DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) Wirtschaftspatent

(19) DD (11) 249 194 A1

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

4(51) B 01 D 53/02
B 01 J 20/26

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP B 01 D / 290 546 6 (22) 26.05.86 (44) 02.09.87

(71) VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, DD
(72) Hellmig, Reinhard, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Hacker, Rainer, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Haller, Wolfgang, Dipl.-Ing.; Böhm, Roland, Dr. rer. nat. Dipl-Chem.; Könnecke, Wolfgang, Dipl.-Ing.; Krüger, Gerhard; Feistel, Lothar, Dipl.-Chem.; Maslosz, Peter, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Abtrennung und Rückgewinnung organischer Dämpfe aus Chlorwasserstoffgas

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung und Rückgewinnung organischer Substanzen aus Chlorwasserstoffgas, das aus organischen Chlorierungsprozessen stammt und durch das erfindungsgemäße Reinigungsverfahren einer Weiterverwendung zugeführt werden soll. Die Abtrennung der als Dämpfe vorliegenden aliphatischen, aromatischen und/oder chlorierten Kohlenwasserstoffe erfolgt durch Überleiten des chlorwasserstoffhaltigen Gasgemisches über hydrophile, durch Nachvernetzung von Styren-Divinylbenzen-Copolymeren hergestellten Adsorberharze mit einer inneren Oberfläche von 800 bis 1600 m^2/g. Die adsorbierten organischen Substanzen wurden durch Anwendung eines Desorptionsmittels, vorzugsweise Wasserdampf, zurückgewonnen.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Abtrennung und Rückgewinnung organischer Dämpfe aus Chlorwasserstoffgas, **dadurch gekennzeichnet,** daß ein als organische Dämpfe aliphatische, aromatische und/oder chlorierte Kohlenwasserstoffe enthaltendes Chlorwasserstoffgas über hydrophile, durch Nachvernetzung von Styren-Divinylbenzen-Copolymeren hergestellte Adsorberharze mit einer inneren Oberfläche von 800 bis 1600 m^2/g im Auf- oder Abstrom geleitet wird und die adsorptiv gebundenen organischen Substanzen durch Anwendung eines Desorptionsmittels wieder zurückgewonnen werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung und Rückgewinnung organischer Substanzen aus Chlorwasserstoffgas, das aus organischen Chlorierungsprozessen, z. B. der Umsetzung von Chlor mit aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen stammt, und durch das erfindungsgemäße Reinigungsverfahren einer Weiterverwendung in der Industrie zugeführt werden soll.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bei organischen Chlorierungsprozessen fallen oft beträchtliche Mengen Chlorwasserstoffgas an, das als Verunreinigung in mehr oder weniger großen Konzentrationen die Chlorierungsprodukte sowie häufig auch die zur Chlorierung eingesetzten Ausgangsstoffe in gasförmiger Form enthält. Um diesen Chlorwasserstoff einer entsprechenden Weiterverwendung zuführen zu können, müssen die verunreinigenden Stoffe, in der Regel aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe sowie deren chlorierte Derivate möglichst quantitativ entfernt werden. Dafür existieren im wesentlichen folgende Verfahren:

1. Oxydation der organischen Dämpfe ggf. in Gegenwart von Katalysatoren und Rückgewinnung des Chlorwasserstoffgases aus dem Verbrennungsgas
2. Tieftemperaturkondensation der organischen Verunreinigungen
3. Destillative Reinigung
4. Entfernung der organischen Verunreinigungen durch Absorption mit Hilfe organischer schwerflüchtiger Stoffe
5. Adsorption der organischen Stoffe an Aktivkohle

Die Nachteile der Verfahren 1 bis 3 bestehen vor allem in dem hohen Energieaufwand, der für Heiz- bzw. Kühlzwecke aufgebracht werden muß. Zusätzlich wird bei den Oxydationsverfahren das Chlorwasserstoffgas durch inerte Gase wie Stickstoff, Kohlendioxid und in besonders ungünstigen Fällen auch durch Stickoxide verdünnt und verunreinigt. Eine Rückgewinnung der organischen Stoffe ist bei den Oxydationsverfahren nicht möglich.
Durch Tieftemperaturkondensation oder destillative Reinigung lassen sich nur organische Substanzen mit geringer bzw. begrenzter Flüchtigkeit abtrennen, das Chlorwasserstoffgas kann von leichtflüchtigen Substanzen häufig nicht oder nur ungenügend getrennt werden.
In den unter 4. genannten Verfahren werden schwerflüchtige organische Stoffe wie z. B. Chlorsilane in konz. Schwefelsäure (DD-PS 208287), Chloressigsäure in konz. Schwefelsäure (DE-PS 2522286) oder Alkylbenzene (DE-AS 1907893) zum Auswaschen der organischen Dämpfe aus dem Chlorwasserstoffgas verwendet. Nachteilig an dieser Verfahrensweise ist die notwendig werdende Aufarbeitung der Waschlösung, meist durch energieaufwendige Destillationsverfahren, um die absorbierten organischen Stoffe abzutrennen und die Waschflüssigkeit im Kreislauf führen zu können sowie eine erneute, wenngleich auch geringfügige Verunreinigung des Chlorwasserstoffgases mit Dämpfen der Absorptionsflüssigkeit.
Es ist weiterhin bekannt, granulierte Aktivkohle zur adsorptiven Reinigung von Chlorwasserstoffgas einzusetzen, wie dies z. B. in den DD-PS 157785 und DD-PS 207532 beschrieben wird. Die an der Aktivkohle adsorbierten organischen Substanzen werden durch Überleiten eines erhitzten Gasstromes, z. B. Luft, Stickstoff oder Wasserdampf wieder desorbiert. Die Nachteile des energetisch günstigen Aktivkohle-Adsorptionsverfahrens bestehen in den bekannten Unzulänglichkeiten von Aktivkohlen:

1. Ungenügende mechanische Festigkeit, daher geringe Standzeit
2. Niedrige Kapazität für organische Dämpfe
3. Ungenügende Adsorptionskinetik
4. Fortschreitender Kapazitätsabfall mit zunehmender Zyklenzahl durch irreversible Bindung der organischen Stoffe
5. Schlechte Regenerierbarkeit

Insgesamt sind also alle den Stand der Technik charakterisierenden Verfahren zur Reinigung von Chlorwasserstoffgas mehr oder weniger verbesserungswürdig.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, die Mängel der bisher bekannten technischen Lösungen zu beseitigen und eine ökonomisch günstigere und effektivere Abtrennung gasförmiger organischer Stoffe von Chlorwasserstoffgas zu gewährleisten.

Wesen der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein apparativ einfaches Verfahren zur Abtrennung von organischen Dämpfen aus Chlorwasserstoffgas mittels Adsorptionsmitteln aufzuzeigen, das gleichzeitig gestattet, die organischen Stoffe zurückzugewinnen.
Es wurde gefunden, daß man gasförmigen Chlorwasserstoff mit Hilfe von Adsorberharzen mit einer inneren Oberfläche von über 800 m^2/g, vorzugsweise von 1 000 bis 1 600 m^2/g vollständig von als organische Dämpfe vorliegenden aliphatischen, aromatischen und/oder chlorierten Kohlenwasserstoffen befreien kann, indem das chlorwasserstoffhaltige Gasgemisch in einem Reaktor mit einer Füllung des Adsorberharzes in Kontakt gebracht wird, z. B. über ein in einer Filtersäule angeordnetem Bett des Adsorberharzes im Auf- und Abstrom geleitet wird, wobei die organischen Inhaltsstoffe adsorptiv gebunden und nach Erschöpfung des Harzes durch Überleiten von Wasserdampf oder anderen geeigneten Desorptionsmitteln wieder desorbiert werden. Nach Kondensation des bei der bevorzugten Desorption mit Wasserdampf anfallenden Dampfgemisches werden die desorbierten organischen Substanzen durch einfaches Abscheiden zurückgewonnen, da Wasser mit Kohlenwasserstoffen oder Halogenkohlenwasserstoffen nicht mischbar ist.
Bei den erfindungsgemäß verwendeten Adsorberharzen handelt es sich um hydrophile, durch Nachvernetzung von Styren-Divinylbenzen-Copolymeren hergestellte Adsorbenzien mit einer inneren Oberfläche von 800 bis 1 600 m^2/g (z. B. Wofatit Y 77). Aufgrund ihrer offenporigen Struktur und sehr großen inneren Oberfläche weisen diese Adsorberharze eine hohe Arbeitsgeschwindigkeit und eine überragende Adsorptionskapazität auf. Daher können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren selbst Chlorwasserstoffgase mit relativ hohen Gehalten an organischen Dämpfen bei großen spezifischen Belastungen des Adsorberharzes gereinigt werden, ohne daß ein merklicher Schlupf an organischen Stoffen im gereinigten Chlorwasserstoffgas ist.
Die Anwendbarkeit der erfindungsgemäß verwendeten Adsorberharze ist nicht vorhersehbar und überraschend, da die bisher bekannten Adsorberpolymere auf der Basis von vernetzten Styren-, Ethylvinylbenzen-, Divinylbenzen- oder Acrylsäurederivaten, die innere Oberflächen von etwa 300 bis 600 m^2/g verfügen und deren Brauchbarkeit zur Entfernung von organischen Stoffen, z. B. Phenolen, aromatischen Kohlenwasserstoffen oder Halogenkohlenwasserstoffen aus chemischen Abwässern bekannt geworden ist, bei der Entfernung organischer Dämpfe aus Chlorwasserstoffgas keine technisch verwertbare Wirkung zeigen.
Das erfindungsgemäße Verfahren kann in ein- oder mehrstufiger Ausführung zur Anwendung gelangen.
Die hohe Adsorptionskapazität und leichte Regenerierbarkeit der bevorzugten Adsorberharze sind die Voraussetzung für eine ökonomische Rückgewinnung der adsorbierten organischen Substanzen. Hierbei kommt dem Einsatz von Wasserdampf eine verfahrensbestimmende Bedeutung zu. Bei an sich möglicher Verwendung eines Inertgases zur Desorption der organischen Stoffe, wären die organischen Stoffe wieder aus diesem Inertgasstrom durch Tieftemperaturkondensation zu entfernen, d. h. das Problem wäre lediglich von Chlorwasserstoffgas auf ein Inertgas übertragen worden. In dem vorgestellten Verfahren besteht der Sinn des Einsatzes der hocheffektiven Adsorberharze gerade darin, das Ausfrieren der organischen Dämpfe aus einem großen Inertgasüberschuß zu vermeiden.
Zur Regenerierung der erfindungsgemäß verwendeten Adsorberharze werden allgemein nur 1 bis 2 Volumenteile Wasser als Niederdruckdampf bezogen auf das eingesetzte Harzvolumen benötigt. Die Regenerierzeit beträgt nur 20 bis 120 Minuten. Daraus resultiert ein besonders energetischer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, da weiter keine thermische Energie benötigt wird.
Es ist auch möglich, die Desorption der am Adsorberharz gebundenen organischen Stoffe mittels organischer Lösungsmittel, z. B. Alkoholen oder Ketonen, vorzunehmen. Das Lösungsmittel wird dann aus dem erhaltenen Regenerat durch einfaches Abtreiben für eine Kreislaufführung zurückgewonnen, während im Rückstand die aus dem Gasgemisch abgetrennten organischen Substanzen zurückbleiben. Dieses Regenerierverfahren benötigt zwar mehr Energie als die Desorption mit Wasserdampf, liegt aber energetisch immer noch günstiger als die Regenerierverfahren von Aktivkohle.
Ein weiterer Vorteil ergibt sich aus der überlegenen mechanischen Festigkeit der Adsorberharze auf Basis von vernetzten Styren-Divinylbenzen-Copolymeren gegenüber Aktivkohlen. Es ist hinlänglich bekannt, daß z. B. funktionalisierte Styren-Divinylbenzen-Copolymere als Ionenaustauscherharze an vielen Stellen der Industrie eingesetzt werden und eine durchschnittliche Lebensdauer von etwa fünf bis 20 Jahre aufweisen, während Aktivkohle bei jeder Regenerierung einen beträchtlichen Masseverlust erfährt.
Die nachfolgenden Ausführungsbeispiele beschreiben das erfindungsgemäße Verfahren.

Beispiel 1
Über ein in einer zylindrischen Filtersäule (Durchmesser 200 mm, zylindrische Mantelhöhe 1 500 mm) angeordnetes Bett aus 30 l Wofatit Y 77 wurde im Aufstrom bei 20 °C ein Chlorwasserstoffgasstrom mit einer Fließgeschwindigkeit von 100 m/h (3 m^3/h) geleitet, der einen Benzengehalt von 180 bis 190 mg/l und einen Chlorbenzengehalt von 2 bis 3 mg/l aufwies. Stündlich wurden am Kopf der Filtersäule Gasproben entnommen und hinsichtlich Benzengehalt und Chlorbenzengehalt analysiert. Bei einem Anstieg des Benzengehaltes auf 18 mg/l (10 % Schlupf) am oberen Säulenausgang wurde der Chlorwasserstoffstrom unterbrochen und die Säule im Abstrom innerhalb von 30 min mit 30 kg Wasserdampf bei einer Temperatur von 130 °C beaufschlagt. Das am unteren Ende der Filtersäule austretende Gemisch aus Wasserdampf, Benzen und Chlorbenzen wurde durch einen Kühler kondensiert und mittels eines Abscheiders die organische Phase von der wäßrigen getrennt. Nach der Desorption wurde das Adsorberpolymer durch Hindurchleiten von Luft im Aufstrom getrocknet und erneut zur Chlorwasserstoffgasreinigung eingesetzt. Nachfolgende Tabelle gibt die Versuchsergebnisse von zwei aufeinanderfolgenden Zyklen wieder:

Benzengehalt im Filtersäulenausgang

Zeit		1. Zyklus	2. Zyklus
1. Stunde	mg/l	2	1
2.–10. Stunde	mg/l	< 1	< 1
11. Stunde	mg/l	2	1
12. Stunde	mg/l	5	4
13. Stunde	mg/l	10	8
14. Stunde	mg/l	25	21
Desorbierte Menge kg Benzen		7,35	7,42

Beispiel 2

In der gleichen Apparatur wie Beispiel 1 wurde über 30 l Wofatit Y 77 ein Chlorwasserstoffgasstrom bei 18 °C mit einer Fließgeschwindigkeit von 200 m/h (6 m^3/h) geleitet, der folgende Verunreinigungen enthielt: Benzen 15 bis 25 mg/l, Chlorbenzen 2 bis 3 mg/l, o-Dichlorbenzen 1 bis 2 mg/l. Erst nach einer Laufzeitlänge von 52 Stunden, in denen der Benzengehalt des gereinigten Gases stets unter 1 mg/l lag (Chlorbenzen und o-Dichlorbenzen waren nicht nachweisbar), stieg der Benzengehalt auf 5 mg/l an und der Gasstrom wurde unterbrochen. Durch Desorption mit Wasserdampf wurden 6,2 kg Benzen, 0,78 kg Chlorbenzen und 0,35 kg o-Dichlorbenzen zurückgewonnen.