockenlaufverdichter für die Verdichtung des Gasgemisches auf 10 bar einsetzen zu können.

Nach der Kompression wird das Gasgemisch stufenweise abgekühlt. In den Zwischenstufen wird das Restwasser abgeschieden und ausgekreist. Die Kondensation der Chlormethane erfolgt bei 10 bar und -25°C . Nach der Kondensation werden in einem Separator die kondensierten Chlorkohlenwasserstoffe vom überschüssigen Methan abgetrennt. Das Methan wird im Kreislauf zum Reaktor zurückgeführt.

Dem folgenden Rektifikationssystem wird ein wasserfreies Gemisch von Methylchlorid, Methylenchlorid, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff zugeführt.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung von chlorierten Methanen durch thermische Chlorierung von Methan oder von Gemischen aus Methan und chlorierten Methanen, gekennzeichnet dadurch, daß das eingesetzte Methan eine Reinheit von >99,8 % und das Chlor eine Reinheit von >99,9 % besitzt und in Abwesenheit von Inertgasen und Sauerstoff bei einer erhöhten Temperatur von 540 bis 560 °C, einer Verweilzeit von 3 bis 5 sec. und einem Verhältnis im Einsatzgemisch von Methan bzw. Methan-Methylchlorid zu Chlor von 4 : 1 bis 5 : 1 miteinander reagieren und die Reaktionsgase nach einer üblichen Natronlaugewäsche in einem weiteren Wasserturm mit kochsalzhaltiger Elektrolysebäderlauge soweit entwässert wird, daß keine spezielle Trocknung mehr nötig ist.