



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 01 B

7/09

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

631 135

⑮① Gesuchsnummer: 3306/77

⑮② Anmeldungsdatum: 16.03.1977

⑮③ Priorität(en): 25.09.1976 DE 2643280

⑮④ Patent erteilt: 30.07.1982

⑮⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 30.07.1982

⑮⑦ Inhaber:
Kali und Salz AG, Kassel (DE)

⑮⑦ Erfinder:
Dr. rer. nat. Dietmar Kunze, Bad Salzdetfurth (DE)
Walter Raschka, Bad Salzdetfurth (DE)

⑮⑧ Vertreter:
E. Blum & Co., Zürich

⑮④ Verfahren zur Herstellung von hochreinem Brom.

⑮⑦ Hochreines Brom aus bromhaltigen Lösungen in der Wärme durch Einblasen von Dampf und Chlor im Gegenstrom zu der bromhaltigen Lösung in einem Bromturm mit Nachkocher, Kondensation des daraus austretenden Brom-Chlor-Wasserdampf-Gemischs und Destillation des nach Abscheidung des Sauerwassers verbleibenden Rohbroms wird erhalten, indem die in Abhängigkeit von der Rohbromdichte geregelte Chlorgasmenge in die oberen zwei Drittel der Flüssigzone und 40-80% des theoretisch benötigten Wasserdampfs in das untere Drittel der Flüssigzone des Nachkochers eingeblasen werden, während die in Abhängigkeit von der Temperatur des über Kopf aus dem Bromturm abziehenden Brom-Chlor-Wasserdampf-Gemischs geregelte Restmenge des Wasserdampfes in die Gaszone des Nachkochers oder in den unteren Teil des Bromturms eingeblasen wird.

Das Verfahren der Erfindung bietet gegenüber dem Stand der Technik beispielsweise den Vorteil, dass die Entbromung der Salzlösungen auch bei hohen Ausgangsbromidgehalten nahezu quantitativ verläuft. In dieser erhöhten Bromausbeute von annähernd 99,5% der Theorie ist beispielsweise als weiterer Vorteil des Verfahrens der Erfindung anzusehen, dass die den Nachkocher verlassenden Salzlösungen nur noch geringste Mengen an freien Halogenen, vorzugsweise weniger als 5 mg/l, enthalten.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von hochreinem Brom aus bromhaltigen Lösungen in der Wärme durch Einblasen von Dampf und Chlor im Gegenstrom zu der bromhaltigen Lösung in einem Bromturm mit Nachkocher, Kondensation des daraus austretenden Brom-Chlor-Wasserdampf-Gemischs und Destillation des nach Abscheidung des Sauerwassers verbleibenden Rohbroms, dadurch gekennzeichnet, dass die in Abhängigkeit von der Rohbromdichte geregelte Chlorgasmenge in die oberen zwei Drittel der Flüssigzone und 40 bis 80% des theoretisch benötigten Wasserdampfs in das untere Drittel der Flüssigzone des Nachkochers eingeblasen werden, während die in Abhängigkeit von der Temperatur des über Kopf aus dem Bromturm abziehenden Brom-Chlor-Wasserdampf-Gemischs geregelte Restmenge des Wasserdampfes in die Gaszone des Nachkochers oder in den unteren Teil des Bromturms eingeblasen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Wasserdampf in die Flüssigzone des Nachkochers tangential eingeblasen wird.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 2, dadurch gekennzeichnet, dass überschüssiges Chlor an der Entlüftung der Kondensation, in der das Brom-Chlor-Wasserdampf-Gemisch kondensiert wird, abgesaugt und in den Nachkocher zurückgeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass ein 5 - 15%iger Überschuss über die stöchiometrisch erforderliche Chlormenge eingesetzt wird.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 - 4, gekennzeichnet durch die Kombination folgender Massnahmen:

- a) Aus dem über Kopf aus dem Bromturm abgezogenen Brom-Chlor-Wasserdampf-Gemisch werden bei einer Temperatur von 35 - 70°C in einer ersten Kondensationsstufe die Hauptmenge des Wassers als flüssige Phase und in einer zweiten Kondensationsstufe bei einer Temperatur von 15 - 35°C Brom als flüssige Phase abgeschieden und das bromhaltige Chlorgas in den Nachkocher zurückgeführt,
- b) aus dem Gemisch der flüssigen Phase der ersten und zweiten Kondensationsstufe wird in einer Scheidestufe das Rohbrom abgeschieden und das verbleibende Sauerwasser in den Bromturm zurückgeführt,
- c) aus dem Rohbrom wird in einer ersten Destillationsstufe ein bromhaltiges Chlorgas und ein neben Brom noch Chlor und Wasser enthaltendes über Kopf-Kondensat erhalten, aus dem aus einer zweiten Destillationsstufe bei einer Sumpftemperatur von mindestens 58,5°C ein Brom und Wasser enthaltendes Chlorgas abdestilliert und zusammen mit dem bromhaltigen Chlorgas der ersten Destillationsstufe dem Nachkocher zugeführt wird, während das Brom aus dem Destillationssumpf als Produkt abgezogen wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Destillationsrückstand der ersten Destillationsstufe abgezogen und in den Bromturm zurückgeführt wird, wenn die Temperatur des Destillationssumpfes auf 62,5°C angestiegen oder wenn der Destillationssumpf einen Gehalt von 10000 - 15000 ppm an Abdampfdruckstand aufweist.

7. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Nachkocher aus Titan bzw. Titan-Palladiumlegierung gefertigt ist und in den oberen zwei Dritteln der Flüssigzone mehrere perforierte Lanzen aus Polytetrafluoräthylen zur Einleitung von Chlorgas aufweist.

8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Nachkocher im unteren Drittel seiner Flüssigzone mehrere aus Titan gefertigte Dampfstrahler aufweist,

deren Strahlrichtung tangential zu den Seitenwänden des Nachkochers gerichtet ist.

9. Vorrichtung nach den Ansprüchen 7 - 8, dadurch gekennzeichnet, dass an der Entlüftung der Einrichtung zur Kondensation des Brom-Chlor-Wasserdampf-Gemischs ein aus Titan gefertigter Dampfstrahler angeordnet ist, mit dem überschüssiges Chlor abgesaugt wird.

Aus bromidhaltigen Salzlösungen, Solen, Meerwasser oder Laugen der Kalisalzaufarbeitung kann das Brom bekanntlich durch Oxydation mit Chlor freigesetzt werden. Dieses freie Brom kann dann nach dem sogenannten Kalt-Entbromungsverfahren bei Raumtemperaturen aus diesen Lösungen ausgetrieben und in Alkalicarbonat oder -hydroxydlösungen bzw. in schwefliger Säure absorbiert werden. Insbesondere bei Ausgangslösungen mit hohem Bromgehalt wird jedoch die sogenannte Heiss-Entbromung angewendet, bei der das in der Wärme durch Chlor freigesetzte Brom mit Dampf aus der Ausgangslösung ausgetrieben und durch Kühlung des Brom-Chlor-Wasserdampf-Gemischs kondensiert wird.

Bei der Heiss-Entbromung wird die zu behandelnde bromidhaltige Lösung vorgewärmt, über Kopf in einen Bromturm eingespeist, in den von unten Chlor eingeleitet wird. Es hat sich aber auch als vorteilhaft erwiesen, Dampf und Chlor in einen dem Bromturm zugeordneten Nachkocher einzuleiten. Das über Kopf aus dem Bromturm abziehende Gemisch aus Brom, Chlor und Wasserdampf wird kondensiert und in einer Scheideflasche aus dem Kondensat das Sauerwasser abgetrennt, während das verbleibende Rohbrom durch Destillation gereinigt wird. Zu diesem Verfahren ist in der deutschen Patentschrift 2 064 502 vorgeschlagen worden, die Menge des pro Zeiteinheit in dem Bromturm eingeführten Chlors durch die unmittelbar nach der Scheideflasche gemessenen Dichte des Rohbroms ebenso zu regeln wie durch die Regelung der pro Zeiteinheit in den Bromturm eingespeisten Dampfmenge, die Temperatur des aus dem Bromturm austretenden Brom-Chlor-Wasserdampf-Gemischs auf 85 - 102°C einzustellen.

Zur Herstellung von hochreinem, praktisch rückstandsfreiem Brom nach diesem Verfahren wird in der DT-PS 2 108 392 vorgeschlagen, in der ersten Kondensationsstufe die Hauptmenge des Wassers aus dem Brom-Chlor-Wasserdampf-Gemisch bei einer Temperatur von 35 - 70°C abzuschneiden, während in der zweiten Kondensationsstufe bei einer Temperatur von 15 - 35°C das Brom aus dem verbleibenden Gasgemisch abgetrennt und das bromhaltige Gas in den Bromturm zurückgeführt wird. Die flüssigen Phasen der ersten und zweiten Kondensationsstufe werden dann in einer Scheideflasche in Rohbrom und Sauerwasser getrennt, das ebenfalls in den Bromturm zurückgeführt wird. Das Rohbrom wird anschliessend in einer ersten Destillationsstufe vom Rückstand abgetrennt, der mittels eines Gases dem Bromturm wieder zugeführt wird, wenn die Temperatur in dem Destillationssumpf auf über 62,5°C angestiegen ist oder das Sumpfbrom 10000 - 15000 ppm Abdampfdruckstand aufweist. Aus dem praktisch rückstandsfreien Destillat der ersten Destillationsstufe wird das Brom kondensiert und von dem bromhaltigen Chlorgas getrennt, das in den Bromturm zurückgeleitet wird. Das Brom der ersten Destillationsstufe wird über eine Verstärkersäule einer zweiten Destillationsstufe zugeführt und dort auf eine Temperatur von mindestens 58,5°C erwärmt. Das dabei abdestillierende bromhaltige Chlorgas kehrt in den Bromturm zurück, während aus dem Destillationssumpf das hochreine Brom abgezogen und gekühlt wird.

Dieses Brom enthält weniger als 90 ppm Chlor und weniger als 190 ppm Wasser. Nach der DT-OS 2 136 587 kann diese Reinheit des Broms noch gesteigert werden, wenn das Destillat der zweiten Destillationsstufe kondensiert und einer Scheideflasche zugeführt wird, in der das Wasser vom Brom abgeschieden wird. Das vom Wasser befreite Brom wird dann in die Verstärkersäule der zweiten Destillationsstufe wieder eingeführt.

Da diese vorbekannten Verfahren jedoch nur Bromausbeuten von 90 - 95% der Theorie liefern, ist nach Möglichkeiten gesucht worden, diese Bromausbeute auf über 99% der Theorie zu erhöhen.

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung von hochreinem Brom aus bromhaltigen Lösungen in der Wärme durch Einblasen von Dampf und Chlor im Gegenstrom zu der bromhaltigen Lösung in einem Bromturm mit Nachkocher, Kondensation des daraus austretenden Brom-Chlor-Wasserdampf-Gemischs und Destillation des nach Abscheidung des Sauerwassers verbleibenden Rohbroms ist dadurch gekennzeichnet, dass die in Abhängigkeit von der Rohbromdichte geregelte Chlorgasmenge in die oberen zwei Drittel der Flüssigzone und 40 - 80% des theoretisch benötigten Wasserdampfs in das untere Drittel der Flüssigzone des Nachkochers eingeblasen werden, während die in Abhängigkeit von der Temperatur des über Kopf aus dem Bromturm abziehenden Brom-Chlor-Wasserdampf-Gemischs geregelte Restmenge des Wasserdampfs in die Gaszone des Nachkochers oder in den unteren Teil des Bromturms eingeblasen wird.

Zur Durchführung des Verfahrens der Erfindung können alle bromhaltigen Lösungen eingesetzt werden, die auch nach den bisher bekannten Verfahren für die Bromgewinnung als Ausgangsmaterial verwendet worden sind. Besonders geeignet ist das Verfahren der Erfindung zur Verarbeitung von Ausgangslösungen mit hohen Bromidgehalten. Diese Lösungen werden gewöhnlich über Kopf in einen Bromturm mit Nachkocher eingespeist und dort in der Wärme und im Gegenstrom mit Wasserdampf und Chlor behandelt, die beide vorteilhaft in den dem Bromturm nachgeschalteten Nachkocher eingeleitet werden. Das über Kopf aus dem Bromturm abgezogene Brom-Chlor-Wasserdampf-Gemisch wird im allgemeinen in an sich bekannter Weise kondensiert und aus dem Kondensat das Sauerwasser abgeschieden, das vorteilhaft in den Bromturm zurückgeführt wird. Das hierbei anfallende Rohbrom wird anschliessend vorzugsweise durch Destillation gereinigt, wobei als Produkt ein Feinbrom erhalten wird, dessen Reinheit den angewendeten Destillationsmassnahmen entspricht.

Auch bei dem erfindungsgemässen Variation wird üblicherweise die Menge des eingeleiteten Chlors in Abhängigkeit von der Dichte des Rohbroms in an sich bekannter Weise geregelt, indem bei einem Abfall bzw. Anstieg der Rohbromdichte zwischen 2,85 und 3,15 g/cm³ die Chlorgasmenge entsprechend verringert bzw. erhöht wird. Diese Chlormenge wird erfindungsgemäss in die oberen beiden Drittel der Flüssigzone des Nachkochers eingeblasen. In das untere Drittel der Flüssigzone des Nachkochers werden nach der Erfindung 40 - 80% des theoretisch benötigten Wasserdampfs eingeblasen. Die Restmenge des Wasserdampfs, die in Abhängigkeit von der Temperatur des über Kopf aus dem Bromturm abziehenden Brom-Chlor-Wasserdampf-Gemischs geregelt wird, indem beim Abfall bzw. Anstieg der durch die Dampfmenge eingestellten Austrittstemperatur zwischen etwa 85 und 102°C die Dampfmenge entsprechend erhöht bzw. verringert wird, wird erfindungsgemäss in die Gaszone des Nachkochers oder in den unteren Teil des Bromturms eingeblasen.

Durch das Einblasen einer verhältnismässig grossen Teil-

menge des Wasserdampfs in das untere Drittel der Flüssigzone des Nachkochers wird im allgemeinen das in der Flüssigzone des Nachkochers enthaltende freie Brom und Chlor bereits weitgehend aus der Flüssigkeit abgetrieben. Diese Wirkung des eingeblasenen Wasserdampfs wird normalerweise noch verstärkt, wenn dieser tangential in die Flüssigzone des Nachkochers eingeblasen wird, weil durch diese Massnahme eine hohe Turbulenz in der Flüssigzone bewirkt wird, die das Austreten der gasförmigen Halogene erleichtert und fördert. Auf diese Weise wird in der Regel eine praktisch vollständige Austreibung der Halogene aus der Flüssigzone des Nachkochers erreicht.

Die Ausbeute an Brom kann bei dem Verfahren der Erfindung ausserdem weiter verbessert und gesteigert werden, wenn das überschüssige Chlor an der Entlüftung der Kondensation, in der das über Kopf aus dem Bromturm abgezogene Brom-Chlor-Wasserdampf-Gemisch kondensiert wird, abgesaugt und in den Nachkocher zurückgeführt wird. Dieses Chlor wird vorzugsweise zusammen mit dem in das Verfahren einzuführende Chlor in die oberen zwei Drittel der Flüssigzone des Nachkochers eingeleitet. Durch diese Rückführung des Chlors wird in dem erfindungsgemässen Verfahren beispielsweise die vorteilhafte Möglichkeit eröffnet, ohne Steigerung der Verlustmengen einen 5 - 10%igen Überschuss über die stöchiometrisch erforderliche Chlormenge einzusetzen.

Besonders vorteilhaft lässt sich das erfindungsgemässe Verfahren durchführen, wenn aus dem über Kopf aus dem Bromturm abgezogenen Brom-Chlor-Wasserdampf-Gemisch bei einer Temperatur von 30 - 70°C in einer ersten Kondensationsstufe die Hauptmenge des Wassers und in einer zweiten Kondensationsstufe bei einer Temperatur von 15 - 35°C Brom jeweils als flüssige Phasen abgeschieden werden und das bromhaltige Chlorgas in den Nachkocher zurückgeführt wird. Ausserdem wird bei dieser Arbeitsweise normalerweise aus dem Gemisch der flüssigen Phase der ersten und der zweiten Kondensationsstufe in einer Scheidestufe das Rohbrom abgeschieden und das hierbei verbleibende Sauerwasser wieder in den Bromturm zurückgeführt. Aus dem auf diese Weise erhaltenen Rohbrom wird dann üblicherweise in einer ersten Destillationsstufe ein bromhaltiges Chlorgas und ein neben Brom noch Chlor und Wasser enthaltendes über Kopf-Kondensat erhalten. Aus diesem Kondensat wird normalerweise in einer zweiten Destillationsstufe bei einer Sumpftemperatur von mindestens 58,5°C ein Brom und Wasser enthaltendes Chlorgas abdestilliert, das zusammen mit dem bromhaltigen Chlorgas der ersten Destillationsstufe in den Nachkocher zurückgeführt wird, während das Brom aus dem Destillationssumpf als Produkt abgezogen wird. Hierbei kann es im Hinblick auf die Bromausbeute noch vorteilhaft sein, den Destillationsrückstand der ersten Destillationsstufe abzuziehen und in den Bromturm zurückzuführen, wenn die Temperatur des Destillationssumpfes auf 62,5°C angestiegen oder wenn der Destillationssumpf einen Gehalt von 10000 bis 15000 ppm an Abdampfückstand aufweist.

Für die Durchführung des Verfahrens der Erfindung hat sich ausserdem eine Vorrichtung bewährt, bei der der dem Bromturm nachgeschaltete Nachkocher aus Titan bzw. Titan-Palladiumlegierung gefertigt ist und in den oberen zwei Dritteln der Flüssigzone mehrere perforierte Teflonlanzen zur Einleitung von Chlorgas aufweist.

Hierbei hat es sich ausserdem als vorteilhaft erwiesen, in dem unteren Drittel der Flüssigzone dieses Nachkochers mehrere aus Titan gefertigte Dampfstrahler anzuordnen, deren Strahlrichtung tangential zu den Seitenwänden des Nachkochers gerichtet ist. Wie bereits erwähnt, wird durch das tangentielle Einleiten des Wasserdampfs durch diese Dampfstrahler in das untere Drittel der Flüssigzone des

Nachkochers im allgemeinen eine lebhaftere Turbulenz in der Flüssigzone des Nachkochers bewirkt.

Zum Absaugen des überflüssigen Chlors an der Entlüftung der Einrichtung zur Kondensation des Brom-Chlor-Wasserdampf-Gemischs ist vorteilhaft ein aus Titan gefertigter Dampfstrahler vorgesehen.

Das Verfahren der Erfindung bietet gegenüber dem Stand der Technik beispielsweise den Vorteil, dass die Entbromung der Salzlösungen auch bei hohen Ausgangsbromidgehalten nahezu quantitativ verläuft. In dieser erhöhten Bromausbeute von annähernd 99,5% der Theorie ist beispielsweise als weiterer Vorteil des Verfahrens der Erfindung anzusehen, dass die den Nachkocher verlassenden Salzlösungen nur noch geringste Mengen an freien Halogenen, vorzugsweise weniger als 5 mg/l, enthalten. Dadurch steigt gewöhnlich auch der pH-Wert dieser Salzlösungen — unverdünnt gemessen — auf 2 - 5 an, so dass diese Salzlösungen bei einer weiteren Aufarbeitung erheblich weniger Neutralisationsmittel benötigen als die Salzlösungen, die als Nebenprodukt bei den bisher bekannten Entbromungsverfahren anfallen. Da bei dem erfindungsgemässen Verfahren ausserdem eine Rückführung des überschüssigen Chlors in die eigentliche Entbromungsanlage möglich ist, kann anstelle des von der Brom-Destillation her bei bekannten Verfahren vertretbaren 5% Chlorüberschuss bei dem Verfahren der Erfindung ein 5 - 15%iger Überschuss an Chlor eingestellt und damit die Entbromung quantitativ durchgeführt werden. Trotz der erfindungsgemäss grossen Menge an Wasserdampf, die bereits in die Flüssigzone des Nachkochers eingespeist wird, reicht die Restmenge des Wasserdampfs im allgemeinen noch aus, die Temperatur des über Kopf des Bromturms

abziehenden Brom-Chlor-Wasserdampf-Gemischs zu regeln und vorzugsweise auf Werte zwischen 90 und 100°C zu erhalten.

Unter Verwendung der vorstehend beschriebenen Vorrichtung der Erfindung können mit dem erfindungsgemässen Verfahren Bromausbeuten von 99,5 und mehr Prozent der Theorie erreicht werden. Das hierbei als Produkt anfallende Brom ist von hervorragender Qualität.

10 *Beispiel*

Einem Bromturm (NW 1000) werden über Kopf 50 m³ auf 94°C vorgewärmte Salzlösung mit 5,3 g/l Bromid aufgegeben. Bei einer Rohbromdichte-Einstellung von 2,93 g/cm³ und einer Rückführung von Chlor, das von der Ent-
15 lüftung der Kondensation des Brom-Chlor-Wasserdampf-Gemischs abgesaugt worden ist, von 15 kg werden 130 kg Chlor in die oberen beiden Drittel der Flüssigzone des dem Bromturm unmittelbar nachgeschalteten Nachkochers mittels zweier perforierter Teflonlanzen eingeblasen. Bei Einstel-
20 lung und Konstanthaltung der Austrittstemperatur des Brom-Chlor-Wasserdampf-Gemischs aus dem Bromturm auf 98°C werden zum vollständigen Abtreiben von Brom und Chlor 285 kg Dampf eingesetzt, wovon 200 kg mittels dreier tangential gerichteter Titan-Dampfstrahler in den unteren Teil
25 des Nachkochers und 85 kg in den Dampfraum des Nachkochers eingeblasen werden.

Die Salzlösung (50,3 m³) verlässt den Nachkocher mit einer Temperatur von 122°C und einem unverdünnt gemessenen pH-Wert von 3,3. Diese Salzlösung enthält nur noch
30 20 mg/l Bromidion und 5 mg/l freies Halogen. Die Bromausbeute beträgt 99,6% der Theorie.