

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. November 2007 (29.11.2007)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2007/134860 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C01B 7/04 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2007/004613

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Mai 2007 (21.05.2007)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2006 024 516.4 23. Mai 2006 (23.05.2006) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BAYER MATERIALSCIENCE AG** [DE/DE];
51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WEBER, Rainer**
[DE/DE]; Forststr. 15a, 51519 Odenthal (DE). **BULAN,**
Andreas [DE/DE]; Alt Langenfeld 15, 40764 Langenfeld
(DE). **HAAS, Michel** [LU/DE]; Friedenstr. 17, 41539

Dormagen (DE). **WARSITZ, Rafael** [DE/DE]; Ahrfeldstr.
63, 45136 Essen (DE). **WERNER, Knud** [DE/DE];
Deswatinesstrasse 86, 47800 Krefeld (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER MATERI-**
ALSCIENCE AG; Law and Patents, Patents and
Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

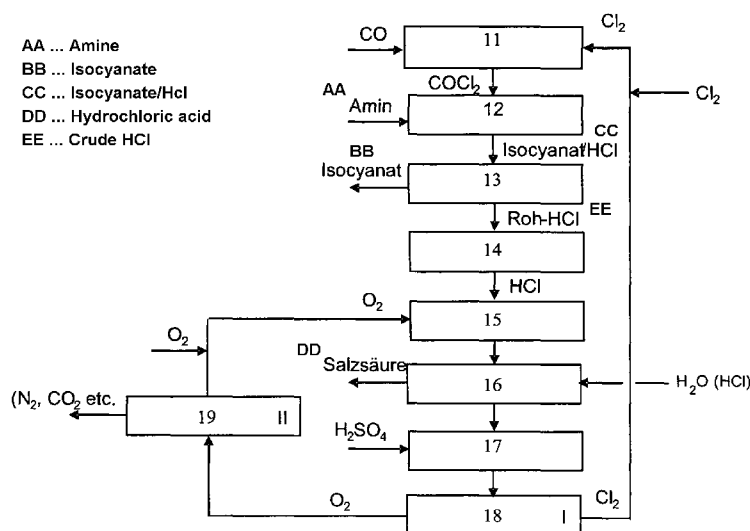
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG,
ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL,
IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL,
PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CHLORINE FROM HYDROGEN CHLORIDE AND OXYGEN

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CHLOR AUS CHLORWASSERSTOFF UND SAUERSTOFF



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing chlorine by the thermal reaction of hydrogen chloride with oxygen using catalysts and/or by the non-thermally activated reaction of hydrogen chloride with oxygen, in which a) the gaseous mixture produced during the reaction, consisting at least of the target products chlorine and water, non-converted hydrogen chloride and oxygen, additional minor constituents such as carbon dioxide and nitrogen and optionally phosgene, is cooled to condense hydrochloric acid, b) the liquid hydrochloric acid thus produced is isolated from the gaseous mixture, c) the residual water in the gaseous mixture is removed, in particular by washing with concentrated sulphuric acid. The method is characterised in that d) oxygen and optionally also minor constituents, in particular CO₂ and/or N₂ are eliminated from the resultant gaseous mixture by gas permeation.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

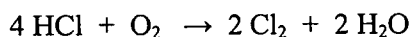
- *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Chlor durch thermische Umsetzung von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff unter Einsatz von Katalysatoren, und/oder durch nichtthermische aktivierte Umsetzung von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff beschrieben, bei dem a) das bei der Umsetzung entstehende Gasgemisch, bestehend wenigstens aus den Zielprodukten Chlor und Wasser, nicht umgesetztem Chlorwasserstoff und Sauerstoff sowie weiteren Nebenbestandteilen wie Kohlendioxid und Stickstoff, und gegebenenfalls Phosgen zur Kondensation von Salzsäure abgekühlt wird, b) die entstandene flüssige Salzsäure vom Gasgemisch abgetrennt wird, c) die im Gasgemisch verbliebenen Reste an Wasser, insbesondere durch Wäsche mit konzentrierter Schwefelsäure entfernt werden, und das dadurch gekennzeichnet ist, dass d) das entstehende chlorhaltige Gasgemisch mittels Gaspermeation von Sauerstoff und gegebenenfalls zusätzlich von Nebenbestandteilen, insbesondere von CO₂ und/oder N₂ befreit wird.

Verfahren zur Herstellung von Chlor aus Chlorwasserstoff und Sauerstoff

Die Erfindung geht aus von einem Verfahren zur Herstellung von Chlor durch thermische Umsetzung von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff unter Einsatz von Katalysatoren, und/oder durch nichtthermische aktivierte Umsetzung von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff, bei dem das bei der
5 Umsetzung entstehende Gasgemisch, bestehend wenigstens aus den Zielprodukten Chlor und Wasser, nicht umgesetztem Chlorwasserstoff und Sauerstoff sowie weiteren Nebenbestandteilen wie Kohlendioxid und Stickstoff, und gegebenenfalls Phosgen zur Kondensation von Salzsäure abgekühlt wird, die entstandene flüssige Salzsäure vom Gasgemisch abgetrennt wird, die im
10 Gasgemisch verbliebenen Reste an Wasser, insbesondere durch Wäsche mit konzentrierter Schwefelsäure entfernt werden. Die Erfindung betrifft speziell die Abtrennung des gebildeten Chlorgases.

Bei der Herstellung von einer Vielzahl von chemischen Umsetzungen mit Chlor und oder Phosgen, beispielsweise der Herstellung von Isocyanaten oder der Chlorierung von Aromaten, fällt als Nebenprodukt Chlorwasserstoff an. Dieser Chlorwasserstoff kann durch Elektrolyse oder durch
15 Oxidation mit Sauerstoff wieder in Chlor überführt werden, das erneut bei den chemischen Umsetzungen eingesetzt wird. Die Oxidation von Chlorwasserstoff (HCl) zu Chlor (Cl₂) erfolgt durch Umsetzung von Chlorwasserstoff und Sauerstoff (O₂) gemäß



Die Reaktion kann in Gegenwart von Katalysatoren bei Temperaturen von ca. 250 bis 450°C
20 durchgeführt werden. Geeignete Katalysatoren für diese thermische Reaktion, allgemein bekannt als Deacon-Reaktion, sind beispielsweise in DE 1 567 788 A1, EP 251 731 A2, EP 936 184 A2, EP 761 593 A1, EP 711 599 A1 und DE 102 50 131 A1 beschrieben.

Alternativ dazu sind Verfahren bekannt, bei denen die Reaktion von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff nichtthermisch aktiviert wird. Solche Verfahren sind in „W. Stiller, Nichtthermische
25 aktivierte Chemie, Birkhäuser Verlag, Basel, Boston, 1987, S. 33-34, S. 45-49, S. 122-124, S. 138-145“ beschrieben. Spezielle Ausführungsformen sind beispielsweise in den Schriften RU 2253607, JP-A-59073405, DD-A-88 309, SU 1801943 A1 offenbart. Unter nichtthermisch aktivierten Reaktionen versteht man beispielsweise Anregungen der Reaktion mit folgenden Mitteln oder Verfahren:

- 30 - energiereiche Strahlung, z.B. Laserstrahlung oder andere photochemische Strahlungsquellen, UV-Strahlung, Infrarotstrahlung u. a.
- einem Niedertemperaturplasma, z.B. erzeugt durch elektrische Entladungen

- Magnetfeldanregung
 - Tribomechanische Aktivierung, z.B. Anregung durch Stoßwellen
 - Ionisierende Strahlung, z.B. Gamma- und Roentgenstrahlung, α - und β -Strahlen aus Kernzerfällen, hochenergetische Elektronen, Protonen, Neutronen und schwere Ionen
- 5 - Mikrowellenbestrahlung

Sauerstoff wird in der Regel als reines Gas mit einem O₂-Gehalt von > 98 Vol.-%, eingesetzt.

Allen bekannten Verfahren gemein ist, dass bei der Reaktion von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff ein Gasgemisch erhalten wird, das neben dem Zielprodukt Chlor auch Wasser, nicht umgesetzten Chlorwasserstoff und Sauerstoff, sowie weitere Nebenbestandteile wie Kohlendioxid enthält. Zur Gewinnung von reinem Chlor wird das Produktgasgemisch nach der Reaktion soweit abgekühlt, dass Reaktionswasser und Chlorwasserstoff in Form von konzentrierter Salzsäure auskondensieren. Die entstehende Salzsäure wird abgetrennt und das verbleibende gasförmige Reaktionsgemisch wird durch Wäsche mit Schwefelsäure oder anderen Methoden wie Trocknung mit Zeolithen von restlichem Wasser befreit. Das nunmehr wasserfreie Reaktionsgasgemisch wird anschließend verdichtet, wobei Sauerstoff und andere Gasbestandteile in der Gasphase verbleiben und vom verflüssigten Chlor abgetrennt werden können. Derartige Verfahren zur Gewinnung von reinem Chlor aus Gasgemischen sind beispielsweise in den Offenlegungsschriften DE 195 35 716 A1 und DE 102 35 476 A1 beschrieben. Das nunmehr gereinigte Chlor wird dann der Verwendung, beispielsweise bei der Herstellung von Isocyanaten, zugeführt.

20 Ein wesentlicher Nachteil der vorgenannten Chlorherstellungsverfahren ist der vergleichsweise hohe Energieaufwand für die Verflüssigung des Chlorgasstroms.

Ein weiterer besonderer Nachteil der bekannten Verfahren besteht in dem aus der Chlorverflüssigung resultierenden Verlusten an Chlor, die beim Verwerfen oder Vernichten von Teilströmen des üblicherweise in die HCl-Oxidation zurückgeführten und Restchlor enthaltenden Sauerstoffstromes auftreten. Da der üblicherweise eingesetzte reine Sauerstoff aufwändig herzustellen und daher teuer ist, besteht Bedarf für eine Verfahrensverbesserung.

Es wurde gefunden, dass diese Nachteile überwunden werden können, wenn das chlorhaltige Gasgemisch nach der Trocknung anstelle einer Chlorverflüssigung mittels Gaspermeation von Sauerstoff und anderen Nebenbestandteilen befreit wird.

30 Unter dem Begriff Gaspermeation versteht man allgemein die selektive Trennung eines Gasgemisches mittels Membranen. Verfahren zur Gaspermeation sind grundsätzlich bekannt und

beispielsweise in „T. Melin, R. Rautenbach; Membranverfahren – Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung; 2. Auflage; Springer Verlag 2004“, Kapitel 1 S. 1-17 und Kapitel 14, S. 437-493 oder „Ullmann, Encyclopedia of Industrial Chemistry; Seventh Release 2006; Wiley-VCH Verlag“ beschrieben.

- 5 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Chlor durch thermische Umsetzung von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff unter Einsatz von Katalysatoren und/oder durch nichtthermische aktivierte Umsetzung von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff, bei dem
- a) das bei der Umsetzung entstehende Gasgemisch, bestehend aus den Zielprodukten Chlor und Wasser, nicht umgesetztem Chlorwasserstoff und Sauerstoff sowie weiteren Neben-
 - 10 bestandteilen wie Kohlendioxid und Stickstoff und gegebenenfalls Phosgen zur Kondensation von Salzsäure abgekühlt wird,
 - b) die entstandene flüssige Salzsäure vom verbleibenden Gasgemisch abgetrennt wird,
 - c) die im abgetrennten Gasgemisch verbliebenen Reste an Wasser, insbesondere durch Wäsche mit konzentrierter Schwefelsäure, entfernt werden,
 - 15 dadurch gekennzeichnet, dass
 - d) das entstehende chlorhaltige Gasgemisch mittels Gaspermeation von Sauerstoff und gegebenenfalls zusätzlich von Nebenbestandteilen, insbesondere von Kohlendioxid und/oder Stickstoff und/oder von Phosgen befreit wird.

Das Verfahren wird vorzugsweise kontinuierlich durchgeführt, da ein gleichfalls möglicher Batch- oder Semibatchbetrieb etwas technisch aufwändiger ist als das kontinuierliche Verfahren.

20

Die im neuen Verfahren vorgesehene Trennung d) mittels Gaspermeation wird vorzugsweise mit Membranen durchgeführt, die nach dem Molekularsieb-Prinzip arbeiten, die beispielsweise im Kapitel 3.4 von T. Melin, R. Rautenbach; Membranverfahren - Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung; 2. Auflage; Springer Verlag 2004, S. 96-105 beschrieben werden. Bevorzugt

25 zum Einsatz kommende Membrane sind Molekularsieb-Membranen auf Basis von Kohlenstoff und/oder SiO_2 und/oder Zeolithe. Bei der Trennung nach dem Molekularsieb-Prinzip werden beispielsweise die Nebenkomponten abgetrennt, die einen kleineren Lennard-Jones (d.h. einen kleineren kinetischen) Durchmesser haben als die Hauptkomponente Chlor.

Bevorzugt ist daher ein Verfahren in dem die wirksame Porengröße des Molekularsiebes für die

30 Stufe d) 0,2 bis 1 nm, bevorzugt 0,3 bis 0,5 nm beträgt.

Bei Einsatz der Gaspermeation zur Abtrennung von Sauerstoff und ggf. Nebenbestandteilen im chlorhaltigen Gasgemisch wird ein sehr reines Chlorgas erhalten, wobei der Energiebedarf für die nach den erfindungsgemäßen Verfahren vorgenommene Chlorgasreinigung im Vergleich zu den bisher bekannten Verfahren deutlich reduziert ist. Das als weiterer Gasstrom anfallende Gasgemisch enthält im Wesentlichen Sauerstoff, sowie als Nebenbestandteile Kohlendioxid und ggf. Stickstoff und ist im Wesentlichen frei von Chlor.

Im Wesentlichen frei von Chlor meint hier ein Gasgemisch mit einem Gehalt von höchstens 1 Gew.-% Chlor, bezogen auf das anfallende Gasgemisch. In einem bevorzugten Verfahren wird ein Gehalt von höchstens 1000 ppm Chlor, besonders bevorzugt von höchstens 100 ppm Chlor in anfallendem Gasgemisch erreicht.

Die Gaspermeation wird vorzugsweise unter Einsatz von sogenannten Carbonmembranen durchgeführt. Bekannte Carbonmembranen bestehen aus pyrolysierten Polymeren, z.B. pyrolysierten Polymeren aus der Reihe: Phenolharze, Furfurylalkohole, Cellulose, Polyacrylnitrile und Polyimide. Solche sind beispielsweise im Kapitel 2.4 von T. Melin, R. Rautenbach; Membranverfahren - Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung; 2. Auflage; Springer Verlag 2004, S. 47-59, beschrieben.

In einem besonders bevorzugten Verfahren wird die Gaspermeation gemäß Schritt d) bei einer Druckdifferenz zwischen Eingangsstrom und Ausgangstrom (Chlor) von bis zu 10^5 hPa (100 bar), besonders bevorzugt von 500 bis $4 \cdot 10^4$ hPa (0,5 bis 40 bar) betrieben. Betriebsdrücke für die Behandlung chlorhaltiger Gasströme liegen im Bereich von 7.000 bis 12.000 hPa (7 bis 12 bar).

In einer bevorzugten Ausführung wird die Gaspermeation gemäß Schritt d) bei einer Temperatur des einlaufenden, zu trennenden Gasgemisches von bis zu 400°C, besonders bevorzugt bis 200°C, ganz besonders bevorzugt bis 120°C, durchgeführt.

Ein weiterer bevorzugter Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Chlor durch thermische Umsetzung von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff unter Einsatz von Katalysatoren und/oder durch nichtthermische aktivierte Umsetzung von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass das bei der Abtrennung von Sauerstoff und den Nebenbestandteilen aus dem chlorhaltigem Gasgemisch durch Gaspermeation (Schritt d) anfallende Gasgemisch aus Sauerstoff und Nebenbestandteilen in einer weiteren Gaspermeationsstufe e) in einen im Wesentlichen Sauerstoff enthaltenden Teilstrom und einen im Wesentlichen Kohlendioxid enthaltenden Teilstrom aufgetrennt wird.

Besonders bevorzugt wird der im Wesentlichen Sauerstoff enthaltende Teilstrom aus Schritt e) in die Umsetzung von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff wenigstens teilweise zurückgeführt.

Vorzugsweise werden in der weiteren Gaspermeationsstufe e) Polymermembranen eingesetzt, die nach dem Lösungsdiffusions-Prinzip arbeiten. Derartige Polymermembranen sind beispielsweise in „T. Melin, R. Rautenbach; Membranverfahren – Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung; 2. Auflage; Springer Verlag 2004, Kapitel 14.2 S. 438-451“, beschrieben. Besonders bevorzugt einzusetzende Polymermembranen für Schritt e) sind Membranen aus Polysulfon, Polyimid, Polyaramid, Polycarbonat, Celluloseacetat und Polysiloxan, insbesondere solche basierend auf Polydimethylsiloxan (PDMS) oder Polyoctylmethylsiloxan (POMS). Die zur Gaspermeation e) besonders bevorzugt eingesetzten PDMS Membranen weisen vorzugsweise eine vernetzte Struktur auf.

Das bevorzugte Verfahren mit einer Rückführung des Sauerstoffs hat den besonderen Vorteil, dass es zu keiner starken Anreicherung von Nebenkomponten wie Kohlendioxid im Anlagenkreislauf kommt, was eine signifikante Ausschleusung des zurückgeführten sauerstoffhaltigen Gasstroms nötig machen würde. Diese Ausschleusung führt zu erheblichen Verlusten an Sauerstoff, was die Wirtschaftlichkeit des Gesamtverfahrens zur Herstellung von Chlor durch Umsetzung von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff beeinträchtigt. Das bevorzugte neue Verfahren ermöglicht dagegen durch die Rückführung des im Wesentlichen Sauerstoff enthaltenden Teilstroms eine sehr hohe Ausnutzung des eingesetzten Sauerstoffs.

Eine weitere bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass für die Umsetzung von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff als Sauerstoffquelle Luft oder mit Sauerstoff angereicherte Luft eingesetzt wird und dass das in Schritt d) anfallende Gasgemisch enthaltend Sauerstoff und gegebenenfalls Nebenbestandteile wie Kohlendioxid und Stickstoff ggf. verworfen wird. Beispielsweise kann das Sauerstoff enthaltende Gasgemisch gegebenenfalls nach einer Vorreinigung direkt kontrolliert an die Umgebungsluft abgegeben werden.

Ein weiterer Nachteil der bekannten HCl-Oxidationsverfahren ist, dass bei der Oxidation von Chlorwasserstoff reiner Sauerstoff mit einem O₂-Gehalt von zumeist mindestens 98 Vol.-% eingesetzt werden muss.

Mit der vorgenannten Variante ist es möglich, auf den Einsatz von reinem Sauerstoff zu verzichten.

Eine weitere bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, dass die für die Umsetzung von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff als Sauerstoffquelle Luft oder mit Sauerstoff angereicherte Luft eingesetzt wird.

- Ein mit Luft oder durch mit Sauerstoff angereicherter Luft betriebenes Verfahren weist weitere
- 5 Vorteile auf. Einerseits entfällt durch das Benutzen von Luft statt reinem Sauerstoff ein erheblicher Kostenfaktor, da die Aufarbeitung der Luft wesentlich weniger technisch aufwändig ist. Da ein Erhöhen des Sauerstoffgehalts das Reaktionsgleichgewicht in Richtung der Chlorherstellung treibt, kann ohne weitere Bedenken bedarfsweise die Menge an preiswerter Luft oder sauerstoffangereicherter Luft vergrößert werden.
- 10 Weiterhin ist ein großes Problem der bekannten Deacon Verfahren und Deacon Katalysatoren das Entstehen von Hot-Spots an der Oberfläche des Katalysators, das sehr schwierig zu kontrollieren ist. Ein Überhitzen des Katalysators führt leicht zu irreversiblen Schäden, die das Oxidationsverfahren beeinträchtigen. Verschiedene Ansätze zur Vermeidung dieser lokalen Überhitzungen (z.B. durch Verdünnung der Katalysatorschüttung) wurden verfolgt, allerdings ohne zufrieden-
- 15 stellende Lösungen vorzustellen. Ein Luftgemisch, das beispielsweise bis zu 80% inerte Gase enthält, ermöglicht nun eine Verdünnung der Feedgase (Reaktanden) und somit auch einen kontrollierteren Reaktionsablauf durch Vermeidung der lokalen Überhitzung des Katalysators. Die Hitzeentfaltung wird durch Anwendung dieser bevorzugten Maßnahme gehemmt und folglich die Standzeit des Katalysators erhöht (durch Verringerung der volumenbezogenen Aktivität des
- 20 Katalysators). Weiterhin wird der Einsatz von inerten Gasanteilen zu einer besseren Wärmeabfuhr (Wärmeaufnahme durch die Inertgase) führen, der zusätzlich zur Vermeidung von Hot-Spots beiträgt. Aus dem Stand der Technik gemäß FR1497776, US2602021, NL112095, NL276976, NL6404460, DE888386, US2577808, GB689370, EP184413, DE1252180 ist zwar grundsätzlich bekannt, dass eine HCl-Oxidation unter Verwendung von Luft oder von mit Sauerstoff
- 25 angereicherter Luft durchaus möglich ist. Allerdings scheitert diese Vorgehensweise technisch an der aufwendigen und kostspieligen Aufarbeitung der Deacon-Reaktionsprodukte, die diese bekannten Methoden mit den herkömmlich bekannten Aufreinigungsschritten hervorruft. Zudem scheitern diese Verfahren an der unzureichenden Abtrennung des Restgases vom Chlor, einem kostbaren Wertstoff, der mehrheitlich durch eine hohe Ausschleusung von Abgasen verloren geht,
- 30 den das Verwenden von Luft oder von mit Sauerstoff angereicherter Luft bedingt. Bei einem Inertgasgehalt von beispielsweise bis zu 80 Vol.-% kann in den bekannten Verfahren keine Rückführung der Restchlor enthaltenden Inertgase zur Rückgewinnung von Restchlor, dessen Gehalt bis zu 10% im Restgas erreichen kann (DE-10235476-A1), sinnvoll durchgeführt werden. Somit muss das gereinigte Prozessgas mindestens teilweise entsorgt werden, was einen großen

Chlorverlust und hohe Vernichtungskosten der Restgase bedeutet und folglich die Wirtschaftlichkeit des bekannten Verfahrens stark beeinträchtigt.

Das Betreiben z.B. des Deacon-Verfahrens mit technischem Sauerstoff niedriger Reinheit oder mit Luft oder mit mit Sauerstoff angereicherter Luft wird infolge einer effizienten Prozessgasauf-
5 arbeitung die mit dieser Erfindung gegeben ist, erst ermöglicht. Durch das Benützen von Membranen kann das Chlor im Schritt d) erfolgreich von Sauerstoff, ggf. Stickstoff und weiteren NebenkompONENTEN abgetrennt werden. Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Chlor kann anschließend nach den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren z.B. mit Kohlenmonoxid zu Phosgen umgesetzt werden, welches für die Herstellung von MDI oder TDI aus
10 MDA beziehungsweise TDA eingesetzt werden kann.

Bevorzugt wird wie oben bereits beschrieben das als Deacon-Prozess bekannte katalytische Verfahren eingesetzt. Hierbei wird Chlorwasserstoff mit Sauerstoff in einer exothermen Gleichgewichtsreaktion zu Chlor oxidiert, wobei Wasserdampf anfällt. Die Reaktionstemperatur beträgt üblicherweise 150 bis 500°C, der übliche Reaktionsdruck beträgt 1 bis 25 bar. Da es sich um eine
15 Gleichgewichtsreaktion handelt, ist es zweckmäßig, bei möglichst niedrigen Temperaturen zu arbeiten, bei denen der Katalysator noch eine ausreichende Aktivität aufweist. Ferner ist es zweckmäßig, Sauerstoff in überstöchiometrischen Mengen einzusetzen. Üblich ist beispielsweise ein zwei- bis vierfacher Sauerstoff-Überschuss. Da keine Selektivitätsverluste zu befürchten sind, kann es wirtschaftlich vorteilhaft sein, bei relativ hohem Druck und dementsprechend bei gegenüber
20 Normaldruck längerer Verweilzeit zu arbeiten.

Geeignete bevorzugte Katalysatoren für das Deacon-Verfahren enthalten Rutheniumoxid, Rutheniumchlorid oder andere Rutheniumverbindungen auf Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Titandioxid oder Zirkondioxid als Träger. Geeignete Katalysatoren können beispielsweise durch Aufbringen von Rutheniumchlorid auf den Träger und anschließendes Trocknen oder Trocknen
25 und Calcinieren erhalten werden. Geeignete Katalysatoren können ergänzend zu oder an Stelle einer Rutheniumverbindung auch Verbindungen anderer Edelmetalle, beispielsweise Gold, Palladium, Platin, Osmium, Iridium, Silber, Kupfer oder Rhenium enthalten. Geeignete Katalysatoren können ferner Chrom(III)oxid enthalten.

Die katalytische Chlorwasserstoff- Oxidation kann adiabatisch oder bevorzugt isotherm oder
30 annähernd isotherm, diskontinuierlich, bevorzugt aber kontinuierlich als Fließ- oder Festbettverfahren, bevorzugt als Festbettverfahren, besonders bevorzugt in Rohrbündelreaktoren an Heterogenkatalysatoren bei einer Reaktortemperatur von 180 bis 500°C, bevorzugt 200 bis 400°C, besonders bevorzugt 220 bis 350°C und einem Druck von 1 bis 25 bar (1000 bis 25000 hPa),

bevorzugt 1,2 bis 20 bar, besonders bevorzugt 1,5 bis 17 bar und insbesondere 2,0 bis 15 bar durchgeführt werden.

Übliche Reaktionsapparate, in denen die katalytische Chlorwasserstoff-Oxidation durchgeführt wird, sind Festbett- oder Wirbelbettreaktoren. Die katalytische Chlorwasserstoff- Oxidation kann
5 bevorzugt auch mehrstufig durchgeführt werden.

Bei der isothermen oder annähernd isothermen Fahrweise können auch mehrere, also 2 bis 10, bevorzugt 2 bis 6, besonders bevorzugt 2 bis 5, insbesondere 2 bis 3, in Reihe geschaltete Reaktoren mit zusätzlicher Zwischenkühlung eingesetzt werden. Der Sauerstoff kann entweder vollständig zusammen mit dem Chlorwasserstoff vor dem ersten Reaktor oder über die verschie-
10 denen Reaktoren verteilt zugegeben werden. Diese Reihenschaltung einzelner Reaktoren kann auch in einem Apparat zusammengeführt werden.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform einer für das Verfahren geeigneten Vorrichtung besteht darin, dass man eine strukturierte Katalysatorschüttung einsetzt, bei der die Katalysatoraktivität in Strömungsrichtung ansteigt. Eine solche Strukturierung der Katalysatorschüttung kann durch
15 unterschiedliche Tränkung der Katalysatorträger mit Aktivmasse oder durch unterschiedliche Verdünnung des Katalysators mit einem Inertmaterial erfolgen. Als Inertmaterial können beispielsweise Ringe, Zylinder oder Kugeln aus Titandioxid, Zirkondioxid oder deren Gemischen, Aluminiumoxid, Steatit, Keramik, Glas, Graphit oder Edelstahl eingesetzt werden. Beim bevorzugten Einsatz von Katalysatorformkörpern sollte das Inertmaterial bevorzugt ähnliche äußere Ab-
20 messungen haben.

Als Katalysatorformkörper eignen sich Formkörper mit beliebigen Formen, bevorzugt sind Tabletten, Ringe, Zylinder, Sterne, Wagenräder oder Kugeln, besonders bevorzugt sind Ringe, Zylinder oder Sternstränge als Form.

Als Heterogenkatalysatoren eignen sich insbesondere Rutheniumverbindungen oder Kupferverbindungen auf Trägermaterialien, die auch dotiert sein können, bevorzugt sind gegebenenfalls dotierte Rutheniumkatalysatoren. Als Trägermaterialien eignen sich beispielsweise Siliziumdioxid, Graphit, Titandioxid mit Rutil- oder Anatas-Struktur, Zirkondioxid, Aluminiumoxid oder deren Gemische, bevorzugt Titandioxid, Zirkondioxid, Aluminiumoxid oder deren Gemische, besonders bevorzugt γ - oder δ -Aluminiumoxid oder deren Gemische.

30 Die Kupfer- bzw. die Rutheniumträgerkatalysatoren können beispielsweise durch Tränkung des Trägermaterials mit wässrigen Lösungen von CuCl_2 bzw. RuCl_3 und gegebenenfalls eines Pro-

motors zur Dotierung, bevorzugt in Form ihrer Chloride, erhalten werden. Die Formgebung des Katalysators kann nach oder bevorzugt vor der Tränkung des Trägermaterials erfolgen.

Zur Dotierung der Katalysatoren eignen sich als Promotoren Alkalimetalle wie Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium, bevorzugt Lithium, Natrium und Kalium, besonders bevorzugt
5 Kalium, Erdalkalimetalle wie Magnesium, Calcium, Strontium und Barium, bevorzugt Magnesium und Calcium, besonders bevorzugt Magnesium, Seltenerdmetalle wie Scandium, Yttrium, Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym, bevorzugt Scandium, Yttrium, Lanthan und Cer, besonders bevorzugt Lanthan und Cer, oder deren Gemische.

Die Formkörper können anschließend bei einer Temperatur von 100 bis 400°C, bevorzugt 100 bis
10 300°C beispielsweise unter einer Stickstoff-, Argon- oder Luftatmosphäre getrocknet und gegebenenfalls calciniert werden. Bevorzugt werden die Formkörper zunächst bei 100 bis 150°C getrocknet und anschließend bei 200 bis 400°C calciniert.

Der Umsatz an Chlorwasserstoff im einfachen Durchgang kann bevorzugt auf 15 bis 90 %, bevorzugt 40 bis 85%, besonders bevorzugt 50 bis 70% begrenzt werden. Nicht umgesetzter Chlor-
15 wasserstoff kann nach Abtrennung teilweise oder vollständig in die katalytische Chlorwasserstoff-Oxidation zurückgeführt werden. Das Volumenverhältnis von Chlorwasserstoff zu Sauerstoff am Reaktoreintritt beträgt bevorzugt 1:1 und 20:1, bevorzugt 2:1 und 8:1, besonders bevorzugt 2:1 und 5:1.

Die Reaktionswärme der katalytischen Chlorwasserstoff-Oxidation kann in vorteilhafter Weise zur
20 Erzeugung von Hochdruck-Wasserdampf genutzt werden. Dieser kann zum Betrieb eines Phosgenierungsreaktors und oder von Destillationskolonnen, insbesondere von Isocyanat-Destillationskolonnen genutzt werden.

In den Schritten a) bis d) des neuen Verfahrens wird das bei der Deacon-Oxidation gebildete Chlor abgetrennt. Der Abtrennschritt umfasst üblicherweise mehrere Stufen, nämlich die Abtrennung
25 und gegebenenfalls Rückführung von nicht umgesetztem Chlorwasserstoff aus dem Produktgasstrom der katalytischen Chlorwasserstoff-Oxidation, die Trocknung des erhaltenen, im wesentlichen Chlor und Sauerstoff enthaltenden Stroms sowie die Abtrennung von Chlor aus dem getrockneten Strom.

Die Abtrennung von nicht umgesetztem Chlorwasserstoff und von gebildetem Wasserdampf kann
30 durch Auskondensieren von wässriger Salzsäure aus dem Produktgasstrom der Chlorwasserstoffoxidation durch Abkühlung erfolgen. Chlorwasserstoff kann auch in verdünnter Salzsäure oder Wasser absorbiert werden.

Ein weiteres bevorzugtes Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass der als Ausgangsprodukt für das neue Verfahren eingesetzte Chlorwasserstoff das Produkt eines Herstellungsverfahrens von Isocyanaten ist und dass das gereinigte von Sauerstoff und gegebenenfalls von Nebenbestandteilen befreite Chlorgas bei der Herstellung von Isocyanaten eingesetzt, insbesondere als Teil eines Stoffkreislaufs wieder eingesetzt wird.

Ein besonderer Vorteil eines solchen kombinierten Verfahrens ist, dass auf die übliche Chlorverflüssigung verzichtet werden kann und dass das Chlor zur Rückführung in das Isocyanatherstellungsverfahren auf annähernd gleichem Druckniveau zur Verfügung steht wie die Eingangsstufe des Isocyanatherstellungsverfahrens.

Das erfindungsgemäße kombinierte Verfahren ist somit ein integriertes Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten und der Oxidation von Chlorwasserstoff zur Rückgewinnung von Chlor für die Synthese von Phosgen als Ausgangsprodukt für die Isocyanatherstellung.

Im ersten Schritt des bevorzugten Verfahrens erfolgt die Herstellung von Phosgen durch Umsetzung von Chlor mit Kohlenmonoxid. Die Synthese von Phosgen ist hinlänglich bekannt und ist z.B. in Ullmanns Enzyklopädie der industriellen Chemie, 3. Auflage, Band 13, Seite 494-500 dargestellt. Weitere Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten sind z.B. in US 4764308 und WO 03/072237 beschrieben. Im technischen Maßstab wird Phosgen überwiegend durch Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Chlor bevorzugt an Aktivkohle als Katalysator hergestellt. Die stark exotherme Gasphasenreaktion erfolgt bei Temperaturen von mindestens 250°C bis maximal 600°C in der Regel in Rohrbündelreaktoren. Die Abführung der Reaktionswärme kann auf unterschiedliche Weise erfolgen, beispielsweise durch ein flüssiges Wärmetauschkittel, wie z.B. in WO 03/072237 beschrieben, oder durch Siedekühlung über einen Sekundärkühlkreislauf unter gleichzeitiger Nutzung der Reaktionswärme zur Dampferzeugung, wie z.B. in US 4764308 offenbart.

Aus dem gemäß Schritt gebildeten Phosgen wird durch Umsetzung mit wenigstens einem organischen Amin oder einem Gemisch aus zwei oder mehreren Aminen in einem nächsten Verfahrensschritt wenigstens ein Isocyanat gebildet. Der Verfahrensschritt wird nachfolgend auch als Phosgenierung bezeichnet. Die Umsetzung erfolgt unter Bildung von Chlorwasserstoff als Nebenprodukt.

Die Synthese von Isocyanaten ist ebenfalls aus dem Stand der Technik hinlänglich bekannt, wobei in der Regel Phosgen in einem stöchiometrischen Überschuss, bezogen auf das Amin, eingesetzt wird. Üblicherweise findet die Phosgenierung in der Flüssigphase statt, wobei das Phosgen und das Amin in einem Lösemittel gelöst sein können. Bevorzugte Lösemittel sind chlorierte aromatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol, p-Dichlorbenzol, Trichlorbenzole, die entsprechenden Chlortoluole oder Chlorxylole, Chlorethylbenzol, Monochlor-

- diphenyl, α - bzw. β -Naphthylchlorid, Benzoessäureethylester, Phthalsäuredialkylester, Diisodiethylphthalat, Toluol und Xylol. Weitere Beispiele für geeignete Lösemittel sind aus dem Stand der Technik bekannt. Wie außerdem aus dem Stand der Technik, z.B. WO 96/16028, bekannt, kann als Lösemittel für Phosgen ebenso das gebildete Isocyanat selbst fungieren. In einer anderen, bevorzugten Ausführungsform findet die Phosgenierung, insbesondere geeigneter aromatischer und aliphatischer Diamine, in der Gasphase, d.h. oberhalb des Siedepunktes des Amins, statt. Die Gasphasenphosgenierung ist z.B. in EP 570 799 A beschrieben. Vorteile dieses Verfahrens gegenüber der ansonsten üblichen Flüssigphasenphosgenierung liegen in der Energieeinsparung, bedingt durch die Minimierung eines aufwändigen Lösemittel- und Phosgenkreislaufs.
- 10 Als organische Amine eignen sich prinzipiell alle primären Amine mit einer oder mehreren primären Aminogruppen, die mit Phosgen unter Bildung einer oder mehrerer Isocyanate mit einer oder mehreren Isocyanatgruppen reagieren können. Die Amine weisen mindestens eine, bevorzugt zwei, oder gegebenenfalls drei und mehr primäre Aminogruppen auf. So kommen als organische primäre Amine aliphatische, cycloaliphatische, aliphatisch-aromatische, aromatische Amine, Di- und/oder Polyamine in Frage, wie Anilin, Halogen-substituierte Phenylamine, z.B. 4-Chlorphenylamin, 1,6-Diaminohexan, 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-amino-cyclohexan, 2,4-, 2,6-Diaminotoluol oder deren Gemische, 4,4'-, 2,4'- oder 2,2'-Diphenylmethandiamin oder deren Gemische, wie auch höhermolekulare isomere, oligomere oder polymere Derivate der genannten Amine und Polyamine. Weitere mögliche Amine sind aus dem Stand der Technik bekannt. Bevorzugte Amine für
- 15 die vorliegende Erfindung sind die Amine der Diphenylmethandiamin-Reihe (monomere, oligomere und polymere Amine), 2,4-, 2,6-Diaminotoluol, Isophorondiamin und Hexamethyldiamin. Bei der Phosgenierung erhält man die entsprechenden Isocyanate Diisocyanatodiphenylmethan (MDI, monomere, oligomere und polymere Derivate), Toluylendiisocyanat (TDI), Hexamethylendiisocyanat (HDI) und Isophorondiisocyanat (IPDI).
- 20 Die Amine können mit Phosgen in einer einstufigen oder zweistufigen oder ggf. mehrstufigen Reaktion umgesetzt werden. Dabei ist eine kontinuierliche wie auch diskontinuierliche Betriebsweise möglich.

Wird eine einstufige Phosgenierung in der Gasphase gewählt, so erfolgt die Umsetzung oberhalb der Siedetemperatur des Amins bevorzugt innerhalb einer mittleren Kontaktzeit von 0,5 bis

30 5 Sekunden und bei Temperaturen von 200 bis 600°C.

Bei der Phosgenierung in der Flüssigphase werden üblicherweise Temperaturen von 20 bis 240°C und Drücke von 1 bis ca. 50 bar eingesetzt. Die Phosgenierung in der Flüssigphase kann einstufig oder mehrstufig durchgeführt werden, wobei Phosgen im stöchiometrischen Überschuss eingesetzt werden kann. Dabei werden die Aminlösung und die Phosgenlösung über ein statisches Misch-

element vereinigt und anschließend beispielsweise von unten nach oben durch einen oder mehrere Reaktionstürme geführt, wo das Gemisch zum gewünschten Isocyanat ausreagiert. Neben Reaktionstürmen, die mit geeigneten Mischelementen versehen sind, können auch Reaktionsbehälter mit Rührvorrichtung eingesetzt werden. Außer statischen Mischelementen können auch spezielle
5 dynamische Mischelemente Anwendung finden. Geeignete statische und dynamische Mischelemente sind aus dem Stand der Technik bekannt.

In der Regel wird die kontinuierliche Flüssigphasen-Isocyanatherstellung im industriellen Maßstab zweistufig durchgeführt. Dabei wird in der ersten Stufe im Allgemeinen bei Temperaturen von maximal 220°C, bevorzugt maximal 160°C aus Amin und Phosgen das Carbamoylchlorid sowie
10 aus Amin und abgespaltenem Chlorwasserstoff Aminhydrochlorid gebildet. Diese erste Stufe ist stark exotherm. In der zweiten Stufe wird sowohl das Carbamoylchlorid zu Isocyanat und Chlorwasserstoff gespalten als auch das Aminhydrochlorid zum Carbamoylchlorid umgesetzt. Die zweite Stufe wird in der Regel bei Temperaturen von mindestens 90°C, vorzugsweise von 100 bis 240°C, durchgeführt.

15 Nach der Phosgenierung gemäß Schritt erfolgt in Schritt die Abtrennung der bei der Phosgenierung gebildeten Isocyanate. Dies geschieht dadurch, dass zunächst das Reaktionsgemisch der Phosgenierung in einen flüssigen und einen gasförmigen Produktstrom in einer dem Fachmann bekannten Weise aufgetrennt wird. Der flüssige Produktstrom enthält im Wesentlichen das Isocyanat bzw. Isocyanatgemisch, das Lösemittel sowie einen geringen Teil an nicht umgesetztem Phosgen. Der
20 gasförmige Produktstrom besteht im Wesentlichen aus Chlorwasserstoffgas, stöchiometrisch überschüssigem Phosgen, sowie geringfügigen Mengen an Lösemittel und Inertgasen, wie zum Beispiel Stickstoff und Kohlenmonoxid. Ferner wird der Flüssigstrom gemäß der Isocyanatabtrennung anschließend einer Aufarbeitung zugeführt, vorzugsweise einer destillativen Aufarbeitung, wobei nacheinander Phosgen sowie das Lösemittel abgetrennt werden. Gegebenenfalls erfolgt außerdem
25 eine weitere Aufarbeitung der gebildeten Isocyanate. Dies geschieht beispielsweise, indem das erhaltene Isocyanatprodukt in einer dem Fachmann bekannten Weise fraktioniert wird.

Der bei der Reaktion von Phosgen mit einem organischen Amin erhaltene Chlorwasserstoff enthält im Allgemeinen organische Bestandteile, welche bei der Weiterverarbeitung stören können. Zu diesen organischen Bestandteilen zählen beispielsweise die bei der Isocyanatherstellung eingesetzten Lösungsmittel wie Chlorbenzol, o-Dichlorbenzol oder p-Dichlorbenzol. Das
30 erfindungsgemäße Verfahren wird anhand der Figuren nachstehend beispielhaft näher erläutert.

Es zeigen

Fig. 1 ein Schema einer Chloroxidation mit doppelstufiger Gaspermeation

Fig. 2 ein Schema der Gaspermeation nach Schritt d) zur Abtrennung von Chlor

Beispiele

In Fig. 1 ist ein Beispiel für den Einsatz des Verfahrens als Ergänzung und Teil einer Isocyanatproduktion dargestellt.

5 In einer ersten Stufe 11 der Isocyanatherstellung wird Chlor mit Kohlenmonooxid zu Phosgen umgesetzt. In der folgenden Stufe 12 wird Phosgen aus Stufe 11 mit einem Amin (z.B. Toluoldiamin) zu einem Isocyanat (z.B. Toluoldiisocyanat, TDI) und Chlorwasserstoff eingesetzt, das Isocyanat wird abgetrennt (Stufe 13) und verwertet und das HCl-Gas einer Reinigung 14 unterzogen. Das gereinigte HCl-Gas wird in dem HCl-Oxidationsverfahren 15 mit Sauerstoff umgesetzt (z.B. in einem Deacon-Prozess mittels Katalysator).

10 Das Reaktionsgemisch aus 15 wird abgekühlt (Schritt 16). Wässrige Salzsäure, die dabei gegebenenfalls mit Wasser oder verdünnter Salzsäure vermischt hierbei anfällt, wird ausgeschleust.

Das so erhaltene Gasgemisch bestehend wenigstens aus Chlor, Sauerstoff und Nebenbestandteilen wie Stickstoff, Kohlendioxid etc. und wird mit konz. Schwefelsäure (96 %ig) getrocknet (Schritt 17).

15 In einer ersten Gaspermeationsstufe 18 wird Chlor vom Gasgemisch aus Stufe 17 getrennt. Der Sauerstoff und Nebenbestandteile aufweisende Reststrom wird in einer zweiten Gaspermeationsstufe 19 von Nebenbestandteilen wie Kohlendioxid gereinigt.

Der aus Stufe 19 resultierende Sauerstoffstrom wird der HCl-Oxidation 15 wieder zugeführt.

20 Das aus der ersten Gaspermeation 18 erhaltene Chlorgas kann direkt in der Phosgensynthese 11 wieder eingesetzt werden.

In einer nicht dargestellten Alternative kann in der Oxidationsstufe 15 anstelle des zurückgeführten Sauerstoffs Umgebungsluft verwendet werden. Es wird dann auf die zusätzliche Gaspermeationstrennung 19 verzichtet und das Gasgemisch aus Stufe 18 unter Schadstoffkontrolle an die Umgebung abgegeben.

25 **Versuche zur HCl-Oxidation mit Stickstoffanteil**

Ein geträgerter Katalysator wurde nach folgendem Verfahren hergestellt. 10 g Titandioxid mit der Rutilstruktur (Sachtleben) wurden in 250 ml Wasser durch Rühren suspendiert. 1,2 g Ruthenium(III)chlorid-Hydrat (4,65mmol Ru) wurden in 25 ml Wasser gelöst. Die erhaltene wässrige Rutheniumchlorid Lösung wurde der Träger-Suspension beigefügt. Diese Suspension wurde
30 innerhalb von 30 Minuten in 8,5 g 10 %ige Natronlauge zugetropft und im Anschluss 60 Minuten

bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf 70°C erhitzt und 2 Stunden weitergerührt. Der Feststoff wurde dann durch Zentrifugieren abgetrennt und mit 4 x 50 ml Wasser neutral gewaschen. Der Feststoff wurde dann bei 80°C im Vakuumtrockenschrank 24 h getrocknet und anschließend 4 Stunden bei 300°C in Luft kalziniert.

- 5 0,5 g des erhaltenen Katalysators wurden für Aktivitätsuntersuchungen bei der HCl-Oxidation in Anwesenheit verschiedener Konzentrationen an Sauerstoff und Stickstoff eingesetzt. Die Versuche wurden mit reinem Sauerstoff, mit einer Sauerstoff- und Stickstoffmischung (50 % O₂), sowie mit synthetischer Luft (20 % O₂ + 80 % N₂) betrieben. Die Aktivitäten wurden in der Tabelle 1 aufgelistet.

10 **Tabelle 1**

Versuch	HCl-Fluss (l·h ⁻¹)	O ₂ -Fluss (l·h ⁻¹)	N ₂ -Fluss (l·h ⁻¹)	Temperatur Reaktionsbett (°C)	Chlorumsatz (mmol Cl ₂ ·min ⁻¹ ·g(Kat) ⁻¹)
1	2,5	1,25	0	305	0,43
2	2,5	1,25	1,25	305	0,41
3	2,5	1,25	5	305	0,41
4	2,5	0,63	0	306	0,24
5	2,5	0,63	1,25	306	0,22
6	2,5	0,63	5	306	0,22

Versuchsanlagenbeschreibung zur Permeationsmessung:

- Zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit der Membranen dienen sogenannte Permeationstests mit Chlor und Sauerstoff und anderen Nebenkomponten. Die Membranen werden in geeigneten
- 15 Membrantestzellen 1 für Carbonmembranen und wahlweise für Polymermembranen getestet. In Figur 2 ist das Fließbild der Testapparatur dargestellt. Die Feed-Gasversorgung erfolgt aus Druckgasflaschen und wird über Durchflussmesser Typ Bronkhorst eingestellt. Die Trans-Membrane-Druckdifferenz wird entweder mittels Überdruck auf der Zustromseite und/oder mittels Anschluss einer Vakuumpumpe 4 auf der Permeatseite eingestellt. Mit Hilfe eines Durchflussmessers auf der
- 20 Permeatseite wird durch Normierung auf die Membranfläche der Permeatfluss (m³/m²h) durch die Membran bestimmt. Die Bestimmung der Gas-Konzentrationen erfolgt mittels Probennahme 2, 3 durch Gaschromatographie (GC).

Beispiel

Trennung eines Chlorgasgemisches mittels einer Kohlenstoffmembran.

Eine Kohlenstoffmembran gemäß M.B.. Hägg, Journal of membrane Science 177 (2000) 109-128, weist folgende Permeabilitäten auf:

T [°C]	Permeabilitäten / Nm ³ /(m ² h bar) x 10 ³				
	Cl ₂	O ₂	N ₂	H ₂	HCl
30	0,09	226,6	43,6	1769	684
60		220,4	51	1575	795
80		207,6	59,3	1465	795

5

Ein Gasstrom mit der Zusammensetzung:

Stickstoff 2909 kg/h

Sauerstoff 2958 kg/h

Kohlendioxid 5279 kg/h

10 Chlor 11111 kg/h

bei einer Temperatur von 30 °C und 20,5 bar wird in einen Permeatstrom, welcher durch die Membran getreten ist und einen Retentatstrom, welcher vor der Membran verbleibt getrennt. Hierbei werden permeatseitig 100 mbar angelegt. Die eingesetzte Membranfläche beträgt 6852 m². Die beiden resultierenden Stoffströme setzen sich wie folgt zusammen:

15 Permeat

Stickstoff 1874 kg/h

Sauerstoff 2939 kg/h

Kohlendioxid 5246 kg/h

Chlor 24 kg/h

20

Retentat

Stickstoff 1033 kg/h

Sauerstoff 19 kg/h

Kohlendioxid 33 kg/h

25 Chlor 11087 kg/h

Der Sauerstofffreie Retentatstrom kann in den Prozess zurückgeführt werden. Der chlorreiche Strom wird einer Chlorverarbeitung zugeführt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Chlor durch thermische Umsetzung von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff unter Einsatz von Katalysatoren, und/oder durch nichtthermische aktivierte Umsetzung von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff, bei dem
 - 5 a) das bei der Umsetzung entstehende Gasgemisch, bestehend wenigstens aus den Zielprodukten Chlor und Wasser, nicht umgesetztem Chlorwasserstoff und Sauerstoff sowie weiteren Nebenbestandteilen wie Kohlendioxid und Stickstoff, und gegebenenfalls Phosgen zur Kondensation von Salzsäure abgekühlt wird,
 - b) die entstandene flüssige Salzsäure vom Gasgemisch abgetrennt wird,
 - 10 c) die im Gasgemisch verbliebenen Reste an Wasser, insbesondere durch Wäsche mit konzentrierter Schwefelsäure entfernt werden,
dadurch gekennzeichnet, dass
 - d) das entstehende chlorhaltige Gasgemisch mittels Gaspermeation von Sauerstoff und gegebenenfalls zusätzlich von Nebenbestandteilen, insbesondere von
15 Kohlendioxid und/oder Stickstoff befreit wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Gaspermeation gemäß Schritt d) nach dem Molekularsieb-Prinzip erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die wirksamen Porengröße des Molekularsiebes von 0,2 bis 1 nm, bevorzugt 0,3 bis 0,5 nm beträgt.
- 20 4. Verfahren gemäß Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Gaspermeation mittels Carbonmembranen, Siliciumoxidmembranen (SiO_2) oder Zeolithmembranen erfolgt.
5. Verfahren gemäß einer der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Gaspermeation bei einer Druckdifferenz von bis zu 10^5 hPa (100 bar), bevorzugt bei einer
25 Druckdifferenz von 500 bis $4 \cdot 10^4$ hPa (0,5 bis 40 bar) durchgeführt wird.
6. Verfahren gemäß wenigstens einer der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Gaspermeation gemäß Schritt d) bei einer Temperatur des einlaufenden, zu trennenden Gasgemisches von bis zu 400°C , bevorzugt bis 200°C , besonders bevorzugt bis 120°C , durchgeführt wird.

7. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das bei der Abtrennung von Sauerstoff und den Nebenbestandteilen aus dem chlorreichen Gasgemisch durch Gaspermeation (Stufe d) anfallende Gasgemisch aus Sauerstoff und Nebenbestandteilen in einer weiteren Gaspermeationsstufe e) in einen im Wesentlichen Sauerstoff enthaltenden Teilstrom und einen im Wesentlichen Nebenbestandteile enthaltenden Teilstrom aufgetrennt wird.
5
8. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Sauerstoff enthaltende Teilstrom aus Schritt d) in die Umsetzung von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff wenigstens teilweise zurückgeführt wird.
- 10 9. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die weitere Gaspermeationsstufe e) nach dem Lösungsdiffusions-Prinzip mit Polymermembranen, vorzugsweise mittels Polysiloxanmembranen erfolgt.
10. Verfahren gemäß wenigstens einer der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass für die Umsetzung von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff als Sauerstoffquelle Luft oder mit Sauerstoff angereicherte Luft eingesetzt wird und dass das in Schritt d) anfallende Gasgemisch, Sauerstoff und gegebenenfalls Nebenbestandteile wie Kohlendioxid und Stickstoff erhaltene Gasgemisch entsorgt wird.
15
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der als Ausgangsprodukt eingesetzte Chlorwasserstoff Produkt eines Herstellungsverfahrens von Isocyanaten ist und dass das gereinigte von Sauerstoff und gegebenenfalls von Nebenbestandteilen befreite Chlorgas bei der Herstellung von Isocyanaten eingesetzt, insbesondere als Teil eines Stoffkreislaufs wieder eingesetzt wird.
20

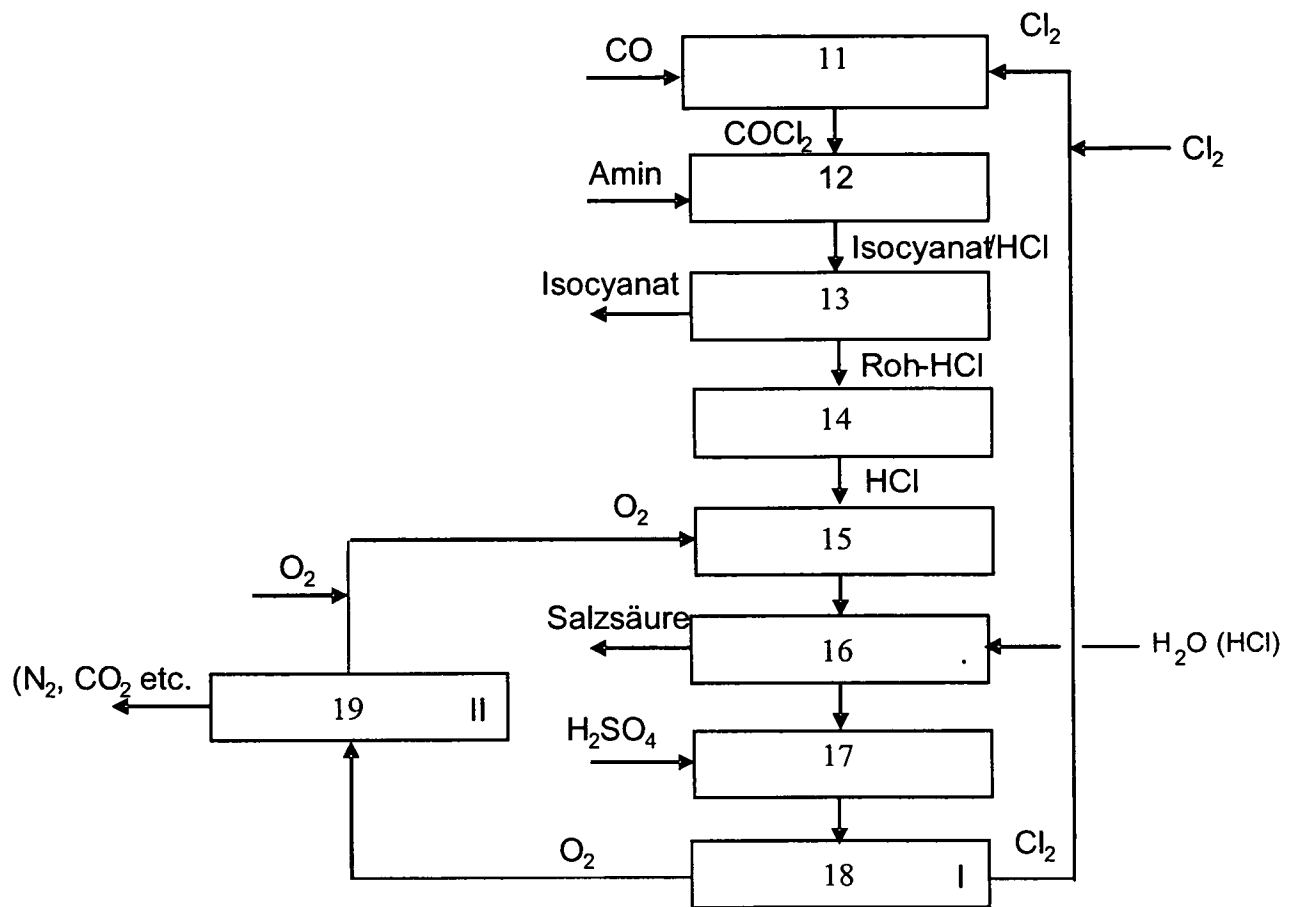
Fig. 1

Fig. 2