



## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 01 B / 292 837 6  
(31) P3526801.8

(22) 24.07.86  
(32) 26.07.85

(44) 12.08.87  
(33) DE

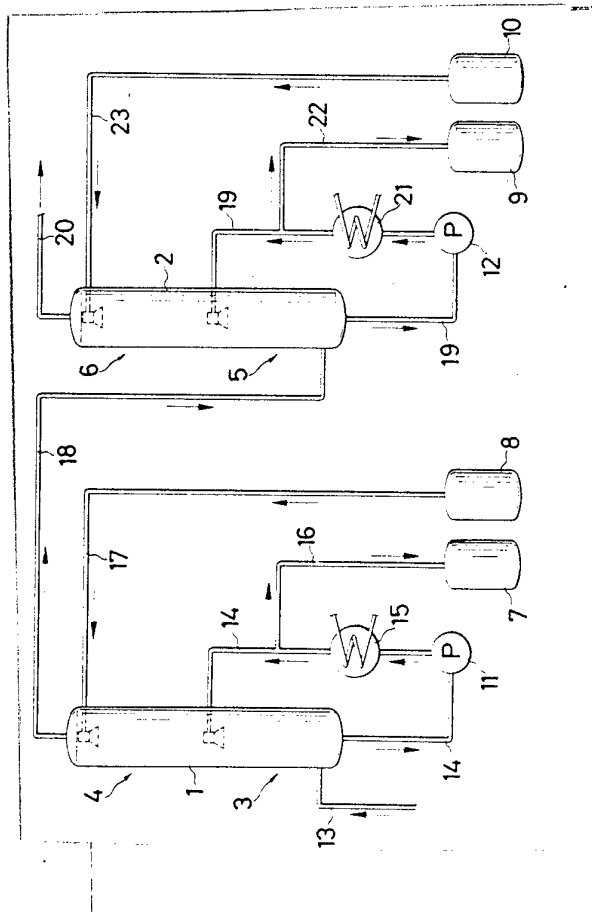
(71) siehe (73)

(72) Müller, Heinz; Lohmar, Elmar, Dr. Dipl.-Chem.; Scholz, Harald, Dr. Dipl.-Chem., DE

(73) Hoechst AG, 6230 Frankfurt (Main) 80, DE

## (54) Verfahren zur Reinigung von Chlorwasserstoffgas

(57) Mit der Erfindung wird ein Verfahren zur Reinigung eines bei der Herstellung von Chloressigsäuren durch katalytische Chlorierung von Essigsäure mit Chlorgas in Gegenwart von Essigsäureanhydrid und/oder Acetylchlorid als Nebenprodukt anfallenden Chlorwasserstoffgases, welches nach Vorreinigung noch etwa 0,1–3 Voll.-% Acetylchlorid und bis etwa 0,1 Vol.-% Chloracetylchlorid als Verunreinigungen enthält, durch zwei hintereinander geschaltete, im Gegenstrom betriebene, unterteilte Waschzonen beschrieben, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß in einer ersten Waschzone das Chlorwasserstoffgas mit konzentrierter Salzsäure gewaschen und in einer zweiten Waschzone das vorgereinigte Chlorwasserstoffgas mit konzentrierter Schwefelsäure nachgereinigt wird. Figur



**Erfindungsanspruch:**

1. Verfahren zur Reinigung eines bei der Herstellung von Chloressigsäuren durch katalytische Chlorierung von Essigsäure mit Chlorgas in Gegenwart von Essigsäureanhydrid und/oder Acetylchlorid als Nebenprodukt anfallenden Chlorwasserstoffgases, welches nach Vorreinigung noch etwa 0,1–3 Vol.-% Acetylchlorid und bis etwa 0,1 Vol.-% Chloracetylchlorid als Verunreinigungen enthält, durch zwei hintereinander geschaltete, im Gegenstrom betriebene, unterteilte Waschzonen, **gekennzeichnet dadurch**, daß in einer ersten Waschzone das Chlorwasserstoffgas mit konzentrierter Salzsäure gewaschen wird und in einer zweiten Waschzone das vorgereinigte Chlorwasserstoffgas mit konzentrierter Schwefelsäure nachgereinigt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das zu reinigende Chlorwasserstoffgas zunächst im unteren Teil der ersten Waschzone mit konzentrierter Salzsäure, die bis 15 Gew.-% Essigsäure, vorzugsweise bis 7–10 Gew.-% Essigsäure, enthalten kann, bei einer Temperatur von 10–50 °C, vorzugsweise 15–25 °C, behandelt wird und danach das Chlorwasserstoffgas im oberen Teil der ersten Waschzone mit konzentrierter Salzsäure bei einer Temperatur von 5–40 °C, vorzugsweise 18 bis 20 °C, gewaschen wird.
3. Verfahren nach Punkt 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß der untere Teil der ersten Waschzone mit 1–5 l, vorzugsweise 2–3 l, Waschflüssigkeit, bestehend aus konzentrierter Salzsäure und eventuell Essigsäure, pro m<sup>3</sup> Chlorwasserstoffgas – bezogen auf Normalbedingungen – beaufschlagt wird.
4. Verfahren nach Punkt 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß der obere Teil der ersten Waschzone mit 0,05–1 l, vorzugsweise 0,1 l konzentrierter Salzsäure pro m<sup>3</sup> Chlorwasserstoffgas – bezogen auf Normalbedingungen – beaufschlagt wird.
5. Verfahren nach Punkt 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Chlorwasserstoffgas aus dem oberen Teil der ersten Waschzone zunächst im unteren Teil der zweiten Waschzone mit einer Schwefelsäure, die bis zu 15 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 10 Gew.-% Wasser enthält, bei einer Temperatur von 10–40 °C, vorzugsweise 15–20 °C, gewaschen wird und danach das Chlorwasserstoffgas im oberen Teil der zweiten Waschzone mit konzentrierter Schwefelsäure bei einer Temperatur von 10–30 °C, vorzugsweise 18–20 °C, gewaschen wird.
6. Verfahren nach Punkt 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß der untere Teil der zweiten Waschzone mit 2–10 l, vorzugsweise 5–6 l Schwefelsäure, die bis zu 15 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 10 Gew.-% Wasser enthält, pro m<sup>3</sup> Chlorwasserstoffgas – bezogen auf Normalbedingungen – beaufschlagt wird.
7. Verfahren nach Punkt 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß der obere Teil der zweiten Waschzone mit 0,01–0,5 l, vorzugsweise 0,02–0,1 l konzentrierter Schwefelsäure pro m<sup>3</sup> Chlorwasserstoffgas – bezogen auf Normalbedingungen – beaufschlagt wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

**Anwendungsgebiet der Erfindung**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung eines Chlorwasserstoffgases, wie es bei der Herstellung von Chloressigsäuren durch katalytische Chlorierung von Essigsäure mit Chlorgas in Gegenwart von Essigsäureanhydrid und/oder Acetylchlorid im kontinuierlichen Betrieb als Nebenprodukt erhalten wird.

**Charakteristik der bekannten technischen Lösungen**

Nach Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, Band 5, Seiten 390 und 391, ist es bekannt, Chloressigsäuren durch Chlorierung von mindestens 98%iger Essigsäure mit Chlor unter Zusatz von Essigsäureanhydrid und/oder Acetylchlorid als Katalysator bei einer Temperatur von 85 °C oder höher kontinuierlich herzustellen. Die Verwertung des hierbei als Nebenprodukt anfallenden Chlorwasserstoffes verlangt die Entfernung der kondensierbaren Anteile, die als wertvolle Beschleuniger zweckmäßig in die Essigsäurechlorierung zurückgeführt werden. Zu diesem Zweck werden die abziehenden Gase mit Frischprodukt im Gegenstrom gewaschen und/oder durch Tiefkühlung von kondensierbaren Bestandteilen befreit.

Eine derartige Verfahrensweise zur Herstellung von Chloressigsäuren wird auch in der DE-OS 1 919 476 beschrieben, wobei zur Rückgewinnung von Acetylchlorid und gegebenenfalls weiterer Abgasprodukte des Reaktors das Reaktorabgas auf eine Temperatur von mindestens etwa 20 °C abgekühlt und außerdem im Gegenstrom mit dem zu chlorierenden Gemisch aus Essigsäure, Acetanhydrid und/oder Acetylchlorid gewaschen wird.

Das auf vorbeschriebene Weise gereinigte Chlorwasserstoffgas enthält noch zwischen 0,6 und 3 Vol.-% Carbonsäurechloride in Form von vorwiegend Acetylchlorid und gegebenenfalls etwas Chloracetylchlorid. Erfahrungsgemäß ist ein derartig verunreinigtes Rohchlorwasserstoffgas außerordentlich korrosiv, besonders wenn das Gas zur Kondensation der kondensierbaren Anteile komprimiert wird. Es war deshalb bisher nicht möglich, ein solches Rohchlorwasserstoffgas auf diesem Wege in herkömmlichen Vorrichtungen in dem Maße zu reinigen, daß das gereinigte Chlorwasserstoffgas für weitere chemische Reaktionen verwendet

werden kann. Man hat sich daher damit begnügt, das Rohchlorwasserstoffgas in Wasser bzw. Salzsäure zu absorbieren. Die dabei anfallende Salzsäure ist mit Essigsäure verunreinigt. Eine destillative Trennung des Salzsäure/Essigsäure-Gemisches bereitet aufgrund des geringen Siedepunktunterschiedes von Essigsäure und dem azeotropischen Gemisch von Chlorwasserstoff und Wasser Schwierigkeiten und ist außerdem unwirtschaftlich. Vielfach mußte deshalb die mit Essigsäure verunreinigte Salzsäure verworfen werden.

In der DE 2 522 286 C3 wird ein Verfahren zur Reinigung des Chlorwasserstoffgases, wie es bei der Herstellung von Chloressigsäure durch Chlorierung von Essigsäure anfällt, beschrieben, bei dem das Chlorwasserstoffgas im Gegenstrom mit einer Waschflüssigkeit behandelt wird, welche aus etwa 20–80 Gew.-%  $H_2SO_4$ , etwa 15–60 Gew.-% Essigsäure und etwa 5–50 Gew.-% Wasser besteht. Nachteilig bei diesem Reinigungsverfahren ist, daß hierbei eine im Kreislauf geführte verdünnte Schwefelsäure anfällt, die größere Mengen Essigsäure enthält und außerdem durch gelöste Salzsäure äußerst aggressiv und daher schwer zu handhaben ist. Nur durch einen aufwendigen Reinigungsprozeß konnte hieraus die Essigsäure zurückgewonnen werden.

### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten, einfachen und wirtschaftlichen Verfahrens zur Reinigung von Chlorwasserstoffgas aus der Herstellung von Chloressigsäuren durch katalytische Chlorhydrierung von Essigsäure mit Chlorgas, welches die Nachteile der bekannten Verfahren vermeidet.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Reinigungsverfahren zu finden, das eine wirtschaftliche Reinigung des Chlorwasserstoffgases, wie es bei der Herstellung von Chloressigsäuren durch Chlorierung von Essigsäure anfällt, ermöglicht, unter Bildung nur solcher Stoffe, die ohne aufwendige Reinigungsschritte wieder verwendet werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Reinigung eines bei der Herstellung von Chloressigsäuren durch katalytische Chlorierung von Essigsäure mit Chlorgas in Gegenwart von Essigsäureanhydrid und/oder Acetylchlorid als Nebenprodukt anfallenden Chlorwasserstoffgases, welches nach Vorreinigung noch etwa 0,1–3 Vol.-% Acetylchlorid und bis etwa 0,1 Vol.-% Chloracetylchlorid als Verunreinigungen enthält, durch zwei hintereinander geschaltete, im Gegenstrom betriebene, unterteilte Waschzonen, ist dadurch gekennzeichnet, daß in der ersten Waschzone das Chlorwasserstoffgas mit konzentrierter Salzsäure gewaschen wird und in der zweiten Waschzone das vorgereinigte Chlorwasserstoffgas mit konzentrierter Schwefelsäure nachgereinigt wird.

Zweckmäßig sind die beiden Waschzonen jeweils in einen unteren und einen oberen Teil aufgeteilt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt so durchgeführt, daß das zu reinigende Chlorwasserstoffgas zunächst im unteren Teil der ersten Waschzone mit konzentrierter Salzsäure, die bis 15 Gew.-% Essigsäure, vorzugsweise bis 7–10 Gew.-% Essigsäure, enthalten kann, bei einer Temperatur von 10–50°C, vorzugsweise 15–25°C, behandelt wird, und danach das Chlorwasserstoffgas im oberen Teil der ersten Waschzone mit konzentrierter Salzsäure bei einer Temperatur von 5–40°C, vorzugsweise 18 bis 20°C, gewaschen wird.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn der untere Teil der ersten Waschzone mit 1–5 l, vorzugsweise 2–3 l Waschflüssigkeit, bestehend aus konzentrierter Salzsäure und eventuell Essigsäure, pro  $m^3$  Chlorwasserstoffgas – bezogen auf Normalbedingungen – beaufschlagt und der obere 0,1 l konzentrierter Salzsäure pro  $m^3$  Chlorwasserstoffgas – bezogen auf Normalbedingungen – beaufschlagt wird.

Eine vorteilhafte Ausgestaltung des Verfahrens ist gegeben, wenn das Chlorwasserstoffgas aus dem oberen Teil der ersten Waschzone zunächst in den unteren Teil der zweiten Waschzone mit einer Schwefelsäure, die bis zu 15 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 10 Gew.-% Wasser enthält, bei einer Temperatur von 10–40°C, vorzugsweise 15–20°C, gewaschen wird und danach das Chlorwasserstoffgas im oberen Teil der zweiten Waschzone mit konzentrierter Schwefelsäure bei einer Temperatur von 10–30°C, vorzugsweise 18–20°C, gewaschen wird.

Eine gute Reinigung wird erzielt, wenn der untere Teil der zweiten Waschzone mit 2–10 l, vorzugsweise 5–6 l Schwefelsäure, die bis zu 15 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 10 Gew.-% Wasser enthält, pro  $m^3$  Chlorwasserstoffgas – bezogen auf Normalbedingungen – beaufschlagt wird.

Zweckmäßig ist, wenn der obere Teil der zweiten Waschzone mit 0,01–0,5 l, vorzugsweise 0,02–0,1 l konzentrierter Schwefelsäure pro  $m^3$  Chlorwasserstoffgas – bezogen auf Normalbedingungen – beaufschlagt wird.

Mit dem Verfahren der Erfindung kann nunmehr das Chlorwasserstoffgas, wie es bei der Herstellung von Chloressigsäure durch Chlorierung anfällt, so gereinigt werden, daß ein Chlorwasserstoff erhalten wird, das weniger als 10 ppm Wasser und weniger als 5 ppm Essigsäure enthält.

Die aus der ersten Waschzone anfallende konzentrierte Salzsäure mit bis zu 15 Gew.-% Essigsäure kann quantitativ in die Monochloressigsäureherstellung rückgeführt werden, wo diese Salzsäure zur Hydrolyse von Säurechloriden bzw. -anhydriden genutzt wird.

Die aus der zweiten Waschzone anfallende Schwefelsäure mit bis zu 15 Gew.-% Wasser enthält weniger als 0,5 Gew.-% Essigsäure und weniger als 0,1 Gew.-% Chlorwasserstoff. Durch Ausblasen mit Luft kann der Chlorwasserstoffgehalt der Schwefelsäure auf < 10 ppm abgereichert und kann diese beispielsweise direkt zum Aufschluß von Phosphaterzen eingesetzt werden.

### Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einem Beispiel näher erläutert. Die beiliegende Zeichnung zeigt ein Fließschema des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Aus der Monochloressigsäureherstellung werden über die Leitung 13 1800 Nm<sup>3</sup>/h Chlorwasserstoffgas mit 0,15 Vol.-% Acetylchlorid, 0,01 Vol.-% Chloracetylchlorid und 0,1 Vol.-% Essigsäure als Verunreinigungen in die erste Waschzone 1 eingeführt. Über den Flüssigkeitskreislauf 14 mit der Pumpe 11 werden 4 m<sup>3</sup>/h Waschlösung, enthaltend 39,8 Gew.-% Chlorwasserstoff und 8,9 Gew.-% Essigsäure, im unteren Teil 3 der ersten Waschzone 1 umgewälzt. Mittels Solekühler 15 wird die Waschlösung auf 17 °C eingestellt. Der untere Teil 3 der ersten Waschzone 1 ist ein Kolonnenschuß mit einem lichten Durchmesser von 700 mm und 10 Glockenböden. Über die Leitung 17 wird konzentrierte Salzsäure aus dem Vorratsbehälter 8 in den oberen Teil 4 der ersten Waschzone 1 in einer Menge von 180 l/h einer Temperatur von 20 °C eingebracht. Der obere Teil 4 der ersten Waschzone 1 ist ein Kolonnenschuß mit einem lichten Durchmesser von 700 mm und 10 Glockenböden.

Über die Leitung 16 wird die verbrauchte Waschlösung in den Vorratsbehälter 7 (Monochloressigsäureherstellung) abgelassen. Das vorgereinigte Chlorwasserstoffgas verläßt die erste Waschzone 1 über die Leitung 18 und gelangt in die zweite Waschzone 2. Im unteren Teil 5 der zweiten Waschzone 2 wird das Chlorwasserstoffgas über den Flüssigkeitskreislauf 19 mit der Pumpe 12 mit 10 m<sup>3</sup>/h Schwefelsäure, die 7,9 Gew.-% Wasser enthält, gewaschen. Der untere Teil 5 der zweiten Waschzone 2 ist ein Kolonnenschuß mit einem lichten Durchmesser von 700 mm und 19 Glockenböden.

Der Flüssigkeitskreislauf 19 wird mittels Solekühler 21 auf einer Temperatur von 16 °C gehalten. Der obere Teil 6 der zweiten Waschzone 2 ist ein Kolonnenschuß mit einem lichten Durchmesser von 700 mm und 10 Glockenböden und wird aus dem Vorratsbehälter 10 über die Leitung 23 mit 60 l/h konzentrierter Schwefelsäure beaufschlagt. Das gereinigte Chlorwasserstoffgas verläßt die zweite Waschzone 2 über Leitung 20. Als Verunreinigung enthält das Chlorwasserstoffgas < 10 ppm Wasser und < 5 ppm Essigsäure.

Die in den Vorratsbehälter 9 über Leitung 22 abgelassene verbrauchte Schwefelsäure enthält neben 7,9 Gew.-% Wasser noch < 0,5 Gew.-% Essigsäure und 0,09 Gew.-% Chlorwasserstoff.

