(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

Wirtschaftspatent

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes zum Patentgesetz.

ISSN 0433-6461 (11) 1577 89

Int.Cl.³ 3(51) C 01 B 7/07

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) WP C 01 B/ 2288 031 (22) 01.04.81 (44) 08.12.82

(71) VEB CHEMISCHE WERKE BUNA, SCHKOPAU;DD;
(72) KOPPE, JUERGEN,DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;KRIPYLO, PETER,DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;
LINCK, WILLI,DIPL.-CHEM.;LINKE, WERNER,DIPL.-CHEM.;DD;
THOMAS, LUTZ-VOLKER,DIPL.-CHEM.;WOLF, HARTMUT,DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;DD;
(73) siehe (72)
(74) DIPL.-CHEM. O. HEYER, KOMB. VEB CHEM. WERKE BUNA, 4212 SCHKOPAU

(54) VERFAHREN ZUR REINIGUNG VON CHLORWASSERSTOFF AUS DER VINYLCHLORIDSYNTHESE

(57)Verfahren zur Reinigung von Chlorwasserstoff aus der Vinylchloridsynthese mit dem Ziel, diese Reinigung vollstaendig und in oekonomischer Weise durchzufuehren. Das wird erfindungsgemaeß dadurch erreicht, daß der verunreinigte Chlorwasserstoff vor der Aktivkohleadsorption einen mit einem Vinylchloridkatalysator gefuellten Reaktor durchstroemt. Der so gereinigte Chlorwasserstoff ist frei von Acetylen, Vinylchlorid, Ethylen und Dichlorethan und kann auch fuer solche Zwecke eingesetzt werden, fuer die ansonsten der durch Reaktion von Chlor mit Wasserstoff erhaltene Chlorwasserstoff eingesetzt werden mußte.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Reinigung von Chlorwasserstoff aus der Vinylchloridsynthese

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von Chlorwasserstoff, der bei der Spaltung von 1,2-Dichlorethan zu Vinylchlorid anfällt. Der gereinigte Chlorwasserstoff kann beispielsweise für Hydrochlorierungen vorteilhaft eingesetzt werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß bei der Spaltung von 1,2-Dichlorethan zu Vinylchlorid und nach dem Abtrennen der Hauptmenge des Vinylchlorids ein Chlorwasserstoffgemisch anfällt, das folgende Hauptkomponenten enthält:

Chlorwasserstoff	99,5 Vol %
Acetylen	1 500 - 2 500 Vppm
Vinylchlorid	50 - 300 Vppm
Ethylen	100 - 200 Vppm

In der DE-OS 2438 153 wird zur selektiven Entfernung des Acetylens aus dem Chlorwasserstoffgemisch vorgeschlagen, dieses Gemisch mittels Platinmetallkatalysatoren zu hydrieren. Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß keine Entfernung der Verunreinigungen erfolgt, sondern nur eine Umwandlung derselben in andere Verunreinigungen vorgenommen wird.
Als unökonomisch erweist sich außerdem der Einsatz des relativ teuren Platinkatalysators.

Die DE-AS 2148 954 und die DE-OS 2640 938 beschreiben Verfahren zur Entfernung des Vinylchlorids aus Gasgemischen mittels Adsorption des Vinylchlorids an Aktivkohle. Diese Verfahren besitzen den Nachteil, daß die anderen Verunreinigungen, insbesondere das Acetylen, im Chlorwasserstoff verbleiben.

In der US-PS 3453 073 wird vorgeschlagen, Chlorwasserstoff aus chlorierten Kohlenwasserstoffen mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen derart zurückzugewinnen, daß das entsprechende Gasgemisch mit Wasser und Sauerstoff durch das Bett eines Molybdäntrioxid-Phosphorsäure-Aktivkohle-Katalysators bei 300 °C bis 600 °C geleitet und der entstehende Chlorwasserstoff aus den Abgasen abgetrennt wird. Nach dieser Ver-

fahrensweise erfolgt nur eine Umwandlung der Ausgangsstoffe, während das Problem der anschließenden Trennung der einzelnen Komponenten nicht gelöst ist.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, in einfacher und ökonomischer Weise den bei der Spaltung von 1,2-Dichlorethan zu Vinylchlorid anfallenden Chlorwasserstoff von Verunreinigungen wie Acetylen, Ethylen, Vinylchlorid und Dichlorethan vollständig zu befreien.

Darlegung des Wesens der Erfindung

- die technische Aufgabe, die durch die Erfindung gelöst wird

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Reinigung von Chlorwasserstoff, der bei der Vinylchloridsynthese anfällt, mittels Adsorption zu entwickeln, um das bei der Spaltung von 1,2-Dichlorethan zu Vinylchlorid anfallende Chlorwasserstoffgas auf ökonomische Weise vollständig zu reinigen.

- Merkmale der Erfindung

Die technische Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß der verunreinigte Chlorwasserstoff vor der Aktivkohleadsorption einen mit Vinylchloridkatalysator, bestehend aus einer mit Quecksilber (II)-chlorid imprägnierten Aktivkohle, gefüllten Reaktor durchströmt. Der Vinylchloridkatalysator wird zweckmäßigerweise bei 100 °C bis 250 °C in allgemein üblichen Reaktoren für katalytische Prozesse betrieben, während die Adsorption an der Aktivkohle in bekannter Verfahrensweise bei Raumtemperatur durchgeführt wird. Während der Vinylchloridkatalysator keine Ermüdungserscheinungen zeigte, war die Ad-

sorptions-Aktivkohle regelmäßig zu regenerieren. Das Regenerieren erfolgt im Adsorber mittels Durchleiten von Inertgas durch die erschöpfte Aktivkohle bei 150 °C bis 250 °C.
Der derartig gereinigte Chlorwasserstoff kann beispielsweise zur Hydrochlorierung eingesetzt werden.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Verfahrensweise gewährleistet eine ökonomische und vollständige Reinigung des bei der Spaltung von 1,2-Dichlorethan zu Vinylchlorid anfallenden Chlorwasserstoffs. Der gereinigte Chlorwasserstoff kann auf Grund seiner hohen Reinheit auch für solche Zwecke eingesetzt werden, für die ansonsten der durch Reaktion von Chlor mit Wasserstoff erhaltene Chlorwasserstoff eingesetzt werden mußte.

Die Erfindung wird durch nachfolgende Beispiele näher erläutert.

Ausführungsbeispiele

Für die Beispiele 1 - 3 wurde ein Chlorwasserstoff, welcher bei der Spaltung von 1,2-Dichlorethan zu Vinylchlorid anfällt, eingesetzt, der folgende Verunreinigungen enthielt. (Der Nachweis erfolgte gaschromatografisch mittels Flammenionisationsdetektor):

Acetylen	0,25 - 0,5 Vol %
Vinylchlorid	0,002 - 0,01 Vol %
Ethylen	0,005 - 0,03 Vol %
Dichlorethan	0,007 - 0,09 Vol %

Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

200 l/h Chlorwasserstoff durchströmten 1 kg Vinylchloridkatalysator, der aus einer mit 10 % $HgCl_2$ imprägnierten

Aktivkohle bestand und bei 180 °C betrieben wurde, und im Anschluß daran 3 kg Aktivkohle. Danach konnte im gereinigten Chlorwasserstoff von den Verunreinigungen Acetylen, Vinylchlorid, Ethylen und Dichlorethan gaschromatografisch nichts mehr nachgewiesen werden.
Der Vinylchloridkatalysator zeigte über den gesamten Versuchszeitraum von 3 Monaten keine Ermüdungserscheinungen, während die Aktivkohle nach jeweils 14 Tagen zu regenerieren war. Das Regenerieren erfolgte mittels Durchleiten von Stickstoff bei 200 °C und dauerte jeweils 5 Stunden.

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

300 l/h Chlorwasserstoff durchströmten 2 kg Vinylchloridkatalysator, der aus einer mit 8 % $HgCl_2$ imprägnierten Aktivkohle bestand und bei 210 °C betrieben wurde, und im Anschluß daran 4 kg Aktivkohle. Im gereinigten Chlorwasserstoff konnten die Verunreinigungen Acetylen, Vinylchlorid, Ethylen und Dichlorethan nicht mehr nachgewiesen werden.

Der Vinylchloridkatalysator zeigte auch hierbei über den gesamten Versuchszeitraum von 4 Monaten keine Ermüdungserscheinungen, während die Aktivkohle - wie im Beispiel 1 - aller 14 Tage zu regenerieren war.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

300 l/h Chlorwasserstoff durchströmten 4 kg Aktivkohle. Im Anschluß daran erhielt der Chlorwasserstoff an Verunreinigungen 0,2 - 0,47 Vol % Acetylen sowie 0,003 - 0,025 Vol % Ethylen.

Vinylchlorid und Dichlorethan konnten nicht nachgewiesen werden. Die Aktivkohle war - wie im Beispiel 1 - aller 14 Tage zu regenerieren.

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Reinigung von Chlorwasserstoff, der bei der Spaltung von 1,2-Dichlorethan zu Vinylchlorid anfällt, mittels Adsorption an Aktivkohle, gekennzeichnet dadurch, daß der verunreinigte Chlorwasserstoff vor der Aktivkohleadsorption einen mit einem Vinylchloridkatalysator, bestehend aus einer mit Quecksilber (II)-chlorid imprägnierten Aktivkohle, gefüllten Reaktor durchströmt.