

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



PCT

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
23. Oktober 2008 (23.10.2008)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2008/125235 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:  
*C01B 7/07* (2006.01)      *B01D 53/04* (2006.01)

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, 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.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/002687

(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, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
4. April 2008 (04.04.2008)

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2007 018 016.2      17. April 2007 (17.04.2007) 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): AUREL, Wolf [DE/DE]; Veilchenweg 18, 42489 Wülfrath (DE). SCHLÜTER, Oliver Felix-Karl [DE/DE]; Hohe-Str. 10, 51371 Leverkusen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER MATERIALSCIENCE AG; Law and Patents, Patents and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).

(54) Title: ADSORPTION PROCESS FOR REMOVING INORGANIC COMPONENTS FROM A HYDROCHLORIC ACID GAS FLOW

(54) Bezeichnung: ADSORPTIONSPROZESS ZUR ENTFERNUNG ANORGANISCHER KOMPONENTEN AUS EINEM CHLORWASSERSTOFF ENTHALTENDEN GASSTROM

(57) Abstract: The invention relates to a method for removing inorganic components from a crude gas flow containing hot hydrochloric acid. Said method comprises the steps: A) introducing the hot crude gas that contains HCl and impurities to an adsorption bed, B) adsorbing the inorganic components from the HCl-containing crude gas onto an absorber, C) withdrawing the purified HCl gas from the adsorption bed.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Entfernung anorganischer Komponenten aus einem heißen Chlorwasserstoff enthaltenden Rohgasstrom mit den Schritten: A) Einbringung des heißen HCl-haltigen verunreinigten Rohgases in ein Adsorberbett, B) Adsorption der anorganischen Komponenten aus dem HCl-haltigen Rohgas an einem Absorber, C) Ableitung des gereinigten HCl-Gases aus dem Adsorberbett.

WO 2008/125235 A1

**Adsorptionsprozess zur Entfernung anorganischer Komponenten aus einem Chlorwasserstoff enthaltenden Gasstrom**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung von Chlorwasserstoff enthaltenden Gasströmen, die mit anorganischen Verbindungen verunreinigt sind, mittels Adsorption.

Speziell betrifft die Erfindung die Reinigung von Chlorwasserstoff enthaltenden Prozessgasen der Chlorwasserstoffoxidation, insbesondere der katalysierten Chlorwasserstoffoxidation.

Es existieren verschiedene Methoden zur Entfernung von organischen Verunreinigungen aus HCl enthaltenden Gasströmen, z. B. von Benzol aus HCl durch Auswaschen mit einer Mischung aus  $H_2SO_4$  / HOAc /  $H_2O$  (DE 24 13 043 A1) oder durch Adsorption an Aluminiumoxid (GB 1 090 521).

Zur Reinigung von HCl-Gas, das Phosgen enthält, wird Phosgen durch Auswaschen mit Dichlorethan entfernt (DE-A 11 07 18), was aufgrund des Einsatzes von organischen halogenierten Lösungsmittel nicht besonders attraktiv ist.

Für die Entfernung anorganischer Verunreinigungen aus Chlorwasserstoff sind nur wenige Methoden beschrieben, die meist über die Reinigung der Salzsäure, aber nicht des gasförmigen Chlorwasserstoffs ablaufen.

Zur Reinigung von Salzsäure werden z. B. wie in Hydrometallurgy (2005), 77(1-2), 81-88 beschrieben Ionentauscher zur Entfernung von Spuren von Chrom, Molybdän und Wolfram eingesetzt. Nachteilig ist die geringe Langzeitstabilität der Ionentauscher im Vergleich zu anorganischen Oxiden (Al, Si) und deren relativ schlechte Regenerierfähigkeit.

Die Entfernung von Arsen aus gasförmigem Chlorwasserstoff durch ein Aktivkohlebett wird in US-A-1 936 078 beschrieben. Die dabei eingesetzten Temperaturen sind in allgemeinen sehr gering (< 100 °C), so dass es nicht offensichtlich ist, ob eine Anwendung bei hohen Temperaturen überhaupt möglich ist. Zusätzlich ist aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit der Aktivkohle ein Einsatz für die Reinigung von  $O_2$  enthaltenden HCl-Gasströmen bei > 250 °C nicht möglich.

Zusätzlich führt bei Deacon-Produktgasen die Anwesenheit von Reaktionswasser zur Bildung von Salzsäure bei einer Temperatur unterhalb von 100 °C.

Die dargestellten Reinigungsverfahren des Standes der Technik besitzen den Nachteil, dass sie für eine Reinigung von HCl-Gasströmen bei Temperatur insbesondere oberhalb von 250 °C, wie sie beispielsweise in einem Deacon-Prozess vorkommen, nicht geeignet sind.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein verbessertes Reinigungsverfahren für einen Chlorwasserstoff enthaltenden Rohgasstrom bereitzustellen.

Erfindungsgemäß wird dies dadurch bewirkt, in dem die anorganischen Verunreinigungen bei hohen Temperaturen (> 120 °C Normaldruck), insbesondere bei mehr als 190 °C, durch das Leiten des Rohgases über ein Adsorberbett entfernt werden. Salzsäure, die aus dem so gereinigten Chlorwasserstoff erhalten werden kann, enthält nur noch Spuren an anorganischen Verunreinigungen und kann beispielsweise in Elektrolyse Verfahren oder als Neutralisationsmittel bzw. als Katalysator in chemischen Prozessen eingesetzt werden.

Die vorliegende Erfindung hat weiterhin insbesondere noch die Verringerung des Verlustes von Wertstoffkomponenten wie Ruthenium in der Prozessgasreinigung von mit anorganischen Verbindungen verunreinigten Chlorwasserstoff enthaltenden Gasströmen zum Ziel. Dies kann durch Aufarbeitung des Adsorptionsbettes erreicht werden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Entfernung anorganischer Komponenten aus einem heißen, Chlorwasserstoff enthaltenden Rohgasstrom mit den Schritten:

- A) Einbringung des heißen HCl-haltigem verunreinigtem Rohgas in einem Adsorberbett
- B) Adsorption Metallkomponenten aus HCl-haltigem Rohgas an einem Adsorbens
- C) Entfernung gereinigtes HCl-Gas aus Adsorberbett

Unter anorganischen Verunreinigungen im Sinne der Erfindung werden verstanden Titanverbindungen, insbesondere Titanchlorid, Titanoxide, Titanoxidchloride, Rutheniumverbindungen, insbesondere Rutheniumoxide, Rutheniumchloride, Rutheniumoxidchloride, Chromverbindungen, insbesondere Chromoxide, Chromchloride oder Chromoxidchloride, Zinnverbindungen, insbesondere Zinnoxide, Zinnchloride, Zinnoxidchloride, Kupferverbindungen, insbesondere Kupferoxide, Kupferchloride oder Kupferoxidchloride, Zirkonverbindungen, Zirkonoxide, Zirkonchloride, Zirkonoxidchloride, ferner Silizium-, Aluminium-, Gold-, Silber-, Bismut-, Cobalt-, Eisen-, Mangan-, Molybdän-, Nickel-, Magnesium- und Vanadiumverbindungen, insbesondere in Form von Oxid, Chloriden oder Oxidchloriden. Bevorzugt werden mit dem Verfahren Zinnverbindungen, Rutheniumverbindungen oder Titanverbindungen der vorgenannten Art entfernt.

Als Adsorptionsmittel für die Adsorption B) kommen hierbei in der Regel Zeolithe, Aluminiumoxid, (insbesondere auch als metallorganischer Komplex),  $\text{SiO}_2$  (insbesondere in Form von Kieselgel), Aluminium-Silicalite (insbesondere in Form von Bentonit) und sonstige Metalloxide zum Einsatz. Bevorzugt ist gamma-Aluminiumoxid.

Die BET-Oberfläche des Adsorptionsmittels, insbesondere des Aluminiumoxids, liegt bevorzugt im Bereich von 10-1000  $\text{m}^2/\text{g}$ , besonders bevorzugt im Bereich von > 25  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Gängige Apparatetypen zur Herstellung eines intensiven Gas-Adsorbens Kontaktes sind einfache Festbetten, Fließbetten, Wirbelbetten oder auch als ganzes bewegbare Festbetten. Eine andere Möglichkeit besteht darin das Adsorberbett in einem Deaconreaktor, als nachgelagerte Schüttung zum Katalysatorbett einzusetzen.

Die Vorteile der adsorptiven Entfernung von Metallkomponenten aus Gasströmen sind, dass die so hoch gereinigte HCl für den Einsatz in der HCl-Elektrolyse, insbesondere mittels Sauerstoff-Verzehr-Kathode, als Katalysator und als Neutralisationsmittel für die chemische Synthese ohne weitere Nachbehandlung geeignet ist. Beispielsweise bei der HCl-Elektrolyse mittels Sauerstoff-Verzehr-Kathode setzen insbesondere vierwertige Kationen (z. B. Zinn- oder Titanverbindungen) die Zellspannung herauf und setzen so die Lebensdauer der Elektrolyse-Zellen unerwünschterweise herab.

Das Verfahren wird besonders bevorzugt angewendet, wenn der chlorwasserstoffhaltige gereinigte Gasstrom aus einem Produktionsverfahren zur Herstellung von Chlor aus Chlorwasserstoff und Sauerstoff stammt, insbesondere einer katalysierten Gasphasenoxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff oder einer nicht-thermischen Umsetzung von Chlorwasserstoff und Sauerstoff. Die Kopplung mit der katalysierten Gasphasenoxidation von Chlorwasserstoff mit Sauerstoff (Deacon-Verfahren) ist besonders bevorzugt.

Besonders bevorzugt wird wie oben bereits beschrieben das als Deacon-Prozess bekannte katalytische Verfahren in Kombination mit dem erfundungsgemäßen 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 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 zum Chlorwasserstoff 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 Normaldruck längerer Verweilzeit zu arbeiten.

Geeignete bevorzugte Katalysatoren für das Deacon-Verfahren enthalten Rutheniumoxid, Rutheniumchlorid oder andere Rutheniumverbindungen auf Zinnoxid, Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Titandioxid oder Zirkondioxid als Träger. Geeignete Katalysatoren können beispielsweise durch Aufbringen von Rutheniumchlorid auf den Träger und anschließendes Trocknen oder Trocknen und Kalzinieren 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 Chromoxid enthalten.

Die katalytische Chlorwasserstoff- Oxidation kann adiabatisch oder bevorzugt isotherm oder 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 bevorzugt auch mehrstufig durchgeführt werden.

Bei der adiabatischen, 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 Zwischenkühlung eingesetzt werden. Der Chlorwasserstoff kann entweder vollständig zusammen mit dem Sauerstoff vor dem ersten Reaktor oder über die verschiedenen 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 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, Edelstahl oder Nickellegierungen eingesetzt werden. Beim bevorzugten Einsatz von Katalysatorformkörpern sollte das Inertmaterial bevorzugt ähnliche äußereren Abmessungen 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 Trägermaterialen, die auch dotiert sein können, bevorzugt sind gegebenenfalls dotierte Rutheniumkatalysatoren. Als Trägermaterialen eignen sich beispielsweise Siliziumdioxid, Graphit, Titandioxid mit Rutil- oder Anatas-Struktur, Zinndioxid, Zirkondioxid, Aluminiumoxid oder deren Gemische, bevorzugt Titandioxid, Zirkondioxid, Aluminiumoxid, Zinndioxid oder deren Gemische, besonders bevorzugt  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Aluminiumoxid, Zinndioxid oder deren Gemische.

Die Kupfer- bzw. die Rutheniumträgerkatalysatoren können beispielsweise durch Tränkung des Trägermaterials mit wässrigen Lösungen von  $\text{CuCl}_2$  bzw.  $\text{RuCl}_3$  und gegebenenfalls eines Promotors 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 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 300°C beispielsweise unter einer Stickstoff-, Argon- oder Luftatmosphäre getrocknet und gegebenenfalls kalziniert werden. Bevorzugt werden die Formkörper zunächst bei 100 bis 150°C getrocknet und anschließend bei 200 bis 400°C kalziniert.

Der Umsatz an Chlorwasserstoff im einfachen Durchgang kann bevorzugt auf 15 bis 95 %, bevorzugt 40 bis 90 %, besonders bevorzugt 50 bis 90 % begrenzt werden. Nicht umgesetzter Chlorwasserstoff 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 bis 20:1, bevorzugt 1:1 bis 8:1, besonders bevorzugt 1:1 bis 5:1.

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

In einem weiteren Schritt wird das gebildete Chlor abgetrennt. Der Abtrennschritt umfasst üblicherweise mehrere Stufen, nämlich die Abtrennung 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 durch Auskondensieren von wässriger Salzsäure aus dem Produktgasstrom der Chlorwasserstoffoxidation durch Abkühlung erfolgen. Chlorwasserstoff kann auch in verdünnter Salzsäure oder Wasser absorbiert werden.

Das mit anorganischen Verunreinigungen beladene Adsorptionsmaterial wird in zweckmäßigen zeitlichen Abständen durch frisches Adsorptionsmittel ersetzt. Die im Adsorptionsmittel enthaltenen wertvollen Metallverbindungen (insbesondere Ruthenium- oder andere Edelmetallverbindungen) werden durch geeignete grundsätzlich bekannte Aufschlussverfahren vom Adsorptionsmittel entfernt und der Wiederverwendung zugeführt.

## Beispiele

### **Beispiel 1 (Vergleich)**

In einem Festbettreaktor werden 50 g Katalysator eines Zinndioxid-geträgerten Rutheniumchloridkatalysators (Gehalt RuCl<sub>3</sub>, 4 Gew.-%) mit 150 g Glaskörper verdünnt und bei 4 bar und 350°C mit 40,5 l/h Chlorwasserstoff, 315 l/h Sauerstoff und 252 l/h Stickstoff durchströmt. Der Umsatz an Chlorwasserstoff beträgt > 95%. Aus dem Produktstrom, der neben nicht umgesetzten Edukten und Stickstoff zu gleichen Teilen aus Chlor und Wasser besteht, werden das Wasser und der nicht umgesetzte Chlorwasserstoff in einem Kondensator abgetrennt. Das Kondensat wird anschließend mittels ICP-OES analysiert. Es ergibt sich im Mittel ein Zinngehalt von 72 mg Sn und ein Rutheniumgehalt von 0,5 mg pro kg Kondensat. Die einzelnen Messwerte sind unter D bis F in Tabelle 1 wiedergegeben.

### **Beispiel 2**

In einem Festbettreaktor werden 50 g Katalysator mit 150 g Glaskörper verdünnt und bei 4 bar und 350°C mit 40,5 l/h Chlorwasserstoff, 315 l/h Sauerstoff und 252 l/h Stickstoff durchströmt. Der Umsatz an Chlorwasserstoff beträgt > 95%. Der heiße Produktgasstrom (195 °C) wird über einen Adsorber ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Hersteller Saint-Gobain, Typ SA3177, 3 mm Pellets) zu einem Kondensator geleitet. Aus dem Produktstrom, der neben nicht umgesetzten Edukten und Stickstoff zu gleichen Teilen aus Chlor und Wasser besteht, werden das Wasser und der nicht umgesetzte Chlorwasserstoff in einem Kondensator abgetrennt. Das Kondensat wird anschließend mittels ICP-OES analysiert. Es ergibt sich ein Zinngehalt von im Mittel  $\leq$  1 mg Sn pro kg Kondensat. Der Rutheniumgehalt ist unterhalb der Nachweigrenze. Die Messwerte sind unter A bis C in Tabelle 1 wiedergegeben.

**Tabelle 1: Zinn- und Rutheniumgehalt im Kondensat bei Versuchen mit und ohne Adsorber**

Versuch	A	B	C	D	E	F
Sn [mg/kg Kond.]	1,17	0,94	0,50	63	75	78
Ru [mg/kg Kond.]	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,61	0,11	0,85

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Entfernung anorganischer Komponenten aus einem heißen Chlorwasserstoff enthaltenden Rohgasstrom mit den Schritten:
  - A) Einbringung des heißen HCl-haltigen verunreinigten Rohgases in ein Adsorberbett,
  - B) Adsorption der anorganischen Komponenten aus dem HCl-haltigen Rohgas an einem Absorber,
  - C) Ableitung des gereinigten HCl-Gases aus dem Adsorberbett.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Adsorption B) bei einer Temperatur von wenigstens 120 °C, bevorzugt 190 bis 400 °C, durchgeführt wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Adsorptionsmittel wenigstens eines aus der Reihe: Zeolithe, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Aluminiumsilicalit, bevorzugt  $\gamma$ -Aluminiumoxid, verwendet wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Adsorptionsmittel eine spezifische Oberfläche nach BET von 10 bis 1000 m<sup>2</sup>/g, bevorzugt 25 bis 1000 m<sup>2</sup>/g aufweist.
5. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Adsorptionsmittel in Form eines Festbettes vorliegt, insbesondere als nachgelagerte Schüttung zu einem Katalysatorfestbett.
6. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganische Verunreinigung eine oder mehrere der folgenden Metallverbindungen umfasst: Titan-, Ruthenium-, Chrom-, Zinn-, Kupfer-, Zirkon-, Silizium-, Aluminium-, Gold-, Silber-, Rhodium-, Iridium-, Platin-, Paladium-, Bismut-, Cobalt-, Eisen-, Mangan-, Molybdän-, Nickel-, Magnesium- und Vanadiumverbindungen.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallverbindungen in Form ihrer Chloride, Oxide oder Oxidchloride vorliegen.
8. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Adsorption bei einem Druck von 1 bis 25 bar, bevorzugt 2 bis 20 bar, besonders bevorzugt 4 bis 15 bar, erfolgt.

9. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Rohgas noch wenigstens eines der Gase aus der Reihe: Chlor, Sauerstoff, Wasser, Inertgas, insbesondere Kohlendioxid, Stickstoff, Helium, Neon, Argon, Krypton, umfasst.
10. Verfahren nach wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass im Anschluss an die Ableitung C) das gereinigte Chlorwasserstoffgas in Wasser oder verdünnter Salzsäure gelöst und vom Restgas getrennt wird.
11. Verwendung der Salzsäure aus dem Verfahren nach Anspruch 10 zur Salzsäureelektrolyse oder als saurer Katalysator oder als Neutralisationsmittel in chemischen Verfahren.
12. Verfahren zur Herstellung von Chlor aus Chlorwasserstoff und Sauerstoff, insbesondere in Gegenwart von Katalysator (Deacon-Verfahren), dadurch gekennzeichnet, dass der nach der Oxidation erhaltene Teil von nicht umgesetztem Chlorwasserstoff umfassende Produktgassstrom einer Reinigung gemäß einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9 unterzogen wird.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2008/002687

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
INV. C01B7/07 B01D53/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
B01D C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 395 070 B1 (BHADHA PAUL M [US] ET AL) 28 May 2002 (2002-05-28) column 12, lines 42-46; claims 36,41-53; example 7; table 7	1-7
X	WO 2006/014655 A (MYKROLIS CORP [US]; ALVAREZ DANIEL JR [US]; SCOGGINS TROY B [US]; NGUY) 9 February 2006 (2006-02-09) page 6, line 28 - page 7, line 10 page 9, lines 14-23; claims 1-7,10,11,18-20 page 8, lines 3-18; table 1	1,3-8
X	GB 1 186 941 A (SIR SOC ITALIANA RESINE SPA [IT]) 8 April 1970 (1970-04-08) page 2, lines 12-32; claims 11-15	1,3,5,9, 12

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 September 2008

Date of mailing of the international search report

26/09/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Focante, Francesca

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2008/002687
---

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 128 626 A (MERCHANT DIHRENDRA R) 5 December 1978 (1978-12-05) column 1, line 59 - column 2, line 28; example 4; table	1,5,8-11
X	US 4 053 558 A (CAMPBELL RAMSEY G) 11 October 1977 (1977-10-11) column 3, lines 8-10; claims 1,2	1,3,6,7, 9
X	DE 26 17 689 A1 (LUMMUS CO) 4 November 1976 (1976-11-04) page 7, lines 10-28; claims 1,2,5-8; figure; examples 1,2; table	1,3,5,6, 8,9
X	DE 730 177 C (METALLGESELLSCHAFT AG) 7 January 1943 (1943-01-07) the whole document	1

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

## Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/002687

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 6395070	B1	28-05-2002	CA CN EP HK JP WO US	2345968 A1 1328480 A 1163041 A1 1042662 A1 2002526237 T 0020101 A1 6110258 A		13-04-2000 26-12-2001 19-12-2001 14-10-2005 20-08-2002 13-04-2000 29-08-2000
WO 2006014655	A	09-02-2006	CN EP JP KR US	1988948 A 1799329 A1 2008507397 T 20070043792 A 2008107580 A1		27-06-2007 27-06-2007 13-03-2008 25-04-2007 08-05-2008
GB 1186941	A	08-04-1970		NONE		
'IS 4128626	A	05-12-1978	CA DE FR GB IT JP JP NL	991822 A1 2229571 A1 2141698 A1 1379793 A 957897 B 48048397 A 55006562 B 7207403 A		29-06-1976 28-12-1972 26-01-1973 08-01-1975 20-10-1973 09-07-1973 18-02-1980 19-12-1972
US 4053558	A	11-10-1977		NONE		
DE 2617689	A1	04-11-1976	BE CA FR GB JP NL US	841011 A1 1084668 A1 2308587 A1 1525064 A 51130696 A 7604088 A 4009214 A		16-08-1976 02-09-1980 19-11-1976 20-09-1978 13-11-1976 27-10-1976 22-02-1977
DE 730177	C	07-01-1943		NONE		

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/002687

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
INV. C01B7/07 B01D53/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
B01D C01B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 395 070 B1 (BHADHA PAUL M [US] ET AL) 28. Mai 2002 (2002-05-28) Spalte 12, Zeilen 42-46; Ansprüche 36,41-53; Beispiel 7; Tabelle 7	1-7
X	WO 2006/014655 A (MYKROLIS CORP [US]; ALVAREZ DANIEL JR [US]; SCOGGINS TROY B [US]; NGUY) 9. Februar 2006 (2006-02-09) Seite 6, Zeile 28 - Seite 7, Zeile 10 Seite 9, Zeilen 14-23; Ansprüche 1-7,10,11,18-20 Seite 8, Zeilen 3-18; Tabelle 1	1,3-8
X	GB 1 186 941 A (SIR SOC ITALIANA RESINE SPA [IT]) 8. April 1970 (1970-04-08) Seite 2, Zeilen 12-32; Ansprüche 11-15	1,3,5,9, 12

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
8. September 2008	26/09/2008
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Focante, Francesca

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/002687

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 128 626 A (MERCHANT DIHRENDRA R) 5. Dezember 1978 (1978-12-05) Spalte 1, Zeile 59 – Spalte 2, Zeile 28; Beispiel 4; Tabelle	1,5,8-11
X	US 4 053 558 A (CAMPBELL RAMSEY G) 11. Oktober 1977 (1977-10-11) Spalte 3, Zeilen 8-10; Ansprüche 1,2	1,3,6,7, 9
X	DE 26 17 689 A1 (LUMMUS CO) 4. November 1976 (1976-11-04) Seite 7, Zeilen 10-28; Ansprüche 1,2,5-8; Abbildung; Beispiele 1,2; Tabelle	1,3,5,6, 8,9
X	DE 730 177 C (METALLGESELLSCHAFT AG) 7. Januar 1943 (1943-01-07) das ganze Dokument	1

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/002687

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 6395070	B1	28-05-2002	CA	2345968 A1		13-04-2000
			CN	1328480 A		26-12-2001
			EP	1163041 A1		19-12-2001
			HK	1042662 A1		14-10-2005
			JP	2002526237 T		20-08-2002
			WO	0020101 A1		13-04-2000
			US	6110258 A		29-08-2000
WO 2006014655	A	09-02-2006	CN	1988948 A		27-06-2007
			EP	1799329 A1		27-06-2007
			JP	2008507397 T		13-03-2008
			KR	20070043792 A		25-04-2007
			US	2008107580 A1		08-05-2008
GB 1186941	A	08-04-1970		KEINE		
US 4128626	A	05-12-1978	CA	991822 A1		29-06-1976
			DE	2229571 A1		28-12-1972
			FR	2141698 A1		26-01-1973
			GB	1379793 A		08-01-1975
			IT	957897 B		20-10-1973
			JP	48048397 A		09-07-1973
			JP	55006562 B		18-02-1980
			NL	7207403 A		19-12-1972
US 4053558	A	11-10-1977		KEINE		
DE 2617689	A1	04-11-1976	BE	841011 A1		16-08-1976
			CA	1084668 A1		02-09-1980
			FR	2308587 A1		19-11-1976
			GB	1525064 A		20-09-1978
			JP	51130696 A		13-11-1976
			NL	7604088 A		27-10-1976
			US	4009214 A		22-02-1977
DE 730177	C	07-01-1943		KEINE		