



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 80 10 06 (P. 227120)

Pierwszeństwo: 79 10 06 dla zastrz. 1—7

80 08 19 dla zastrz. 8

Republika Federalna
Niemiec

Int. Cl.³ C01D 7/16
C01B 7/03

Zgłoszenie ogłoszono: 81 06 19

Opis patentowy opublikowano: 1986 01 31

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Chemische Werke Hüls Aktiengesellschaft, Marl
(Republika Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania wodorowęglanu sodowego i chlorowodoru

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wodorowęglanu sodowego i chlorowodoru w drodze reakcji wodnego roztworu chlorku sodowego z dwutlenkiem węgla w obecności aminy oraz rozpuszczalnika organicznego.

Duża część światowej produkcji sody oparta jest na procesie kalcynacji wodorowęglanu sodowego, który uzyskuje się w sposobie otrzymywania sody amoniakalnej obok chlorku amonowego jako półprodukt zgodnie z równaniem



z chlorku amonowego odzyskuje się amoniak na ogół przez potraktowanie wapnem palonym.

Strącają się przy tym również duże ilości chlorku wapniowego, które wraz z nieprzereagowanym chlorkiem sodowym odprowadzane są do kanalizacji jako ługi odpadowe. Wada tego sposobu wytwarzania sody amoniakalnej polega więc w zasadzie na tym, że cała ilość chloru z przereagowanego chlorku sodowego, jak również nieprzereagowany chlorek sodowy są tracone w postaci bezwartościowego chlorku wapniowego.

Podobnie jak w sposobie wytwarzania sody amoniakalnej, także w sposobie przedstawionym w opisie patentowym Wielkiej Brytanii nr 1 082 436, według którego otrzymuje się między innymi węglany alkaliczne z chlorków alkalicznych i kwasu węglowego, w obecności rozpuszczonej w rozpuszczalniku organicznym, silnie zasadowej aminy, dochodzi do straty wprowadzonego chloru. Z wytworzo-

2

negu chlorowodoru aminy uzyskuje się mianowicie tylko aminę przez traktowanie fazy organicznej odczynnikiem o działaniu alkalicznym, w celu zwrotu jej do procesu.

35 Z izraelskiego opisu patentowego nr 33 552 wiadomo, że wodorowęglan sodowy i chlorowodor, w odmianie sposobu wytwarzania sody amoniakalnej, można otrzymywać w ten sposób, że najpierw przez heterogeniczną mieszaninę aminy rozpuszczonej w rozpuszczalniku organicznym i soli chlorku sodowego przepuszcza się dwutlenek węgla. Z fazy wodnej wytrąca się wodorowęglan sodowy, powstający chlorowodorek aminy pozostaje rozpuszczony w fazie organicznej i jest oddzielany. Aminę następnie regeneruje się z jej chlorowodoru przez traktowanie wodnym roztworem wodorotlenku magnezu, a otrzymany wodny roztwór chlorku magnezu rozkłada się w temperaturze około 500°C z utworzeniem tlenku magnezu, tlenochlorku 50 magnezu i chlorowodoru. Powstaje przy tym co 55 prawda chlorowodor, lecz w warunkach reakcji nie wyłącznie bezwodny, tak że może on mieć tylko ograniczone zastosowanie techniczne. Dalszą wadą tego sposobu są temperatury potrzebne do uzyskiwania chlorowodoru i związane z tym zwiększone 60 niebezpieczeństwo korozji jak również użycie soli magnezowych jako dodatkowych środków pomocniczych.

65 Zadaniem niniejszego wynalazku jest opracowanie ekonomicznego i nie zanieczyszczającego środka

wiska naturalnego sposobu wytwarzania wodorowęglanu sodowego i chlorowodoru z chlorku sodowego i kwasu węglowego, który zapewni poza tym otrzymanie chlorowodoru w warunkach łagodniejszych i prostszych technicznie, aniżeli w sposobie przedstawionym w izraelskim opisie patentowym nr 33 552.

Według wynalazku zadanie to zostało rozwiązane w ten sposób, że przez mieszaninę składającą się z wodnego roztworu chlorku sodowego, trzeciorzędowej aminy i polarnego rozpuszczalnika organicznego przepuszcza się pod ciśnieniem dwutlenek węgla, powstające fazy rozdziela się, fazę wodną uwolnioną od wytrąconego wodorowęglanu sodowego po zateżeniu chlorkiem sodowym poddaje się ponownej karbonizacji, fazę lub fazy organiczne uwalnia się od polarnego rozpuszczalnika organicznego i ewentualnie od wody tak dalece jak jest to możliwe i żądane, a pozostałość zawierającą niepolarny rozpuszczalnik ogrzewa się i oddziela uwolniony chlorowódor.

Korzystnie, do stopnia karbonizacji wprowadza się obok polarnego rozpuszczalnika organicznego rozpuszczalnik niepolarny. Ze szlamu powstającego w etapie uwalniania chlorowodoru usuwa się powstające produkty rozkładu lub je wewnątrz dezaktywuje i traktowany produkt błotnisty zwraca się do etapu karbonizacji. Do stopnia karbonizacji wprowadza się obok rozpuszczalnika polarnego niepolarny rozpuszczalnik organiczny. Ze szlamu powstającego w etapie uwalniania chlorowodoru przed zawróceniem do procesu usuwa się powstające produkty rozkładu lub je wewnątrz dezaktywuje.

Fazę lub fazy organiczne uwalnia się od polarnego rozpuszczalnika organicznego tak dalece jak to jest możliwe i/lub żądane, przez ekstrakcję wodą lub wodnym roztworem soli (ekstrakcja pierwotna), z ekstraktu odzyskuje się polarny rozpuszczalnik organiczny, przez ekstrakcję wtórną za pomocą produktu błotnistej z etapu uwalniania chlorowodoru (ekstrakcja wtórna), mieszaninę aminy, niepolarnego i polarnego rozpuszczalnika organicznego zwraca się do etapu karbonizacji a rafinat z ekstrakcji wtórnej zwraca się do ekstrakcji pierwotnej. Ekstrakcję pierwotną prowadzi się w temperaturze od 0 do +5°C, korzystnie w temperaturze od +5 do +30°C. Ekstrakcję wtórną prowadzi się w temperaturze od +30 do +250°C, korzystnie w temperaturze od +50 do +150°C.

Korzystnie jako trzeciorzędową aminę wprowadza się N-alkiloozacykloalkan zawierający w sumie co najmniej 14 atomów węgla, o ogólnym wzorze 1, w którym n oznacza liczbę całkowitą od 4 do 12, R oznacza rodnik alkilowy zawierający co najwyżej 18 atomów węgla, a grupy metylenowe są ewentualnie podstawione rodnikami alkilowymi zawierającymi łącznie co najwyżej 6 atomów węgla we wszystkich rodnikach alkilowych.

W etapie karbonizacji wychodzi się z mieszaniny, która w zasadzie zawiera wodny roztwór chlorku sodowego, aminę, polarny rozpuszczalnik organiczny i ewentualnie niepolarny rozpuszczalnik organiczny. Dalszymi składnikami mogą być na przykład pewne ilości rozpuszczonego i nierozpuszczo-

nego wodorowęglanu sodowego, nierozpuszczony chlorek sodowy oraz aktywne i nieaktywne produkty rozkładu aminy.

Jako aminy stosuje się pojedynczo lub w mieszaninie aminy, które mają taką zasadowość, że zarówno w stopniu karbonizacji tworzą chlorowodorki, jak również w stopniu termolizy z wystarczającą prędkością możliwie całkowicie odszczepiają chlorowódor, przy czym nie powinna być wymagana zbyt wysoka temperatura (> 300°C), w celu uniknięcia rozkładu aminy. Okazało się, że te wymagania spełniają trzeciorzędowe niearomatyczne aminy, w których suma ligandów związanych z atomem azotu zawiera 14—39, korzystnie 18—36 atomów węgla, przy czym wszystkie łańcuchy boczne mogą być nierozgałęzione, pierwszorzędowe, przy czym jednakże może się wśród nich znajdować co najwyżej jedna grupa metylowa, lub przy czym nierozgałęzione pierwszorzędowe łańcuchy boczne mogą być zastąpione częściowo lub całkowicie przez rozgałęzione łańcuchy pierwszorzędowe pod warunkiem, że miejsce rozgałęzienia oddalone jest od centralnego atomu azotu co najmniej o 3 atomy węgla, albo przy czym dwa boczne łańcuchy mogą być zastąpione grupami cykloheksylowymi, a w innych mieszaninach inne trzeciorzędowe niearomatyczne aminy o 14—39 atomach węgla, w których wyżej zdefiniowane aminy znacznie przeważają.

Odpowiednimi aminami są na przykład trójheksyloamina, trójoktyloamina, trójlauryloamina, trój-(3, 5, 5-trójmetyloheksyloamina), trój-(3, 5, 5-trójmetylooktylo)-amina, trój-(3, 5, 5-trójmetylodecylo)-amina, N-oktylo-dwu-(2-etyloheksylo)-amina, N,N-dwuoktylo-(2-etyloheksylo)-amina, N-oktylo-N-(4-heptylo)-(2-etyloheksylo)-amina, N-oktylo-N-(4-heptylo)-cykloheksyloamina, N-oktylo-N-(2-etyloheksylo)-cykloheksyloamina, N-oktylodwucykloheksyloamina i N-heksadecylo-dwucykloheksyloamina.

Jako trzeciorzędowe aminy mogą być stosowane także N-alkiloozacykloalkany zawierające łącznie co najmniej 14 atomów węgla, określone ogólnym wzorem 1, w którym n oznacza liczbę całkowitą od 4 do 12, R oznacza rodnik alkilowy zawierający co najwyżej 18 atomów węgla, a grupy metylenowe są ewentualnie podstawione rodnikami alkilowymi zawierającymi co najwyżej 6 atomów węgla łącznie we wszystkich rodnikach alkilowych.

Odpowiednimi N-alkiloozacykloalkanami są na przykład N-dodecylopirolidyna, heksadecylopirolidyna, N-oktadecylopirolidyna, N-dodecylopiperydyna, N-tetradecylopiperydyna, N-heksadecylopiperydyna, N-oktadecylopiperydyna, N-oktyloazacykloheptan, N-dodecyloazacykloheptan, N-oktadecyloazacykloheptan, N-oktylo-3,3,5-trójmetyloazacykloheptan, N-oktylo-3,5,5-trójmetyloazacykloheptan, N-dodecylo-3,3,5-trójmetyloazacykloheptan, N-dodecylo-3,5,5-trójmetyloazacykloheptan, N-oktadecylo-3,5,5-trójmetyloazacykloheptan, N-oktadecylo-3,5,5-trójmetyloazacykloheptan, N-oktyloazacykloheptan, N-dodecyloazacykloheptan, N-oktadecyloazacykloheptan, N-heksyloazacyklotridekan, N-dodecyloazacyklotridekan i N-oktadecyloazacyklotridekan.

Jest całkowicie możliwe, że także jeszcze inne, nie odpowiadające tym ograniczeniom aminy w połą-

czeniu z wybranymi rozpuszczalnikami organicznymi mogą być stosowane w sposób według wynalazku. Wymienione aminy są typowe, ale jako optymalne powinny być rozumiane w stopniu ograniczonym. Podane rozpuszczalniki organiczne, które według niniejszego wynalazku mogą występować samodzielnie lub w mieszaninie i charakteryzują się na ogół momentem dipolowym $\mu > 0$ (porównaj Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 5. wydanie, 2 tom uzupełnień (1931), str. 74—76).

Szczególnie korzystne są polarne rozpuszczalniki organiczne o momencie dipolowym $\mu > 0,7$ debey'ów. Oprócz tego powinny one posiadać zdolność dawania pozytywnego efektu tworzenia chlorowodoru aminy. Oznacza to, że polarny rozpuszczalnik organiczny musi być w pierwszym rzędzie dopasowany do stosowanej aminy i całego prowadzenia procesu, że w etapie karbonizacji musi się tworzyć chlorowodorek aminy z wystarczająco dużą wydajnością. Poza tym polarny rozpuszczalnik organiczny jest tak dobrany, żeby w dalszym przebiegu procesu, to znaczy przed odszczepieniem chlorowodoru aminy, można było oddzielić fazę lub fazy organiczne w możliwie najprostszy, ekonomiczny sposób.

Odpowiednimi polarnymi związkami organicznymi z różnych klas związków (alkohole, estry, efery, amidy, aldehydy, ketony, podstawione alkeny, podstawione związki aromatyczne i inne) są na przykład: metanol, etanol, propanole, butanole, pentanole, 2-etyloheksanol, dekanol, cykloheksanol, 1,4-bis-(hydroksymetylo)-cykloheksan, 2,2,2-trójkloroetanol, 2,2,2-trójkloroetan, etylenochlorohydryna, propylenochlorohydryna, alkohol furfurylowy, glikole, takie jak neopentyloglikol, octan etylu, eter izobutyloowy, dioksan, czterowodorofuran, eter monobutyloowy glikolu etylenowego, eter monobutylowy glikolu dwuetylenowego, N,N-dwumetyloformamid, N,N-dwumetyloacetamid, aceton, acetyloacetan, heptanon-4, cykloheksanon, 1,2-dwuchloroetan, nitrometan, nitrobenzen, benzonitryl, fenol, kresole i ksilenole. Przy stosowaniu korzystnej postaci prowadzenia sposobu według wynalazku szczególnie korzystne są alkohole alifatyczne o 3 lub 4 atomach węgla, takie jak n-propanol, izopropanol, n-butanol, izobutanol, II-rz.-butanol, III-rz.-butanol, buten-1-ol-3 i buten-2-ol-1, cykloalifatyczne alkohole takie jak cyklopentanol i cykloheksanol, 1,4-bis-(hydroksymetylo)-cykloheksan, chloroalkohole, takie jak etylenochlorohydryna i propylenochlorohydryna, aralifatyczne alkohole, takie jak alkohol furfurylowy, glikole takie jak glikol etylowy, glikol neopentyloowy, estry takie jak węglan propyleny, etery takie jak eter monometylowy glikolu etylenowego, eter monobutylowy glikolu etylenowego, eter monobutylowy glikolu dwuetylenowego, dioksan i czterowodorofuran, amidy takie jak formamid, N,N-dwumetyloacetamid i trójamid kwasu sześciometylofosforowego, aldehydy, takie jak furfural, ketony takie jak aceton, acetyloacetan i cykloheksanon, fenol i dwumetylosulfotlenek. Obok istotnego dla sposobu polarnego rozpuszczalnika organicznego może być wprowadzony już do etapu karbonizacji ten niepolarny rozpuszczalnik lub mie-

szanina rozpuszczalników, który w późniejszym przebiegu sposobu, w każdym przypadku musiałby być dodany przed rozszczepieniem chlorowodoru aminy.

Odpowiednimi niepolarnymi rozpuszczalnikami z grupy aromatycznych, aralifatycznych i alifatycznych węglowodorów, które na ogół powinny mieć temperaturę wrzenia powyżej 140°C korzystnie powyżej 170°C , są na przykład cymeny, 1,2,3-trójmetylobenzen, 1,2,4-trójmetylobenzen, 1,2,4-trójetylobenzen, 1,3,5-trójetylobenzen, 1,2,3,4-czterometylobenzen, 1,2,3,5-czterometylobenzen, 5-III-rz.-butylo-m-ksylen, 3-fenylopentan, dodecylobenzen, dekan, undekan, dodekan, tetradekan, dekalina i tetralina. Zamiast rozpuszczalników niepolarnych mogą też być stosowane polarne rozpuszczalniki organiczne jeżeli ich temperatura wrzenia leży powyżej 140°C i jeśli w warunkach termolizy są obojętne lub w dużym stopniu obojętne w stosunku do wody, chlorowodoru, aminy i obciążenia cieplnego. Przykładowo mogą tu być wymienione: eter fenyloowy, eter naftyloowy, eter fenylownaftyloowy, o- i m-dwuchlorobenzen. Określenie „rozpuszczalnik niepolarny” obejmuje w związku z tym zawsze także grupę tych specjalnych rozpuszczalników polarnych.

W celu osiągnięcia maksymalnego przerobu w etapie karbonizacji, korzystne jest dodawanie roztworu chlorku sodowego możliwie w postaci nasyconej i zapobieganie w czasie reakcji znacznemu spadkowi stężenia. Stosunek ilościowy (stosunek ilości wagowych), dodanej fazy organicznej, składającej się z aminy, polarnego i niepolarnego rozpuszczalnika organicznego do wodnego roztworu chlorku sodowego jest z jednej strony ograniczony przez zmniejszenie wydajności wskutek spadku stężenia chlorku sodowego w trakcie reakcji, a z drugiej strony przez istniejące, aczkolwiek niewielkie przechodzenie aminy w sole. Temu pierwszemu można zapobiegać na przykład przez dodanie stałego chlorku sodowego do naczynia reakcyjnego podczas gdy stratom aminy zapobiega się przez okrężny obieg soli przez nasycony NaCl. Na ogół stosunek ilościowy fazy (faz) organicznej do solanki wynosi 6:1 do 0,5:1, korzystnie 4:1 do 1:1.

Stosunek wagowy między polarnym rozpuszczalnikiem organicznym lub mieszaniną niepolarnego i polarnego rozpuszczalnika organicznego i aminą może według wynalazku wahać się w granicach 10:1 do 0,2:1, korzystnie 5:1 do 0,5:1.

Skład ewentualnie dodanej mieszaniny rozpuszczalników, składający się z polarnego i niepolarnego rozpuszczalnika organicznego zależy po pierwsze od żądanej wysokości przerobu w etapie karbonizacji, a po drugie od tego ile powinno być niepolarnego rozpuszczalnika na początku etapu termolizy (odszczepiania chlorowodoru). I tak może być na przykład celowe ustawienie znacznego stężenia rozpuszczalnika w szlamie kolumny rozszczepiającej, aby zapobiec zbyt dużemu obciążeniu termicznemu aminy. Ten sam cel może być jednak osiągnięty przy odszczepianiu chlorowodoru w próżni, przy czym w szlamie kolumny rozszczepiającej nie musi być wartych wzmianki ilości rozpuszczalnika.

W kilku orientacyjnych próbach, fachowiec może

łatwo określić, jaki skład mieszaniny rozpuszczalników w konkretnym przypadku jest najlepszy. Poza tym celowe jest, jeśli niepolarny rozpuszczalnik nie przewyższa ilością polarnego rozpuszczalnika organicznego. Jeśli na przykład jako aminę stosuje się trójoktyloaminę w mieszaninie rozpuszczalników składającej się z izopropanolu i dodekanu, to można osiągnąć duże przeroby przy następujących stosunkach wagowych 1:1:1, korzystnie 1:1:0,5 lub 1/2/0,5.

Przy przeprowadzaniu sposobu według wynalazku postępuje się na ogół tak, że przez mieszaninę, która zawiera wodny roztwór chlorku sodowego, aminę, polarny rozpuszczalnik organiczny i ewentualnie niepolarny rozpuszczalnik organiczny, przez pewien czas przepuszcza się dwutlenek węgla pod ciśnieniem. Rodzaj i ilość poszczególnych składników ustala się w jednej lub kilku próbach orientacyjnych. Podczas i ewentualnie jeszcze przez pewien czas po wprowadzeniu dwutlenku węgla, zwraca się uwagę na dobre obustronne wymieszanie poszczególnych faz, na przykład za pomocą miesadła lub intensywnego strumienia gazu.

W celu poprawienia wydajności celowe jest prowadzenie etapu karbonizacji w temperaturze poniżej 25 °C, przy czym dolna granica temperatur określona jest przez punkt rosy dwutlenku węgla, oraz krystalizację rozpuszczalnika, aminy lub chlorowodoru aminy.

Na ogół sposób według wynalazku prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym, jest jednakże też możliwość pracy pod ciśnieniem, korzystnie pod ciśnieniem CO₂. Przy tym ciśnienie powinno być tak dobrane, aby nie został osiągnięty punkt rosy CO₂.

Przy zastosowaniu niepolarnego rozpuszczalnika, w zależności od rodzaju polarnego rozpuszczalnika organicznego i od wysokości przerobu, może się zdarzyć, że tworzą się też dwie fazy organiczne, które następnie wspólnie oddziela się w etapie rozdzielania faz od pozostałych faz (faza wodna, stały wodorowęglan sodowy i faza gazowa).

Na ogół rozdzielanie faz następuje w ten sposób, że mieszaninę reakcyjną wprowadza się do odpowiedniego urządzenia, dwutlenek węgla ewentualnie zawierający gazy obojętne (azot, argon) odbiera się w górnej części urządzenia rozdzielającego, a zawieszinę wodorowęglanu sodowego w tak zwanej solance ubogiej odbiera się w dolnej części urządzenia. Pozostaje znów faza organiczna, która w zasadzie składa się z chlorowodoru aminy, aminy, polarnego rozpuszczalnika organicznego i ewentualnie niepolarnego rozpuszczalnika organicznego.

Podczas, gdy oddzielony dwutlenek węgla zawraca się bezpośrednio do etapu karbonizacji, to fazę wodną po oddzieleniu w znany sposób (filtracja, wirowanie) od stałego wodorowęglanu sodowego, traktuje się chlorkiem sodowym, korzystnie dopiero po uprzednim zagęszczeniu. Początkowo jeszcze wilgotny wodorowęglan sodowy, po dokładnym oczyszczeniu albo uwalnia się od przyłączonej wody przez ostrożne suszenie albo kalcynuje, przy czym woda wraz z odszczepionym kwasem oddziela się i na ogół jest zawracana do stopnia karbonizacji.

W etapie rozdzielania faz fazę organiczną uwalnia się od polarnego rozpuszczalnika organicznego i ewentualnie także od znajdującej się wody na przykład przez ekstrakcję i/lub destylację tak dalece jak jest to możliwe i/lub żądane, aby w następującym po nim etapie rozszczepiania chlorowodoru aminy mógł być otrzymany gazowy chlorowodór.

Zanim pozostałość z etapu rozdzielania faz ogrzeje się w celu odszczepienia chlorowodoru z chlorowodoru aminy, trzeba zwrócić uwagę na to, żeby została dodana żądana ilość odpowiedniego rozpuszczalnika niepolarnego, jeśli nie został on już dodany w etapie karbonizacji lub późniejszych etapach sposobu. Na ogół dodaje się 5 do 0,1 części wagowej, korzystnie 3—0,2 części wagowych rozpuszczalnika niepolarnego na wagową część aminy (suma aminy wolnej i związanej w postaci chlorowodoru).

Przy prowadzeniu rozkładu termicznego chlorowodoru aminy można postępować tak jak to opisano w opisie patentowym RFN nr 26 33 640 lub DOS nr 28 05 933.

Zgodnie ze sposobem według opisu patentowego RFN nr 2633640 roztwór chlorowodoru aminy który ewentualnie zawiera jeszcze wodną aminę, doprowadza się do wrzenia w pojemniku zaopatrzonym w kolumnę, przy czym wymagane jest, żeby rozpuszczalnik lub mieszanina rozpuszczalników wrzała w temperaturze niższej o 20 °C lub więcej, od temperatury wrzenia aminy. Na szczycie kolumny opary składające się zwiążcza z rozpuszczalnika lub rozpuszczalników kondensują w znany sposób i zawracane są ponownie do kolumny jako flegma, przy czym zawarty w oparach i nierozpuszczony w skondensowanym rozpuszczalniku chlorowodór jednocześnie ulatnia się ze strefy kondensacji.

W celu przyspieszenia tworzenia chlorowodoru odszczepiony chlorowodór można oddzielać za kondensatorem pod zmniejszonym ciśnieniem lub usuwać za pomocą gazu obojętnego. Jako gazy obojętne wchodzi w rachubę azot, a poza tym substancje gazowe w panujących warunkach takie jak etylen, które w następnych etapach powinny być poddane reakcji z chlorowodorem.

Według sposobu przedstawionego w opisie patentowym RFN DOS nr 28 05 933 uzyskuje się chlorowodór z chlorowodoru aminy w ten sposób, że chlorowodorek ogrzewa się do temperatury 100—250 °C w niepolarnym rozpuszczalniku, przy przepuszczaniu strumienia gazu obojętnego. Korzystna temperatura, z tego zakresu temperatur, zależy od rodzaju i ilości zarówno aminy jak i niepolarnego rozpuszczalnika.

Korzystne jest, jeśli rozpuszczalnik lub mieszanina rozpuszczalników w temperaturze rozdzielania ma stosunkowo niskie ciśnienie par, to znaczy jego temperatura wrzenia powinna leżeć co najmniej o 20 °C powyżej temperatury rozdzielania, aby jego straty w postaci pary w strumieniu gazu obojętnego utrzymać na możliwie niskim poziomie.

Z mieszaniny chlorowodór—gaz obojętny, można otrzymać łatwo chlorowodór w znany sposób, na przykład przez adsorpcję, jednakże w zależności od

celu zastosowania, nie zawsze jest pożądanym czysty chlorowódor. Na przykład jeśli jako gaz nośny zastosuje się etylen, wówczas otrzymaną mieszaninę gazową można bezpośrednio stosować do syntezy chloroetanu.

Korzystna postać przeprowadzania sposobu według wynalazku polega na tym, że już małe ilości zanieczyszczeń, takich jak pierwszorzędowe i drugorzędowe aminy, które powstają z trzeciorzędowej aminy niepolarnego rozpuszczalnika przede wszystkim podczas termolizy oddziela się z białą w etapie oddzielania chlorowodoru, zanim się je wprowadzi ponownie do odpowiedniego etapu sposobu.

Oddzielenie niepożądanych zanieczyszczeń może następować na przykład w ten sposób, jak jest to przedstawione w opisach patentowych RFN DOS nr 28 34 252 i nr 29 21 916. W przypadku sposobu według opisu patentowego RFN DOS nr 28 34 252 mieszaninę składającą się z aminy, rozpuszczalnika i ewentualnych zanieczyszczeń całkowicie lub częściowo przepuszcza się nad środkiem adsorbującym, takim jak tlenek glinu, żel krzemionkowy lub silanizowany żel krzemionkowy.

W sposobie według opisu patentowego RFN DOS nr 29 21 916 dezaktywuje się natomiast utworzone pierwszorzędowe i drugorzędowe aminy w reakcji z chlorkiem kwasu węglowego.

Dalsza korzystna postać prowadzenia sposobu według wynalazku polega na tym, że fazę lub fazy organiczne w etapie rozdzielania faz oddziela się w dużym stopniu od polarnego rozpuszczalnika organicznego przez ekstrakcję wodą lub wodnym roztworem soli (ekstrakcja pierwotna), z ekstraktu ponownie ekstrahuje się polarny rozpuszczalnik organiczny za pomocą produktu szlamowego z etapu odszczepiania chlorowodoru (ekstrakcja wtórna), mieszaninę aminy, niepolarnego i polarnego rozpuszczalnika organicznego zwraca się ponownie do etapu karbonizacji i rafinatu z ekstrakcji wtórnej ponownie zwraca się do ekstrakcji pierwotnej.

Ekstrakcja polarnego rozpuszczalnika organicznego z fazy lub faz organicznych następuje za pomocą wody jako środka ekstrahującego. Ta faza zwana ekstrakcją pierwotną powinna następować w możliwie niskich temperaturach, aby osiągnąć wysoką szybkość ekstrakcji. Na ogół ekstrakcję pierwotną prowadzi się w temperaturze 0 — +50 °C, korzystnie +5 — +30 °C. Granice temperatur są jednakże ostatecznie określone przez temperatury krzepnięcia ekstrahowanej mieszaniny i środka ekstrahującego oraz przez względy ekonomiczne.

Odzyskiwanie polarnego rozpuszczalnika organicznego z ekstraktu I ekstrakcji pierwotnej następuje przez ekstrakcję nie zawierającą HCl mieszaniną aminy i niepolarnego rozpuszczalnika, która opuszcza etap termolizy po odszczepieniu chlorowodoru. Temperatura podczas tej tak zwanej ekstrakcji wtórnej powinna być dość wysoka w celu osiągnięcia optymalnego stopnia działania. Granice temperatur zależą od ciśnienia systemu, kosztów energii i stabilności produktu. Na ogół ekstrakcję wtórną prowadzi się w temperaturach +30 do +250 °C, korzystnie +50 do +150 °C. Ekstrakt II zawierający oba rozpuszczalniki organiczne oraz aminę

wprowadzany jest ponownie do etapu karbonizacji. Rafinat uwolniony w ekstrakcji wtórnej od polarnego rozpuszczalnika organicznego (woda i wodny roztwór soli) ponownie używany jest do ekstrakcji pierwotnej.

Przy ekstrakcji pierwotnej okazało się celowe stosowanie jako ekstrahenta nie czystej wody, lecz wodnych roztworów soli nieorganicznych takich jak chlorek sodowy lub chlorek wapniowy. Stężenie tych soli powinno przy tym leżeć między 0 i 30%, korzystnie między 5 i 20%. Zawartość soli przesuwają stałą równowagi w kierunku ekstrahowanego polarnego rozpuszczalnika organicznego, korzystnym dla ekstrakcji wtórnej i niekorzystnym dla ekstrakcji pierwotnej. To optimum można łatwo określić w kilku orientacyjnych próbach. Poza tym okazało się, że pewna zawartość soli w środku ekstrahującym potrzebna jest dla poprawienia stosunku rozdzielania faz.

Godne polecenia jest zastosowanie soli, już w postaci stężonej solanki już na etapie karbonizacji, to znaczy w przypadku wytwarzania wodorowęglanu sodowego dodaje się chlorek sodowy. W ten sposób unika się zanieczyszczenia solanki obcymi solami.

Opisaną ekstrakcję można prowadzić na przykład w przeciwnym kierunku z kilkoma teoretycznymi stopniami, przy czym technicznie uzasadnione jest 6 do 10 stopni.

Sposób według wynalazku może być prowadzony jako ciągły lub jako nieciągły.

Wodorowęglan sodowy otrzymywany sposobem według wynalazku stosowany jest przede wszystkim do produkcji sody, a powstający jako produkt uboczny chlorowódor do produkcji kwasu solnego lub chlorowcówanych węglowodorów, takich jak chlorek winylu.

Sposób według wynalazku może być także stosowany do wytwarzania wodorowęglanu potasowego i chlorowodoru z chlorku potasowego i kwasu węglowego. Nie jest to jednak objęte ochroną w ramach niniejszego wynalazku.

Wszystkie dane procentowe — także w poniższych przykładach służących do bliższego objaśnienia wynalazku — stanowią procenty wagowe, jeśli nie podano inaczej.

Przykład I. Do cylindrycznego, termostatowego reaktora, przy silnym mieszaniu (Ultra-Turrax firmy Janke i Kunkel KG) wprowadza się w temperaturze 20 °C 125 g (0,35 mole) trójoktyloaminy, 125 g etanolu i 204 g nasyconego, wodnego roztworu chlorku sodowego (0,92 mola NaCl) i w ciągu jednej godziny przepuszcza się duży nadmiar dwuflorku węgla. Utworzony wodorowęglan sodowy, który oddziela się z mieszaniny reakcyjnej przez filtrację, wytrąca się w ilości 28,4 g, co odpowiada wydajności liczonej na aminę równą 96%.

Wydzielona z filtratu faza organiczna (199 g) zawiera aminę, chlorowodorek aminy, wodę i około połowy wprowadzonego etanolu. Druga połowa polarnego rozpuszczalnika organicznego znajduje się w solance ubogiej oddzielonej jako faza wodna.

Fazę organiczną uwalnia się od wody i etanolu przez destylację i podaje do etapu termolizy chlorowodoru na kolumnę, w której następuje roz-

kiem glinu w celu oddzielenia produktów rozkładu.

W celu odzyskania izopropanolu ekstrakt z ekstrakcji pierwotnej ekstrahuje się mieszaniną amin-na-dodekan z etapu oczyszczania, w kolumnie wypełnionej 4 mm elementami siodełkowymi (DN 50××3000) w przeciwnym kierunku, w temperaturze 120°C (ekstrakcja wtórna). Stopień ekstrakcji wynosi przy tym 60—70%. Ekstrakt składający się z aminy, dodekanu i izopropanolu zwraca się do etapu karbonizacji.

Destylat z kolumny odwadniającej, który obok wody zawiera też część izopropanolu nieoddzieloną w etapie ekstrakcji pierwotnej zwraca się do etapu karbonizacji.

Wyniki poszczególnych etapów sposobu przedstawione są w tabeli 1.

Tabela

Amina	Czas przebywania (h)	Wydajność		Wydajność NaHCO ₃ w przeliczeniu na aminę (%)
		HCl (Mol)	NaHCO ₃ (Mol)	
N-dodecylopi-perydy-na	1003	320,8	321,3	53,4
N-oktylo-aza-cyklo-heptan	935	405,1	407,9	72,7
N-dodecylo-aza-cyklo-heptan	610	243,1	244,1	66,7
N-oktylo-3,3,5 (3,5,5)-trójme-tyloaza-cyklo-heptan	890	371,9	373,4	69,9
N-dodecylo-3,3,5 (3,5,5)-trójme-tylo-aza-cyklo-heptan	739	221,7	222,9	50,3

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wodorowęglanu sodowego i chlorowodoru, w drodze reakcji dwutlenku wę-

gla z mieszaniną wodnego roztworu chlorku sodowego, trzeciorzędowej aminy i polarnego rozpuszczalnika organicznego, rozdzielania powstałych faz i zwrócenia do etapu karbonizacji fazy wodnej uwolnionej od wodorowęglanu sodowego po za-tężeniu jej chlorkiem sodowym, **znamienny tym**, że wprowadza się trzeciorzędową aminę niearomatyczną, która zawiera w sumie ligandów związanych z azotem 14—39 atomów węgla i co najwyżej jedną grupę metylową i ewentualnie wraz z polarnym rozpuszczalnikiem organicznym stosuje się niepolarny rozpuszczalnik organiczny, fazę lub fazy organiczne uwalnia się tak dalece jak to jest możliwe i/lub pożądane od polarnego rozpuszczalnika organicznego i ewentualnie od wody, pozostałość zawierającą rozpuszczalnik niepolarny ogrzewa się, uwalnia chlorowodor, a pozostały roztwór aminy w rozpuszczalniku niepolarnym zwraca się do etapu karbonizacji.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że z błota powstającego w etapie uwalniania chlorowodoru, przed zwróceniem do procesu, usuwa się powstające produkty rozkładu lub je wewnątrz dezaktywuje.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że fazę lub fazy organiczne uwalnia się od polarnego rozpuszczalnika organicznego, przez ekstrakcję wodą lub wodnym roztworem soli (ekstrakcja pierwotna), z ekstraktu odzyskuje się polarny rozpuszczalnik organiczny, przez ekstrakcję wtórną za pomocą produktu błotnistego z etapu uwalniania chlorowodoru (ekstrakcja wtórna), mieszaninę aminy, niepolarnego i polarnego rozpuszczalnika organicznego zwraca się do etapu karbonizacji a rafinat z ekstrakcji wtórnej zwraca się do ekstrakcji pierwotnej.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że ekstrakcję pierwotną prowadzi się w temperaturze od 0 do +5°C.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że ekstrakcję pierwotną prowadzi się w temperaturze od +5 do +30°C.

6. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że ekstrakcję wtórną prowadzi się w temperaturze od +30 do +250°C.

7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że ekstrakcję wtórną prowadzi się w temperaturze od +50 do +150°C.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako trzeciorzędową aminę wprowadza się N-alkiloozacykloalkan zawierający w sumie co najmniej 14 atomów węgla, o ogólnym wzorze 1, w którym n oznacza liczbę całkowitą od 4 do 12, R oznacza rodnik alkilowy zawierający co najwyżej 18 atomów węgla, a grupy metylenowe są ewentualnie podstawione rodnikami alkilowymi zawierającymi łącznie co najwyżej 6 atomów węgla we wszystkich rodnikach alkilowych.

