

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTCHRIFT

(19) **DD** (11) **239 195 A1**

4(51) **C 01 C 3/00**

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 01 C / 278 506 3 (22) 11.07.85 (44) 17.09.86

(71) Pädagogische Hochschule „Dr. Theodor Neubauer“ Erfurt/Mühlhausen, 5064 Erfurt, Nordhäuser Straße 63, DD

(72) Just, Manfred, Prof. Dr. sc. nat.; Bode, Hans-Joachim, Dipl.-Fachlehrer; Römer, Lothar, Dipl.-Fachlehrer; Stein, Waldemar, DD

(54) **Verfahren zur Herstellung von Halogencyan**

(57) Die Erfindung hat das Ziel, ein weitestgehend wasserfreies, hochreines Halogencyan, das keinen Halogenwasserstoff und kein Halogen enthält und dadurch besonders stabil ist, herzustellen. Erfindungsgemäß bringt man eine Alkalicyanidlösung und eine Lösung von Halogen in einer Alkalihalogendilösung kontinuierlich in äquivalenten Mengen, ggf. mit einem geringen Halogenüberschuß, zur Reaktion und entfernt eventuell enthaltenes Halogen im entstandenen Halogencyan mit einem Schwermetallcyanid. Anwendungsgebiet der Erfindung ist die chemische Industrie.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Halogencyanen, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine Alkalicyanidlösung kontinuierlich in äquivalenten Mengen, ggf. mit einem geringen Halogenüberschuß zur Reaktion gebracht werden und der eventuelle Halogenanteil im erhaltenen Halogencyan mit einem Schwermetallcyanid beseitigt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Entfernung des Halogens in einer Säule durchgeführt wird, wobei das Schwermetallcyanid, vornehmlich Zinkcyanid, als Preßkörper für die Säulenfüllung verwendet wird.
3. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Schwermetallcyanid stückig, mit einem bindenden Zusatz, wie z. B. Gips, als Säulenfüllung verwendet wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein chemisches Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Halogencyanen. Halogencyane sind vielseitig genutzte Synthesewerksstoffe. Anwendungsgebiet der Erfindung ist die chemische Industrie.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Nach bekannten Methoden wird Bromcyan diskontinuierlich durch Reaktion von Brom mit Natrium- oder Kaliumcyanid in wäßriger Lösung hergestellt, oder es wird ein Gemisch der Lösungen von Natriumcyanid, Natriumbromid und Natriumchlorat mit 30%iger Schwefelsäure versetzt und das Bromcyan abdestilliert [Houben-Weyl, Band 8, S.91; Scholl, Ber. **29** (1896) S. 1822; Grignard, Bull. Soc. Chim. **29** (1921) S. 214].

Bei diesen Reaktionen bilden sich bei Alkalicyanidüberschuß braune Polycyane, die die Bromcyanausbeute stark einschränken. Das hergestellte Bromcyan muß durch Destillation über ein Trockenmittel von Feuchtigkeit befreit werden. Es sollte keine Halogen- oder Halogenwasserstoffspuren enthalten, da dadurch die Trimerisation zum Cyanurbromid begünstigt wird. Ein geringer Bromüberschuß im Reaktionsansatz verhindert zwar die Polycyanbildung, erhöht aber die Trimerisationsneigung im Reaktionsprodukt.

Ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Bromcyan basiert auf der Reaktion von Bromwasserstoff und Cyanwasserstoff mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Kupfer- oder Eisensalzen [GB 1325343 (1978)]. Toxizität und Flüchtigkeit des Cyanwasserstoffes erfordern aber besondere Sicherheitsmaßnahmen.

Bei der Umsetzung von Trimethylsilylcyanid mit Brom ist die Trennung von Bromcyan und Trimethylsilylchlorid nicht einfach [DE 3229416 (1984)].

Zur Herstellung von Bromcyan durch Elektrolyse wird im sauren Bereich, also in Gegenwart von freiem Cyanwasserstoff gearbeitet. Die Abtrennung des Bromcyans aus dem Reaktionsgemisch ist schwieriger als die des beschriebenen Chlorcyans [DE 2424344 (1974)].

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von weitestgehend wasserfreiem, hochreinem Halogencyan, das keinen Halogenwasserstoff und kein Halogen enthält und dadurch besonders stabil ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Das Wesen der Erfindung besteht darin, daß Alkalicyanid in wäßriger, etwa 15%iger Lösung und Halogen in wäßriger Alkalihalogenid-, vornehmlich -chlorid- oder -bromidlösung im Reaktorgefäß (A) in äquivalenten Mengen zur Reaktion gebracht werden. Die Art des Alkaliions ist für den Ablauf der Reaktion ohne Bedeutung. Sie muß aber bei der Aufarbeitung der Restlösung berücksichtigt werden.

Die Erfindung wird nachfolgend am Beispiel der Herstellung des Bromcyans beschrieben.

Über Dosierpumpen oder durch Ventilregelung erfolgt die Steuerung des Zulaufes der Lösungen zum Reaktorgefäß (A), wobei ein geringer Bromüberschuß nicht stört. Der Austreiber (B) wird auf 70 bis 80°C temperiert. Dabei wird das Bromcyan und ggf. auch das überschüssige Brom in die Reinigungssäule (C) getrieben. Erfindungsgemäß wird darin das Reaktionsprodukt an einem Schwermetallcyanid vorbei geführt. Dabei wird das Brom restlos umgesetzt, während eine Polycyanbildung unterbleibt. Besonders geeignet für diese Reinigungsstufe ist Zinkcyanid, das als wäßrige Suspension im Kreislauf im Gegenstrom eingesetzt werden kann.

Apparativ einfacher, aber ebenso wirksam ist die Füllung der Säule (C) mit Preßlingen aus Zinkcyanid oder mit Stücken, die aus einem Gemisch von Zinkcyanid und Gips oder aus einem Gemisch aus Alkalicyanid, der äquivalenten Mengen Zinksulfat bzw. -chlorid und Gips bestehen.

Die Säule (D) enthält als Trockenmittel wasserfreies Calciumchlorid in Stücken. Beide Säulen (C und D) werden ebenfalls auf 70 bis 80°C geheizt, während die auswechselbare Auffangflasche (F) mit Kühlsole auf -15°C gekühlt wird.

Das hergestellte Bromcyan kondensiert dabei vollständig. Da die gesamte Reaktion ohne Bildung gasförmiger Nebenprodukte abläuft, genügt eine einfache Absorbersäule (G) als offener Abschluß. Sie wird mit gekörntem Absorptionsmittel gefüllt.

Das Reaktionsprodukt tritt als Dampf von unten in die Säule ein. Durch die Umsetzung sinkt dann die Säulenfüllung nach unten und kann ggf. von oben ergänzt werden. Bei entsprechend bemessenem Gipsanteil in der Säule (C) bildet sich ein leicht entfernbare Brei am Säulenboden.

Die am Auskocher (E) austretende Lösung enthält die Hälfte des eingesetzten Broms als Alkalibromid. Durch Einblasen einer entsprechenden Chlormenge kann diese Restlösung bei reduziertem Bromverbrauch erneut verwendet werden.

Der durch den Einsatz der Alkalicyanidlösung bedingte Volumenzuwachs der Halogenidlösung kann durch Aufarbeitung von Teilmengen auf Brom oder Alkalibromid beseitigt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren arbeitet bei Normaldruck, ist anlagentechnisch einfach und erlaubt bereits in Säulen mit 5cm Durchmesser Umsätze bis 2 Mol pro Stunde.

Wenn in das Reaktorgefäß (A) nur die Alkalicyanidlösung läuft und etwa im unteren Drittel von (A) Chlor eingeblasen wird, kann ohne weitere Anlagenveränderung chlorfreies Chlorcyan erhalten werden.

Das erfindungsgemäße Herstellungsverfahren für Halogenocyane liefert ein reines Produkt, das mit hoher Ausbeute erhalten wird. Die kontinuierliche Arbeitsweise verhindert die Reaktion größerer Mengen von Alkalicyanid mit Halogencyan und damit die Bildung von polymeren Nebenprodukten. Der sonst zu deren Beseitigung erforderliche Halogenüberschuß wirkt stark trimerisationsfördernd auf das gebildete Halogencyan. Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird ggf. noch vorhandenes Halogen rasch und zuverlässig aus dem Reaktionsprodukt entfernt.

Ausführungsbeispiele

Reaktionslösungen

1. 637 g Natriumcyanid in 5l Wasser (oder 846 g Kaliumcyanid)
2. 2,08kg (662 ml) Brom in der Lösung von 1,1 kg Natriumchlorid oder -bromid, bzw. Kaliumchlorid oder -bromid in 4,5l Wasser.

Säulenfüllung C

700g Zinkcyanid und 300g Gips werden gemischt und mit gerade soviel Wasser versetzt, daß sich ein dicker Brei bildet, der zu einer 1 cm starken Schicht auf eine ebene Fläche gegossen wird. Nach dem Erstarren werden etwa nußgroße Stücke gebrochen, die nicht weiter getrocknet, sondern so in die Säule gefüllt oder aufbewahrt werden.

Säulenfüllung D

Wasserfreies Calciumchlorid in nußgroßen Stücken

Ausbeute: 1336g Bromcyan beim Umsatz obiger Lösungen (entspricht 97%)

Aufarbeitung der Ablösung

- a) In 10l der Ablösung werden 461 g Chlor eingeblasen, danach werden zu 5l 1,56kg (496 ml) Brom zugegeben. Das Gemisch wird als Lösung 2 erneut eingesetzt.
- b) Aus je 5l der mit Chlor versetzten Ablösung können, ggf. in der gleichen Anlage bei leerer Säule C, etwa 0,5kg Brom (96%) zurückgewonnen werden. Bei der Anwendung von Kaliumbromidlösung zum Einsatz des Broms wird ggf. die Chlormenge entsprechend erhöht, um das gesamte Brom zu gewinnen.

