



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 05 820 T2** 2006.06.29

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 273 345 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 05 820.1**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 254 331.8**

(96) Europäischer Anmeldetag: **20.06.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **08.01.2003**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **31.08.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **29.06.2006**

(51) Int Cl.⁸: **B01J 41/14** (2006.01)

C08F 8/24 (2006.01)

C08F 8/30 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

302858 P 03.07.2001 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:

Rohm and Haas Co., Philadelphia, Pa., US

(72) Erfinder:

Pafford, Margaret Mary, Yardley, Pennsylvania

19067, US; Reichl, Jennifer Annette, St. Davids,

Pennsylvania 19087, US; Rosenbaum, Bruce

Maurice, Ft. Washington, Pennsylvania 19034, US

(74) Vertreter:

Maiwald Patentanwalts GmbH, 80335 München

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Anionenaustauschharzen**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0001] Diese Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Anionenaustauscherharzen, welches eine verbesserte Schwefelsäurerückgewinnung und -wiederverwendung während des Chlormethylierungsschritts von vernetztem poly(vinylaromatischem) Copolymer mit sich bringt. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung eines nicht gerührten bzw. nicht umgewälzten pfropfenströmungsförmigen Lösch- bzw. Quenchverfahrens ("quench procedure"), gefolgt von der Wiederverwendung von rückgewonnenen Reaktionsflüssigkeiten in nachfolgenden Chlormethylierungsreaktionen.

[0002] Die Chlormethylierung von vernetztem poly(vinylaromatischem) Copolymer wurde viele Jahre unter Verwendung eines Verfahrens durchgeführt, bei welchem Chlormethylmethylether ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ oder CME) hergestellt wird und in situ aus einer Formaldehyd, Methanol und Chlorsulfonsäure umfassenden Reaktionsmischung (siehe Gleichung I) umgesetzt wird. Die Chlormethylierung von vernetztem poly(vinylaromatischem) Copolymer ist in Gleichung II gezeigt, wobei "Ar" einen aromatischen Ring darstellt.



[0003] In Anbetracht der Giftigkeit und der Handhabungsprobleme ist die in situ-Erzeugung und Umsetzung von CME (wie etwa in EP 277,795 und U.S.-Patent-Nr. 4,225,677 beschrieben) den Verfahren vorzuziehen, welche CME getrennt erzeugen, zum Beispiel all-CME-Chlormethylierungen oder Chlormethylierungen, wobei CME selbst aus Chlormethylierungsreaktionsmischungen rückgewonnen oder regeneriert wird und als Rohmaterial für nachfolgende Chlormethylierungsreaktionen gelagert oder zugegeben wird (wie etwa in U.S.-Patent-Nr. 4,636,554, Deutsche Patentanmeldung DD 250,128 und U.S.-Patent-Nr. 5,600,022 beschrieben).

[0004] Auf die Beendigung der Chlormethylierungsreaktion wird das Reaktionsmedium durch die Zugabe von Wasser oder einem geeigneten organischen Lösungsmittel unter Mischen oder Rühren bzw. Umwälzen deaktiviert oder gelöscht bzw. gequencht ("quenched"), um Wärme abzuleiten und um eine vollständige Deaktivierung sicherzustellen. Das Reaktionsprodukt wird isoliert und üblicherweise in einer gerührten bzw. umgewälzten Weise sowohl mit Wasser oder einem organischen Lösungsmittel als auch wässrigem Natriumhydroxid gewaschen, um überschüssige Schwefelsäure zu entfernen und jegliches unumgesetztes CME, welches in den Kügelchen zurückbleibt, abzubauen. Anionenaustauscherharzprodukte werden dann mit Hilfe von konventionellen Aminierungsreaktionen bereitgestellt. Ein Hauptnachteil der Verwendung von CSA als eine Quelle für HCl oder als ein H_2SO_4 -Reaktionsmedium in Chlormethylierungsreaktionen ist die Erzeugung großer Volumina an Abfallsäure, welche Behandlung und Entsorgung aus Umweltgründen erfordern.

[0005] Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die Mängel früherer verwendeter Verfahren zur Herstellung von Anionenaustauscherharzen, basierend auf Schwefelsäurechlormethylierungen, durch das Minimieren des Verwendungsbedarfs und der darauffolgenden Abfallentsorgungserfordernisse von Schwefelsäure zu überkommen, während weiterhin die konventionellen Schwefelsäurechlormethylierungsreaktionen verwendet werden, um die erwünschten Anionenaustauscherharze ohne jegliche Verminderung der physikalischen Stabilitätseigenschaften bereitzustellen.

ANGABE DER ERFINDUNG

[0006] Die vorliegende Erfindung stellt ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Anionenaustauscherharzen in einem Multichargenverfahren ("multi-batch process") bereit, wobei ein vernetztes poly(vinylaromatisches) Copolymer in der Gegenwart von Schwefelsäure chlormethyliert wird, um eine Mischung von einem chlormethylierten Intermediat und Schwefelsäure bereitzustellen, gefolgt durch das Löschen bzw. Quenchen ("quenching") des chlormethylierten Intermediats mit einer Lösch- bzw. Quenchlösung ("quenching solution") und schließlich Funktionalisieren des chlormethylierten Intermediats mit einem Aminierungsmittel, wobei die Verbesserung umfasst: (a) Löschen des chlormethylierten Intermediats durch eine nicht gerührte bzw. nicht umgewälzte, pfropfenströmungsförmige, abwärts- bzw. flussabwärtsgerichtete ("downward") Zugabe einer Löschlösung zu der Mischung des chlormethylierten Intermediats und der Schwefelsäure, um einen Mutterlaugenabfluss ("mother liquor effluent"), umfassend 30 bis 90 % Schwefelsäure, zu erhalten, (b) Isolieren des Mutterlaugenabflusses zur Wiederverwendung in nachfolgenden Chlormethylierungsreaktionen, und (c) Chlormethylieren von zusätzlichem vernetztem poly(vinylaromatischem) Copolymer in der Gegenwart von Schwefel-

säure und einem Teil an Mutterlaugenabfluss, umfassend 30 bis 90 % Schwefelsäure, erhalten aus einer vorangehenden Chlormethylierungslösungsreaktionssequenz.

[0007] In einer weiteren speziellen Ausführungsform stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Anionenaustauscherharzen in einem Multichargenverfahren bereit, umfassend: (i) in einer ersten Chlormethylierungsreaktion, die Schritte: (a) Chlormethylieren eines ersten vernetzten poly(vinylaromatischen) Copolymers in der Gegenwart von Schwefelsäure, um eine Mischung eines ersten chlormethylierten Intermediats und Schwefelsäure bereitzustellen, (b) Löschen des ersten chlormethylierten Intermediats, um ein gelöschtes erstes chlormethyliertes Intermediat bereitzustellen, durch eine nicht gerührte bzw. nicht umgewälzte, pfropfenströmungsförmige, abwärtsgerichtete Zugabe einer Löschlösung zu der Mischung des ersten chlormethylierten Intermediats und der Schwefelsäure, um einen ersten Mutterlaugenabfluss, umfassend 30 bis 90 % Schwefelsäure, zu erhalten, und (c) Isolieren des ersten Mutterlaugenabflusses zur Wiederverwendung in einer oder mehreren nachfolgenden Chlormethylierungsreaktionen; und (ii) in einer zweiten Chlormethylierungsreaktion, die Schritte: (a') Chlormethylieren eines zweiten vernetzten poly(vinylaromatischen) Copolymers in der Gegenwart von Schwefelsäure und einem Teil an Mutterlaugenabfluss, der aus einer vorangehenden Chlormethylierungslösungsreaktionssequenz erhalten wird, um eine Mischung eines zweiten chlormethylierten Intermediats und Schwefelsäure bereitzustellen, (b') Löschen des zweiten chlormethylierten Intermediats, um ein gelöschtes zweites chlormethyliertes Intermediat bereitzustellen, durch eine nicht gerührte bzw. nicht umgewälzte pfropfenströmungsförmige, abwärtsgerichtete Zugabe einer Löschlösung zu der Mischung des zweiten chlormethylierten Intermediats und Schwefelsäure, um einen zweiten Mutterlaugenabfluss, umfassend 30 bis 90 % Schwefelsäure, zu erhalten, und (c') Isolieren des zweiten Mutterlaugenabflusses zur Wiederverwendung in einer oder mehreren folgenden Chlormethylierungsreaktionen.

[0008] In einem anderen Aspekt stellt die vorliegende Erfindung letzteres Verfahren bereit, wobei ein Teil des ersten oder zweiten Mutterlaugenabflusses in einer oder mehreren nachfolgenden Chlormethylierungsreaktionen verwendet wird, die, wie in Abschnitt (ii), Schritte (a') bis (c') beschrieben, wiederholt werden.

DETAILLIERTE BESCHREIBUNG

[0009] Es wurde ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Anionenaustauscherharzen in einem Multichargenverfahren entdeckt, basierend auf der Verwendung eines nicht gerührten bzw. nicht-umgewälzten Pfropfenströmungslöschverfahrens, gefolgt von der Wiederverwendung der rückgewonnenen Chlormethylierungsreaktionsflüssigkeiten in nachfolgenden Chlormethylierungsreaktionen. Es wurde festgestellt, dass die Kombination des Löschens in einer Pfropfenströmung, des Bereitstellens von rückgewonnener Schwefelsäure, welche hochkonzentriert ist, zusammen mit der Wiederverwendung oder Wiederverwertung der rückgewonnenen Schwefelsäuremischung in ausgewählten Mengen in nachfolgenden Chlormethylierungsreaktionen unerwartet sowohl (1) verringerte Rohmaterialerfordernisse während der Anionenaustauscherharzherstellung und eine Reduktion des Umwelteinflusses von Abfallschwefelsäureaufbereitung als auch (2) Herstellung von Anionenaustauscherharzen, die alle Leistungsspezifikationen von Anionenaustauscherharzen einhalten, die durch konventionelle gerührte bzw. umgewälzte Löschlchlormethylierungen mit nicht wiedergewonnener Schwefelsäure hergestellt sind, ermöglicht.

[0010] Die folgenden Begriffe haben im Rahmen dieser Erfindung die ausgewiesenen Definitionen, außer es geht aus dem Zusammenhang klar anders hervor. Der Begriff "Copolymer" bezieht sich auf Polymerzusammensetzungen, umfassend Einheiten von zwei oder mehreren unterschiedlichen Monomeren, umfassend Positionsisomere ("positional isomers"). Der Begriff "Anionenaustauscherharz" wird im Rahmen der Erfindung konventionell verwendet und betrifft stark basische Anionenaustauscherharze (SBA), schwach basische Anionenaustauscherharze (WBA) und ähnliche anionisch-funktionelle Harze, entweder vom gelartigen ("gelular") oder makroporösen Typ, umfassend quartäre Ammoniumfunktionalität (Chlorid-, Hydroxid- oder Carbonatformen), Dialkylamino- oder substituierte Dialkylaminofunktionalität (freie Base oder Säuresalzform), und Aminoalkylphosphonat- bzw. Iminodiacetatfunktionalität. Der Begriff "chlormethyliertes Intermediat" oder "CMI" oder "chlormethyliertes Copolymer" betrifft im Rahmen der Erfindung vernetztes poly(vinylaromatisches) Copolymer, welches einer Chlormethylierung unterzogen worden ist, wobei das Copolymer im Mittel von 0,5 bis 2 Chlormethylgruppen pro aromatischem Ring enthält.

[0011] Die folgenden Abkürzungen werden im Rahmen dieser Erfindung benutzt: SBA = stark basisches Anionenaustauscherharz, WBA = schwach basisches Anionenaustauscherharz, g = Gramm, ml = Milliliter, mm = Millimeter, cm = Zentimeter, Druck wird in Kilopascal (kPa) angegeben. Es sei denn, es ist anders angegeben, sind die aufgeführten Bereiche als umfassend und kombinierbar zu lesen, die Temperaturen sind in Grad Celsius (°C) angegeben und Bezüge auf Prozentangaben (%) sind Gewichtsprozent.

[0012] Das Verfahren der vorliegenden Erfindung ist zur Herstellung von Anionenaustauscherharzen, basierend auf jeglicher Chlormethylierungsreaktion von vernetztem poly(vinylaromatischem) Copolymer unter Verwendung von Schwefelsäure als ein Mittel bzw. Medium, verwendbar bzw. nützlich. Vernetzte poly(vinylaromatische) Copolymere werden üblicherweise in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung durch die Zugabe von CSA zu einer gerührten bzw. umgewälzten Mischung von Copolymer, wässriger Formaldehydlösung, wässriger Salzsäure, Methanol und einem Friedel-Crafts-Katalysator (zum Beispiel Eisenchlorid) chlormethyliert. Alternativ kann das Copolymer und der Friedel-Crafts-Katalysator nach der Bildung der Lösung von CSA, Formaldehyd, Salzsäure und Methanol zugegeben werden.

[0013] Üblicherweise wird die Chlormethylierungsreaktion durch das Kontaktieren des vernetzten poly(vinylaromatischen) Copolymers mit einer Menge an CME oder CME-bildenden Reaktionspartnern bzw. Edukten, die 0,5 bis 7, vorzugsweise 1,5 bis 4,5 mol an CME pro Mol vernetztes poly(vinylaromatisches) Copolymer entsprechen, durchgeführt.

[0014] Üblicherweise wird die Chlormethylierungsreaktion durch das Beibehalten der Reaktionstemperatur unter etwa 50°C, vorzugsweise von 20 bis 45°C und mehr bevorzugt von 30 bis 45°C, gefolgt von einer Halteperiode ("holding period") von 0 bis 8 Stunden, bevorzugt von 1 bis 4 Stunden, durchgeführt.

[0015] Geeignete Friedel-Crafts-Katalysatoren umfassen z.B. Zinkchlorid, Zinkoxid, Eisenchlorid, Eisenoxid, Zinnchlorid ("tin (stannic) chloride"), Zirconiumchlorid und Aluminiumchlorid, bevorzugt ist der Katalysator Eisenchlorid. Der Friedel-Crafts-Katalysator wird üblicherweise in einer Menge entsprechend 0,01 bis 0,2, vorzugsweise von 0,02 bis 0,1 und mehr bevorzugt von 0,03 bis 0,07 mol Katalysator pro Mol vernetztem poly(vinylaromatischem) Copolymer verwendet. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung basiert ein Mol Copolymer üblicherweise auf Styroldivinylbenzocopolymer (p(St-DVB)) mit einem Äquivalentmolekulargewicht von 106 g pro Gramm-Mol.

[0016] Bei Beendigung der Chlormethylierungsreaktion ist die Reaktionsflüssigkeit (Mutterlauge) hauptsächlich aus Schwefelsäure, unumgesetztem CME, Methanol, Wasser, FeCl_3 und anderen Nebenprodukten der Chlormethylierungsreaktion, wie etwa z.B. Eisensulfatkomplexe, Methylol (Dimethoxymethan), Formaldehyd-oligomere und lineare Polystyrol-derivate, zusammengesetzt.

[0017] Am Ende der Halteperiode wird die Reaktionsmischung auf etwa 25-30°C gekühlt und das Rühren bzw. Umwälzen wird gestoppt. Die Reaktionsmischung kann sich für etwa 5 Minuten bis zu etwa 1 Stunde absetzen und ein Teil der Chlormethylierungsreaktionsflüssigkeit (Mutterlauge) wird vom Boden bzw. dem unteren Ende bzw. der Unterseite der abgesetzten Kugelchenschicht bzw. Kugel- bzw. Kugelchenbetts durch Schwerkraft oder durch Siphonmittel (wie etwa Ableiten, Luft- oder Stickstoffdruck oder geringes Vakuumsaugen) in ein Sammelgefäß entfernt.

[0018] Eine Löschlösung wird dann am oberen Ende der abgesetzten Kugelchenschicht unter fortgesetztem und gleichzeitigem Entfernen (z.B. Ableiten oder Absaugen ("draining or siphoning")) der Mutterlaugenflüssigkeit vom Boden der abgesetzten Kugelchenschicht in das selbe, vorstehend beschriebene Sammelgefäß oder in ein zweites Sammelgefäß (die Inhalte können später mit den Inhalten des ersten Sammelgefäßes kombiniert werden) zugegeben, bis die gesammelte Mutterlauge einen erwünschten Grad an Schwefelsäuregehalt darstellt. Der Zweck des "Lösch" bzw. "Quench"-schritts ist, die Chlormethylierungsreaktion derart zu schwächen bzw. zu verdünnen und zu beenden, dass das CMI in der Gesamtherstellung des entsprechenden Anionenaustauscherharzes weiter ohne Bedenken hinsichtlich Sicherheits- und Umweltaspekten verarbeitet werden kann.

[0019] Üblicherweise wird die Löschlösung aus einem oder mehreren von Wasser, verdünnter Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure, Methanol und Methylal ausgewählt, bevorzugt ist die Löschlösung Wasser oder Methanol oder eine Mischung davon und mehr bevorzugt Wasser. Die Löschlösung kann gegebenenfalls eine verdünnte Säurelösung, wie etwa 1-10 % HCl oder 1-20 % H_2SO_4 sein. Wenn jedoch verdünnte Säure als Löschlösung verwendet wird, ist vermehrtes Waschen des CMI vor der Funktionalisierung zu einem Anionenaustauscherharz erforderlich. Üblicherweise entspricht die Menge an verwendeter Löschlösung einem Verhältnis von 0,5 bis 5, vorzugsweise 1 bis 4 und mehr bevorzugt 2 bis 3 Gewichtsteilen Löschlösung pro einem Teil CMI, um den Mutterlaugenabfluss bereitzustellen.

[0020] Die Menge an Mutterlaugenabfluss, welche wie oben beschrieben gesammelt wird, variiert abhängig von der spezifischen Art des Copolymers, welches chlormethyliert wird, und von dem gewünschten Funktionalisierungsgrad. Dieser Mutterlaugenabfluss kann in verschiedenen Stufen gesammelt und adäquat bzw. geeignet

net neu kombiniert werden, um eine Lösung bereitzustellen, die für die Wiederverwendung geeignet ist und eine Konzentration von 30 bis 90 %, vorzugsweise von 40 bis 70 % und mehr bevorzugt von 45 bis 60 % Schwefelsäure aufweist. Üblicherweise enthält der Mutterlaugenabfluss 1 bis 20 % CME, entweder als CME oder als dessen Eduktkomponenten ("component reactants") (Methanol, Formaldehyd, Salzsäure); 0 bis 60 %, vorzugsweise 5 bis 50 % und mehr bevorzugt 10 bis 30 % Wasser; und 5 bis 30 %, vorzugsweise 5 bis 25 % und mehr bevorzugt 8 bis 20 % Methanol. Bevorzugt umfasst der in vorangehenden Chlormethylierungslösungsreaktionssequenzen erhaltene Mutterlaugenabfluss, welcher in nachfolgenden Chlormethylierungsreaktionen verwendet wird, 40 bis 70 % Schwefelsäure und 1 bis 20 % CME.

[0021] Bevorzugt wird dieser Mutterlaugenabfluss in nachfolgenden Chlormethylierungsreaktionen ohne weitere Reinigung verwendet. Üblicherweise entspricht die Menge an Mutterlaugenabfluss (erhalten aus einer vorangehenden Chlormethylierungslösungsreaktionssequenz), die in nachfolgenden Chlormethylierungsreaktionen verwendet wird, 0,75 bis 4, vorzugsweise 1 bis 3 und mehr bevorzugt 1,2 bis 2,5 Gewichtsteilen Mutterlaugenabfluss pro einem Teil vernetztem poly(vinylaromatischem) Copolymer.

[0022] Bevorzugt wird das Löschverfahren durch zuerst Entfernen von Flüssigkeit oder eines Teiles davon von der Mischung an CMI und Schwefelsäure ohne Rühren bzw. Umwälzen, um einen Mutterlaugenabfluss zu erhalten, gefolgt durch die nicht gerührte bzw. nicht umgewälzte, pfropfenströmungsförmige, abwärtsgerichtete Zugabe der Löschlösung zu dem chlormethylierten Intermediat durchgeführt. Die Zugabe der Löschlösung kann jedoch gegebenenfalls gleichzeitig mit dem Abziehen der anfänglichen Mutterlaugenflüssigkeit begonnen werden. Nachdem die Löschung vervollständigt ist, wird das CMI durch Zugabe von zusätzlichem Wasser, bevorzugt wie oben für den pfropfenströmungsförmigen Löschvorgang beschrieben oder gegebenenfalls durch Mischen (gerührtes Umwälzen) und Ableiten, gewaschen.

[0023] Üblicherweise wird das CMI durch Kontakt mit ausreichendem Aminierungsmittel funktionalisiert, um ein Anionenaustauscherharz bereitzustellen. Zum Beispiel wird das gewaschene CMI mit wässriger NaOH-Lösung auf einen pH von etwa 8-10 neutralisiert, und ein Aminierungsmittel (wie etwa Trimethylamin, Dimethylamin, Diethanolamin, Aminoalkylphosphonierungsreagenzien, Iminodiacetat oder N-Methylglucamin, abhängig von der Art des erwünschten Anionenaustauscherharzes) wird zu der wässrigen Aufschlämmung von CMI zugegeben. Bevorzugt ist das Aminierungsmittel aus einem oder mehreren von Dimethylamin, Trimethylamin, Diethanolamin, Iminodiacetat und N-Methylglucamin ausgewählt. Die Temperatur der Reaktionsmischung wird dann auf 25-60°C über eine Zeitspanne von 1-8 Stunden erhöht und bei 25-60°C für zusätzliche 1-8 Stunden gehalten. An diesem Punkt wird eine kleine Menge an 50%iger wässriger NaOH-Lösung zu der Reaktionsmischung zugegeben und jeglicher Überschuss an flüchtigem Aminierungsmittel durch Destillation wiedergewonnen.

[0024] Die resultierenden Anionenaustauscherharzkügelchen werden von restlicher Flüssigkeit befreit und mit heißem Wasser oder verdünnter wässriger HCl gewaschen, um restlichen Katalysator und Aminierungsmittel zu entfernen. Das erhaltene SBA, WBA oder anionischfunktionale Harz wird bezüglich der Anionenaustauscherkapazität (Milliäquivalente/Milliliter (meq/ml) oder meq/g (trockenes Harz)), optische Erscheinung (% vollkommene Kügelchen) und andere Eigenschaften nach Bedarf charakterisiert.

[0025] Die "Deaktivierung" oder "Löschung" und Isolierung der Mutterlauge von dem CMI unter Verwendung einer Pfropfenströmungstechnik und die direkte Wiederverwendung (bevorzugt ohne Reinigung) von mindestens einem Teil der rückgewonnenen Mutterlauge in nachfolgenden Chlormethylierungsreaktionen stellt die verbesserte Rückgewinnung von Schwefelsäure, die in der Chlormethylierungsreaktionen verwendet wird, bereit, ohne die physikalische Stabilität des resultierenden Anionenaustauscherharzkügelchens zu beeinflussen bzw. beeinträchtigen bzw. gefährden. Die Verwendung des Pfropfenströmungslösungsverfahrens ermöglicht eine effizientere Rückgewinnung der Mutterlauge der Chlormethylierungsreaktion ohne signifikante Verdünnung der Löschflüssigkeit selbst. Zusätzlich reduziert die direkte Wiederverwendung der rückgewonnenen Mutterlauge in nachfolgenden Chlormethylierungsreaktionschargen weiter die Gesamtkosten durch die Verringerung der Verwendung von frischen Rohmaterialien und durch die Verminderung des Bedarfs an Abfallschwefelsäurebehandlung. Alternativ kann jeglicher Teil an rückgewonnener Mutterlauge, welcher nicht in nachfolgenden Chlormethylierungsreaktionen wiederverwendet wird, destilliert werden, um die Schwefelsäure in konzentrierter Form zurück zu gewinnen, welche dann verkauft oder in anderen chemischen Verfahren verwendet werden kann.

[0026] Der Umstand, dass gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung rückgewonnene Mutterlauge ohne weitere Reinigung verwendet werden kann, um einen Teil der Rohmaterialien in nachfolgenden Chlormethylierungsreaktionen zu ersetzen, ist aufgrund der Gegenwart von Chlormethylierungsreaktionsnebenproduk-

ten, die in der Mutterlauge vorhanden sind (wie etwa Eisensulfatkomplexe, Methylal (Dimethoxymethan), Formaldehydligomere und lineare Polystyrol-derivate), unerwartet. Es kann erwartet werden, dass diese Nebenprodukte möglicherweise mit der erwünschten Chlormethylierungsreaktion interferieren bzw. diese störend beeinflussen. U.S.-Patent-Nr. 4,636,554, die Deutsche Patentanmeldung DD 250,128 und U.S.-Patent-Nr. 5,600,022 lehren tatsächlich, dass die Reaktionsflüssigkeiten aus Chlormethylierungsreaktionen vor der Verwendung in Chlormethylierungsreaktionen mit Salzsäure behandelt und ferner gereinigt und in geeignete bzw. befriedigende Rohmaterialien aufgetrennt werden. Das Verfahren der vorliegenden Erfindung vermeidet jedoch diese zusätzlichen Auftrennungs- und Reinigungsschritte und erlaubt die Verwendung der Mutterlauge in ausgewählten Mengen direkt in nachfolgenden Chlormethylierungsreaktionen.

[0027] Tabelle 1 fasst die relative Verbesserung in der Schwefelsäurerückgewinnung, basierend auf der Verwendung des Verfahrens der vorliegenden Erfindung, zusammen. Während die gleiche Menge an Löschlösung (Wasser) verwendet wird, stellt eine konventionelle Löschung mit Rühren bzw. Umwälzen (Beispiel 1) eine Mutterlauge, enthaltend 28 % Schwefelsäure (52 % Rückgewinnung, basierend auf der Menge an Schwefelsäure, die in der Chlormethylierungsreaktion verwendet wird) gegenüber ungefähr 50 % Schwefelsäure (85-90 % Rückgewinnung) in der gleichen Menge an rückgewonnener Mutterlauge unter Verwendung des Pfropfenströmungslöschungsverfahrens der vorliegenden Erfindung, basierend auf der Verwendung von rückgewonnener Mutterlauge in 1-6 Wiedergewinnungs- bzw. -verwendungschargen ("recycle batches") (Beispiel 3), bereit.

Tabelle 1

Schwefelsäurerückgewinnung

	Standardlöschung mit Rühren bzw. Umwälzen/keine Verwendung von wiedergewonnener Mutterlauge	Pfropfenströmungslöschung ohne Rühren bzw. Umwälzen/mit Wiederverwendung der Mutterlauge
Beispiel	1	3*
Gesamtmenge H_2SO_4 (g) pro Chlormethylierungsreaktion	206	242
Löschwasser (g)	330	330
% H_2SO_4 in der Mutterlauge	28%	50-54 %
% Rückgewinnung von H_2SO_4 in der Mutterlauge (380 g)	52 %	85-90 %

* = repräsentativ für 1-6 Wiederverwendungschargen ("recycle batches")

[0028] Tabelle 2 fasst die relative Verringerung im Rohmaterialverbrauch in der Chlormethylierungsreaktion, basierend auf der Verwendung des Verfahrens der vorliegenden Erfindung, zusammen. Beispiel 3 repräsentiert die Verwendung von 1,2 Teilen Mutterlauge pro 1 Teil vernetztem poly(vinylaromatischen) Copolymer, entsprechend einer 16 %igen Verringerung im Gesamtverbrauch an frischen Rohmaterialien (nicht-polymer) in nachfolgenden Chlormethylierungsreaktionen.

Tabelle 2

Rohmaterialverbrauch (g) für die Chlormethylierungsreaktion

Rohmaterialien	Ex #1	Ex#3*	% Verringerung
p(St-DVB)	106	106	---
CSA	244	207	15
55 % HCHO/35 % MeOH/10 % H ₂ O	136	122	10
MeOH	32	10	69
35 % HCl (aq)	40	42	---
40 % Eisenchlorid (aq)	18	13	28
wiedergewonnene Mutterlauge	---	130	---
Gesamt ("frische" nicht-Copolymer-Materialien)	470	394	16 %

* = repräsentativ für 1-6 Wiederverwendungschargen ("recycle batches")

[0029] Tabelle 3 fasst die kombinierten Vorteile von (1) erhöhter Schwefelsäurewiedergewinnung bei höheren Säurekonzentrationen und (2) verringerten Rohmaterialefordernissen in nachfolgenden Chlormethylierungsreaktionen, verglichen mit der konventionellen Löschung mit Rühren bzw. Umwälzen und keiner Wiederverwertung von Mutterlauge, zusammen.

Tabelle 3

Schwefelsäurerückgewinnung und Rohmaterialverringereung

	Standardlöschung mit Rühren bzw. Umwälzen/keine Verwendung von wiedergewonnener Mutterlauge	Pfropfenströmungslöschung ohne Rühren bzw. Umwälzen/mit Wiederverwendung der Mutterlauge
Beispiel	1	3*
% H ₂ SO ₄ in der Mutterlauge	28 %	50-54 %
% Rückgewinnung von H ₂ SO ₄ in der Mutterlauge (380 g)	52 %	80-90 %
Verwendete "frische" Materialien pro Chlormethylierungscharge (g)	470	394
% Verringerung im Verbrauch an "frischem" Material	0	16 %

* = repräsentativ für 1-6 Wiederverwendungschargen ("recycle batches")

[0030] Pfropfenströmungsförmige Hydratation/Löschung wurde bereits für die Verdünnung von Reaktionsmischungen von sulfoniertem Copolymer in der Herstellung von starken Säurekationenaustauscherharzen verwendet (siehe EP 223,596-B für weitere allgemeine und spezielle Details). Dieses Verfahren benötigt jedoch die Verwendung von relativ konzentrierter Schwefelsäure (zum Beispiel 60 % oder mehr) als einen Hauptteil der Hydratations- oder Löschlöslichkeit. Wie bereits erwähnt, führt die Verwendung von sogar verdünnten Säurelösungen zu einem vermehrten Waschbedarfs des CMI vor dem Funktionalisieren – die Verwendung von höher konzentrierter Säure als eine Löschlösung würde dieses Problem verstärken.

[0031] Vernetzte poly(vinylaromatische) Copolymere, die für das Verfahren der vorliegenden Erfindung nützlich bzw. brauchbar bzw. verwendbar sind, umfassen solche Copolymere, die durch konventionelle wässrige

Suspensionspolymerisationsverfahren gebildet werden, wie etwa Rührkesselpolymerisation ("batch-kettle polymerization"), kontinuierliche halbkontinuierliche Kolonnenpolymerisation ("continuous-semicontinuous jetting column polymerization") und Kombinationen davon. Geeignete vernetzte poly(vinylaromatische) Copolymere, die für das Verfahren der vorliegenden Erfindung nützlich bzw. verwendbar sind, umfassen solche basierend auf einfach ungesättigten vinylaromatischen Monomeren, wie etwa zum Beispiel Styrol, α -Methylstyrol, (C₁-C₄)Alkyl-substituierte Styrole und Vinylnaphthalin; bevorzugt ist das vinylaromatische Monomer aus der Gruppe, bestehend aus Styrol und (C₁-C₄)Alkyl-substituierte Styrolen, ausgewählt. Eingeschlossen unter den geeigneten (C₁-C₄)Alkyl-substituierten Styrolen sind zum Beispiel Ethylvinylbenzole, Vinyltoluole, Diethylstyrole, Ethylmethylstyrole und Dimethylstyrole. Es ist zu verstehen, dass jegliches der verschiedenen Positionisomere jedes der zuvor erwähnten vinylaromatischen Monomere geeignet ist. Copolymere wie solche, die aus Mischungen von jeglichen der vorgenannten Monomere hergestellt sind, können auch in der vorliegenden Erfindung verwendet werden. Üblicherweise enthält das vernetzte poly(vinylaromatische) Copolymer 80 bis 99 %, bevorzugt 90 bis 99 % und mehr bevorzugt 93 bis 98 % vinylaromatisches Monomer als polymerisierte Einheiten.

[0032] Gegebenenfalls können auch nicht-aromatische Vinylmonomere, wie etwa aliphatische ungesättigte Monomere, zum Beispiel Vinylchlorid, Acrylnitril, Methacrylnitril und (C₁-C₄)Alkyl-Ester von (Meth)acrylsäuren (wie etwa Methylacrylat) zusätzlich zu dem vinylaromatischen Monomer verwendet werden. Bei Verwendung umfassen die nicht aromatischen Vinylmonomere üblicherweise von Null bis 20 %, bevorzugt von Null bis 10 % und mehr bevorzugt von Null bis 5 %, basierend auf dem Gesamtmonomergewicht, welches für die Bildung des vernetzten poly(vinylaromatischen) Copolymers verwendet wird, als polymerisierte Einheiten.

[0033] Unter den Vernetzern, welche mit den einfach ungesättigten Monomeren von weiter oben copolymerisiert werden können, um das vernetzte poly(vinylaromatische) Copolymer bereitzustellen, welches in der vorliegenden Erfindung nützlich bzw. verwendbar ist, sind aromatische Polyvinylverbindungen (üblicherweise von 0,1 bis 20 %, bevorzugt von 0,5 bis 10 % und mehr bevorzugt von 2 bis 7 % des vernetzten poly(vinylaromatischen) Copolymers) wie etwa Divinylbenzol, Trivinylbenzol, Divinyltoluol, Divinylpyridin, Divinylnaphthalin und Divinylxylo; und nicht-aromatische vernetzende Monomere wie etwa Ethylenglycoldiacrylat, Ethylenglycoldimethacrylat, Trimethylolpropantriacyrat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Diethylenglycoldivinylether, Trivinylcyclohexan, 1,5-Hexadien, 2,5-Dimethyl-1,5-hexadien, 1,7-Octadien und Triallylisocyanurat. Bei Verwendung umfassen die aliphatischen vernetzenden Monomere üblicherweise von Null bis 10 %, bevorzugt von Null bis 5 % und mehr bevorzugt von Null bis 2 % des vernetzten poly(vinylaromatischen) Copolymers als polymerisierte Einheiten. Bevorzugt ist das vernetzte poly(vinylaromatische) Copolymer, welches für das Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ein Styrolethylvinylbenzol-Divinylbenzocopolymer (im allgemeinen als St-DVB-Copolymer oder p(St-DVB) bezeichnet), enthaltend von 0,1 bis 20 %, bevorzugt von 2 bis 7 % polymerisierte Divinylbenzolmonomereinheiten.

[0034] Vernetzte poly(vinylaromatische) Copolymere, die für die vorliegenden Erfindung nützlich bzw. geeignet sind, werden üblicherweise unter Verwendung von Radikal-Initiatoren, umfassend Monomer-lösliche Initiatoren wie etwa organische Peroxide, Hydroperoxide und ähnliche Initiatoren, wie zum Beispiel Benzoylperoxid, Cumolperoxid, Tetralinperoxid, Acetylperoxid, Lauroylperoxid, Caproylperoxid, Tert-Butylperoxyoctat (auch bekannt als Tert-Butylperoxy-2-ethylhexanoat), Tert-Butylperbenzoat, Tert-Butyldiphenylphthalat, Bis(4-Tertbutylcyclohexyl)peroxydicarbonat und Tert-Butylperoxypivalat, hergestellt. Ferner geeignet sind Azo-Initiatoren wie etwa Azodiisobutyronitril, Azodiisobutyramid, 2,2'-Azo-bis(2,4-dimethylvaleronitril), Azo-bis(α -methylbutyronitril) und Dimethyl-, Diethyl- oder Dibutylazo-bis-(methylvalerat).

[0035] Geeignete wässrige Phasendispergiermittel und Suspensionsstabilisatoren, die für die Herstellung des in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendeten vernetzten poly(vinylaromatischen) Copolymers geeignet sind, umfassen zum Beispiel Stärke, Gelatine, Cellulose, Carboxymethylcellulose, Polyacrylsäuren, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidone, fein zerteilte Partikel (wie etwa Siliziumdioxid bzw. Silica, Lehm bzw. Tone, gemahlene Ionenaustauscherharze) und anorganische Salze wie etwa Kalziumhydroxyphosphat, insbesondere in Kombination mit Hydroxyapatit. Die anorganischen Salze können oder können nicht vollständig löslich in Wasser sein, und wenn sie nicht vollständig löslich sind, können sie sich ähnlich wie die fein zerteilten Partikel verhalten. Mischungen von Dispergiermitteln können ebenfalls verwendet werden. Geeignete anorganische Salze wie etwa Natriumchlorid und Natriumsulfat können außerdem zusätzlich zu den Dispergiermitteln, die oben erwähnt sind, verwendet werden, um die Löslichkeit des ungesättigten Monomers in der wässrigen Phase zu reduzieren.

[0036] Bevorzugt sind die vernetzten poly(vinylaromatischen) Copolymere gelartige ("gelular") Copolymere, makroporöse Copolymere können jedoch auch in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendet wer-

den. Bevorzugte makroporöse Copolymerkügelchen sind solche der Art, wie sie in U.S.-Patent-Nr. 4,382,124 beschrieben werden, in welchem Porosität durch Suspensionspolymerisation in der Gegenwart eines Porogens ("porogen") (auch bekannt als "Phasenstreckmittel" bzw. "Phasenfüllmittel" ("phase extender") oder "Fällmittel" ("precipitant")) in die Copolymerkügelchen eingeführt wird, welches ein Lösungsmittel für das Monomer, aber kein Lösungsmittel für das Polymer ist.

[0037] Eine übliche Herstellung eines makroporösen Copolymers kann zum Beispiel die Herstellung einer kontinuierlichen wässrigen Phasenlösung, enthaltend Suspensionsmittel (wie etwa Dispergiermittel, schützende Kolloide und Puffer), gefolgt durch das Mischen mit einer Monomermischung, enthaltend 80 bis 99 % (bevorzugt 90 bis 99 %, mehr bevorzugt 93 bis 98 %) vinylaromatisches Monomer, 0,1 bis 20 % Polyvinylvernetzungsmonomer, Radikalinitiator und 0,2 bis 1 Teil Porogen (wie etwa Toluol, Xylol, (C₄-C₁₀)-Alkanole, (C₆-C₁₂)-gesättigte Kohlenwasserstoffe oder Polyalkylenglycole) pro einem Teil Monomer umfassen. Die Mischung des Monomers und des Porogens wird dann bei erhöhter Temperatur polymerisiert und das Porogen wird anschließend aus den resultierenden Polymerkügelchen durch verschiedene Mittel entfernt. Zum Beispiel Toluol, Xylol und (C₄-C₁₀)-Alkohole können durch Destillation oder Waschen mit Lösungsmittel, und Polyalkylenglycole durch Waschen mit Wasser entfernt werden. Geeignete (C₄-C₁₀)-Alkanole umfassen zum Beispiel t-Amylalkohol (2-Methyl-2-butanol), Methylisobutylcarbinol (MIBC oder 4-Methyl-2-pentanol), n-Butylalkohol, sec-Butylalkohol, Isobutylalkohol, 2-Ethylhexanol und Decanol. Geeignete (C₆-C₁₂)-gesättigte Kohlenwasserstoffe umfassen zum Beispiel Hexan, Heptan und Isooctan.

[0038] Die im Verfahren der vorliegenden Erfindung verwenden vernetzten poly(vinylaromatischen) Copolymere sind üblicherweise in Form von sphärischen Kügelchen mit einer mittleren Partikelvolumengrößenverteilung ("volume average particle size distribution") von etwa 0,1 bis etwa 2 mm Durchmesser. Bevorzugt beträgt die Partikelgrößenverteilung von 0,15 bis 1,0 mm (üblicherweise größer als 95 %), mehr bevorzugt von 0,3 bis 0,7 mm und am meisten bevorzugt von 0,4 bis 0,6 mm (typischerweise größer als 90 %), entsprechend etwa 18-100, 20-50, bzw. 30-40 mesh (U.S. Standard-Siebgröße).

[0039] Einige Ausführungsformen der Erfindung werden im Detail in den folgenden Beispielen beschrieben. Alle Verhältnisse, Teile und Prozentangaben werden in Gewicht ausgedrückt, es sei denn, es ist anders angegeben, und alle verwendeten Reagenzien bzw. Edukte sind von guter käuflich erhältlicher Qualität, es denn, es ist anders angegeben. Die in den Beispielen und Tabellen verwendeten Abkürzungen sind im folgenden angegeben:

p(St-DVB)	=	Styrol-Divinylbenzolcopolymer
CME	=	Chlormethylmethylether
CSA	=	Chlorsulfonsäure
HCHO	=	Formaldehyd
MeOH	=	Methanol
meq/ml	=	Milliäquivalente/Milliliter
meq/g	=	Milliäquivalente/Gramm (trocken)
% PB	=	% vollkommene Kügelchen (ganz und rissfrei)

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

[0040] Dies ist eine Beschreibung der Verwendung eines konventionellen gerührten bzw. umgewälzten Löschverfahrens ohne Rückgewinnung und Wiederverwendung der Reaktionsflüssigkeit. Ein chlormethyliertes Intermediat wird durch Zugabe von 244 g CSA über einen Zeitraum von 4 Stunden in ein gerührtes bzw. umgewälztes Reaktionsgefäß, enthaltend 106 g p(St-DVB), enthaltend 4,3 % DVB, 136 g wässrige Formaldehydlösung (55 % Formaldehyd, 35 % MeOH), 40 g wässrige HCl (35 %), 32 g MeOH und eine ausreichende Menge (üblicherweise etwa 15 g) wässrige Eisenchlorid(40 %)-Lösung, um ein Molverhältnis von Eisenchlorid zu p(St-DVB) von 0,04 bzw. 1 bereitzustellen, hergestellt. Die Temperatur der Reaktionsmischung während der CSA-Zugabe wird bei 40°C und darunter gehalten. Nach der vollständigen Zugabe des CSA wird die Reaktionsmischung bei 38-40°C für einen Zeitraum von 2,5 Stunden unter Rühren bzw. Umwälzen gehalten. Die Reaktionsmischung wird auf 25-30°C gekühlt und eine Löschlösung (330 g Wasser) wird zu dem chlormethylierten Intermediat unter Rühren bzw. Umwälzen, zugegeben. Nach dem Mischen der gelöschten Reaktionsmischung für 10-30 Minuten wird die Mutterlauge von dem Boden des Reaktionsgefäßes in eine Sammelflasche abgezogen, bis 380 g gesammelt sind (% H₂SO₄ = 28 % berechnet). Das chlormethylierte Intermediat wird dann mit zusätzlichem Wasser wie oben beschrieben gewaschen.

[0041] Das gewaschene chlormethylierte Intermediat wird mit 200-400 g Wasser aufgeschlämmt und mit 50%iger wässriger NaOH auf einen pH von 8-10 neutralisiert, gefolgt von der Zugabe von 176 g 40%iger wäss-

riger Lösung von Trimethylamin unter Kühlung, um eine Temperatur von 20-25°C beizubehalten. Die Temperatur der Reaktionsmischung wird dann auf 50°C über 3 Stunden angehoben und bei 50°C für zusätzliche 2 Stunden gehalten. An dieser Stelle werden 8 g 50%ige wässrige NaOH-Lösung zu der Reaktionsmischung zugegeben und überschüssiges Trimethylamin wird durch Destillation rückgewonnen. Die erhaltenen Anionenaustauscherharzkügelchen (SBA) werden von restlicher Flüssigkeit bereit und mit heißem Wasser und verdünnter wässriger HCl gewaschen, um restliche Eisen- und Trimethylaminverunreinigungen zu entfernen. Das erhaltene SBA weist üblicherweise eine Anionenaustauscherkapazität von 1,3 meq/ml (4,1 meq/g) mit 99 % PB auf.

Beispiel 2

[0042] Ein chlormethyliertes Intermediat wurde durch Zugabe von 244 g CSA über einen Zeitraum von 4 Stunden in ein gerührtes bzw. umgewälztes Reaktionsgefäß, enthaltend 106 g p(St-DVB), enthaltend 4,3 % DVB, 136 g wässrige Formaldehydlösung (55 % Formaldehyd, 35 MeOH), 40 g wässrige HCl (35 %), 32 g MeOH und eine ausreichende Menge (üblicherweise etwa 15 g) wässrige Eisenchlorid(40 %)-Lösung, um ein Molverhältnis von Eisenchlorid zu p(St-DVB) von 0,04/1 bereitzustellen, hergestellt. Die Temperatur der Reaktionsmischung wurde während der CSA-Zugabe bei 40°C und darunter beibehalten. Nach Vervollständigung der CSA-Zugabe wurde die Reaktionsmischung bei 38-40°C für eine Zeitspanne von 2,5 Stunden unter Rühren bzw. Umwälzen gehalten.

[0043] Die Reaktionsmischung wurde dann auf 25-30°C gekühlt, das Rühren bzw. Umwälzen wurde gestoppt, und die Mischung durfte sich für mindestens 5 Minuten bis zu 1 Stunde absetzen. Ein anfänglicher Teil der Flüssigkeit wurde von dem Boden der Kügelchenschicht bzw. des Kügelchenbetts in eine Sammelflasche abgezogen. Eine Löschlösung (330 g Wasser) wurde dann langsam oben auf die Kügelchenschicht zugegeben, während zusätzliche Flüssigkeit von dem Boden des Reaktionsgefäßes in die gleiche Sammelflasche entfernt wurde, bis 380 g (Mutterlauge, % H_2SO_4 = 50 %) gesammelt waren. Übrige Flüssigkeit wurde dann von der Kügelchenschicht abgezogen, und das chlormethylierte Intermediat wurde durch Zugabe von zusätzlichem Wasser oben auf die Kügelchenschicht, während Flüssigkeit von dem Boden abgezogen wurde, gewaschen.

[0044] Das gewaschene chlormethylierte Intermediat wurde mit 200-400 g Wasser aufgeschlämmt und mit 50%iger wässriger NaOH auf einen pH von 8-10 neutralisiert, gefolgt von der Zugabe von 176 g 40%iger wässriger Lösung an Trimethylamin unter Kühlen, um eine Temperatur von 20-25°C beizubehalten. Die Temperatur der Reaktionsmischung wurde dann auf 50°C über 3 Stunden angehoben und bei 50°C für zusätzliche 2 Stunden gehalten. An dieser Stelle wurden 8 g 50%ige wässrige NaOH-Lösung zur der Reaktionsmischung zugegeben und überschüssiges Trimethylamin wurde durch Destillation rückgewonnen. Die erhaltenen Anionenaustauscherharzkügelchen (SBA) wurden von restlicher Flüssigkeit befreit und mit heißem Wasser und verdünnter wässriger HCl gewaschen, um restliche Eisen- und Trimethylaminverunreinigungen zu entfernen. Die erhaltenen SBA wiesen eine Anionenaustauscherkapazität von 1,3 meq/ml (4,1 meq/g) mit 99 % PB auf.

Beispiel 3

[0045] Das Chlormethylierungsverfahren von Beispiel 2 wurde wiederholt, außer dass 207 g CSA zu einem gerührten bzw. umgewälzten Reaktionsgefäß, enthaltend 106 g p(St-DVB), enthaltend 4,3 % DVB, 122 g wässrige Formaldehydlösung (55 % Formaldehyd, 35 % MeOH), 42 g wässrige HCl (35 %), 10 g MeOH, 130 g rückgewonnene Mutterlauge von Beispiel 2 und etwa 15 g wässrige Eisenchlorid(40 %)-Lösung, um ein Molverhältnis von Eisenchlorid zu p(St-DVB) von 0,03-0,1/1, üblicherweise 0,04/1 bereitzustellen, zugegeben wurden. Das Löschen, Waschen und Aminieren, um SBA bereitzustellen, wurde wie in Beispiel 2 beschrieben durchgeführt. Das erhaltene SBA wies üblicherweise eine Anionenaustauscherkapazität von 1,3 meq/ml (4,0 meq/g) mit 98 % PB auf.

[0046] Nachfolgende Wiederholungen der Chlormethylierungsreaktion wurden bis zu 6 Wiederverwendungschargen wie in Beispiel 3 beschrieben durchgeführt. Das gesamte erhaltene SBA, das hergestellt wurde, wies Anionenaustauscherkapazitäten und % PB-Eigenschaften auf, die im Wesentlichen gleich mit dem in Beispiel 2 beschriebenen SBA waren.

Beispiel 4

[0047] Ein chlormethyliertes Intermediat wurde durch schrittweises bzw. allmähliches Zugeben von 178 g CSA zu einer gerührten bzw. umgewälzten Mischung, enthaltend 100 g makroporöses p(St-DVB), enthaltend 6 % DVB, 134 g wässrige Formaldehydlösung (55 % Formaldehyd, 35 % MeOH), 216 g 96%ige Schwefelsäu-

re, 91 g wässrige HCl (35 %), 14 g MeOH und Eisenchloridlösung hergestellt. Das Eisenchlorid wurde als eine 40%ige wässrige Lösung in einer Menge eingesetzt, um ein Molverhältnis von Eisenchlorid zu p(St-DVB) von 0,04/1 bereitzustellen. Die Temperatur der Reaktionsmischung während der CSA-Zugabe wurde bei 40-50°C und darunter beibehalten. Nach Vervollständigung der CSA-Zugabe wurde die Reaktionsmischung bei 40-50°C für eine Zeitspanne von 6 Stunden unter Rühren bzw. Umwälzen gehalten.

[0048] Die Reaktionsmischung wurde dann auf 25-30°C gekühlt, das Rühren bzw. Umwälzen wurde gestoppt und die Mischung durfte sich für mindestens 5 Minuten bis zu 1 Stunde absetzen. Ein erster Teil der Flüssigkeit wurde von dem Boden der Kugelschicht in eine Sammelflasche abgezogen. Eine Löschlösung (240 g Wasser) wurde dann langsam oben auf die Kugelschicht zugegeben, während zusätzliche Flüssigkeit von dem Boden des Reaktionsgefäßes in die gleiche Sammelflasche abgezogen wurde, bis die gesamte Flüssigkeit von der Kugelschicht abgezogen worden war. Auf diese Weise wurden 550 g Mutterlauge (% H_2SO_4 = 56 %) gesammelt. Das chlormethylierte Intermediat wurde dann durch Zugabe von zusätzlichem Wasser auf das obere Ende des Kugelchenbetts gewaschen, während Flüssigkeit von dem Boden abgezogen wurde.

[0049] Das gewaschene chlormethylierte Intermediat wurde mit 200-400 g Wasser aufgeschlämmt und mit 50%iger wässriger NaOH auf einen pH von 8-10 neutralisiert. Darauf folgte die Zugabe von 535 g 24%iger wässriger NaOH und 190 g 40%iger wässriger Lösung von Dimethylamin unter Kühlen, um eine Temperatur von 20-25°C beizubehalten. Die Temperatur der Reaktionsmischung wurde dann von 25°C auf 74°C angehoben und bei 74 °C für zusätzliche 2 Stunden unter Druck ($0,7 - 1,4 \times 10^2$ kPa oder 10-20 pounds pro square inch) gehalten, gefolgt von einer Destillation, um überschüssiges Amin zu entfernen. Die erhaltenen Anionenaustauscherharzkugeln (WBA) wurden von restlicher Flüssigkeit befreit und mit heißem Wasser und verdünnter HCl gewaschen, um restliche Eisen- und Dimethylaminverunreinigungen zu entfernen. Das erhaltene WBA wies eine Anionenaustauscherkapazität von 1,4 meq/ml (5,0 meq/g) mit 100 % PB auf.

Beispiel 5

[0050] Das Chlormethylierungsverfahren von Beispiel 4 wurde wiederholt, außer dass 223 g CSA zu einem gerührten bzw. umgewälzten Reaktionsgefäß, enthaltend 100 g makroporöses p(St-DVB), enthaltend 6 % DVB, 115 g wässrige Formaldehydlösung (55 % Formaldehyd, 35 % MeOH), 36 g 96%ige Schwefelsäure, 20 g wässrige HCl (35 %), 250 g wiedergewonnene Mutterlauge von Beispiel 4 und etwa 15 g wässrige Eisenchlorid(40 %)-Lösung, um ein Molverhältnis von Eisenchlorid zu p(St-DVB) von 0,03-0,1/1, üblicherweise 0,04/1 bereitzustellen, zugegeben wurden. Das Löschen, Waschen und Aminieren, um WBA bereitzustellen, wurde wie in Beispiel 4 beschrieben durchgeführt. Das erhaltene WBA wies typischerweise eine Anionenaustauscherkapazität von 1,4 meq/ml (4,8 meq/g) mit 100 % PB auf.

[0051] Nachfolgende Wiederholungen der Chlormethylierungsreaktion wurden wie in Beispiel 5 beschrieben mit bis zu 7 Wiederverwendungschargen durchgeführt. Das gesamte WBA, welches hergestellt wurde, wies Anionenaustauscherkapazitäten und % PB-Eigenschaften auf, die im Wesentlichen mit denen des WBA gleich waren, welches in Beispiel 4 beschrieben wird.

Beispiel 6

[0052] Eine Chlormethylierungsmischung wurde durch Zugabe von 249 g CSA über einen Zeitraum von 4-5 Stunden in ein gerührtes bzw. umgewälztes Reaktionsgefäß, enthaltend 115 g wässrige Formaldehydlösung (55 % Formaldehyd, 35 % MeOH), 27 g MeOH und 44 g Wasser, hergestellt. Die Temperatur der Reaktionsmischung während der CSA-Zugabe wurde bei 45°C und darunter beibehalten. Zu dieser Mischung wurden 106 g p(St-DVB), enthaltend 6,5 % DVB, zugegeben, gefolgt von einer schrittweisen bzw. allmählichen Zugabe von ausreichend wässriger Eisenchlorid(40 %)-Lösung, um ein Molverhältnis von Eisenchlorid zu p(St-DVB) von 0,04/1 bereitzustellen. Nach Vervollständigung der Eisenchlorid-Zugabe wurde die Reaktionsmischung bei 40°C für eine Zeitspanne von 4 Stunden unter Rühren bzw. Umwälzen gehalten.

[0053] Die Reaktionsmischung wurde dann auf 25-30°C gekühlt, das Rühren bzw. Umwälzen wurde gestoppt, und die Mischung durfte sich für mindestens 5 Minuten bis zu 1 Stunde setzen. Ein anfänglicher Teil (195 g) Flüssigkeit wurde von dem Boden der Kugelschicht in eine Sammelflasche abgezogen. Eine Löschlösung (75 g MeOH) wurde dann langsam oben auf die Kugelschicht zugegeben, während Flüssigkeit von dem Boden des Reaktionsgefäßes in eine zweite Sammelflasche abgezogen wurde (125 g Mutterlauge, % H_2SO_4 = 54 %). Das chlormethylierte Intermediat wurde dann durch Zugabe von zusätzlichem Methanol oben auf die Kugelschicht gewaschen, während Flüssigkeit vom Boden abgezogen wurde.

[0054] Zu dem gewaschenen chlormethylierten Intermediat wurden dann 220 g Wasser und 165 g Dimethoxymethan (Methylal) zugegeben. Diese Mischung wurde gerührt bzw. umgewälzt und mit 50%iger wässriger NaOH neutralisiert (pH von 8-10). Zu dieser Mischung wurden 212 g 40%ige wässrige Lösung von Trimethylamin zugegeben, gefolgt von dem Halten der Temperatur der Reaktionsmischung bei 40°C für 4 Stunden. Überschüssiges Trimethylamin und Dimethoxymethan wurden dann entfernt und durch Destillation rückgewonnen. Die erhaltenen Anionenaustauscherharzkügelchen (SBA) wurden von restlicher Flüssigkeit befreit und mit heißem Wasser und verdünnter wässriger HCl gewaschen, um restliche Eisen- und Trimethylaminverunreinigungen zu entfernen. Das erhaltene SBA wies eine Anionenaustauscherkapazität von 1,6 meq/ml (3,8 meq/g) mit 98 % PB auf.

Beispiel 7

[0055] Das Chlormethylierungsverfahren von Beispiel 6 wurde wiederholt, außer dass 177 g CSA zu einer gerührten bzw. umgewälzten Mischung von 114 g wässriger Formaldehydlösung (55 % Formaldehyd, 35 % MeOH), 50 g wässriger HCl (35 %) und 125 g wiedergewonnener Mutterlauge aus der zweiten Sammelflasche in Beispiel 6, zugegeben wurden. Die Temperatur der Reaktionsmischung während der CSA-Zugabe wurde bei 45°C und darunter beibehalten. Zu dieser Mischung wurden 106 g p(St-DVB), enthaltend 6,5 % DVB, zugegeben, gefolgt von einer schrittweisen bzw. allmählichen Zugabe von ausreichend wässriger Eisenchlorid(40 %)-Lösung, um ein Molverhältnis von Eisenchlorid zu p(St-DVB) von 0,03-0,1/1 bereitzustellen. Nach Vervollständigung der Eisenchloridzugabe wurde die Reaktionsmischung bei 40°C für eine Zeitspanne von 4 Stunden unter Rühren bzw. Umwälzen gehalten. Das Löschen, Waschen und Aminieren des Produkts wurde wie in Beispiel 6 beschrieben durchgeführt. Das erhaltene SBA wies üblicherweise eine Anionenaustauscherkapazität von 1,6 meq/ml (4,0 meq/g) mit 97 % PB auf.

[0056] Nachfolgende Wiederholungen der Chlormethylierungsreaktion wurden wie in Beispiel 7 beschrieben mit bis zu 5 Wiederverwertungschargen durchgeführt. Das gesamte erhaltene SBA, welches hergestellt wurde, wies Anionenaustauscherkapazitäten und % PB-Eigenschaften auf, die im Wesentlichen zu denen von dem in Beispiel 6 beschriebenen SBA gleich sind.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Anionenaustauscherharzen in einem Multichargenverfahren (engl.: multi-batch process), umfassend:

(i) in einer ersten Chlormethylierungsreaktion, die Schritte:

(a) Chlormethylieren eines ersten vernetzten poly(vinylaromatischen) Copolymers in der Gegenwart von Schwefelsäure, um eine Mischung eines ersten chlormethylierten Intermediats und Schwefelsäure bereitzustellen,

(b) Löschen des ersten chlormethylierten Intermediats, um ein gelöschttes erstes chlormethyliertes Intermediat bereitzustellen, durch eine nicht gerührte, pfropfenströmungsförmige, abwärtsgerichtete Zugabe einer Löschlösung zu der Mischung des ersten chlormethylierten Intermediats und der Schwefelsäure, um einen ersten Mutterlaugenabfluss, umfassend 30 bis 90 % Schwefelsäure, zu erhalten, und

(c) Isolieren des ersten Mutterlaugenabflusses zur Wiederverwendung in einer oder mehreren folgenden Chlormethylierungsreaktionen, und

(ii) in einer zweiten Chlormethylierungsreaktion, die Schritte:

(a') Chlormethylieren eines zweiten vernetzten poly(vinylaromatischen) Copolymers in der Gegenwart von Schwefelsäure und einem Teil an Mutterlaugenabfluss, der aus der vorangehenden Chlormethylierungslösungsreaktionssequenz erhalten wird, um eine Mischung eines zweiten chlormethylierten Intermediats und Schwefelsäure bereitzustellen,

(b') Löschen des zweiten chlormethylierten Intermediats, um ein gelöschttes zweites chlormethyliertes Intermediat bereitzustellen, durch eine nicht gerührte, pfropfenströmungsförmige, abwärtsgerichtete Zugabe einer Löschlösung zu der Mischung des zweiten chlormethylierten Intermediats und Schwefelsäure, um einen zweiten Mutterlaugenabfluss, umfassend 30 bis 90 % Schwefelsäure, zu erhalten, und

(c') Isolieren des zweiten Mutterlaugenabflusses zur Wiederverwendung in einer oder mehreren folgenden Chlormethylierungsreaktionen.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei ein Teil des ersten oder zweiten Mutterlaugenabflusses in einer oder mehreren folgenden Chlormethylierungsreaktionen verwendet wird, die, wie in Abschnitt (ii) Schritte (a') bis (c') beschrieben, wiederholt werden.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das vernetzte poly(vinylaromatische) Copolymer ein gelartiges

(engl. gelular) Copolymer ist.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Löschlösung eines oder mehrere aus der Gruppe aus Wasser, verdünnter Salzsäure, verdünnter Schwefelsäure, Methanol und Methylal umfasst.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das chlormethylierte Intermediat mit einer Löschlösung bei einem Verhältnis von 0,5 bis 5 Gewichtsteilen Löschlösung pro 1 Gewichtsteil chlormethyliertes Intermediat gelöscht wird, um den Mutterlaugenabfluss bereitzustellen.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei einer oder mehrere der Schritte (b) und (b') der Abschnitte (i) bzw. (ii) durch zuerst Entfernen von Flüssigkeit ohne Rühren aus der Mischung von chlormethyliertem Intermediat und Schwefelsäure, um den Mutterlaugenabfluss zu erhalten, gefolgt durch die nicht gerührte, pfropfenströmungsförmige, abwärtsgerichtete Zugabe der Löschlösung zu dem chlormethylierten Intermediat, durchgeführt werden.

7. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei 0,75 bis 4 Teile des Mutterlaugenabflusses, der aus einer vorangehenden Chlormethylierungslöschungsreaktionssequenz erhalten wird, pro einem Teil vernetztem poly(vinylaromatischem) Copolymer in Abschnitt (ii), Schritt (a') verwendet werden.

8. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der in einer vorangehenden Chlormethylierungslöschungsreaktionssequenz erhaltene, in Abschnitt (ii), Schritt (a') verwendete Mutterlaugenabfluss 40 bis 70 % Schwefelsäure und 1 bis 20 % Chlormethylmethylether umfasst.

9. Verfahren gemäß Anspruch 1, ferner umfassend Aminieren des in den Schritten (b) oder (b') erhaltenen, gelöschten chlormethylierten Intermediats durch das In-Kontakt-Bringen des gelöschten chlormethylierten Intermediats mit ausreichend Aminierungsmittel, um ein Anionenaustauscherharz bereitzustellen.

10. Verfahren zur Herstellung von Anionenaustauscherharzen in einem multichargenweise betriebenen Verfahren, wobei ein vernetztes poly(vinylaromatisches) Copolymer in der Gegenwart von Schwefelsäure chlormethyliert wird, um eine Mischung eines chlormethylierten Intermediats und Schwefelsäure bereitzustellen, gefolgt von dem Löschen des chlormethylierten Intermediats mit einer Löschlösung und schließlich Funktionalisieren des chlormethylierten Intermediats mit einem Aminierungsmittel, wobei die Verbesserung umfasst:

(a) Löschen des chlormethylierten Intermediats durch eine nicht gerührte, pfropfenströmungsförmige, abwärtsgerichtete Zugabe einer Löschlösung zu der Mischung eines chlormethylierten Intermediats und Schwefelsäure, um einen Mutterlaugenabfluss, umfassend 30 bis 90 % Schwefelsäure, zu erhalten,

(b) Isolieren des Mutterlaugenabflusses zur Wiederverwendung in folgenden Chlormethylierungsreaktionen und

(c) Chlormethylieren zusätzlichen vernetzten poly(vinylaromatischen) Copolymers in der Gegenwart von Schwefelsäure und einem Teil an in einer vorangehenden Chlormethylierungslöschungsreaktionssequenz erhaltenen Mutterlaugenabflusses, umfassend 30 bis 90 % Schwefelsäure.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen