



Wirtschaftspatent

Teilweise bestaetigt gemaeß § 6 Absatz 1 des
Aenderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

1432 47

Int.Cl.³

3(51)

C 07 C 19/06

C 07 C 17/22

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 07 C/ 2125 54

(22) 27.04.79

(45) 23.02.83

(44) 13.08.80

(71) VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD, BITTERFELD;DD;

(72) STRAUSS, KARL-HUGO,DR. DIPL.-CHEM.;ZIEGENHAGEN, DIETER,DIPL.-CHEM.;ZSCHOCH, ROLF;

NITZE, LOTHAR;DD;

MUELLER, HANS-DIETER;DD;

(73) siehe (72)

(74) VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD, PATENTABTEILUNG, 4400 BITTERFELD

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TETRACHLORKOHLSTOFF

VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD

1953

WP C 07 C/212 554
DD-PS 143 247

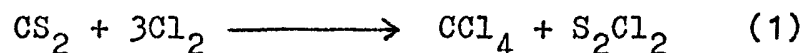
Verfahren zur Herstellung von
Tetrachlorkohlenstoff

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Tetrachlorkohlenstoff aus Schwefelkohlenstoff und Chlor im großtechnischen Maßstab. Die Erfindung ermöglicht eine exakte Reaktionsführung unter Verwendung eines Großreaktors mit einer hohen Raum-Zeit-Ausbeute und einem hohen Automatisierungsgrad.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Neben der Chlorierung von Methan wird zur großtechnischen Erzeugung von Tetrachlorkohlenstoff die Chlorierung von Schwefelkohlenstoff, die grundsätzlich nach der Reaktion



verläuft, angewandt. In den meisten großtechnisch genutzten Verfahrensvarianten wird das gebildete Dischwefeldichlorid nach destillativer Abtrennung in einer zweiten Reaktionsstufe mit weiterem Schwefelkohlenstoff unter speziellen Reaktions-

bedingungen zu Tetrachlorkohlenstoff und Schwefel umgesetzt.

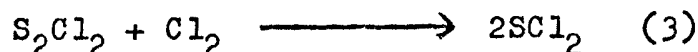


Gegenüber der Chlorierung von Methan, bei der große Mengen Salzsäure anfallen, hat dieses Verfahren den Vorteil, daß das eingesetzte Chlor praktisch vollständig genutzt wird.

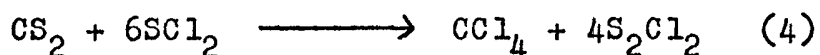
Die wichtigste Verfahrensstufe im Gesamtprozeß ist die Chlorierung, bei der jedoch meist das Problem der Chlorierung von Restschwefelkohlenstoff in Zwischenprodukten, z. B. im Produkt der genannten zweiten Verfahrensstufe oder in den Fraktionen der nachgeschalteten Reinigungsstufen, auftritt. Häufig wird deshalb eine zweite, sogenannte Nachchlorierung in den Gesamtprozeß eingebaut.

Im Laufe der Entwicklung haben sich zwei grundsätzliche Chlorierungsvarianten herausgebildet, die Chlorierung in der Gasphase, wie sie bereits in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 5, S. 413, beschrieben wird, und die Chlorierung in der flüssigen Phase. Die Erfindungen, die in US-PS 3 081 359, US-PS 3 109 866 sowie in den DE-AS 1 792 442 und DE-PS 604 347 beschrieben sind, beziehen sich auf Modifikationen der Flüssigphasenchlorierung.

Bei der Anwendung des Gasphasenchlorierungsverfahrens muß mit einer Vielzahl kleiner Chlorierungseinheiten gearbeitet werden. Bei der Flüssigphasenchlorierung werden die Reaktionsprodukte, wie in den obengenannten Erfindungsbeschreibungen angeführt, unter starker Verdünnung eingesetzt, wodurch große Reaktionsvolumen entstehen oder Chlorierkaskaden erforderlich werden. Die Verfahrensweise scheint notwendig, da neben der gewünschten Chlorierungsreaktion (1) die Chlorierung von Dischwefeldichlorid zu Schwefeldichlorid mit höherer Geschwindigkeit ablaufen kann



und die Reaktion von Schwefelkohlenstoff mit dem gebildeten Schwefeldichlorid



erheblich langsamer verläuft. Unter diesen Bedingungen ist die Möglichkeit des Vorliegens von Schwefelkohlenstoff und Schwefeldichlorid nebeneinander gegeben, welches aus Sicherheitsgründen - plötzliches Durchgehen der Reaktion usw. - vermieden werden muß. Auch der Zusatz von entsprechenden Katalysatoren, wie in der JP-PS 34 917 beschrieben, kann diese Nachteile nicht beseitigen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Chlorierung von Schwefelkohlenstoff in einem einzigen Reaktor mit einer hohen Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion (1) durchzuführen und dabei ein hohes Verhältnis von Durchsatz zu Reaktionsvolumen zu erreichen. Das Chlorierungsprodukt soll einen Gehalt von weniger als 0,5 % Schwefelkohlenstoff und praktisch kein Schwefeldichlorid enthalten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß durch eine spezielle Anordnung der Reaktionszone und durch ein bei der Reaktion gebildetes aktives Eisenchlorid als Katalysator die Reaktion (1) gegenüber Reaktion (3) und (4) so beschleunigt werden kann, daß die direkte Chlorierung von CS_2 bei kleinem Reaktionsvolumen unter Bildung von praktisch schwefelkohlenstofffreiem Endprodukt und ohne Bildung größerer Mengen Dischwefeldichlorid im System erfolgen kann.

Die Erzeugung des für die Reaktion besonders geeigneten Eisenchlorids erfolgt beim ersten Anfahren des Chlorierers aus eingesetzten Eisenresten, vorzugsweise aus unberuhigtem, unlegiertem Stahl, mit vorerst minimaler Chlorzugabe. Um das Austragen von dem gebildeten, nicht gelösten Eisenchlorid aus dem Chlorierer zu verhindern, ist der Produktablauf speziell als Absetzzone ausgebildet. Bei der Entleerung des Chlorierers wird ein Teil des am Boden gesammelten aktiven Eisenchloridschlammes für das Wiederaufahren aufbewahrt. In Anwesenheit dieses Kontaktmaterials kommt die Reaktion sofort mit hoher Geschwindigkeit in Gang. Um eine Verarmung an Eisenchlorid während des Betriebes auszuschließen, können periodisch einige Eisenschrottteile aus unlegiertem Stahl, z. B. Blechreste, in die Reaktionszone eingebracht werden.

Zur Vergrößerung der Reaktionszone wird das Sumpfprodukt, welches das Kontaktmaterial enthält, mit einer Pumpe ständig über eine Füllkörperschicht gepumpt. An der Oberfläche der Füllkörper bildet das Eisenchlorid eine besonders aktive Reaktions-schicht, in der eine kombinierte Chlorierung in der Gas- und in der Flüssigphase erfolgt. Durch die Anwendung der berieselten Reaktionszone wird es möglich, relativ minderwertiges Niederdruckchlor zu verwenden, wie es beim Betreiben von Chlorverflüssigungsanlagen anfällt. Die auftretende hohe Reaktionswärme wird durch das Verdampfen des Reaktionsproduktes und die Rückführung des Kondensates, vorteilhafterweise unter Verwendung eines Luftkühlers, abgeführt.

Zwischen den Kondensator und die Chlorierzone kann eine Raschigkolonne geschaltet werden. Man erhält dann ein Kopfprodukt mit ca. 90 % Tetrachlorkohlenstoff, das noch Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel und rotes Schwefeldichlorid enthält und der Chlorierung wieder zugeführt wird. Das kräftig rotgefärbte Schwefeldichlorid im Kopfprodukt dient neben der Sumpftemperatur des Chlorierers als Regelgröße für die Dosierung von Chlor und Schwefelkohlenstoff. Die Zuführung der Reaktions-

partner Schwefelkohlenstoff und Chlor erfolgt unterhalb der Füllkörperschicht. Es ist auch möglich, schwefelkohlenstoffhaltige Gemische, wie sie im Gesamtprozeß in verschiedenen Konzentrationen anfallen, mit aufzuchlorieren.

Der Chlorierer besteht aus einem Reaktionsturm von z. B. 800 mm Durchmesser und 3000 mm Höhe, wobei 1500 mm im Oberteil mit Füllkörpern, z. B. Raschigringen, gefüllt sind. Am Boden ist der Chlorierer mit einem Hilfsgefäß, in das eine Tauchpumpe eingebaut ist, verbunden. Die Tauchpumpe fördert das Kontaktmaterial enthaltende Reaktionsprodukt ständig auf die Füllkörperschicht. Unterhalb der Füllkörperschicht wird das Chlor und der Schwefelkohlenstoff bzw. das schwefelkohlenstoffhaltige Produktgemisch zugeführt. Das durch die auftretende Reaktionswärme verdampfte Gemisch wird in einem Kühler, vorteilhafterweise einem Luftkondensator, kondensiert. Das Kondensat wird auf die Füllkörperschicht zurückgeführt. Zwischen Reaktionsturm und Kühler kann eine Füllkörperkolonne von z. B. 600 mm Durchmesser und 4000 mm Höhe geschaltet werden. Das im Chlorierer gebildete Reaktionsprodukt wird aus dem Sumpf des Chlorierers über ein als Absetzzone ausgebildetes Steigrohr von z. B. 300 mm Durchmesser ausgetragen, so daß der Flüssigkeitsstand unmittelbar unter der Füllkörperschicht konstant gehalten wird.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachfolgend an einigen Beispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1

In einem Chlorierer von 800 mm Durchmesser und 3000 mm Höhe, dessen Oberteil mit Füllkörpern gefüllt ist, wird eine Sumpfmischungsproduktmischung aus ca. 50 % Chlorschwefel und 50 % Tetrachlorkohlenstoff und aktives Eisenchlorid ständig über die

Reaktionszone gepumpt. In den Chlorierer werden kontinuierlich 500 kg Schwefelkohlenstoff und 1400 kg Chlor eingespeist. Das verdampfende Gemisch wird im Luftkühler kondensiert und auf die Reaktionszone zurückgeführt. Während des Produktionsablaufes wird die Chlormenge konstant gehalten. Die Schwefelkohlenstoffzufuhr wird abhängig von der Reaktionstemperatur im Chlorierersumpf und der Färbung des Kondensates in gewissen Grenzen geregelt. Das Kondensat wird dabei schwach rot gefärbt gehalten und die Temperatur auf 88 bis 100 °C, vorteilhafterweise 92 °C, gehalten. Aus der Absetzzone laufen ca. 1900 kg eines Gemisches ab, welches etwa 45 % Chlorschwefel, 54 % Tetrachlorkohlenstoff und weniger als 0,5 % Schwefelkohlenstoff und Spuren von Schwefeldichlorid enthält. Es ergibt sich ein Raum-Zeit-Umsatz, bezogen auf das Reaktorvolumen, von 332 kg Schwefelkohlenstoff/h m³.

Beispiel 2

Apparateanordnung, Rohstoffeinsatz und Reaktionsbedingungen wie bei Beispiel 1. Das Kondensat wird jedoch vollständig oder teilweise als Rücklauf über die beschriebene Kolonne zurückgeführt. Man erhält ein Kondensat mit einem Gehalt an Tetrachlorkohlenstoff von ca. 90 %. Ein entnommener Teilstrom wird im Gesamtprozeß an geeigneter Stelle eingesetzt.

Beispiel 3

Apparateanordnung, Chloreinsatz und Reaktionsbedingungen wie bei den Beispielen 1 und 2. Zusätzlich werden jedoch aus dem Gesamtprozeß stammende schwefelkohlenstoffhaltige Destillationsfraktionen bzw. Zwischenprodukte eingespeist. Die Einspeisung von reinem Schwefelkohlenstoff wird entsprechend dem Schwefelkohlenstoffgehalt des zugesetzten Produktes reduziert.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Tetrachlorkohlenstoff mit einem Gehalt von weniger als 0,5 % Schwefelkohlenstoff, in einer einzigen Reaktionsstufe, durch Chlorierung von Schwefelkohlenstoff und/oder schwefelkohlenstoffhaltigen Gemischen, die im Gesamtprozeß der Tetrachlorkohlenstoffproduktion anfallen, mit elementarem Chlor unter katalytischer Wirkung von Eisen, gekennzeichnet dadurch, daß das im Reaktor gebildete aktive Eisenchlorid als Katalysator ständig mit dem Sumpfprodukt über eine als Reaktionszone ausgebildete Füllkörperschicht gepumpt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß der ungelöste Eisenchloridkatalysator durch eine Absetzzone im Produktablauf im Sumpfprodukt zurückgehalten wird.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die entstehende Reaktionswärme durch Verdampfung und Kondensation in einem Luftkühler abgeführt und durch Einschaltung einer Kolonne ein Kopfprodukt mit einem Gehalt von ca. 90 % Tetrachlorkohlenstoff erzeugt wird.

4. Verfahren nach den Punkten 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Sumpftemperatur und/oder die Intensität der Färbung des Kopfproduktes zur Regelung der Chlor- bzw. Schwefelkohlenstoffdosierung genutzt werden.