

NORGE

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 131506



(51) Int. Cl. ² C 07 C 21/04

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

(21) Patentsøknad nr.	168.822
(22) Inngitt	28.06.67
(23) Løpedag	28.06.67
(41) Søknaden alment tilgjengelig fra	01.07.68
(44) Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt	03.03.75
(30) Prioritet begjært fra:	14.07.-, 17.10 66 og 15.05.67 USA, nr. 565095, 587259 og 638468

-
- (71)(73) DETREX CHEMICAL INDUSTRIES, INC.,
P.O.Box 501, Detroit, Mich. 48232,
USA.
- (72) KIRCHER, JR., Charles Edmunt, Detroit, Mich. 48227,
McALISTER, Donald Ray, Livonia, Mich. 48154 og
LeROY BROTHERS, Doris, R.R. // 1, Mason, Ohio 45050, USA.
- (74) Dr. ing. K.O. Berg.
- (54) Fremgangsmåte ved kontinuerlig fremstilling av
trikloretylen, tetrakloretylen eller blandinger
av disse.

Nærværende oppfinnelse vedrører en kontinuerlig fremgangsmåte for fremstilling av trikloretylen, tetrakloretylen eller blandinger av disse.

En av de kjente metoder for dehydroklorering av polyklorete etaner består i å utsette slike forbindelser for en pyrolytisk reaksjon, i hvilken de oppvarmes til en temperatur som er tilstrekkelig høy til å forårsake dissosiasjon til klorete olefinforbindelser og hydrogenklorid. Slike høytemperaturs- pyrolytiske reaksjoner omfatter vanligvis å føre en oppvarmet damp over et oppvarmet lag slik som angitt i britisk patent nr.

697.482, men det har også vært foreslått å anvende en oppvarmet overflate neddykket i et flytende klorert hydrokarbon, slik som beskrevet i britisk patent nr. 774.125. I begge tilfeller anvendes en forhøyet temperatur av størrelsesordenen 400-1200°C på reaksjonsoverflaten ved den pyrolytiske dehydrokloreringsreaksjon. Noe lavere reaksjonstemperaturer er mulig ved dehydroklorering i dampfase, som anvender et lag bestående av aktivert karbon, slik som beskrevet i U.S. patent nr. 2.898.383.

En alternativ dehydrokloreringsmetode, som har vært kjent i lang tid og som har vært anvendt i utstrakt grad i praksis, består i å omsette klorerte etaner med et uorganisk alkalisk kjemikalie, slik som kalksten eller med organiske baser, slik som alkylaminer.

Bruken av metallklorider har også vært foreslått for noen dehydrokloreringsreaksjoner, men disse reaksjoner har ikke omfattet kommersiell fremstilling av trikloretylen og/eller perkloretylen på grunn av uønskede bireaksjoner.

Skjønt de kjente metoder for dehydroklorering av polyklorerte etaner er i stand til å gi klorerte etylenprodukter har de visse medfølgende ulemper. Ved de pyrolytiske metoder forkulles biproduktene som dannes under pyrolysen ved forhøyede temperaturer i reaktoren, og dette reduserer effektiviteten av reaksjonsoverflaten, og krever således bruk av ennå mere varme inntil reaktoren til slutt må tas ut av drift og den forurensede reaksjonsoverflate renses. Dessuten er det vanskelig å forebygge spaltning av det ønskede dehydroklorerte produkt i reaksjonssonen ved over-pyrolyse.

Ved metodene som består i kjemisk dehydroklorering av uorganiske, alkaliske kjemikalier eller organiske baser reagerer hydrogenkloridet som spaltes av med det uorganiske alkaliske kjemikalie og danner et kloridsalt eller reagerer med den organiske base for å gi et hydrokloridsalt. Følgelig utvinnes hydrogenkloridet ikke i en anvendelig form. En ytterligere ulempe ved bruken av

organiske baser, slik som trietylamin eller kinolin, stammer fra den kjensgjerning at noe av den organiske base kontinuerlig tapes ved reaksjonen, og slike organiske baser er dyre. Når en organisk base anvendes for dehydroklorering dannes det et salt av denne med hydrogenklorid, hvilket salt kan være eller ikke kan være økonomisk gjenvinnbart. Følgelig er deres bruk ved dehydrokloreringsreaksjonene ikke økonomisk, Dessuten, hvor sterke alkaliske kjemikalier anvendes, kan ytterligere dehydroklorering av produktene inntreffe, og dette er særlig uønsket. Ved nærværende oppfinnelse er ulempene, som foreligger ved tidligere kjente dehydrokloreringsmetoder anvendelige på polyklorerte etan, er blitt fjernet ved en regulert prosess som er i stand til å gi forutbestemte, ønskede, klorerte etylenprodukter sammen med hydrogenklorid i gjenvinnbar form fra forbindelser valgt fra gruppen bestående av tetrakloreter og pentakloreter eller blandinger av disse til en pris som er konkurransedyktig med enhver metode som nå er i kommersiell bruk for fremstillingen av de tilsvarende dehydroklorerte etylen, nemlig trikloretylen og tetrakloretylen.

Sterkt klorerte etaner, slik som tetrakloreter og pentakloreter, er anvendelige ved fremstillingen av klorerte olefinoppløsningsmidler slik som trikloretylen og perkloretylen, hvilke oppløsningsmidler er av stor kommersiell betydning. Imidlertid har metodene som tidligere har vært anvendt for fremstillingen av tetrakloreter og pentakloreter omfattet bruken av dyre og kompliserte behandlingsfremgangsmåter og/eller bruken av dyre reagenser. F.eks. er tetrakloreter blitt dannet ved tilsetningen av klor til acetylen, mens pentakloreter er blitt dannet ved dehydrokloreringen av tetrakloreter til trikloretylen og klortilsetning til trikloretylenet. Til tross for tidligere arbeider vedrørende kloreringen av etylen er ingen metoder blitt utviklet, hvorved et produkt overveiende bestående av tetrakloreter, pentakloreter eller blandinger av disse ble fremstilt ved etylenkloreringsmetoder.

Ved tidligere arbeider med klorering av etylen er det blitt iakt-tatt dannelse av mindre mengder av sterkt klorerte etaner, men har ikke med hell utviklet arbeidsmåter tilpasset for fremstillingen av disse kloretaner. For nærværende oppfinnelses formål betyr det at minst 60 vekts%, og fortrinnsvis minst 75 vekts%, av produktene består av kloretaner med 4,5 eller 6 kloratomer pr. molekyl.

Ytterligere formål vil fremgå av den følgende beskrivelse av oppfinnelsen.

Vedføyede tegning er et flyteskjema av en foretrukken utførelsesform for fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

Det er funnet at foran angitte formål oppnås ved en regulert prosess som er særpreget ved at:

- (1) klor og etylen omsettes i en væskemengde som inneholder overveiende kloretaner, med en nærmere angitt gjennomsnittlig sammensetning med hensyn til antall kloratomer pr. molekyl,
- (2) denne væske holdes innen et nærmere angitt temperaturområde
- (3) i det minste en del av denne væske fjernes, og at denne fjernede væskeoppdeles i to fraksjoner som med hensyn til antall kloratomer pr. molekyl atskiller seg fra hverandre, idet molforholdet mellom fraksjonene er innen området 1:0,1 til 1:30,
- (4) i det minste en del av den lette fraksjon anvendes som væskemengde ved en etterfølgende kloreringsreaksjon i overensstemmelse med trinn (1), (2) og (3) og
- (5) den tunge produktfraksjon i trinn (3) dehydrokloreres i flytende fase ved et trykk mellom 2,45 og 21 kg/cm² absolutt i nærvær av aktivert karbon, mens varme tilføres for å regulere temperaturen i væsken i det vesentlige over temperaturen i væsken i det vesentlige over temperaturen ved hvilken HCl utvikles, men under 300°C, fortrinnsvis fra 190 til 250°C.

Det er viktig ved utførelsen av nærværende fremgangsmåte at dehydrokloreringen ifølge trinn (5), utføres ved temperaturer fra ca. 150° til under ca. 300°C . Ved systemer som omfatter dehydrokloreringer av tetrakloreten og pentakloreten finner alvorlig katalysatoravaktivering sted ved temperaturer utover ca. 300°C , og deaktiveringen er alvorligere jo høyere temperaturen er.

Det er funnet at dette reaksjonstrinn lett utføres ved temperaturer under 300°C , selv om dehydrokloreringen av forbindelser som inneholder klor bunnet til et primært karbonatom, omfattes. I denne henseende lærer det tidligere kjente at med høyere monoklorerte alkaner vil primære klorider ikke dehydroklorere uten at temperaturer over 300°C anvendes. I motsetning til slik lære er det blitt funnet at forbindelser som har klor substituert ved et primært karbonatom, som omsettes, undergår dehydroklorering lett i flytende fase ved meget lavere temperaturer. En stor fordel som resulterer fra dette er at katalysatorens levetid forbedres.

Under dehydrokloreringen utvikles damper som består av polyklorert etan sammen med dehydrokloreringsproduktene og fjernes fra reaksjonssonen.

Det er blitt funnet at ved å arbeide på foran beskrevne måte oppnås usedvanlige gode resultater. Meget høye reaksjonsselektiviteter ved gode reaksjonshastigheter oppnås, mens samtidig prosessomkostningene reduseres og katalysatorlevetiden forlenges.

Det er å merke seg at ved tidligere dampfasearbeide kunne slik reaksjonssystemkontroll ikke oppnås bortsett fra på begrenset måte ved å redusere prosessomdannelsen.

I tillegg til foranstående har oppfinnelsen andre fordeler som følger:

Ved å utføre dehydrokloreringen fra en flytende fase i stedet for en dampfase reduseres størrelsen av den nødvendige reaktor

sterkt, og nødvendigheten av å fordampe og forvarme innmatningsstrømmen unngås. Dette betyr en besparelse både med hensyn til investeringsomkostningene og driftsomkostningene.

Da dehydrokloreringsreaksjonen er endoterm og ikke kan foregå med en hastighet større enn den med hvilken den nødvendige varme kan tilføres, oppstår en stor fordel ved å arbeide i flytende fase i stedet for dampfase, da langt større varmeoverføringshastigheter kan oppnås til den flytende fase.

Ved dehydroklorering fra flytende fase er det nødvendig å arbeide under et totalt trykk større enn damptrykket for den flytende fase ved arbeidstemperaturen. Ved bruk av slike arbeidstrykk er HCl som dannes som et resultat av dehydrokloreringsreaksjonen automatisk tilgjengelig ved arbeidstrykket. Dette muliggjør fjerningen og utvinningen av organiske damper fra HCl ved å kondensere dem i en vann- eller lakekjølt kondensator, og gjør en rensed HCl-tilførsel tilgjengelig for industrielt bruk ved moderat til høyt trykk uten nødvendigheten av komprimering.

Ved utførelsen av nærværende oppfinnelse opprettholdes høye konsentrasjoner av det polyklorerte etan og relativt lave klorerte etylenproduktkonsentrasjoner i den flytende fase. Dette betyr at det aktiverte karbon anvendes med større fordel, da den aktive overflate av karbonet er i kontakt med den mettede forbindelse som skal dehydrokloreres i stedet for den umettede produktforbindelse som ikke krever ytterligere aktivering.

En meget viktig teknisk og økonomisk fordel er at det er mulig å tilsette og fjerne tiltagende mengder aktivert karbon til systemet uten å avbryte prosessens kontinuerlige arbeide. Denne evne er vanligvis ikke tilstede ved tidligere kjente dampfase-karbonkatalyserte prosesser. Da det er et gradvis tap av aktivitet hos aktivert karbon under anvendelse i dehydrokloreringsreaksjoner er til slutt erstatning av karbonet nødvendig. Muligheten for å tilsette og fjerne karbon under arbeide og derved opprettholde katalysatoreffektiviteten ved et mere eller mindre

konstant nivå har både tekniske og økonomiske fordeler overfor tidligere kjente fremgangsmåter ved hvilke karboneffektiviteten stadig avtar under arbeidstiden.

De aktiverte karboner som anvendes kommersielt ved dampfasedehydrokloreringsprosessene består av partikler som i de fleste tilfeller ikke vil passere gjennom en U.S. standard sikt, 20 mesh. For å redusere trykkfallet over katalysatoren i en dampfasereaktor med fiksert lag, er størrelsen av karbonpartiklene som anvendes slik at de ikke vil passere gjennom en U.S. standard 10 mesh sikt. Da praktisk talt hele den aktive katalysatoroverflate er forsynt med porer med ytterst små diametre i karbonstrukturen, hvilke ligger under overflaten for partiklen, er det nødvendig for innmatningen og produktkomponentene å diffundere inn og ut av porene i karbonet etterhvert som dehydrokloreringsreaksjonen skrider frem. Denne dampfasediffusjon inn og ut av porene i karbonet er en av de hastighetsbegrensende faktorer ved arbeidet. Denne alvorlige begrensning fjernes nesten fullstendig ved nærværende oppfinnelse, da ved dehydroklorering i den flytende fase den aktiverte karbonkatalysator kan være finfordelt slik at den går gjennom en U.S. standard sikt av 325 mesh eller finere uten noen ulempe fra et behandlingssynspunkt. For en gitt karbonvekt er jo mindre partikkelstørrelsen er, desto større den overflate som kontaktes og jo større det utsatte overflateareal for molekyler å diffundere inn i de indre porer av karbonet. Også ved å bringe det aktiverte karbon i flytende fase under moderat til høyt trykk er der en positiv drivkraft som har tendens til å holde alle porene i karbonet fylt med væsken som skal dehydrokloreres. Et maksimalt bruk av katalysatoroverflaten for karbonet oppnås ved den nye fremgangsmåte hva enten fine eller grove karbonpartikler anvendes.

Fremgangsmåten for fremstilling av trikloretylen, tetrakloretylen eller blandinger av disse ifølge oppfinnelsen er karakterisert ved at

- 1) klor og etylen omsettes i en væskemengde som inneholder overveiende kloreteraner, hvilken væske har en gjennomsnittlig sammensetning på minst 2,5 kloratomer pr. molekyl, fortrinnsvis

- i en mengde på minst 3 mol klor pr. mol omsatt etylen;
- 2) denne væske holdes ved en temperatur innen området 0 til 250°C;
 - 3) i det minste en del av denne væske fjernes, og at denne fjernede væske skilles i en tyngre produktfraksjon som inneholder en overveiende mengde kloreten med minst 4 kloratomer pr. molekyl og en lettere fraksjon med et gjennomsnittlig klorinnhold som er lavere enn det for den første fraksjon, idet molforholdet mellom tung fraksjon og lett fraksjon er innen området 0:0,1 til 1:30;
 - 4) i det minste en del av den lette fraksjon anvendes som væskemengde ved en etterfølgende kloreringsreaksjon i overensstemmelse med trinn 1), 2) og 3), og
 - 5) den tunge produktfraksjon i trinn 3) dehydrokloreres i flytende fase ved et trykk mellom 2,45 og 21 kg/cm² absolutt i nærvær av aktivert karbon, mens varme tilføres for å regulere temperaturen i væsken i det vesentlige over temperaturen ved hvilken HCl utvikles, men under 300°C, fortrinnsvis fra 190 til 250°C.

Det er således blitt funnet at klorerte etaner, f.eks. etaner med opptil 5 kloratomer pr. molekyl, lett kan fremstilles på en enkelt og direkte måte. Således ved å bruke relativt billig satsmateriale er det mulig å fremstille trikloretylen, tetrakloretylen og blandinger av disse produkter ved dehydroklorering fra de klorerte etanmellomprodukter.

I den følgende beskrivelse vil fremstillingen i henhold til punkt (2) og (3) av tetrakloreten behandles. Normalt dannes symmetrisk tetrakloreten, $\text{CHCl}_2\text{-CHCl}_2$ og asymmetrisk tetrakloreten, $\text{CCl}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$ i omtrent like mengder. Imidlertid, hvor vesentlige mengder av pentakloreten også dannes, er mengden av asymmetrisk tetrakloreten svakt dominerende i forhold til det symmetriske tetrakloreten på grunn av den noe hurtigere reaksjonshastighet for symmetrisk tetrakloreten å danne pentakloreten med klor. Normalt vil forholdet mellom asymmetrisk og symmetrisk tetrakloreten være fra ca. 1:1 til ca. 3:2.

Ifølge nærværende oppfinnelse utføres kloreringsreaksjonen ved en temperatur innen området 0 til 250°C .

Det er nødvendig at reaksjonen utføres i flytende fase og følgende skal trykket i reaksjonssonen være tilstrekkelig til å opprettholde den flytende fase. Trykk generelt innen området fra atmosfærestrykk til ca. 35 kg/cm^2 absolutt er egnede, skjönt mere foretrukne trykk er innen området fra ca. $1,75 \text{ kg/cm}^2$ til $17,5 \text{ kg/cm}^2$ absolutt, og mest foretrukket opprettholdes trykket innen området fra ca. $3,5 \text{ kg/cm}^2$ absolutt til $10,5 \text{ kg/cm}^2$ absolutt.

Ved en særlig foretrukken arbeidsmåte fjernes den eksoterme kloreringsvarme i det minste delvis ved kontinuerlig å fordampe en del av reaksjonsvæsken under kloreringen, fjerne dampene som overlöp, kondensere klorethaninnholdet i dampene og føre dette kondensat tilbake til reaksjonssonen. Andre kjølemidler slik som anordningen av indirekte varmeutveksler i eller utenfor reaksjonssonen kan brukes, fortrinnsvis i forbindelse med delvis fordampning slik som beskrevet.

Som vesentlig ved utførelsen av nærværende oppfinnelse må sammensetningen for væskemengden av klorethaner i kloreringssonen være slik at det gjennomsnittlige klorinnhold er minst 2,5 kloratomer pr. molekyl omsatt etylen. Ved et kontinuerlig system opprettholdes denne sammensetning for væsken under reaksjonen, mens i et satssystem har væsken denne sammensetning i det minste under de siste trinn av kloreringen. Opprettholdelsen av en slik flytende sammensetning er nødvendig for at produksjonen av de ønskede, høyt klorerte etanmellomprodukter oppnås. Som en annen viktig betraktning for å understøtte den ønskede produksjon av sterkt klorerte etanmellomprodukter må etylen innføres sammen med klor til kloreringssonen. Den totale mengde klor som innføres vil avhenge både av sammensetningen av netto-innmatningen til reaksjonssonen og av det ønskede kloreringsprodukt, men må være i en mengde på minst 2,5 mol klor pr. mol etylen som omsettes.

131506

10.

Avhengig av sammensetningen av innmatningen skal klorene innføres i mengder tilstrekkelige til å fremskaffe den ønskede fremstilling av det spesielt sterkt klorerte produkt eller produkter som ønskes. Tilstrekkelig etylen må også tilsettes slik at minst 5% og fortrinnsvis minst 10% av den reagerende klor gir addisjonsreaksjon med etylenet.

Et viktig trekk ved utførelsen av nærværende oppfinnelse er å unngå i kloreringssonen materialer som er skadelige for den ønskede fremstilling av sterkt klorerte etanprodukter. Det er blitt fastslått at forbindelser av jern, aluminium, kvikksølv og oksygen har avgjort skadelig effekt på den ønskede reaksjon, og nærværet av disse materialer i en mengde tilstrekkelig til vesentlig å gripe forstyrrende inn med reaksjonen skal unngås. Hyppig er det ønskelig å arbeide med utstyr som ikke er av jern. Særlig er reaktorer og annet utstyr av ikke-jernholdige materialer, f.eks. nikkelovertrukket jern, inconel, særlig foretrukket ved utførelsen av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen. For oppfinnelsens formål skal mengden av jern beregnet som ferriklorid være mindre enn ca. 0,006 vekts% av den flytende reaksjonsmasse, fortrinnsvis mindre enn ca. 0,0015 vekts% av den flytende reaksjonsmasse. De beste resultater oppnås hvor mengden jern er mindre enn 0,0015% beregnet som foran.

En stor fordel ved fremgangsmåten etter oppfinnelsen er at ved riktig prosesskontroll kan et utstrakt bredt område for produktfordeling oppnås. F.eks. er det mulig å oppnå som produkt i det vesentlige utelukkende tetrakloreter eller i det vesentlige bare pentakloreter, eller ethvert ønsket forhold av disse materialer eller blandinger som overveier med hensyn til tetrakloreter og/eller pentakloreter og forbundet med β -trikloreter eller heksakloreter, etc.. Selektiviteter tilpasset til en spesiell økonomisk situasjon kan oppnås ved egnet prosessregulering.

Ved kontinuerlig arbeide ved egnede betingelser for temperatur og trykk er det følgende vesentlig ved en spesiell utførelse av oppfinnelsen:

(1) For en spesiell produktfraksjonssammensetning gir økede forhold mellom retur og produkt høyere reaksjonsselektiviteter, og grensen for retur er av vesentlig økonomisk betydning i en spesiell situasjon.

(2) Endring av det gjennomsnittlige klorinnhold i den flytende masse i kloreringssonen vil endre produktfordelingen, mens de øvrige forhold er like. F.eks. resirkulering av en mindre klorert fraksjon vil resultere i fremstillingen av en mindre sterkt klorert produktblanding.

(3) Ved et gitt tilbakeføringsforhold og for en gitt produktfordeling kan reaksjonsselektiviteten økes ved å resirkulere en mindre klorert strøm. Omvendt, ved en gitt selektivitet og produktfordeling kan tilbakeføringsforholdet varieres ganske betraktelig avhengig av klorinnholdet i den resirkulerte strøm - d.v.s. de sterkere klorerte resirkulerte strømmer krever høyere tilbakeføringsforhold ved samme selektivitet og produktfordeling.

Reguleringen av fremgangsmåten for å oppnå særlige resultater vil ytterligere illustreres senere ved de gitte arbeidseksempler.

Skjønt oppfinnelsen er spesielt tilpasset for kontinuerlig drift kan også satsvis arbeide brukes.

Med henvisning til tegningen utføres kloreringsreaksjonen i kloreringsreaktoren. I kloreringsreaktoren foreligger en flytende blanding i det vesentlige bestående av kloretaner, og som har en sammensetning slik at det er et gjennomsnitt på minst 2,5 og vanligvis minst 3 kloratomer pr. molekyl omsatt etylen. En klorstrøm A innføres i kloreringsreaktoren i en mengde tilstrekkelig til å sørge for fremstillingen av det ønskede produkt innenfor de grenser som er angitt. En etylenstrøm B innføres til kloreringsreaktoren, og en blanding av kloretan som er blitt skilt fra produktfraksjonen føres tilbake til kloreringsreaktoren som tilbakeføringsstrøm C.

I kloreringsreaktoren reagerer de forskjellige materialer innmatet til kloreringssonen og danner det ønskede sterkt klorerte etanprodukt.

Sammensetningen av den totale blanding som mates til denne reaksjonssone vil avhenge av fordelingen av det klorerte produkt. For å gi de ønskede tetrakloretaner, pentakloretan og lignende er det nødvendig at kloreringen i kloreringsreaktoren utføres i en flytende blanding som inneholder et sterkt klorinnhold, d.v.s. i en blanding av flytende kloretaner med et gjennomsnitt på minst 2,5 kloratomer pr. molekyl.

Kloreringsreaksjonen er eksoterm, og reaksjonsvarmen fjernes ved en kombinasjon av kjølespiraler (ikke vist) og fordampning av en del av den flytende kloretanblanding. Dampblandingen av kloretaner sammen med HCl fjernes fra reaktoren og kan tas ut som vist. Noe av denne dampblanding går til en kondensator, hvor kloretanene kondenseres og føres tilbake til kloreringsreaktoren. De ikke-kondenserte HCl-damper føres gjennom egnede trykkregulerende midler (ikke vist) til vanlige utvinningsbehandlinger.

En reaktorutløpsstrøm D fjernes kontinuerlig fra kloreringsreaktoren og føres gjennom en reduksjonsventil til kolonnen for lette destillasjonsprodukter. Denne reaktorutløpsstrøm inneholder både kloretaner med 4 eller flere kloratomer pr. molekyl såvel som kloretaner med mindre enn 4 kloratomer pr. molekyl. Den flytende blanding destilleres fraksjonelt i destillasjonskolonnen for lette bestanddeler, og det utvinnes en lettere fraksjon som inneholder HCl-damp sammen med kloretaner. En kloretanproduktfraksjon av tyngere bestanddeler, hvilken fraksjon har et gjennomsnittlig klorinnhold på minst 4 kloratomer pr. molekyl, skilles fra som innmatning E for anordningen for tunge komponenter, og denne fraksjon fraksjoneres ytterligere i destillasjonskolonnen for tunge komponenter. En dehydrokloreringsinnmatningsstrøm F tas av som et destillat fra destillasjonskolonnen for tyngere komponenter, og avhengig av reaksjonsbetingelsene og separeringsbehandlingen kan denne innmatningsstrøm

være tetrakloretaner, pentakloretaner, heksakloretaner eller blandinger av noen eller alle disse materialer.

Kloretanene i den lette fraksjon fra destillasjonskolonnen for disse fjernes og føres til en kondensator, hvor deklor-
etanene kondenseres. HCl-damp går til utvinning som foran be-
skrevet. En del av kloretankondensatet tilbakeløpsbehandles til
destillasjonskolonnen for lette komponenter, mens nettoproduk-
tet av dette materiale går tilbake til kloreringsreaktoren.
Sammensetningen av denne tilbakeførte kloretanfraksjon, såvel
som mengden av denne fraksjon i forhold til mengden av produkt-
fraksjonen som fjernes som destillasjonsinnmatning for tunge
komponenter, er viktig for såvidt angår gunstig arbeide ved
prosessen. Det er vesentlig at sammensetningen av denne tilba-
keførte kloretanfraksjon er slik at klorinnholdet er mindre enn
det i innmatningen til destillasjonsanordningen for tyngere
komponenter. Dessuten for gunstig arbeide er det nødvendig at
forholdet mellom tilbakeført fraksjon (av lette komponenter C)
og produktfraksjonen er på molbasis innen området 0,1 : 1 til
30 : 1, fortrinnsvis 1:1 til 19:1.

Dehydrokloreringsinnmatningsstrømmen F føres som en flytende
fase under trykk til dehydrokloreringsreaktoren mens varme til-
føres for å opprettholde dehydrokloreringsreaksjonen. Dehydro-
klorering av krakkingsinnmatningen F finner sted i dehydroklore-
ringsreaktoren og gir trikloretylen, perkloretylen og HCl som
hovedsakelige reaksjonsprodukter. Den forenede væske- og damp-
strøm som forlater dehydrokloreringsreaktoren kjøles mens frem-
deles under trykk, og de resulterende kondenserte og kjölte
klorete, organiske produkter som går som krakkingsutløpsstrøm
(G) til en rekke destillasjonsstrømmer, som resulterer i tri-
kloretylen (H), perkloretylen (I) og tyngere klorete hydrokar-
boner slik som tetrakloretaner og pentakloretan (J), strømmer
til lagring eller tilbakeføring.

Det vil således forstås at generelt omfatter den kontinuerlige fremgangsmåte etter oppfinnelsen en fremgangsmåte for å fremstille trikløretylen, tetrakløretylen eller blandinger av disse som består i trinnene:

- (1) klor og etylen omsettes i en væskemengde som inneholder overveiende kløretaner, hvilken væske har en gjennomsnittlig sammensetning på minst 2,5 kloratomer pr. molekyl, fortrinnsvis i en mengde på minst 3 mol klor pr. mol omsatt etylen;
- (2) denne væske holdes ved en temperatur innen området 0 til 250°C;
- (3) i det minste en del av denne væske fjernes, og at denne fjernede væske skilles i en tyngre produktfraksjon som inneholder en overveiende mengde kløretan med minst 4 kloratomer pr. molekyl og en lettere fraksjon med et gjennomsnittlig klorinnhold som er lavere enn det for den første fraksjon, idet molforholdet mellom tung fraksjon og lett fraksjon er innen området 1:0,1 til 1:30;
- (4) i det minste en del av den lette fraksjon anvendes som væskemengde ved en etterfølgende kloreringsreaksjon i overensstemmelse med trinn (1), (2) og (3) og
- (5) den tunge produktfraksjon i trinn (3) dehydrokloreres i flytende fase ved et trykk mellom 2,45 og 21 kg/cm² absolutt i nærvær av aktivert karbon, mens varme tilføres for å regulere temperaturen i væsken i det vesentlige over temperaturen ved hvilken HCl utvikles, men under 300°C, fortrinnsvis fra 190 til 250°C.

De følgende eksempler illustrerer fremgangsmåten etter oppfinnelsen, idet eksemplene 1 - 9 i det vesentlige illustrerer fremstillingstrinnene (1) og (2). Eksemplene 10 - 21 belyser dehydrokloreringstrinnet (5) og eksemplene 22 - 25 illustrerer prosessen ifølge oppfinnelsen.

EKSEMPEL 1

Etylen ble kontinuerlig matet inn i en reaktor for flytende fase med en mengde på 1,1 mol/time sammen med klor i en mengde på 3,40 mol/time og en resirkulert strøm i en mengde på 2,97 mol/time, og den tilbakeførte strøm hadde følgende sammensetning:

<u>Forbindelse</u>	<u>Mol %</u>
1,2-dikloretan	7,26
1,1,2-trikloretan	51,86
tetrakloretaner	40,88
pentakloretan	ingen
heksakloretan	<u>ingen</u>
ialt	100,00

Avløpsgassene som inneholder uomsatt etylen sammen med forflyktigte klorerte hydrokarboner og HCl ble tatt ut og utsatt for kondensasjon. Kondenserte, klorerte hydrokarboner ble ført tilbake til reaktoren, og netto kjølte gasser hovedsakelig bestående av uomdannet etylen og HCl fremstilt i reaktoren. Under denne periode ble reaktoren holdt ved en temperatur på 140°C og ved et trykk på 7 kg/cm² absolutt. Kloromdannelse var i det vesentlige fullstendig, og etylenomdannelse var tilnærmet 90%. Reaktorinnhold ble kontinuerlig tatt ut i en mengde på 3,97 mol/time og hadde en sammensetning, eksklusive oppløst HCl, som følger:

<u>Forbindelse</u>	<u>Mol %</u>
1,2-kloretan	5,43
1,1,2-trikloretan	38,80
tetrakloretaner	46,57
heksakloretan	0,76
pentakloretan	<u>8,44</u>
ialt	100,00

Den uttatte strøm ble destillert i en flertrinns-fraksjoneringskolonne med et overløpstrykk på 1,19 kg/cm² absolutt og en temperatur på 130°C og et bunntrykk på 1,58 kg/cm² absolutt og en temperatur på 163°C. Overløpsfraksjonen ble kondensert og ført

tilbake til kloreringssonen som foran angitt. Nettoproduktet ble utvunnet som bunnstrøm med en mengde på 1,00 mol pr. time og hadde en sammensetning som følger:

<u>Forbindelse</u>	<u>Mol %</u>
1,2-dikloretan	ingen
1,1,2-trikloretan	ingen
tetrakloretaner	66,47
pentakloretan	33,53
heksakloretan	<u>3,00</u>
ialt	100,00

Dette nettoprodukt kan lett omdannes ved dehydroklorering med en produksjonsmengde på 0,622 mol/time trikloretylen og 0,329 mol/time perkloretylen.

EKSEMPEL 2

Etylen ble kontinuerlig matet til en reaktor i flytende fase med en mengde på 1,05 mol/time sammen med klor i en mengde på 3,62 mol/time og en tilbakeført strøm i en mengde på 3,85 mol/time, hvilken strøm hadde følgende sammensetning:

<u>Forbindelse</u>	<u>Mol %</u>
1,2-dikloretan	5,19
1,1,2-trikloretan	37,05
tetrakloretaner	57,76
pentakloretan	ingen
heksakloretan	<u>ingen</u>
ialt	100,00

Avløpsgasser som inneholder uomsatt etylen sammen med forflyktigte, klorerte hydrokarboner og HCl ble tatt ut og utsatt for kondensasjon. Kondenserte, klorerte hydrokarboner ble ført tilbake til reaktoren, og den netto kjølte gass besto hovedsakelig av uomdannet etylen og HCl fremstilt i reaktoren. Under denne periode ble reaktoren holdt ved en temperatur på 150°C og ved et trykk på 7 kg/cm² absolutt. Kloromdannelse ble i det vesentlige fullstendig, og etylenomdannelse var tilnærmet 95 %. Reaktorinnhold ble kontinuerlig tatt ut i en mengde på 4,85 mol/time

og hadde en sammensetning, eksklusive oppløst HCl, som følger:

<u>Forbindelse</u>	<u>Mol %</u>
1,2-dikloretan	4,12
1,1,2-trikloretan	29,40
tetrakloretaner	54,79
pentakloretan	10,66
heksakloretan	<u>1,03</u>
ialt 100,00	

Den uttatte strøm ble destillert i en fler-traus-fraksjoneringskolonne med et overløpstrykk på $1,19 \text{ kg/cm}^2$ absolutt og en temperatur på 134°C og et bunntrykk på $1,54 \text{ kg/cm}^2$ absolutt og en temperatur på 166°C . Overløpsfraksjonen ble kondensert og ført tilbake til kloreringssonen som foran angitt. Netto-produktet ble utvunnet som bunnstrøm i en mengde på 1,00 mol pr. time og hadde en sammensetning som følger:

<u>Forbindelse</u>	<u>Mol %</u>
1,2-dikloretan	ingen
1,1,2-trikloretan	ingen
tetrakloretaner	43,40
pentakloretan	51,70
heksakloretan	<u>5,00</u>
ialt 100,00	

Dette netto-produkt kan lett omdannes ved dehydroklorering med en produksjonsmengde på 0,424 mol/time trikløretylen og 0,507 mol/time perklorøtylen.

EKSEMPEL 3

Etylen ble kontinuerlig matet til en reaktor i flytende fase i en mengde på 1,1 mol/time sammen med klor i en mengde på 3,58 mol/time og en tilbakeført strøm i en mengde på 10,4 mol/time, og nevnte strøm hadde følgende sammensetning:

131506

18

<u>Forbindelse</u>	<u>Mol %</u>
1,2-diklorethan	4,91
1,1,2-triklorethan	35,26
tetraklorethan	59,83
pentaklorethan	ingen
heksaklorethan	<u>ingen</u>
ialt 100,00	

Avløpsgasser som inneholder uomsatt etylen sammen med forflyktigte, klorerte hydrokarboner og HCl ble tatt ut og utsatt for kondensasjon; kondenserte, klorerte hydrokarboner ble ført tilbake til reaktoren, og den netto avkjølte gass besto stort sett av uomsatt etylen og HCl fremstilt i reaktoren. Under denne periode ble reaktoren holdt ved en temperatur på 160°C og ved et trykk på 7 kg/cm² absolutt. Kloromdannelse var i det vesentlige fullstendig, og etylenomdannelse var tilnærmet 90 %. Reaktorinnholdet ble kontinuerlig tatt ut i en mengde på 11,4 mol/time og hadde en sammensetning, eksklusive oppløst HCl, som følger:

<u>Forbindelse</u>	<u>Mol %</u>
1,2-diklorethan	4,48
1,1,2-triklorethan	32,17
tetraklorethan	58,50
pentaklorethan	4,67
heksaklorethan	<u>0,18</u>
ialt 100,00	

Den uttatte strøm ble destillert i en fler-traus-fraksjonskolonne med et overløpstrykk på 1,19 kg/cm² absolutt og temperatur på 134°C og et bunntrykk på 1,54 kg/cm² absolutt og en temperatur på 166°C. Overløpsfraksjonen ble kondensert og ført tilbake til kloreringssonen som foran angitt. Netto-produktet ble utvunnet som bunnstrømmer i en mengde på 1,00 mol pr. time og hadde en sammensetning som følger:

<u>Forbindelse</u>	<u>Mol %</u>
1,2-dikloretan	ingen
1,1,2-trikloretan	ingen
tetrakloretaner	44,67
pentakloretan	53,33
heksakloretan	<u>2,0</u>

ialt 100,00

Dette netto-produkt kan lett omdannes ved dehydroklorering med en produksjonsmengde på 0,438 mol/time trikloretylen og 0,523 mol/time perkloretylen.

EKSEMPEL 4

Etylen ble kontinuerlig matet til en reaktor i flytende fase i en mengde på 1,02 mol/time sammen med klor i en mengde på 3,86 mol/time og en tilbakeført strøm i en mengde på 4,24 mol/time, og nevnte strøm hadde følgende sammensetning:

<u>Forbindelse</u>	<u>Mol %</u>
1,2-dikloretan	3,98
1,1,2-trikloretan	28,43
tetrakloretaner	67,59
pentakloretan	ingen
heksakloretan	<u>ingen</u>

ialt 100,00

Avløpsgasser som inneholder uomsatt etylen sammen med forflyktigte, klorerte hydrokarboner og HCl ble tatt ut og utsatt for kondensasjon. Kondenserte, klorerte hydrokarboner ble ført tilbake til reaktoren, og den netto kjølte gass besto stort sett av uomsatt etylen og HCl fremstilt i reaktoren. Under denne periode ble reaktoren holdt ved en temperatur på 130°C og et trykk på 9,1 kg/cm² absolutt. Kloromdannelse var i det vesentlige fullstendig, og etylenomdannelse var tilnærmet 98 %. Reaktorinnhold var kontinuerlig tatt ut i en mengde på 5,24 mol/time og hadde en sammensetning, eksklusive oppløst HCl, som følger:

131506

20

<u>Forbindelse</u>	<u>Mol %</u>
1,2-diklorethan	3,22
1,1,2-triklorethan	23,00
tetraklorethaner	58,90
pentaklorethan	13,35
heksaklorethan	<u>1,53</u>
ialt 100,00	

Etter destillasjon for å fremskaffe den mengde tilbakeført strøm som er angitt foran ble netto-produktet utvunnet i en mengde på 1,00 mol/time og hadde en sammensetning som følger:

<u>Forbindelse</u>	<u>Mol %</u>
1,2-diklorethan	ingen
1,1,2-triklorethan	ingen
tetraklorethaner	22,07
pentaklorethan	69,93
heksaklorethan	<u>8,00</u>
ialt 100,00	

Dette netto-produkt kan lett omdannes ved dehydroklorering med en produksjonshastighet på 0,216 mol/time trikloretylen og 0,685 mol/time perkloretylen.

EKSEMPEL 5

Etylen ble kontinuerlig matet til en reaktor i flytende fase i en mengde på 1,02 mol/time sammen med klor i en mengde på 3,86 mol/time og en tilbakeført strøm i en mengde på 9,40 mol/time, og nevnte strøm hadde følgende sammensetning:

<u>Forbindelse</u>	<u>Mol %</u>
1,2-diklorethan	3,59
1,1,2-triklorethan	25,64
tetraklorethaner	63,33
pentaklorethan	7,44
heksaklorethan	<u>ingen</u>
ialt 100,00	

Avløpsgasser som inneholder uomsatt etylen sammen med forflyktigte, klorerte hydrokarboner og HCl ble tatt ut og utsatt for kondensasjon. Kondenserte, klorerte hydrokarboner ble ført tilbake til reaktoren, og den netto kjølte gass besto hovedsakelig av uomsatt etylen og HCl fremstilt i reaktoren. Under denne periode ble reaktoren holdt ved en temperatur på 130°C og ved et trykk på $9,1 \text{ kg/cm}^2$ absolutt. Kloromdannelse var i det vesentlige fullstendig, og etylenomdannelse var tilnærmet 98 %. Reaktorinnhold ble kontinuerlig tatt ut i en mengde på $10,4 \text{ mol/time}$ og hadde en sammensetning, eksklusive oppløst HCl, som følger:

<u>Forbindelse</u>	<u>Mol %</u>
1,2-diklorethan	3,24
1,1,2-triklorethan	23,18
tetraklorethaner	59,36
pentaklorethan	13,45
heksaklorethan	<u>0,77</u>
ialt 100,00	

Etter destillasjon for å fremskaffe den mengde tilbakeført strøm som er angitt foran ble netto-produktet utvunnet i en mengde på $1,00 \text{ mol/time}$ og med en sammensetning som følger:

<u>Forbindelse</u>	<u>Mol %</u>
1,2-diklorethan	ingen
1,1,2-triklorethan	ingen
tetraklorethaner	22,07
pentaklorethan	69,93
heksaklorethan	<u>8,00</u>
ialt 100,00	

Dette netto-produkt kan lett omdannes ved dehydroklorering i en produksjonsmengde på $0,216 \text{ mol/time}$ trikloretylen og $0,685 \text{ mol/time}$ perkloretylen.

EKSEMPEL 6

Etylen ble kontinuerlig matet til en reaktor i flytende fase i

131506

22

en mengde på 1,02 mol/time sammen med klor i en mengde på 3,82 mol/time og en tilbakeført strøm i en mengde på 8,00 mol/time, og nevnte strøm hadde følgende sammensetning:

<u>Forbindelse</u>	<u>Mol %</u>
1,2-diklorethan	3,89
1,1,2-triklorethan	27,80
tetraklorethaner	68,31
pentaklorethan	ingen
heksaklorethan	<u>ingen</u>
ialt 100,00	

Avløpsegasser som inneholder uomsatt etylen sammen med forflyktigte, klorerte hydrokarboner og HCl ble tatt ut og utsatt for kondensasjon. Kondenserte, klorerte hydrokarboner ble ført tilbake til reaktoren og den netto avkjølte gass besto hovedsakelig av uomsatt etylen og HCl fremstilt i reaktoren. Under denne periode ble reaktoren holdt ved en temperatur på 130°C og et trykk på 9,1 kg/cm² absolutt. Kloromdannelse var i det vesentlige fullstendig, og etylenomdannelse var tilnærmet 98 %. Reaktorinnhold ble kontinuerlig tatt ut i en mengde på 9,00 mol/time og hadde en sammensetning, eksklusive oppløst HCl, som følger:

<u>Forbindelse</u>	<u>Mol %</u>
1,2-diklorethan	3,46
1,1,2-triklorethan	24,71
tetraklorethaner	63,26
pentaklorethan	8,07
heksaklorethan	<u>0,50</u>
ialt 100,00	

Etter destillasjon for å fremskaffe den mengde tilbakeført strøm som er angitt foran ble netto-produktet utvunnet i en mengde på 1,00 mol/time og hadde en sammensetning som følger:

<u>Forbindelse</u>	<u>Mol %</u>
1,2-dikloretan	ingen
1,1,2-trikloretan	ingen
tetrakloretaner	22,91
pentakloretan	72,59
heksakloretan	<u>4,50</u>
ialt 100,00	

Dette netto-produkt kan lett omdannes ved dehydroklorering i en produksjonsmengde på 0,224 mol/time trikloretylen og 0,711 mol/time perkloretylen.

EKSEMPEL 7

Etylen ble kontinuerlig innmatet til en reaktor i flytende fase i en mengde på 1,02 mol/time sammen med klor i en mengde på 3,65 mol/time og en tilbakeført strøm i en mengde på 4,24 mol/time, og denne strøm hadde følgende sammensetning:

<u>Forbindelse</u>	<u>Mol %</u>
1,2-dikloretan	4,96
1,1,2-trikloretan	35,42
tetrakloretaner	59,62
pentakloretan	ingen
heksakloretan	<u>ingen</u>
ialt 100,00	

Avløpsgasser som inneholder uomsatt etylen sammen med forflyktigte, klorerte hydrokarboner og HCl ble tatt ut og utsatt for kondensasjon. Kondenserte, klorerte hydrokarboner ble ført tilbake til reaktoren, og den netto kjölte gass besto i det vesentlige av uomsatt etylen og HCl fremstilt i reaktoren. Under denne periode ble reaktoren holdt ved en temperatur på 120°C og et trykk på 9,1 kg/cm² absolutt. Kloromdannelse var hovedsakelig fullstendig, og etylenomdannelse var tilnærmet 98 %. Reaktorinnholdene ble kontinuerlig tatt ut i en mengde på 5,24 mol/time og hadde en sammensetning, eksklusive oppløst HCl, som følger:

131506

24

<u>Forbindelse</u>	<u>Mol %</u>
1,2-diklorethan	4,01
1,1,2-triklorethan	28,66
tetraklorethaner	55,99
pentaklorethan	10,39
heksaklorethan	<u>0,95</u>
ialt	100,00

Etter destillasjon for å fremskaffe den mengde av tilbakeført strøm som er angitt foran ble netto-produktet utvunnet i en mengde på 1,00 mol/time og hadde en sammensetning som følger:

<u>Forbindelse</u>	<u>Mol %</u>
1,2-diklorethan	ingen
1,1,2-triklorethan	ingen
tetraklorethaner	40,55
pentaklorethan	54,45
heksaklorethan	<u>5,00</u>
ialt	100,00

Dette netto-produkt kan lett omdannes ved dehydroklorering i en produksjonsmengde på 0,397 mol/time trikloretylen og 0,534 mol/time perkloretylen.

EKSEMPEL 8

Etylen ble kontinuerlig innmatet til en reaktor i flytende fase i en mengde på 0,816 mol/time sammen med etylendiklorid i en mengde på 0,20 mol/time og klor i en mengde på 3,21 mol/time og en tilbakeført strøm i en mengde på 2,07 mol/time, og denne strøm hadde følgende sammensetning:

<u>Forbindelse</u>	<u>Mol %</u>
1,2-diklorethan	7,72
1,1,2-triklorethan	55,18
tetraklorethaner	37,10
pentaklorethan	ingen
heksaklorethan	<u>ingen</u>
ialt	100,00

Avløpsgasser som inneholder uomsatt etylen sammen med forflyktigte, klorerte hydrokarboner og HCl ble tatt ut og utsatt for kondensasjon. Kondenserte, klorerte hydrokarboner ble ført tilbake til reaktoren, og den netto avkjølte gass besto hovedsakelig av uomsatt etylen og HCl fremstilt i reaktoren. Under denne periode ble reaktoren holdt ved en temperatur på 120°C og et trykk på 7 kg/cm² absolutt. Kloromdannelse var i det vesentlige fullstendig, og etylenomdannelse var tilnærmet 98 %. Reaktorinnhold ble kontinuerlig tatt ut i en mengde på 3,07 mol/time og hadde en sammensetning, eksklusive oppløst HCl, som følger:

<u>Forbindelse</u>	<u>Mol %</u>
1,2-dikloretan	5,21
1,1,2-trikloretan	37,22
tetrakloretaner	45,47
pentakloretan	10,00
heksakloretan	<u>1,30</u>
	ialt 100,00

Ved destillasjon for å fremskaffe den mengde tilbakeført strøm som angitt foran ble netto-produktet utvunnet i en mengde på 1,00 mol/time og hadde en sammensetning som følger:

<u>Forbindelse</u>	<u>Mol %</u>
1,2-dikloretan	ingen
1,1,2-trikloretan	ingen,
tetrakloretaner	62,82
pentakloretan	33,18
heksakloretan	<u>4,00</u>
	ialt 100,00

Dette netto-produkt kan lett omdannes ved dehydroklorering i en produksjonsmengde på 0,616 mol/time trikloretylen og 0,325 mol/time perkloretylen.

EKSEMPEL 9

Etylen ble kontinuerlig matet til en reaktor i flytende fase i en mengde på 1,1 mol/time sammen med klor i en mengde på

131506

26

3,65 mol/time og en tilbakeført strøm i en mengde på 7,25 mol/time, og denne strøm hadde følgende sammensetning:

<u>Forbindelse</u>	<u>Mol %</u>
1,2-diklorethan	4,03
1,1,2-triklorethan	20,31
tetraklorethaner	75,66
pentaklorethan	ingen
heksaklorethan	ingen

Avløpsgasser som inneholder uomsatt etylen sammen med forflyktigte, klorerte hydrokarboner og HCl ble tatt ut og utsatt for kondensasjon. Kondenserte, klorerte hydrokarboner ble ført tilbake til reaktoren, og den netto avkjølte gass besto hovedsakelig av uomsatt etylen og HCl fremstilt i reaktoren. Under denne periode ble reaktoren holdt ved en temperatur på 160°C og et trykk på 7 kg/cm² absolutt. Kloromdannelse var i det vesentlige fullstendig, og etylenomdannelse var tilnærmet 90 %. Reaktorinnholdet ble kontinuerlig tatt ut i en mengde på 8,25 mol/time og hadde en sammensetning, eksklusive oppløst HCl, som følger:

<u>Forbindelse</u>	<u>Mol %</u>
1,2-diklorethan	3,54
1,1,2-triklorethan	20,27
tetraklorethaner	66,49
heksaklorethan	0,61
pentaklorethan	7,09
ialt	100,00

Etter destillasjon for å fremskaffe den mengde tilbakeført strøm som angitt foran ble netto-produktet utvunnet i en mengde på 1,00 mol/time og hadde en sammensetning som følger:

<u>Forbindelse</u>	<u>Mol %</u>
1,2-diklorethan	ingen
1,1,2-triklorethan	20,00
tetraklorethaner	ingen
pentaklorethan	75,00
heksaklorethan	5,00
ialt	100,00

Dette netto-produkt kan lett omdannes ved dehydroklorering i en produksjonsmengde på 0,735 mol/time perkloretylen, og intet trikloretylen fremstilles.

Resultatene fra eksemplene 1 - 9 er satt opp i tabell 1, hvor resultatene fra eksemplene 1 - 4 generelt viser den konglomerative virkning av kontroll av produktfordelingen og -selektiviteten ved tilbakeføring. Eksempel 5 viser generelt virkningen av tilbakeføringssammensetningen; eksempel 6 viser generelt virkningen av øket total tilbakeføring; eksempel 7 viser generelt virkningen av produktfordelingen på selektivitet; eksempel 8 viser virkningen av en separat innmatning av klorert hydrokarbon med to kloratomer pr. molekyl, og eksempel 9 viser virkningen av å forårsake en produktfordeling som inkluderer i det vesentlige intet produkt som har fire kloratomer pr. molekyl.

Foran angitte eksempler 1 - 9 viser at ved utførelsen av fremgangsmåtettrinnene (1) og (2) kan fremstilles som mellomprodukter i det vesentlige tetrakloretaner eller pentakloretan eller en bestemt blanding av begge. Med henvisning til eksemplene 4 og 5 vil det sees, at for å oppnå den samme produktfordeling, hvor den tilbakeførte strøm inneholder flere forbindelser som har 5 kloratomer pr. molekyl, er ytterligere total tilbakeføring nødvendig. Således kan en økonomisk sammenligning av totale tilbakeføringsomkostninger overfor destillasjonsomkostninger for fjerning av slike forbindelser gjøres. Med henvisning til eksemplene 4 og 6 er virkningen av øket total tilbakeføring vist, da eksempel 6, som har en høyere total tilbakeføring, gir en høyere selektivitet for den samme produktfordeling (d.v.s. 4-Cl atomer og 5-Cl atomer pr. molekyl). Under henvisning til eksemplene 4 og 7 vises virkningen av produktfordeling på selektivitet, da f.eks. eksempel 7 har en lettere produktfordeling (4-Cl atomer og 5-Cl atomer), og for den samme totale tilbakeføring viser en høyere selektivitet. Eksempel 8 viser virkningen av et utenfra innmatet klorert hydrokarbon. Eksempel 9 viser virkningen av en produktfordeling, ved hvilken det ikke er noen forbindelser med 4 kloratomer pr. molekyl.

Som det foran er blitt anført er ferriklorid kjent som en hemmer av substitusjonsklorering. Det er kjent at vannfritt ferrriklorid i konsentrasjoner på minst 55 ppm. (deler pr. million) reduserer forholdet mellom klor og etylen som reagerer til 2,0/1.

EKSEMPEL 10

Dehydroklorering av symmetrisk tetrakloretan

Et trykkar av rustfritt stål med innførselsåpning og damputløp ble utstyrt med en termobrønn og termostat, og karet ble anbragt i en elektrisk oppvarmet mantel regulert av termostaten. I trykkaret ble anbragt ca. 50 g aktivert karbon med partikkelstørrelse 4 x 10 mesh fulgt av ca. 1500 g s-tetrakloretan (1,1,2,2). Karet ble deretter spylt med nitrogen for å fortrenge luften. En produktuttagningsledning utstyrt med automatiske trykkreguleringsmidler inklusive en reguleringsventil ble derpå forbundet til utløpsåpningen for dampproduktet. Produktuttagningsledningen gikk til et absorpsjonssystem for utvinning av dehydroklorert, organisk produkt og HCl. Varmer ble deretter tilført til mantelen for å bringe det flytende symmetriske tetrakloretan til en temperatur på 225°C. Under oppvarmningen fikk trykket stige til 8,89 kg/cm² absolutt. Oppvarmningsmantelen og den automatiske trykkreguleringsanordning ble justert til å holde denne temperatur og dette trykk og for å tilføre varme til dehydroklorering. Under arbeidet ved disse betingelser ble reaksjonsblandingen funnet å inneholde ca. 8 vekts% trikloretylen, hvilken prosentandel forble i det vesentlige den samme under dehydrokloreringsreaksjonen. Avløpsgassene ble absorbert og kondensert for analyse av HCl og organisk innhold. Disse ble funnet å være HCl og trikloretylen i i det vesentlige ekvimolare mengder pluss tetrakloretan. Under de gitte betingelser besto 40 volum% av avløpsgassen av HCl og trikloretylen. Volumforholdet mellom klorert etylenprodukt og klorert etan i de utviklede gasser var ca. 0,35. Avløpsgassene ble kondensert ved å absorbere HCl i kaldt vann. Det kolde vann kondenserte derpå de organiske stoffer som skiller seg fra som flytende fase, hvilken derpå ble analysert under anvendelse av standard fraskilling og analytisk teknikk.

EKSEMPEL 11(Dehydroklorering av asymmetrisk tetrakloretan (1,1,1,2))

Metoden etter eksempel 10 ble utført ved bruk av ca. 1500 g 1,1,1,2 tetrakloretan i stedet for 1,1,2,2 tetrakloretan. Imidlertid ble et trykk på 10,43 kg/cm² absolutt anvendt, mens temperaturen ble holdt ved 225°C. Disse betingelser resulterte i en flytende reaksjonsblanding som inneholder 1,1,1,2 tetrakloretan og ca. 8 veks% trikloretylen. De kondenserte avløps-gasser ble funnet å inneholde HCl og trikloretylen i ekvimolare mengder og 1,1,1,2 tetrakloretan. Ca. 33 % av avløpsgassene besto av HCl og trikloretylen. Volumforholdet mellom trikloretylen og tetrakloretan i de utviklede damper var ca. 0,27.

EKSEMPEL 12Dehydroklorering av pentakloretan

Metoden i eksempel 10 ble utført under anvendelse av ca. 1500 g pentakloretan i stedet for 1,1,2,2 tetrakloretan. Temperaturen ble holdt ved 225°C, og trykket i karet ble holdt ved 5,32 kg/cm² absolutt. Disse betingelser resulterte i en flytende reaksjonsblanding som inneholder ca. 8 veks% tetrakloretylen. Volumforholdet mellom tetrakloretylen og pentakloretan i de utviklede gasser var ca. 0,27, og avløpsgassene ble funnet å inneholde HCl og tetrakloretylen i ekvimolare mengder og pentakloretan. Ca. 35 % av avløpsgassene besto av HCl og tetrakloretylen.

EKSEMPEL 13Dehydroklorering av en blanding av tetrakloretaner og pentakloretan

Metoden i eksempel 10 ble utført under anvendelse av ca. 1500 g av en flytende blanding bestående av 1,1,2,2 tetrakloretan, 1,1,1,2 tetrakloretan og pentakloretan. Temperaturen ble holdt ved 225°C, og trykket ble holdt ved 8,89 kg/cm² absolutt. Disse betingelser resulterte i en flytende reaksjonsblanding som inneholder tilnærmet 4 veks% trikloretylen og 10 veks% tetrakloretylen. De utviklede gasser inneholdt HCl, trikloretylen, tetrakloretylen og en blanding av de klorerte etaner. Volumforholdet mellom de klorerte etylenforbindelser og polyklorerte

etaner i de utviklede gasser var ca. 0,35. Mengden trikloretylen etter volum var tilnærmet den samme som mengden tetrakloretylen etter volum, og HCl er tilstede i en mengde ekvivalent til et mol for hvert mol trikloretylen og et mol for hvert mol tetrakloretylen.

EKSEMPEL 14

Dehydroklorering av en blanding av tetrakloretaner og pentakloretan

Metoden i eksempel 13 ble utført ved en temperatur på 225°C, og trykket ble holdt ved 12,81 kg/cm² absolutt. Disse betingelser resulterte i en flytende reaksjonsblanding som inneholder ca. 16 vekts% trikloretylen og 5 vekts% tetrakloretylen. De utviklede gasser inneholdt de klorerte etylenforbindelser og polyklorerte etaner i et volumforhold på ca. 0,9.

EKSEMPEL 15

Dehydroklorering av en blanding av tetrakloretaner og pentakloretan

Metoden i eksempel 13 ble utført ved en temperatur på 225°C, og et trykk på 11,62 kg/cm² absolutt. Betingelsene resulterte i en flytende reaksjonsblanding som inneholder ca. 11,5 vekts% trikloretylen og 11,5 vekts% tetrakloretylen. De utviklede gasser inneholdt de klorerte etylenforbindelser og polyklorerte etaner i et volumforhold på ca. 1,0.

EKSEMPEL 16

Dehydroklorering av asymmetrisk tetrakloretan

Metoden i eksempel 11 ble utført ved en temperatur på 250°C og et trykk på 13,79 kg/cm² absolutt. Disse betingelser resulterte i en flytende reaksjonsblanding som inneholder ca. 5 vekts% trikloretylen. De utviklede gasser inneholdt trikloretylen og asymmetrisk tetrakloretan i et volumforhold på ca. 0,14.

EKSEMPEL 17

Dehydroklorering av asymmetrisk tetrakloretan

Metoden i eksempel 11 ble utført ved en temperatur på 200°C og et trykk på 10,85 kg/cm² absolutt. Betingelsene resulterte i en flytende reaksjonsblanding som inneholder ca. 25 vekts% tri-

kloretylen. De utviklede gasser inneholdt trikloretylen og asymmetrisk tetrakloretan i et volumforhold på ca. 1,1.

EKSEMPEL 18

Dehydroklorering av pentakloretan

Metoden i eksempel 12 ble utført ved en temperatur på 200°C og et trykk på 3,01 kg/cm² absolutt. Disse betingelser resulterte i en flytende reaksjonsblanding som inneholder ca. 5 veks% tetrakloretylen. De utviklede gasser inneholdt tetrakloretylen og pentakloretan i et volumforhold på ca. 0,15.

EKSEMPEL 19

Dehydroklorering av pentakloretan

Metoden i eksempel 12 ble utført ved en temperatur på 250°C og et trykk på 12,53 kg/cm² absolutt. Disse betingelser resulterte i en flytende reaksjonsblanding som inneholder ca. 26 veks% tetrakloretylen. De utviklede gasser inneholdt tetrakloretylen og pentakloretan i et volumforhold på ca. 1,0.

EKSEMPEL 20

Dehydroklorering av en blanding av symmetriske og asymmetriske tetrakloretaner

Metoden i eksempel 10 ble utført under anvendelse av ca. 1500 g av en blanding av 1,1,2,2 tetrakloretan og 1,1,1,2 tetrakloretan i like vektsmengder i stedet for 1,1,2,2 tetrakloretanet i eksempel 10. Temperaturen ble holdt ved 225°C, og et trykk på 12,04 kg/cm² absolutt ble opprettholdt. Disse betingelser resulterte i en flytende reaksjonsblanding som inneholder ca. 15 veks% trikloretylen. De utviklede gasser inneholdt trikloretylen og tetrakloretaner i et volumforhold på ca. 0,6.

Fra forannevnte eksempler vil det forstås at vektsprosentandelen av de klorerte etylenprodukter i den flytende fase som utsettes for dehydroklorering kan reguleres ved utførelsen av fremgangsmåten etter nærværende oppfinnelse ved hjelp av temperatur-trykkforholdet. Dette gir stor fleksibilitet til fremgangsmåten da der er en optimal vektsprosentandel for en gitt dehydrokloreringsreaksjon, og det er funnet at det er et optimalt område for slik vektsprosentandel ved fremstillingen av

både trikløretylen og tetrakløretylen. For trikløretylen og tetrakløretylen illustreres dette forhold mellom trykk og temperaturer for forskjellige vektspersentandeler i de følgende tabeller.

Tabell II
Dehydroklorering av tetrakløretaner
til trikløretylen

Arbeids- temperatur °C	Arbeids- trykk ₂ kg/cm ² abs.	Dampforhold trikløretylen/ tetrakløretaner	Væskesammensetning(org.) vekt%	
			triklor- etylen	tetraklor- etaner
190	4,69	0,21	5	95
190	5,74	0,44	10	90
190	6,86	0,69	15	85
190	7,91	0,98	20	80
190	8,96	1,32	25	75
190	9,94	1,68	30	70
200	5,53	0,20	5	95
200	6,79	0,42	10	90
200	8,05	0,66	15	85
200	9,24	0,94	20	80
200	10,43	1,26	25	75
200	11,55	1,61	30	70
225	8,54	0,18	5	95
225	10,36	0,39	10	90
225	12,18	0,62	15	85
225	13,93	0,87	20	80
225	15,61	1,17	25	75
225	17,22	1,49	30	70
250	12,95	0,17	5	95
250	15,47	0,35	10	90
250	17,92	0,56	15	85
250	20,30	0,79	20	80
250	22,68	1,06	25	75
250	24,92	1,35	30	70

Tabell III

Dehydroklorering av pentakloretan
til tetrakloretylen

Arbeids- temperatur °C	Arbeids- trykk kg/cm ² abs.	Dampforhold tetrakloretylen/ pentakloretan	Væskesammensetning (org.) vechts%	
			tetraklor- etylen	pentaklor- etan
190	2,52	0,16	5	95
190	3,01	0,34	10	90
190	3,50	0,54	15	85
190	3,92	0,77	20	80
190	4,34	1,01	25	75
190	4,83	1,31	30	70
200	3,01	0,16	5	95
200	3,57	0,33	10	90
200	4,13	0,53	15	85
200	4,62	0,75	20	80
200	5,18	0,99	25	75
200	5,67	1,28	30	70
225	4,69	0,15	5	95
225	5,60	0,32	10	90
225	6,44	0,52	15	85
225	7,28	0,73	20	80
225	8,05	0,97	25	75
225	8,82	1,25	30	70
250	7,28	0,15	5	95
250	8,54	0,32	10	90
250	9,87	0,51	15	85
250	11,06	0,72	20	80
250	12,25	0,95	25	75
250	13,44	1,22	30	70

Foran angitte data viser at ved å variere reaksjonsbetingelsene varieres forholdet mellom klorert etylenprodukt og polyklorert etan i de utviklede damper som er i den flytende blanding. Generelt sagt, når betingelsene varieres for å gi de lavere forhold er resultatet mindre effektiv varmeanvendelse, og prosessomkostningene har tendens til å øke. Ved høyere forhold har omkostningene tendens til å stige på grunn av redusert effektivitet i bruken av aktivert karbon. Som foran beskrevet skal molforholdene mellom klorert etylenforbindelse og polyklorert etan i gassene som utvikles fra dehydrokloreringsreaksjonen

være fra ca. 0,01 til ca. 100, fortrinnsvis fra ca. 0,05 til ca. 50, og mest foretrukket fra ca. 0,1 til ca. 10.

Opprettholdelse av et spesielt forhold mellom umettet produkt og polyklorert etan i den utviklede damp resulterer på sin side i opprettholdelse av en viss optimal konsentrasjon av umettet produkt i den flytende fase.

For klarhets skyld og for enkelthetens skyld er nærværende oppfinnelse illustrert i foranstående eksempler som forløpende kontinuerlig fra en fast opprinnelig sats av utgangsmateriale som brukes opp etter som dehydrokloreringsprosessen skrider frem. Ved faktisk økonomisk arbeide kan prosessen foregå på samme måte, men det innmattede materiale innføres kontinuerlig til reaksjonskaret i en grad tilsvarende graden av dehydroklorering. En liten mengde reaksjonsblanding som inneholder suspendert, anvendt karbon tas periodisk ut fra reaktoren og erstattes med nytt aktivert karbon som kan tilsettes med den innkommende innmatning eller kan innføres på annen måte til reaksjonskaret.

EKSEMPEL 21

Kontinuerlig prosess for dehydroklorering av tetrakloreter-pentakloreterblanding

Et trykkar av rustfritt stål med varmekappe og en indre omrører sattes med en blanding av tetrakloreter (20 mol% 1,1,2,2 tetrakloreter, 20 mol% 1,1,1,2 tetrakloreter), 33 mol% pentakloreter, 15 mol% trikloretylen og 12 mol% tetrakloretylen til hvilket det tilsettes ca. 5 vekt% aktivert karbon 325 mesh. Ståltrykk-karet har et væskeinnløp, et væskeuttak og en enkelt damputtaksledning til en kjølekondensator og en trykkreduksjonsanordning. Varme tilføres gjennom varmekappen inntil reaksjonsblanding er oppvarmet til 225°C og trykket får stige til et arbeidstrykk på 11,62 kg/cm² absolutt. Dette trykk opprettholdes av en automatisk reguleringsventil i damputtaksledningen

som tillater utløp av kjølt utløpsgass. Gasstrømmen som trer inn i kjølekondensatoren har en sammensetning på 0,33 mol fraksjon HCl, 0,24 mol fraksjon trikloretylen, 0,09 mol fraksjon tetrakloretylen og 0,34 mol fraksjon polyklorerte etaner. I kjølekondensatoren kondenseres organiske stoffer.

Etter fraskillelse fra HCl-strømmen skilles de organiske stoffer ved fraksjonering, polyklorert etylenprodukt utvinnes og de polyklorerte etaner føres tilbake til reaksjonskaret gjennom væskeinnløpet. For hvert 100 kg fremstilt polyklorerte etylen er fjernes en del av reaktorvæsken gjennom en trykkreguleringsventil anbragt i væskeuttaksledningen. Volumet som således tas ut beregnes til å inneholde 1/4 kg aktivert karbon for hvert 100 kg fremstilt klorerte etylen. Etter fraskillelse fra væsken kan karbonet kastes. En tilsvarende vekt friskt, aktivert karbon innføres i trykkaret gjennom væskeinnløpet. Væskeandelen skilles fra for å skille fra lette stoffer fra de tyngre (molekylvekt over pentakloretan). De lette komponenter føres tilbake til reaktoren. Væskeinnmatning lavet opp fra en ny innmatning og tilbakeført polyklorerte etaner tilsettes i en grad tilsvarende dehydrokloreringsgraden og i forhold til trikloretylenet og tetrakloretylenet som produseres. Varme tilføres gjennom kappen i en mengde tilstrekkelig til å holde systemtemperaturen i det vesentlige konstant ved 225°C, men også tilføre varme for å opprettholde dehydrokloreringsreaksjonen som målt ved utløpsstrømmen. Prosessen gir således HCl, trikloretylen og tetrakloretylen på kontinuerlig og ensartet basis uten nødvendigheten av å forandre arbeidsbetingelsene for reduksjonsforandringer i det aktiverte karbon.

Et tilfredsstillende aktivert karbon for bruk ved utførelsen av nærværende oppfinnelse er Pittsburgh Activated Carbon Type BL eller Type BPL eller deres ekvivalenter. Disse produkter fremstilles og selges av Pittsburgh Activated Carbon Company, Pittsburgh, Pennsylvania. Den totale mengde aktivert karbon i systemet kan selvfølgelig varieres innen vide grenser forutsatt at en total adekvat aktivert karbonoverflate er neddykket i den flytende fase for å gi en tilfredsstillende dehydroklore-

ringsgrad. Det foretrukne område er 5 til 20 vekts%, og partikkelstørrelsen kan variere fra så grovt som gjennom 4 mesh og tilbakeholdt på 10 mesh (4 x 10 mesh) til finere enn gjennom 325 mesh. I de fleste størrelser vil det aktiverte karbon være i suspensjon, da den flytende fase kontinuerlig røres om ved unnslippelsen av produktgassene. Imidlertid, ved å arbeide i stor skala kan dette bli understøttet ved mekanisk omrøring for å sikre ensartethet. Produktgassene kan kjøles ved kjente kjølemidler mens fremdeles i det vesentlige ved arbeidstrykk for å gi en kondensert, organisk fase med lavt HCl-innhold og en HCl-dampfase med lavt organisk innhold. HCl i denne form er utvinnbar med kjente midler og er tilgjengelig for annen bruk ved i det vesentlige arbeidstrykk. Den kondenserte, organiske væskefase fjernes fra systemet gjennom en egnet kontrollventil. Den kondenserte, organiske flytende fase behandles ytterligere på kjent måte for å oppnå de individuelle, rensede og stabiliserte, klorerte etylenprodukter.

Hvor fremgangsmåtene etter oppfinnelsen utføres kontinuerlig for å gi en eller flere klorerte etylenprodukter, innføres de tilsvarende innmatningsmaterialer i mengder tilsvarende mengdene av det produkt som fjernes pr. tidsenhet fra reaktoren. Dette tillater derfor konstant drift av reaktoren. Da HCl er tilstede i systemet er det ønskelig å arbeide under i det vesentlige vannfrie betingelser for å unngå mulig korrosjon av utstyret.

EKSEMPEL 22

Polyklorerte etaner ble fremstilt som følger: Etylen ble kontinuerlig innmatet til reaktoren i flytende fase i en mengde på 9,84 mol/time sammen med klor i en mengde på 28,11 mol/time og tilbakeført strøm i en mengde på 120,9 mol/time, og denne strøm hadde følgende sammensetning:

131506

38

<u>Forbindelse</u>	<u>Mol %</u>
1,2-dikloretan	12,28
1,1,2-trikloretan	87,72
tetrakloretaner	ingen
pentakloretan	ingen
heksakloretan	<u>ingen</u>
ialt	100,00

Avløspgasser som inneholder uomsatt etylen sammen med forflyktigte, klorerte hydrokarboner og HCl ble tatt ut og utsatt for kondensasjon. Kondenserte, klorerte hydrokarboner ble ført tilbake til reaktoren og netto avkjølt gass besto stort sett av uomsatt etylen og HCl fremstilt i reaktoren. Under denne periode ble reaktoren holdt ved en temperatur på 120°C og et trykk på 7 kg/cm² abs. Kloromdannelsen var i det vesentlige fullstendig, og etylenomdannelsen var tilnærmet 94 %. Reaktorinnholdene ble kontinuerlig tatt ut i en mengde på 130,2 mol/time og hadde en sammensetning, eksklusive oppløst HCl, som følger:

<u>Forbindelse</u>	<u>Mol %</u>
1,2-dikloretan	11,40
1,1,2-trikloretan	81,47
tetrakloretaner	6,94
pentakloretan	0,18
heksakloretan	<u>0,01</u>
ialt	100,00

Etter destillasjon for å gi mengden av tilbakeført strøm som angitt foran ble netto-produktet utvunnet i en mengde på 9,28 mol/time og hadde en sammensetning som følger:

<u>Forbindelse</u>	<u>Mol %</u>
1,2-dikloretan	ingen
1,1,2-trikloretan	ingen
tetrakloretaner	97,41
pentakloretan	2,56
heksakloretan	<u>0,03</u>
ialt	100,00

Tetraklorethanene som er vist foran besto av 1,1,2,2-tetraklorethan og 1,1,1,2-tetraklorethan i et molforhold på ca. 1:1. Den forannevnte produktstrøm ble fraksjonert for å skille ut det lavere kokende 1,1,1,2-tetraklorethan og oppnå en blanding for dehydroklorering som hadde den følgende sammensetning:

<u>Forbindelse</u>	<u>Mol %</u>
1,1,2,2-tetraklorethan	95,0
pentaklorethan	<u>5,0</u>
	ialt 100,00

Denne netto-produktstrøm som beløper seg til 4,76 mol/time ble derpå matet til en dehydrokloreringsreaktor for å gi de tilsvarende kloretylener som angitt nedenfor.

Innmatningsstrømmen som inneholder tilnærmet 95 mol% 1,1,2,2-tetraklorethan og 5 mol% pentaklorethan ble som en væske under et trykk på ca. $8,05 \text{ kg/cm}^2$ absolutt ført gjennom en reaktor som inneholder BPL aktivert karbon (4 x 10 mesh) under varmetilførsel for å holde temperaturen i reaktoren på ca. 220°C . Under disse betingelser fant dehydroklorering av tetraklorethanet og pentaklorethanet sted og gir trikloretylen, perkloretylen og HCl som hovedsakelige reaksjonsprodukter. Den kombinerte væske- og dampstrøm som forlater reaktoren ble kjølt mens den fremdeles er under trykk til ca. 20°C . De resulterende kondenserte og kjölte klorerte organiske stoffer ble derpå fjernet fra systemet gjennom en trykkoperert kontrollventil. Den kjölte HCl-gass i det vesentlige fri for klorerte, organiske stoffer ble også fjernet fra systemet gjennom en trykkoperert kontrollventil. Arbeidsdata er angitt i den følgende tabell:

Reaksjonstemperatur - $^\circ\text{C}$	220
Reaksjonstrykk - kg/cm^2 absolutt	$8,05 \text{ kg/cm}^2$ abs.
Vekt av anvendt aktivert karbon (g)	50
Forsøksvarighet - timer	60
Total molinnmatning	286
Mol 1,1,2,2 tetraklorethan som er omsatt	43,2

Mol dannet trikloretylen	42,3
Mol pentakloretan som er omsatt	2,7
Mol dannet perkloretylen	2,6
Mol dannet HCl	45,3
Molforhold mellom klorerte etylen og klorerte etaner i produkt	0,19

EKSEMPEL 23

Under anvendelse av fremgangsmåten i eksempel 22 ble polyklorerte etaner fremstilt som følger: Etylen ble kontinuerlig matet til reaktoren i flytende fase i en mengde på 4,44 mol/time sammen med klor i en mengde på 14,12 mol/time og tilbakeført strøm i en mengde på 13,99 mol/time, og denne strøm hadde følgende sakkensetning:

<u>Forbindelse</u>	<u>Mol %</u>
1,2-dikloretan	8,07
1,1,2-trikloretan	57,66
tetrakloretaner	34,27
pentakloretan	ingen
heksakloretan	<u>ingen</u>
ialt	100,00

Avløpsgasser som inneholder uomsatt etylen sammen med forflyktigte, klorerte hydrokarboner og HCl ble tatt ut og utsatt for kondensasjon. Kondenserte, klorerte hydrokarboner ble ført tilbake til reaktoren og den netto avkjølte gass besto hovedsakelig av uomsatt etylen og HCl fremstilt i reaktoren. Under denne periode ble reaktoren holdt ved en temperatur på 140°C og et trykk på 7 kg/cm² absolutt. Kloromdannelsen var i det vesentlige fullstendig og etylenomdannelsen var tilnærmet 96 %. Reaktorinnhold ble kontinuerlig tatt ut i en mengde på 18,26 mol/time og hadde en sammensetning, eksklusive oppløst HCl, som følger:

<u>Forbindelse</u>	<u>Mol %</u>
1,2-dikloretan	6,19
1,1,2-trikloretan	44,19
tetrakloretaner	42,75
pentakloretan	6,41
heksakloretan	<u>0,46</u>
ialt	100,00

Etter destillasjon for å fremskaffe mengden tilbakeført strøm angitt foran ble netto-produktet utvunnet i en mengde på 4,27 mol/time og hadde en sammensetning som følger:

<u>Forbindelse</u>	<u>Mol %</u>
1,2-dikloretan	ingen
1,1,2-trikloretan	ingen
tetrakloretaner	70,56
pentakloretan	27,44
heksakloretan	<u>2,00</u>
ialt	100,00

Tetrakloretanene som er vist foran besto av 1,1,2,2-tetrakloretan og 1,1,1,2-tetrakloretan i et molforhold på ca. 1:1. Den forannevnte produktstrøm ble fraksjonert for å skille ut det høyere kokende heksakloretan og oppnå en blanding for dehydroklorering som hadde den følgende sammensetning:

<u>Forbindelse</u>	<u>Mol %</u>
1,1,2,2-tetrakloretan	36,0
1,1,1,2-tetrakloretan	36,0
pentakloretan	<u>28,0</u>
ialt	100,00

Dette netto-produkt som belöp seg til 4,18 mol/time ble derpå matet til en dehydrokloreringsreaktor for å gi de tilsvarende kloretylener slik som vist nedenfor:

Innmatningsstrømmen som har sammensetningen som er vist foran ble som en væske under et trykk på ca. 8,75 kg/cm² absolutt

ført gjennom reaktoren som inneholder BPL aktivert karbon (4 x 10 mesh) under varmetilførsel for å holde reaktortemperaturen ved ca. 225°C. Under disse betingelser fant dehydroklorering av tetrakloretenene og pentakloretenet sted og gir trikloretylen, perkloretylen og HCl som de hovedsakelige reaksjonsprodukter.

Arbeidsdata er gitt i den følgende tabell:

Reaksjonstemperatur - °C	225
Reaksjonstrykk - kg/cm ² absolutt	8,75
Vekt av anvendt aktivert karbon - g	50
Forsøksvarighet - timer	51
Total molinnmatning	255
Mol omsatt 1,1,1,2- og 1,1,2,2-tetrakloreten	41,5
Mol dannet trikloretylen	40,7
Mol omsatt pentakloreten	27,4
Mol dannet perkloretylen	26,8
Mol dannet HCl	68,1
Molforhold mellom klorerte etylen og klorerte etaner i produkt	0,37

EKSEMPEL 24

Under anvendelse av fremgangsmåten i eksempel 22 ble polyklorerte etaner fremstilt som følger: Etylen ble kontinuerlig matet til en reaktor i flytende fase i en mengde på 2,36 mol/time sammen med klor i en mengde på 9,33 mol/time og tilbakeført strøm i en mengde på 25,89 mol/time, og denne strøm hadde den følgende sammensetning:

<u>Forbindelse</u>	<u>Mol %</u>
1,2-dikloreten	3,21
1,1,2-trikloreten	22,96
tetrakloreten	73,83
pentakloreten	ingen
heksakloreten	<u>ingen</u>
ialt	100,00

Avløpsgasser som inneholder uomsatt etylen sammen med forflyktigte, klorerte hydrokarboner og HCl ble tatt ut og utsatt for kondensasjon. Kondenserte, klorerte hydrokarboner ble ført til-

bake til reaktoren, og den netto kjölte gass besto hovedsake-
lig av uomsatt etylen og HCl fremstilt i reaktoren. Under
denne periode ble reaktoren holdt ved en temperatur på 140°C
og et trykk på 7 kg/cm² absolutt. Kloromdannelsen var i det ve-
sentlige fullstendig, og etylenomdannelsen var tilnærmet 98 %.
Reaktorinnhold ble kontinuerlig tatt ut i en mengde på 28,21
mol/time og hadde en sammensetning, eksklusive oppløst HCl,
som følger:

<u>Forbindelse</u>	<u>Mol %</u>
1,2-dikloretan	2,95
1,1,2-trikloretan	21,07
tetrakloretaner	67,93
pentakloretan	7,64
heksakloretan	<u>0,41</u>
ialt 100,00	

Etter destillasjon for å fremskaffe mengden av tilbakeført strøm
angitt foran ble netto-produktet utvunnet i en mengde på 2,32
mol/time og hadde en sammensetning som følger:

<u>Forbindelse</u>	<u>Mol %</u>
1,2-dikloretan	ingen
1,1,2-trikloretan	ingen
tetrakloretaner	1,90
pentakloretan	93,10
heksakloretan	<u>5,00</u>
ialt 100,00	

Tetrakloretanene vist foran besto av 1,1,2,2-tetrakloretan og
1,1,1,2-tetrakloretan i et molforhold på ca. 1:1. Den foran-
nevnte produktstrøm ble fraksjonert for å skille ut det høyere
kokende heksakloretan og oppnå en blanding for dehydroklore-
ring som hadde den følgende sammensetning:

<u>Forbindelse</u>	<u>Mol %</u>
1,1,2,2-tetrakloreten	1,0
1,1,1,2-tetrakloreten	1,0
pentakloreten	<u>98,00</u>
ialt 100,00	

Denne netto-produktstrøm som belöp seg til 2,20 mol/time ble derpå matet til en dehydrokloreringsreaktor for å gi de tilsvarende kloretylener slik som vist nedenfor.

Innmatningsstrømmen som består i det vesentlige av pentakloreten (98 %) ble som en væske under trykk på ca. 16,80 kg/cm² absolutt ført gjennom reaktoren som inneholder BPL aktivert karbon (4 x 10 mesh) under varmetilførsel for å holde temperaturen i reaktoren ved ca. 235°C. Under disse betingelser fant dehydroklorering av pentakloretenet sted og gir perkloretylen og HCl som de hovedsakelige reaksjonsprodukter. Arbeidsdata er gitt i den følgende tabell:

Reaksjonstemperatur - °C	235
Reaksjonstrykk - kg/cm ² absolutt	16,80
Vekt av anvendt aktivert karbon (g)	50
Forsøksvarighet - timer	40
Total molinnmatning	88
Mol omsatt pentakloreten	56,5
Mol perkloretylen som dannes	55,5
Mol HCl som dannes	55,9
Molforhold mellom klorerte etylen- er og klorerte etaner i produkt	1,7

EKSEMPEL 25

Under anvendelse av fremgangsmåten i eksempel 22 ble polyklorerte etaner fremstilt som følger: Etylen ble kontinuerlig matet til en reaktor i flytende fase i en mengde på 1,58 mol/time sammen med klor i en mengde på 5,02 mol/time og tilbakeført strøm i en mengde på 1,90 mol/time, og denne strøm hadde følgende sammensetning:

<u>Forbindelse</u>	<u>Mol %</u>
1,2-diklorethan	12,28
1,1,2-triklorethan	87,72
tetraklorethaner	ingen
pentaklorethan	ingen
heksaklorethan	<u>ingen</u>
ialt 100,00	

Avløpsgasser som inneholder uomsatt etylen sammen med forflyktigte, klorerte hydrokarboner og HCl ble tatt ut og utsatt for kondensasjon. Kondenserte, klorerte hydrokarboner ble ført tilbake til reaktoren, og den netto kjølte gass besto hovedsakelig av uomsatt etylen og HCl fremstilt i reaktoren. Under denne periode ble reaktoren holdt ved en temperatur på 120°C og et trykk på 7 kg/cm² absolutt. Kloromdannelsen var i det vesentlige fullstendig, og etylenomdannelsen var tilnærmet 98 %. Reaktorinnhold ble kontinuerlig tatt ut i en mengde på 3,45 mol/time og hadde en sammensetning, eksklusiv oppløst HCl, som følger:

<u>Forbindelse</u>	<u>Mol %</u>
1,2-diklorethan	6,77
1,1,2-triklorethan	48,40
tetraklorethaner	34,97
pentaklorethan	8,74
heksaklorethan	<u>1,12</u>
ialt 100,00	

Etter destillasjon for å fremskaffe mengden av tilbakeført strøm angitt foran ble netto-produktet utvunnet i en mengde på 1,55 mol/time og hadde en sammensetning som følger:

<u>Forbindelse</u>	<u>Mol %</u>
1,2-diklorethan	ingen
1,1,2-triklorethan	ingen
tetraklorethaner	78,01
pentaklorethan	19,50
heksaklorethan	<u>2,49</u>
ialt 100,00	

Tetrakloretanene vist foran besto av 1,1,2,2-tetrakloretan og 1,1,1,2-tetrakloretan i et molforhold på ca. 1:1. Den foran-nevnte produktstrøm ble fraksjonert for å skille ut det høyere kokende heksakloretan og oppnå en blanding for dehydroklore-ring som hadde den følgende sammensetning:

<u>Forbindelse</u>	<u>Mol %</u>
1,1,2,2-tetrakloretan	40,00
1,1,1,2-tetrakloretan	40,00
pentakloretan	<u>20,00</u>
	ialt 100,00

Denne netto-produktstrøm som belöp seg til 1,51 mol/time ble derpå matet til en dehydrokloreringsreaktor for å gi de tilsva-rende kloretylener slik som angitt nedenfor.

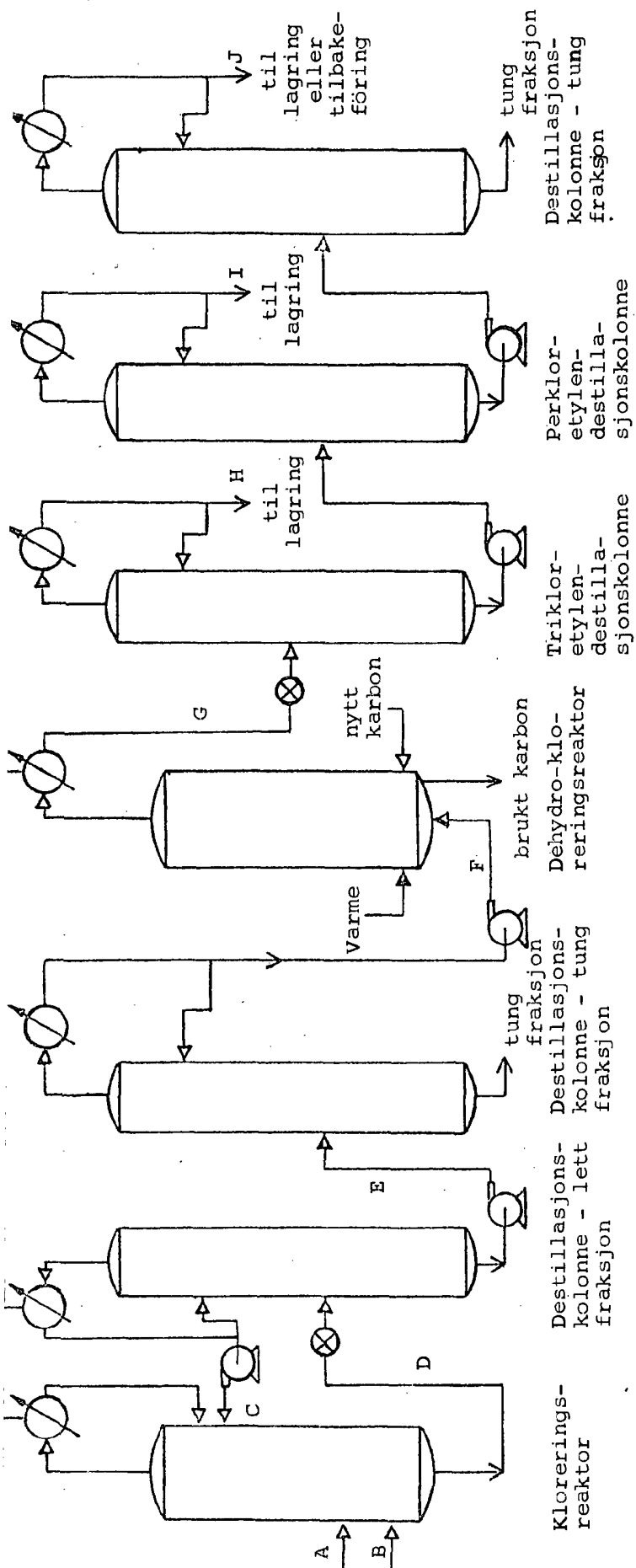
Innmatningsstrømmen som har sammensetningen vist foran ble som en væske under et trykk på ca. 18,90 kg/cm² absolutt ført gjen-nom reaktoren som inneholder BPL aktivert karbon (4 x 10 mesh) under varmetilførsel for å holde temperaturen i reaktoren ved ca. 250°C. Under disse betingelser fant dehydroklorering av tetrakloretanene og pentakloretanet sted i en utstrekning av ca. 90 % og gir trikloretylen, perkloretylen og HCl som de ho-vedsakelige reaksjonsprodukter. Arbeidsdata er angitt i den føl-gende tabell:

Reaksjonstemperatur - °C	250
Reaksjonstrykk - kg/cm ² absolutt	18,90
Vekt av anvendt aktivert karbon (g)	50
Forsøksvarighet - timer	51
Total mol innmatning	77
Mol omsatt 1,1,1,2 og 1,1,2,2 tetrakloretan	56,0
Mol dannet trikloretylen	55,5
Mol dannet perkloretylen	14,8
Mol omsatt pentakloretan	15,0
Mol dannet HCl	70,9
Molforhold mellom klorerte etylener og klorerte etaner i produkt	10,4

P a t e n t k r a v

Fremgangsmåte for fremstilling av trikloretylen, tetrakloretylen eller blandinger av disse, karakterisert ved at

- (1) klor og etylen omsettes i en væskemengde som inneholder overveiende kloretaner, hvilken væske har en gjennomsnittlig sammensetning på minst 2,5 kloratomer pr. molekyl, fortrinnsvis i en mengde på minst 3 mol klor pr. mol omsatt etylen;
- (2) denne væske holdes ved en temperatur innen området 0 til 250°C;
- (3) i det minste en del av denne væske fjernes, og at denne fjernede væske skilles i en tyngre produktfraksjon som inneholder en overveiende mengde kloretan med minst 4 kloratomer pr. molekyl og en lettere fraksjon med et gjennomsnittlig klorinnhold som er lavere enn det for den første fraksjon, idet molforholdet mellom tung fraksjon og lett fraksjon er innen området 1:0,1 til 1:30;
- (4) i det minste en del av den lette fraksjon anvendes som væskemengde ved en etterfølgende kloreringsreaksjon i overensstemmelse med trinn (1), (2) og (3) og
- (5) den tunge produktfraksjon i trinn (3) dehydrokloreres i flytende fase ved et trykk mellom 2,45 og 21 kg/cm² absolutt i nærvær av aktivert karbon, mens varme tilføres for å regulere temperaturen i væsken i det vesentlige over temperaturen ved hvilken HCl utvikles, men under 300°C, fortrinnsvis fra 190 til 250°C.



131506

STRÖM	NAVN
A	Klor
B	Etylen
C	Tilbakeført lett fraksjon
D	Reaktor-utløpsström
E	Innmatning, tung fraksjon
F	Dehydrokloreringsutløpsström
G	Trikloretylen
H	Perkloretylen
I	Tetra- og penta-derivater
J	