


Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT A5

(11)

641 787

<p>(21) Gesuchsnummer: 8964/79</p> <p>(22) Anmeldungsdatum: 04.10.1979</p> <p>(30) Priorität(en): 05.10.1978 DE 2843381</p> <p>(24) Patent erteilt: 15.03.1984</p> <p>(45) Patentschrift veröffentlicht: 15.03.1984</p>	<p>(73) Inhaber: Deutsche Gold- und Silber- Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt a.M. (DE)</p> <p>(72) Erfinder: Dr. Ralf Goedecke, Rodenbach 1 (DE) Martin Liebert, Steinbach (DE) Dr. Wolfgang Nischk, Wesseling (DE) Kurt Puschner, Frankfurt a.M. 60 (DE) Dr. Wolfgang Plötz, Mobile/AL (US)</p> <p>(74) Vertreter: Bovard AG, Bern 25</p>
---	--

(54) Verfahren zur Gewinnung von Cyanurchlorid.

(57) Das Verfahren ermöglicht Gewinnung von Cyanurchlorid in fester und flüssiger Form aus dem nach der Trimerisierung von Chlorcyan anfallenden Reaktionsgemisch. Das Reaktionsgasgemisch wird in eine Apparatekombination mit einer Abtriebskolonne und einem nachgeschalteten Kondensator eingeleitet. Der Sumpf der Abtriebskolonne wird auf Siedetemperatur des Cyanurchlorids gehalten und das im Reaktionsgasgemisch enthaltene Cyanurchlorid in Abhängigkeit von der Temperatur am Austritt des Kondensators teilweise kondensiert. Cyanurchlorid in flüssiger Form wird am unteren Ende der Abtriebskolonne entnommen. Aus dem den Kondensator verlassenden Restgas wird das restliche Cyanurchlorid in fester Form in einer Abscheidkammer gewonnen. Das Verfahren ist einfach ausführbar und die beiden Formen des erhaltenen Endproduktes sind besser handhab- und verarbeitbar und somit arbeitshygienisch und umweltschützend.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Gewinnung von Cyanurchlorid in fester und flüssiger Form aus dem Reaktionsgemisch, das nach der Trimerisierung von Chlorcyan anfällt, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Gewinnung des Cyanurchlorids in flüssiger und fester Form das Reaktionsgasgemisch in eine Apparatekombination mit einer Abtriebskolonne und einem ihr nachgeschalteten Kondensator einleitet und den Sumpf der Abtriebskolonne auf Siedetemperatur des Cyanurchlorids hält, worauf das im Reaktionsgasgemisch enthaltene Cyanurchlorid je nach Einregelung der Temperatur am Austritt des Kondensators im Bereich von 146 bis 190°C teilweise kondensiert, wonach man

zur Gewinnung in flüssiger Form das flüssige Cyanurchlorid am unteren Ende der Abtriebskolonne als solches abnimmt,

während man das den Kondensator verlassende, noch Cyanurchlorid enthaltende Restgas, dessen Menge an Cyanurchlorid der am Austritt des Kondensators eingestellten Temperatur entspricht, zur Gewinnung in fester Form einer Abscheidekammer zuführt und dort das restliche Cyanurchlorid gewinnt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das in flüssiger Form anfallende Cyanurchlorid im Anschluss an die Kondensation in der Abtriebskolonne von gelöstem Chlor und Chlorcyan befreit.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Mengenanteile des letztlich in flüssiger oder fester Form abgeschiedenen Cyanurchlorids durch Wahl der Gastemperatur am Austritt des Kondensators eingestellt werden.

Cyanurchlorid, das durch Trimerisieren von Chlorcyan mit Hilfe von Katalysatoren, vor allem Aktivkohle, gewonnen wird, ist bekanntlich ein sehr interessantes Zwischenprodukt für verschiedene industrielle Sektoren, wie die Herstellung von Farbstoffen und Produkten für die Textilindustrie, sowie für Pharmazeutika, Produkte für die Landwirtschaft, aber auch solche für die Kunststoff-, Kautschuk- und Sprengstoffindustrie.

Cyanurchlorid fällt bekanntlich nach der Trimerisierung gasförmig an, zusammen mit nicht umgesetztem Chlorcyan und Chlor, sowie Nebenprodukten.

Es war lange Zeit üblich, dieses Reaktionsgasgemisch direkt in festes Cyanurchlorid zu überführen, z.B. durch Einleiten des Gasgemisches in von aussen gekühlte Räume (s. «Ullmann», Enzyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, 1954, Bd. 5, Seite 624 und 625 und 4. Auflage 1975, Band 9, Seite 652).

Oder durch Einführung in eine mit Wasser gekühlte Kugelmühle gemäss dem Verfahren der US-PS 3 256 070.

Festes Cyanurchlorid fällt im allgemeinen pulverförmig an und wird bisher überwiegend in dieser Form weiterverarbeitet.

Ein Nachteil des festen Cyanurchlorids ist aber seine oft nicht einfache Handhabung.

Bei seiner Abfüllung und Lagerung, wie auch bei seiner Weiterverarbeitung waren Vorsichtsmassnahmen notwendig.

Ausserdem war die Abscheidung in fester Form auch mit gewissen technischen Schwierigkeiten verbunden, da sich Cyanurchlorid zum Teil in Form grober Kristalle an den Wänden und Einbauten der Abscheidegefässe und Austragsaggregate absetzte.

Diese groben Kristalle mussten mechanisch abgeschlagen werden und führten dann zu einer deutlichen Qualitätsverschlechterung des Endproduktes.

Um die Abscheidung grober Kristalle zu vermeiden, wurden inerte Kühlflüssigkeiten bei der Abscheidung des festen Cyanurchlorides über Düsen versprüht, s. DE-PS 1 266 308.

5 Dabei traten aber Verkrustungen an den Düsen und damit Verstopfungen auf.

Aus Gründen der Arbeitshygiene und des Umweltschutzes, sowie auch mit dem Aufkommen von immer mehr automatisierten Verfahren war es erforderlich, Cyanurchlorid in einer besser zu handhabenden und zu verarbeitenden Form zu gewinnen.

Hierfür bot sich Cyanurchlorid in flüssiger oder gelöster Form an. Das Vorliegen von Cyanurchlorid in gelöster Form erfordert aber einen ziemlich grossen Aufwand für die Bereitstellung und Rückgewinnung des Lösungsmittels. Ausserdem traten Abgasprobleme auf, die das Verfahren zusätzlich komplizierten, s. US-PS 3 539 565.

Auch muss sich das verwendete Lösungsmittel in jedem Fall nach dem späteren Verarbeitungszweck richten, und die Löslichkeit von Cyanurchlorid in den einzelnen Lösungsmitteln ist recht unterschiedlich.

Des Weiteren sind Verfahren bekannt, die gasförmiges Cyanurchlorid unter Zuhilfenahme einer Hilfsflüssigkeit verflüssigen.

5 Diese Hilfsflüssigkeit – wie z.B. Phosphoroxychlorid – soll das Austreten des Cyanurchlorids aus der Fraktionierkolonne verhindern.

Die Verwendung einer solchen Hilfsflüssigkeit erfordert aber eine aufwendige Apparatur zur Aufarbeitung und Rezyklierung der eingesetzten Hilfsflüssigkeit, sowie zur Reinigung des Abgases.

Darüber hinaus hat sich gezeigt, dass gelegentliche Durchbrüche der Hilfsflüssigkeit in die flüssige Cyanurchloridphase zu erheblichen Qualitätseinbussen führten.

35 Trotzdem wäre es aufgrund der steigenden Bedeutung des flüssigen Cyanurchlorides und des hohen Marktanteils von pulverförmigem Cyanurchlorid wünschenswert, wenn ein Verfahren existieren würde, nach dem beide Phasen in der gleichen Apparatur und auf einfachem Wege gewonnen werden könnten.

Zweck der Erfindung ist also die Schaffung eines Herstellungsverfahrens für Cyanurchlorid, bei dem Cyanurchlorid in flüssiger und fester Form gewonnen werden kann.

45 Es wurde nun gefunden, dass sich Cyanurchlorid kontinuierlich aus dem nach der Trimerisierung von Chlorcyan anfallenden Reaktionsgasgemisch in fester und flüssiger Form gewinnen lässt, wenn man zur Gewinnung des Cyanurchlorids in flüssiger und fester Form das Reaktionsgasgemisch in eine Apparatekombination, mit einer Abtriebskolonne und einem ihm nachgeschalteten Kondensator, bevorzugt einem Kopfkondensator, vorzugsweise oberhalb der Abtriebskolonne einleitet, und den Sumpf der Abtriebskolonne auf Siedetemperatur des Cyanurchlorids hält, worauf das im Reaktionsgasgemisch enthaltene Cyanurchlorid je nach Einregelung der Temperatur am Austritt des Kondensators im Bereich von 146 bis 190°C teilweise kondensiert, wonach man

zur Gewinnung in flüssiger Form das flüssige Cyanurchlorid am unteren Ende der Abtriebskolonne als solches abnimmt,

während man das den Kondensator verlassende, noch Cyanurchlorid enthaltende Restgas, dessen Menge an Cyanurchlorid der am Austritt des Kondensators eingestellten Temperatur entspricht, zur Gewinnung in fester Form einer Abscheidekammer zuführt, und dort das restliche Cyanurchlorid nach bekannten Verfahren gewinnt.

Die Mengenanteile «flüssig-fest» an Cyanurchlorid, die

man bei dem erfindungsgemässen Verfahren erhält, können durch die Wahl der Gastemperatur am Austritt des Kondensators eingestellt werden.

Soll auch das pulverförmige, z.B. durch Desublimation gewonnene Cyanurchlorid schliesslich in flüssiger Form erhalten werden, so kann das in der Abscheidekammer erzeugte Festprodukt entweder aufgeschmolzen oder z.B. der Abtriebskolonne zugeleitet werden.

Es ist aber auch möglich, das Festprodukt direkt dem geschmolzenen Produkt, das die Abtriebskolonne verlässt, zuzuführen, wobei es selbst ebenfalls aufgeschmolzen wird.

Im Extremfall ist es also – falls gewünscht – möglich, das gesamte, in dem Reaktionsgasgemisch enthaltene Cyanurchlorid in flüssiger Form zu gewinnen.

Es ist somit ohne weiteres möglich, je nach Wunsch, einen Teil des Cyanurchlorids in flüssiger und den Rest in fester Form oder aber das gesamte Cyanurchlorid in flüssiger Form zu erhalten.

Ein solch flexibles Verfahren, das sich in ein und derselben Anlage durchführen lässt, war bisher noch nicht bekannt.

Überraschenderweise hat sich aber auch gezeigt, dass selbst der pulverförmige Anteil des Cyanurchlorids, der in der Abscheidekammer anfällt, dem nach bekannten Verfahren gewonnenen pulverförmigen Cyanurchlorid überlegen ist, da er aufgrund des hohen Restgasanteils, der den Kondensator verlässt, feinteiliger anfällt.

Die Restgasmenge, die den Kondensator verlässt, hängt bekanntlich ab von dem Trimerisierungsgrad des Chlorcyans im Reaktionsgasgemisch, d.h., von der Beschaffenheit des Katalysators und damit den Bedingungen im Trimerisierungsstadium.

Als Abtriebskolonne dienen z.B. herkömmliche Destillationskolonnen.

Als Kondensatoren können bekannte Wärmeaustauscher, vorzugsweise Wärmeaustauscher mit Rohrbündeln, eingesetzt werden. Diese Kondensatoren können der Abtriebskolonne entweder nachgeschaltet oder – wie schon gesagt – bevorzugt als Kopfkondensatoren angeordnet sein.

Die Wärmeabführung geschieht vorzugsweise durch bekannte Wärmeübertragungsmedien.

Zwar ist es möglich, das Reaktionsgasgemisch direkt in die Abtriebskolonne einzuführen, aber es hat sich als energetisch günstig erwiesen, das Reaktionsgas oberhalb der Abtriebskolonne in die Apparatekombination einzuleiten. Besonders günstig ist der Einbau eines Zwischenelementes in die Apparatekombination, und zwar zwischen der Gaseinführung oberhalb der Abtriebskolonne und dem Kondensator.

In diesem Zwischenelement erfährt das zu kondensierende Reaktionsgasgemisch eine Zwischenkühlung, bevor es in den Kondensator eintritt.

Der technische Fortschritt des erfindungsgemässen Verfahrens liegt einmal – wie schon gesagt – in der Flexibilität des Verfahrens, mit dem wahlweise flüssige und feste Anteile an Cyanurchlorid aus dem Reaktionsgasgemisch im Anschluss an die Trimerisierung von Chlorcyan gewonnen werden können.

Zum anderen erfordert das technisch leicht durchführbare Verfahren nur wenige Verfahrensstufen, da das Verfahren ohne zusätzliche chemische Hilfsstoffe auskommt.

Darüber hinaus zeichnen sich die Endprodukte durch grosse Reinheit – und was das Festprodukt betrifft – durch eine besondere Feinkörnigkeit und sogar verbesserte Rieselfähigkeit aus.

Das flüssige Cyanurchlorid wird ausserdem vorzugsweise frei von Chlor und Chlorcyan gewonnen, z.B. durch Austreiben der gelösten Gase aus dem verflüssigten Cyanurchlorid.

Ferner arbeitet das Verfahren umweltfreundlich, da die in

den Restgasen enthaltenen schädlichen Komponenten, wie z.B. Chlor und Chlorcyan, durch übliche Waschprozesse entfernt und gegebenenfalls wieder in die Chlorcyanherstellung zurückgeführt werden können.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird anhand der Zeichnung und des Beispiels näher erläutert. In der Zeichnung wird durch die Rohrleitung 1 das überhitzte Reaktionsgasgemisch, das sich aus Cyanurchloriddampf und dem Restgas aus Chlor, Chlorcyan und Inertgasen zusammensetzt, und das den hier nicht gezeigten Trimerisierungsreaktor verlässt, in die Apparatekombination 2 geleitet.

Die Apparatekombination besteht aus der Abtriebskolonne 2b und dem Kopfkondensator 2c. Gegebenenfalls kann durch Einschubung des Zwischenelementes 2a die Abkühlung des Dampfes auf Sattdampf Temperatur erfolgen, wobei ein Teil des aus dem Kondensator ablaufenden Cyanurchloridkondensates erneut verdampft.

Ohne Zwischenelement 2a wird das Dampfgemisch direkt unterhalb des Kondensators 2c eingeführt und dort gekühlt.

Ein Teil des in die Apparatekombination 2 eintretenden Cyanurchloriddampfes wird im Kondensator 2c verflüssigt, der restliche Anteil wird gemeinsam mit den nicht kondensierten Gasen über die Leitung 4 der Abscheidekammer 5 zur Festabscheidung zugeführt.

Das Verhältnis von kondensiertem zu gasförmig bleibendem Cyanurchlorid wird mit Hilfe der Temperaturmess- und Regelstelle 3 am Austritt des Kondensators 2c eingestellt.

Der in der Abscheidekammer 5 anfallende Feststoff gelangt über Leitung 6 in den Vorratsbehälter 7 und kann über Leitung 7a entnommen werden.

Aus dem Vorratsbehälter 7 werden die auszuschleusenden Restgase über die Leitung 8 abgesaugt und an eine Abgasreinigungsstufe abgegeben (nicht dargestellt).

Im Abtriebsteil der Abtriebskolonne 2b werden die im verflüssigten Cyanurchlorid gelösten Restgase, vor allem Chlor und Chlorcyan, entfernt.

Dazu ist eine Sumpftemperatur erforderlich, die grösser oder gleich der Siedetemperatur des flüssigen Cyanurchlorids bei dem entsprechenden Kolonnendruck ist und die mit Hilfe des Verdampfers 9 aufrechterhalten wird.

Die so hergestellte, von Restgasen gereinigte Cyanurchloridschmelze wird durch die Leitung 10 dem Vorratsbehälter 11 zugeführt, aus dem sie über Leitung 11a entnommen werden kann.

Für den Fall, dass auch das in der Abscheidekammer 5 hergestellte feste Cyanurchlorid in flüssiger Form vorliegen soll, wird das feste Cyanurchlorid über Leitung 16 dem Vorratsbehälter 11 zugeführt.

Alle Apparateile und Leitungen, die Cyanurchlorid schmelzen enthalten oder führen, müssen auf Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes von Cyanurchlorid beheizt werden.

Beispiel

Ein Gemisch von 981 kg Cyanurchloriddampf und 70 kg Restgas (N_2 , Cl_2 , $CICN$, CO_2) wird der Abtriebskolonne 2b stündlich zugeführt. Der Druck des Gemisches beträgt 106 kPa und seine Temperatur 225°C.

Nach der Abkühlung auf die Sattdampf Temperatur von 191°C in dem Zwischenelement 2a wird das Gemisch im Kondensator 2c auf 150°C abgekühlt. Zur Abscheidung der gelösten Restgase im verflüssigten Cyanurchlorid wird dem in der Kolonne herablaufenden Flüssigkeitsstrom ein Cyanurchloriddampfstrom von 196 kg/h aus dem Sumpf entgegengeführt.

Im Sumpf der Kolonne fallen 891 kg/h praktisch reiner Cyanurchloridschmelze an.

Das mit Cyanurchlorid gesättigte Restgas von 150°C ver-

lässt den Kopfkondensator 2c und wird über die Leitung 4 der Desublimationskammer 5 zugeführt.

Nach der Abscheidung des partikelförmigen Cyanurchloridmassenstroms von 90 kg/h aus dem Gemisch von gasförmigem Cyanurchlorid und Restgas werden die feinteiligen Cyanurchloridpartikel und das Restgas durch die Leitung 6 in das Silo 7 gefördert.

Falls gewünscht, kann der angefallene Feststoffteil entweder über Leitung 16 in den Sumpf der Abtriebskolonne 2 bzw. über Leitung 17 in das Silo 11 geführt werden. In diesem Fall liegen die gesamten eingeführten 981 kg Cyanurchlorid als Schmelze vor.

Der Restgasmassenstrom mit einem Cyanurchloridanteil von kleiner als 0,1 Gew.% wird aus dem Silo 7 der Abgasreinigung über die Leitung 8 zugeführt.

Das Restgas setzt sich wie folgt zusammen:

ClCN	14 Gew.%
Cl ₂	54 Gew.%
5 CO ₂	27 Gew.%
N ₂	5 Gew.%

Die Kornverteilung des Cyanurchlorids, das in der Desublimationskammer angefallen war, entsprach folgenden 10 Werten:

< 50 µm	29,0 Gew.%
50- 71 µm	47,0 Gew.%
72-160 µm	17,9 Gew.%
15 101-160 µm	4,8 Gew.%
>160 µm	1,3 Gew.%

