



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 151 143

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

				Int. Cl. ³
(11)	151 143	(44)	08.10.81	3(51) C 01 B 7/01
(21)	AP C 01 B / 221 416	(22)	28.05.80	
(31)	P2921916.7	(32)	30.05.79	(33) DE

(71) siehe (73)

(72) Ziegenbein, Willi, Dr.; von Praun, Ferdinand, Dr., DE

(73) Chemische Werke Hüls AG, Marl, DE

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin,
Wallstraße 23/24

(54) Verfahren zur Gewinnung von gasförmigem Chlorwasserstoff aus
verdünnter wässriger Salzsäure

(57) Verfahren zur Gewinnung von HCl aus wässriger Salzsäure durch Extraktion mit tertiären Alkylaminen, deren Säurekonstante K_a kleiner als 10^{-3} ist und die 14 bis 36 C-Atome in den stickstoffgebundenen Seitenketten enthalten, davon mindestens einen 6 C-Atome enthaltenden aliphatischen Rest und höchstens eine Methylgruppe, Versetzen des Extraktes mit einem mit Wasser nicht mischbaren und mindestens bei 120 °C siedenden Lösungsmittel, Destillation des Extraktes zur Abtrennung des Wassers unter Rückführung der organischen Phase in den Destillationsprozeß, anschließendes Abziehen des HCl und Rückführung des das Amin und gegebenenfalls Verunreinigungen enthaltenden Lösemittels in den Extraktionsprozeß, wobei man diesem Gemisch vor dem Einsatz in die Extraktion oder nach der Entwässerung des Extraktes vor der Hydrochloridspaltung Carbonsäurechloride in mindestens stöchiometrischer Menge, bezogen auf gebildete primäre und sekundäre Amine, zusetzt.

221416-1-

Berlin, den 3.9.1980

57 546 / 18

Verfahren zur Gewinnung von gasförmigem Chlorwasserstoff
aus verdünnter wäßriger Salzsäure

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung kann zur Gewinnung von Chlorwasserstoff aus verdünnten wäßrigen Salzsäuren, z. B. aus Abfallsalzsäuren, angewandt werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bei vielen technischen Prozessen fällt Chlorwasserstoff als Nebenprodukt in Form verdünnter wäßriger Salzsäuren an, für die es nur einen begrenzten technischen Anwendungsbereich gibt. Um den in Form einer solchen verdünnten, wäßrigen Salzsäure vorliegenden Chlorwasserstoff als Chemierohstoff, beispielsweise für die Herstellung von Vinylchlorid, Ethylchlorid, Chloropren oder Chlorsulfonsäure nutzen zu können, muß er als wasserfreies Gas isoliert werden.

Die hierzu erforderliche destillative Aufarbeitung verdünnter Säuren scheidet aus wirtschaftlichen Gründen aus, weil zu große Energiemengen zur Verdampfung des Wassers aufgebracht werden müßten. Eine extraktive Isolierung des HCl-Gases scheiterte bisher an den ungünstigen Verteilungskoeffizienten zwischen HCl und Extraktionsmitteln, wie z. B. Pentanolen. Als Extraktionsmittel mit weitaus günstigeren Verteilungskoeffizienten bieten sich länger-kettige Amine an, die sowohl selbst als auch in Form ihrer Hydrochloride wasserunlöslich sein müssen. Mit ihrer Hilfe ist es möglich, den Chlorwasserstoff nahezu vollständig aus einer verdünnten Salzsäure abzutrennen.

221416 -2- -22-

3.9.1980
57 564 / 18

unterhalb des Siedepunktes des Lösemittels erhitzt und den freiwerdenden Chlorwasserstoff unter Durchleiten eines inerten Gasstromes abtrennt.

Die beiden genannten Verfahren gestatten zwar erstmalig die Gewinnung von gasförmigem Chlorwasserstoff aus verdünnter wäßriger Salzsäure mit Hilfe spezieller Amine und durch anschließende Thermolyse der gebildeten Aminhydrochloride, sie sind jedoch immer noch mit Mängeln behaftet. So besteht der Hauptmangel darin, daß sich das tertiäre aliphatische Amin abhängig von der Struktur und der Höhe der thermischen Belastung in mehr oder weniger kurzer Zeit u. a. unter Bildung primärer und sekundärer aliphatischer Amine und Alkylchloride zersetzt und der Wirkungsgrad der Spaltung dadurch in zunehmendem Maße sinkt, da primäre und sekundäre aliphatische Amine zwar gut Chlorwasserstoff aus verdünnter Salzsäure extrahieren, ihre Hydrochloride sich jedoch thermisch kaum spalten lassen. Es kommt somit zu einer zunächst unmerklichen, mit fortschreitender Zersetzung jedoch immer stärker ansteigenden Bildung der störenden Nebenprodukte.

Ein Verfahren zur Gewinnung von (billigem) Chlorwasserstoff durch Extraktion von verdünnter Salzsäure mit Aminen kann aber nur dann wirtschaftlich arbeiten, wenn das vergleichsweise teure Amin möglichst verlustfrei im Kreise gefahren werden kann. Dies kann z. B. gemäß dem Verfahren der deutschen Patentanmeldung P 28 34 252.1 dadurch erreicht werden, daß man das Gemisch aus Amin, Lösemittel und gegebenenfalls Verunreinigungen vor dem Einsatz bzw. der Rückführung in den Extraktionsprozeß ganz oder teilweise über ein Adsorptionsmittel leitet.

Ziel der Erfindung

Ein wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht außer in der Vermeidung von Aminverlusten noch darin, daß mit weniger stabilen Aminen die praktische Durchführung der HCl-Extraktion und Hydrochloridspaltung überhaupt erst ermöglicht wird, wie am Beispiel des Systems Trioctylamin-Dodecan gefunden wurde. In anderen Fällen ergibt sich ein erheblich größerer Temperaturspielraum, nämlich von 100 bis 300 °C, in dem die Spaltung wirtschaftlich betrieben werden kann.

Selbstverständlich können auch entsprechende Extrakte, die auf andere Weise als durch Extraktion wäßriger Salzsäure erhalten wurden, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in Chlorwasserstoff und Amin zerlegt werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die adsorptive Aminreinigung ist jedoch technisch aufwendig, so daß es Aufgabe der vorliegenden Erfindung war, ein weiteres, und zwar weniger aufwendiges Verfahren zur Gewinnung von gasförmigem Chlorwasserstoff durch Extraktion von verdünnter wäßriger Salzsäure mit tertiären alpha-

221416

4
-β-

3.9.1980

57 564 / 18

Trimethylbenzoesäurechloride, Tetramethylbenzoesäurechloride, 1-Naphthoesäurechlorid, 2-Naphthoesäurechlorid, Phenyllessigsäurechlorid, Tolylessigsäurechlorid, β -Phenylpropionsäurechlorid, α -Phenylbuttersäurechlorid, δ -Phenylvaleriansäurechlorid und β -1-Naphthylpropionsäurechlorid.

Die Inaktivierung der Abbauamine gelingt auch mit Carbonsäureanhydriden und Carbonsäuren, jedoch nicht so wirkungsvoll wie mit Carbonsäurechloriden.

Im allgemeinen führt man das erfindungsgemäße Verfahren, speziell die Acylierung des primären und sekundären Amins bzw. derer Hydrochloride, in einem der Spaltkolonne nachgeschalteten Reaktionsgefäß durch, indem man nach Zugabe mindestens der stöchiometrischen Menge Säurechlorid bei Raumtemperatur (15 bis 30 °C) kurze Zeit, im allgemeinen nicht länger als eine Stunde rührt. Eine andere Ausführungsform besteht darin, daß man das Säurechlorid der Destillationsblase der Spaltkolonne direkt zuführt, wo bei den dort herrschenden hohen Temperaturen (über 100 °C) momentane Umsetzung erfolgt. Eine dritte Möglichkeit besteht noch darin, daß man den entwässerten Extrakt mit Säurechlorid in der bei der ersten Ausführungsform beschriebenen Weise behandelt, bevor er der Spaltung unterworfen wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich sowohl in kontinuierlicher als auch in diskontinuierlicher Fahrweise betreiben.

221416

5
-1-

3.9.1980

57 564 / 18

Ausführungsbeispiele

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch die nachfolgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele erläutert.

Alle Prozentangaben sind - sofern nicht anders angegeben - Gewichtsprozente.

In den Vergleichsbeispielen A und B soll in vergleichenden Versuchen gezeigt werden, daß bei Zusatz von sekundärem Aminhydrochlorid zum tertiären Aminhydrochlorid bei der Thermolyse eine autokatalytische Zersetzung des tertiärenamins zu beobachten ist.

Vergleichsbeispiel A

In einem 500 ml Dreihalskolben, ausgerüstet mit Gaseinleitungsrohr, Thermometer und Wasserabscheider mit aufgesetztem Rückflußkühler, wurden 77,9 g (0,2 Mol) Tri(2-ethylhexyl)-aminhydrochlorid in der gleichen Gewichtsmenge Xylol gelöst. Durch Eintauchen des Kolbens in ein auf 220 °C vorgeheiztes Ölbad wurde der Kolbeninhalt schnell zum Sieden gebracht, wobei ein gleichmäßiger Stickstoffstrom von 30 l/h eingegast wurde. Der sich abspaltende Chlorwasserstoff wurde in zwei hintereinandergeschalteten mit Natronlauge beschickten Vorlagen aufgefangen und titrimetrisch bestimmt. Im Verlaufe von 6 Stunden spalteten sich 97,3 % der theoretisch möglichen Menge an Chlorwasserstoff aus dem Hydrochlorid ab. Das Sumpfprodukt wurde nach Behandlung mit Natronlauge gaschromatographisch auf seine Zusammensetzung untersucht. Es wurden < 0,1 % sek. Amin als Zersetzungsprodukt gefunden.

221416

6
-1-

3.9.1980

57 564 / 18

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Gewinnung von gasförmigen Chlorwasserstoff durch Extraktion von verdünnter wäßriger Salzsäure mit Aminen, indem man
 - a) die wäßrige Salzsäure mit einem Amin oder einem Gemisch aus einem Amin und einem inerten, mit Wasser nicht mischbaren, mindestens bei 120 °C siedenden Lösungsmittel extrahiert, wobei tertiäre Alkylamine verwendet werden, die 14 bis 36 Kohlenstoffatome in den stickstoffgebundenen Seitenketten enthalten, davon höchstens eine stickstoffgebundene Methylgruppe und mindestens einen stickstoffgebundenen, mindestens 6 Kohlenstoffatome enthaltenden aliphatischen Rest, und bei denen die Säurekonstante K_a des Amins kleiner als 10^{-3} ist,
 - b) dem Extrakt ein inertes, mit Wasser nicht mischbares, mindestens bei 120 °C siedendes Lösemittel zugibt, sofern das Lösemittel nicht schon in Stufe a) zugegeben wurde,
 - c) den Extrakt destilliert, die entstehenden Dämpfe kondensiert, aus dem zweiphasigen Kondensat kontinuierlich das Wasser abtrennt und die organische Phase in den Destillationsprozeß zurückgibt,
 - d) den Extrakt nach Entfernung des Wassers am Rückfluß destilliert und den am Kopf der Kolonne freiwerdenden gasförmigen Chlorwasserstoff abzieht oder indem man den Chlorwasserstoff unterhalb des Siedepunktes des Lösemittels unter Durchleiten eines inerten Gasstromes abtrennt, und

221416

7
-1-

3.9.1980

57 564 / 18

- e) das das Amin enthaltende Lösemittel in den Extraktionsprozeß zurückführt, gekennzeichnet dadurch, daß man dem Gemisch aus Amin, Lösemittel und gegebenenfalls Verunreinigungen vor dem Einsatz in die Extraktion oder nach der Entwässerung des Extraktes vor der Hydrochloridspaltung Carbonsäurechloride in mindestens stöchiometrischer Menge, bezogen auf gebildete primäre und sekundäre Amine, zusetzt.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man als inerte Lösemittel oberhalb 120 °C siedende, geradkettige oder verzweigte aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische, ganz oder weitgehend unpolare Kohlenwasserstoffe mit mindestens 6 bis 20 Kohlenstoffatomen verwendet.
3. Verfahren nach den Punkten 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß man Carbonsäurechloride von linearen und verzweigten aliphatischen Carbonsäuren, die 2 bis 22 Kohlenstoffatome im Molekül enthalten, einsetzt.
4. Verfahren nach den Punkten 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß man die Spaltung der Aminhydrochloride bei Sumpftemperaturen von 120 bis 300 °C durchführt.