



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 228 534 A1

4(51) C 01 G 19/08

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 01 G / 269 408 5	(22)	13.11.84	(44)	16.10.85
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, Zörbiger Straße, DD

(72) Mechel, Kurt, Dr. Dipl.-Ing.; Kärst, Helmut; Kochmann, Werner, Prof. Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Wilhelm, Ottmar, Dipl.-Phys.; Rehn, Dietfried; Schreiber, Eberhard, Dr. Dipl.-Ing.; Lehnieser, Hans-Joachim; Volkert, Kurt, Dipl.-Chem.; Hertel, Gerhard; Selle, Horst, Dipl.-Ing.; Gebler, Wolfgang, Dipl.-Ing.; Keller, Hans-Ulrich, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von reinem Zinntetrachlorid

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von reinem Zinntetrachlorid durch Chlorierung einer Schmelze aus metallischem Zinn und bei der Chlorierung entstehendem Zinndichlorid. Das reine Zinntetrachlorid erhält man durch Einleiten von Chlor in eine 300°C heiße Zinnschmelze und anschließende Umsetzung des in dem gasförmigen Zinntetrachlorid enthaltenen Zinndichlorid mit Chlor in einer Füllkörperkolonne.



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 228 534 A1

4(51) C 01 G 19/08

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 01 G / 269 408 5

(22) 13.11.84

(44) 16.10.85

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, Zörbiger Straße, DD

(72) Mechel, Kurt, Dr. Dipl.-Ing.; Kärst, Helmut; Kochmann, Werner, Prof. Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Wilhelm, Ottmar, Dipl.-Phys.; Rehn, Dietfried; Schreiber, Eberhard, Dr. Dipl.-Ing.; Lehniger, Hans-Joachim; Volkert, Kurt, Dipl.-Chem.; Hertel, Gerhard; Selle, Horst, Dipl.-Ing.; Gebler, Wolfgang, Dipl.-Ing.; Keller, Hans-Ulrich, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Herstellung von reinem Zinntetrachlorid

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von reinem Zinntetrachlorid durch Chlorierung einer Schmelze aus metallischem Zinn und bei der Chlorierung entstehendem Zinndichlorid. Das reine Zinntetrachlorid erhält man durch Einleiten von Chlor in eine 300 °C heiße Zinnschmelze und anschließende Umsetzung des in dem gasförmigen Zinntetrachlorid enthaltenen Zinndichlorid mit Chlor in einer Füllkörperkolonne.

ISSN 0433-6461

10 Seiten

Zur PS Nr. 228 534

ist eine Zweitschrift erschienen.

(Teilweise bestätigt gem. § 18 Abs. 1 d. Änd.Ges.z.Pat.Ges.)

VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD

2610

Verfahren zur Herstellung von
reinem Zinntetrachlorid

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von reinem Zinntetrachlorid durch Chlorierung einer Schmelze aus metallischem Zinn und bei der Chlorierung entstehendem Zinndichlorid.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zinntetrachlorid läßt sich aus Verbindungen des Zinns, durch Chlorieren von Zinnerzen und aus metallischem Zinn herstellen.

Bei der Herstellung aus metallischem Zinn unterscheidet man außer der Entzinnung von Weißblechabfällen zwei Möglichkeiten: die Chlorierung von metallischem Zinn in einem flüssigen Medium, welches ein hohes Lösungsvermögen für Chlor besitzt, (z. B. CCl_4 oder SnCl_4) und die Chlorierung von geschmolzenem metallischen Zinn. Es werden auch hybride Verfahren angewendet. Die Chlorierung des Zinns in einem flüssigen Medium muß zwangsläufig bei niedrigen Temperaturen, d. h. unterhalb der Siedetemperatur des Mediums, verlaufen. Geschwindigkeitsbestimmende Teilvorgänge sind dabei das Lösen des Chlors im flüssigen Medium, die Reaktion des Chlors bei den niedrigen Temperaturen an der Phasengrenzfläche flüssig-fest, also zwischen chlorhaltiger Flüssigkeit und festem Zinn, und die Abführung der großen Reaktionswärme, damit die Temperatur unterhalb des Siedepunktes des flüssigen Mediums bleibt. Die im Zinn enthaltenen Verunreinigungen verbleiben bei diesem Verfahren im gebildeten Zinntetrachlorid. Ebenso wird stets gelöstes Chlor im Reaktionsprodukt vorhanden sein. Für die Herstellung von reinem Zinntetrachlorid müssen zusätzlich Reinigungsstufen nachgeschaltet werden.

Bei der Chlorierung von geschmolzenem Zinn, also bei Temperaturen oberhalb 231°C , entsteht ein gasförmiges Zinntetrachlorid. Dabei wird das Chlor über die Oberfläche der Schmelze geleitet. Die Reaktionsgeschwindigkeit verlangsamt sich jedoch ständig, weil sich die Verunreinigungen des Zinns dort ansammeln. Das Chlor kann auch in die Zinnschmelze eingeleitet werden. Dabei entsteht sofort gasförmiges Zinntetrachlorid, welches aus der Schmelze entweicht. Der vorhandene Zinnüberschuß reduziert jedoch einen Teil des Zinntetrachlorides zu Zinndichlorid, welches bei Temperaturen oberhalb seines Schmelzpunktes (247°C) als zweite Schmelze auf der Zinnschmelze schwimmt.

Das Auftreten dieser Schmelze von Zinndichlorid bestimmt den Nachteil dieses Verfahrens, da es seinem zur Temperatur gehörenden Dampfdruck entsprechend von den Zinntetrachloriddämpfen mitgeführt wird und bei deren Kondensation als festes, feinkristallines Zinndichlorid ausfällt.

Die Zinndichloridbildung kann man durch Zugabe von ca. 5 % SbCl_3 oder SbCl_5 zur Zinnschmelze unterdrücken. Jedoch besteht dann die Gefahr, die extrem niedrig liegenden zulässigen Beimengungen von Sb im Zinntetrachlorid nicht einhalten zu können, da dieses über die Organozinnstabilisatoren für den PVC Eingang in die menschliche Nahrungskette finden kann.

Es besteht auch die Möglichkeit, unter Anwendung von besonderen technologischen Anordnungen, die einen Chlorüberschuß gewährleisten, das Zinndichlorid zu Zinntetrachlorid zu chlorieren. Dabei entsteht aber ein chlorhaltiges Produkt.

In jedem Fall sind dem Chlorierungsprozeß Reinigungsstufen nachgeschaltet, um durch Destillation oder Rektifikation, Absorption oder chemische Umwandlung die Verunreinigungen aus dem erzeugtem Zinntetrachlorid zu entfernen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Zinntetrachlorid durch Chlorierung einer Zinnschmelze, bei dem ein zinndichloridfreies Produkt entsteht und mit einem einfachen Entchlörer das Restchlor entfernt wird. Weiterhin soll das Produkt frei von Chloriden der Begleitmetalle des handelsüblichen Zinns sein.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein reines Zinntetrachlorid herzustellen, ohne daß nachfolgende Reinigungsstufen notwendig werden.

Es wurde nun gefunden, daß man ein reines Zinntetrachlorid erhält, wenn das Chlor in eine ca. 300 °C heiße Zinnschmelze eingeleitet, die über der Metallschmelze befindliche Zinndichloridschmelze von dem gebildeten gasförmigen Zinntetrachlorid mit 3 bis 10 Masse-% Chlor durchströmt, wobei es sich mit Zinndichlorid sättigt, und das Zinndichlorid dann in einer auf den Reaktor aufgesetzten Füllkörperkolonne von dem Chlor zu Zinntetrachlorid umgesetzt und das überschüssige Chlor durch Überleiten über festes Zinn entfernt wird.

Das feste Zinn, vornehmlich in Barrenform, wird über einen Tauchverschluß in den Chlorierer eingeführt. Dieser ist als Schmelzwanne ausgeführt. Sein Stahlblechmantel ist mit keramischem Material oder Graphit ausgekleidet. Mittels geeigneter Einleitorgane (Düsen, Glocken u.a.) aus keramischen oder Kohle-Werkstoffen kann das Chlor von oben, unten oder seitlich in die Schmelze eingeführt werden. Das Zinn wird bei Inbetriebnahme der Vorrichtung durch Zuführung von Fremdenergie und später durch die Reaktionsenthalpie der Chlorierung geschmolzen. Durch Einleiten von gasförmigem Chlor in die ca. 300 °C heiße Schmelze bildet sich sofort unter heftiger Reaktion Zinntetrachlorid und auf dem weiteren Weg der Gasblase durch die Zinnschmelze auch eine geringe Menge Zinndichlorid.

Im Chlorierer stellt sich ein mengenmäßiger Gleichgewichtszustand der sich überschichtenden Schmelzen von Zinn und Zinndichlorid ein, so daß das zugeführte, in Blasen aufsteigende und dabei heftig reagierende Chlor bei einer mittleren Verweilzeit von $1 \text{ bis } 3 \cdot 10^{-1} \text{ s.}$ sowohl einen Teil des metallischen Zinns als auch einen Teil des Zinndichlorids jeweils zum Zinntetrachlorid chloriert. Nach Verlassen der Schmelzen aus Zinn und Zinndichlorid gelangt das dampfförmige Zinntetrachlorid, welches entsprechend dem zur Schmelztemperatur gehörenden Dampfdruckes mit Zinndichlorid gesättigt ist, direkt in die aufgesetzte Füllkörperkolonne, wo es im Gegenstrom zu kondensiertem Zinntetrachlorid geführt und dabei auf 102 bis 112 °C abgekühlt wird. Bei Einstellung eines Chlorgehaltes von 3 bis 10, vorzugsweise 5 Masse-% in den aufsteigenden Dämpfen wird das im Partialdruckverhältnis mitgeführte Zinndichlorid zu Zinntetrachlorid umwandelt, so daß in der Kolonne und im Luftkondensator feste Ablagerungen von Zinndichlorid vermieden werden und großtechnisch ein kontinuierlicher Betrieb der Vorrichtung über mehrere Wochen möglich ist. Im Kondensator kondensieren die chlorhaltigen Zinntetrachloriddämpfe zu einem Zinntetrachlorid mit einem Chlorgehalt von 0,3 bis 1,0 vornehmlich 0,4 Masse-%.

Bei einer festgelegten Gesamthöhe beider Schmelzen wird die pro Zeiteinheit zugeführte Chlormenge so eingestellt, daß der o.g. Chlorgehalt der aufsteigenden Zinntetrachloriddämpfe eingehalten wird, was durch Messung der Kopftemperatur der Kolonne exakt möglich ist. Diese muß von 102 bis 112 °C liegen. Die so erzielten Chlorierungsbedingungen lassen mit Sicherheit

bei geringstem Chlorgehalt des primär gebildeten Zinntetrachlorids alle festen Ablagerungen von Zinndichlorid vermeiden und minimieren den Anteil des im Entchlörer gebildeten sekundären Zinntetrachlorids auf unter 1 %, so daß ein hochreines Endprodukt entsteht.

Je nach Menge und Art der Verunreinigungen des verwendeten Zinns reichern sich diese im Chlorierer an und werden in unterschiedlich langen Laufperioden von mehreren Wochen nach Abstellen der Chlorzuführung mit der restlichen Schmelze in dafür vorbereitete Masseln ausgetragen. Das aus dem Luftkondensator laufende Kondensat wird in einem Rücklaufteiler in Rücklauf zur Füllkörperkolonne und Ablauf in den Lagertank geteilt. Die Steuerung des Rücklaufteilers erfolgt in Abhängigkeit von der Schmelztemperatur im Chlorierer, aus dem die Reaktionswärme die Verdampfung des zurücklaufenden Zinntetrachlorids abgeführt wird, bei einer konstanten Chlormenge pro Zeiteinheit. Auf dieser Grundlage erfolgt die Automatisierung des Verfahrens. Die Überwachung der maximalen Höhe der Schmelzen im Chlorierer erfolgt mittels einer radioaktiven Füllstandsmessung oder manuell durch die kommunizierenden Füllstände im Chlorierer und im Tauchverschluß. Die während des kontinuierlichen Arbeitens des Verfahrens erforderliche weitere Zuführung von Zinn erfolgt in Abhängigkeit von den gemessenen Füllständen durch den Tauchverschluß. Die Zuführung des Zinns kann auch mittels Roboter erfolgen. Das vom Rücklaufteiler zum Lagertank geleitete Zinntetrachlorid enthält noch 0,3 bis 1,0 Masse-% Chlor. Mittels einer Umwälzpumpe wird das Zinntetrachlorid aus einem Entchlörer über Zinnbarren geleitet, wo das restliche Chlor zu Zinntetrachlorid umgesetzt wird. Die Umwälzpumpe wird gleichzeitig zum Verladen des fertigen Produktes verwendet.

Da nur ≤ 1 % des erzeugten Zinntetrachlorids auf dem Wege der Chlorierung im flüssigen Medium im Entchlörer erzeugt

wird, die weitaus größte Menge jedoch durch Chlorierung einer Zinnschmelze, erhält man ein hochreines Zinntetrachlorid. Das gesamte System wird über eine mit Zinntetrachlorid berieselte Chlorrückhaltung und eine Schwefelsäuretauchung entlüftet und arbeitet von strömungstechnisch bedingten Druckverlusten abgesehen bei normalen Druck.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachfolgend an einem Beispiel näher erläutert werden.

Beispiel

Der Chlorierer (d = 800 mm; h = 500 mm) besitzt vier konzentrisch angeordnete Chloreinleitungen aus Graphit. Die aufgesetzte Füllkörpersäule hat einen lichten Durchmesser von 300 mm und eine aktive Füllhöhe von ca. 1000 mm. Zur Kondensation wird ein Luftkondensator mit 90 m² Wärmeübertragungsfläche verwendet. In dem Chlorierer werden etwa 500 kg Zinn geschmolzen, wodurch die Schmelze eine Höhe von ca. 130 mm erreicht. In diese Schmelze werden 50 kg/h Chlor eingeleitet. Das gebildete dampfförmige Zinntetrachlorid mit einem Gehalt von 5 Masse-% Chlor durchströmt dann die über der Zinnschmelze sich gebildete Zinndichloridschmelze. Das sich im Dampfgemisch befindliche Zinndichlorid wird in der Füllkörpersäule durch den Chlorgehalt zum Zinntetrachlorid umgewandelt. Die Kopftemperatur wird auf 108 °C eingestellt. Der Rücklaufteiler arbeitet automatisch und damit wird die Schmelztemperatur auf 300 ± 10 °C gehalten.

Das kondensierte Zinntetrachlorid wird zur Entfernung des freien Chlors in einem Entchlörer über festes Zinn geleitet. Die Reinheit des eingesetzten Zinns beträgt 99,75 %. Das erzeugte Zinntetrachlorid hat folgende Verunreinigungen:

Gehalt SnCl_4	99,25 %
freies Chlor (Cl_2)	0,03 %
Eisen (Fe)	0,000335 %
Nickel (Ni)	0,000449 %
Antimon (Sb)	0,000858 %

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von reinem Zinntetrachlorid durch Chlorierung einer Schmelze aus metallischem Zinn und bei der Chlorierung entstehenden Zinndichlorid, gekennzeichnet dadurch, daß das Chlor in eine ca. 300 °C heiße Zinnschmelze eingeleitet, die über der Metallschmelze befindliche Zinndichloridschmelze von dem gebildeten gasförmigen Zinntetrachlorid mit 3 bis 10 Masse-% Chlor durchströmt und dabei mit Zinndichlorid gesättigt, das Zinndichlorid in einer auf den Reaktor aufgesetzten Füllkörperkolonne von dem Chlor zu Zinntetrachlorid umgesetzt und das überschüssige Chlor durch Überleiten des flüssigen Zinntetrachlorids über festes Zinn entfernt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Chlor die Schmelze innerhalb von 0,1 bis 0,3 sec. durchströmt.