

(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
18. Juni 2009 (18.06.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/074434 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C01C 3/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/065827

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. November 2008 (19.11.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102007059863.9
12. Dezember 2007 (12.12.2007) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): EVONIK DEGUSSA GMBH [DE/DE];
Rellinghauser Strasse 1-11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): TAUTZ, Helmut
[DE/DE]; Ludwig-Berger-Str. 19, 93326 Abensberg (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: EVONIK DEGUSSA GMBH;
DG-IPM-PAT, Postcode 84/339, Rodenbacher Chaussee 4,
63457 Hanau (DE).

(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,
ST, 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,
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).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

(54) Title: METHOD FOR PURIFYING WASTE GASES PRODUCED DURING THE PRODUCTION OF CYANURIC CHLO-
RIDE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REINIGUNG DER BEI DER CYANURCHLORID-HERSTELLUNG ANFALLENDEN
ABGASE

(57) Abstract: The invention relates to a method for purifying waste gases produced during the production of cyanuric chloride. In
the first step, the waste gas is treated with a weak alkaline, aqueous solution that contains hypochlorite and is treated, in the second
step, with a strongly alkaline, aqueous solution. The harmful substances chlorine cyanide and chlorine are practically quantitatively
bonded without it leading to a high contamination of waste water.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Reinigung der bei der Cyanurchlorid-Herstellung anfallenden Abgase be-
schrieben, wobei man die Abgase in der ersten Stufe mit einer hypochlorithaltigen, schwach alkalischen, wässrigen Lösung und in
der zweiten Stufe mit einer stark alkalischen, wässrigen Lösung behandelt. Auf diese Weise werden die Schadstoffe Chlorcyan und
Chlor praktisch quantitativ gebunden, ohne dass es zu großen Abwasserbelastungen kommt.



WO 2009/074434 A2

Verfahren zur Reinigung der bei der Cyanurchlorid-Herstellung anfallenden Abgase

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung von bei der Herstellung von Cyanurchlorid anfallenden Abgasen.

- 5 Die großtechnische Herstellung von Cyanurchlorid erfolgt durch Umsetzung von Cyanwasserstoff und oder Natriumcyanid und Chlor in Gegenwart von Wasser, wobei Chlorcyan und Salzsäure oder Natriumchlorid entstehen. Anschließend wird das Chlorcyan an Aktivkohle zu Cyanurchlorid trimerisiert. Die den Trimerisierungsreaktor verlassenden Cyanurchloriddämpfe, welche noch gewisse Mengen an nicht umgesetztem
- 10 Chlor und Chlorcyan enthalten, werden daraufhin mit Kaltluft einem Abscheider zugeführt, in dem das Cyanurchlorid in kristalliner Form anfällt. Die Abgase aus dem Abscheider, welche im wesentlichen aus Luft sowie den nicht umgesetzten Verbindungen Chlorcyan und Chlor können aus Umweltschutzgründen nicht direkt in die Atmosphäre abgegeben werden, sondern bedürfen einer Nachbehandlung. Es ist bekannt, die den
- 15 Abscheider verlassenden Abgase in einer oder mehreren Kolonnen mit Wasser im Gegenstrom auszuwaschen. Hierbei wird ein Großteil des Chlorcyans gebunden und kann in den Chlorierungsreaktor zurückgeführt werden. Die Restgase, welche durch das Wasser nicht gebunden werden, wie Chlor und restliches Chlorcyan, können entweder mit wässrigen Alkalien behandelt oder gemäß der DE-AS 28 43 383 mit Wasser und
- 20 Cyanwasserstoff zu wässriger Chlorcyanlösung umgesetzt werden, die in den Chlorcyan-Reaktor zurückgeführt wird.

Der Nachteil bei der erstgenannten Methode ist die Bildung von Cyanat-Ionen durch Reaktion von Chlorcyan mit den Alkaliverbindungen. Die Cyanat-Ionen sind bekanntermaßen abwasserschädliche Verbindungen, zu deren Entfernung besondere Maßnahmen ergriffen werden müssen.

25

Nachteilig beim Verfahren der DE-AS 28 43 383 ist die geringe Reaktionsgeschwindigkeit des Chlors mit dem Cyanwasserstoff bei der Aufarbeitung der Restgase sowie die großen Wassermengen, die in den Chlorcyanreaktor zurückgeführt werden müssen.

Außerdem ist der Chlorgehalt im Abgas nicht konstant, sondern gewissen Schwankungen unterworfen, so dass die Zusammensetzung der entstehenden Chlorcyanlösung sehr stark variiert. Da diese Lösung jedoch in den Chlorcyan-Reaktor zurückgeführt wird, entsteht dort das Problem, dass die Reaktion nicht mehr optimal gesteuert werden kann.

30

Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Reinigung der bei der Cyanurchlorid-Herstellung anfallenden Abgase zu entwickeln, welches die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist, sondern es in technisch einfacher Weise erlaubt, diese Abgase praktisch vollständig von Schadstoffen zu befreien.

- 5 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass man die Abgase in der ersten Stufe mit einer hypochlorithaltigen, schwach alkalischen, wässrigen Lösung und in der zweiten Stufe mit einer stark alkalischen, wässrigen Lösung behandelt.
- 10 Es hat sich nämlich überraschenderweise gezeigt, dass mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens die Schadstoffe Chlorcyan und Chlor praktisch quantitativ gebunden werden und somit in der Abluft kaum mehr nachweisbar sind. Der Gehalt liegt bei $<100\text{mg Chlorcyan/m}^3$, insbesondere bei $<10\text{mg/m}^3$, bevorzugt bei $<5\text{mg / m}^3$. Darüber hinaus sind auch im Abwasser praktisch keine Cyanat-Ionen vorhanden, da diese beim oxidativen
- 15 Abbau des Chlorcyans so gut wie nicht gebildet werden. Der Gehalt liegt bei $<1000\text{mg/l}$, insbesondere bei $<10\text{mg/l}$.

Gemäß der vorliegenden Erfindung werden die Abgase, die bei der Herstellung des Cyanurchlorids entstehen und beispielsweise neben Luft als Hauptbestandteil Chlor und Chlorcyan enthalten, in eine Waschkolonne geleitet, in der die erste Behandlungsstufe

20 mit einer hypochlorithaltigen, schwach alkalischen, wässrigen Lösung vorgenommen wird. Die Konzentration des Hypochlorits richtet sich im wesentlichen nach dem Chlorcyan-Gehalt im Abgas und beträgt in der Regel 1 bis 10, vorzugsweise 2 bis 4 Gew.-%. Sie wird mit dem Cl_2 -Gehalt im Abgas eingestellt. Mehr Cl_2 im Abgas bedeutet mehr Hypochlorit in der Waschlösung. Der pH-Wert der wässrigen Lösung sollte auf einen

25 Wert von 7 bis 10,5, vorzugsweise 8 bis 10 eingestellt werden. Dies geschieht durch entsprechende Zugabe von Natronlauge in der zweiten Waschstufe.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die erste Behandlungsstufe in einer Waschkolonne durchgeführt, wobei das Abgas im unteren Teil der Kolonne eingeleitet wird und dann im Gegenstrom auf die Hypochlorit-Lösung trifft, die im oberen Teil der

30 Kolonne versprüht und anschließend im Kreis geführt wird. Auf diese Weise wird eine besonders wirkungsvolle Behandlung der Abgase erreicht. Durch die erste Behandlungsstufe werden das Chloreyan fast vollständig und das Chlor teilweise umgesetzt. Da sich durch die Reaktion der pH-Wert erniedrigt, ist es bei kontinuierlicher Verfahrensweise erforderlich, Natronlauge der 2. Waschstufe der Kolonne zuzuführen und das

35 hypochlorithaltige Abwasser mit einem Überlauf abzuziehen. Ein wesentlicher Vorteil

hierbei ist die geringe Konzentration an Cyanat-Ionen im Abwasser (10), so dass das Abwasser bspw. nach einer Sulfitbehandlung zur Zerstörung des überschüssigen Hypochlorits ohne weitere Maßnahmen zum Vorfluter geleitet werden kann.

5 Nach der ersten Behandlungsstufe wird das teilgereinigte Gasgemisch in der zweiten Behandlungsstufe mit einer stark alkalischen, wässrigen Lösung behandelt, deren pH-Wert mindestens 12 betragen sollte. Als alkalische Lösung kommt aus wirtschaftlichen Gründen bevorzugt Natronlauge in Frage, welche bevorzugt in einer Konzentration von 2 bis 30 Gew.-% NaOH eingesetzt wird.

10 Die zugeführte Menge der Natronlauge ist im Grunde nur von dem Restschadstoffgehalt des Abgases abhängig und wird pH-geregelt zugeführt. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die teilgereinigten Gase wie in der ersten Behandlungsstufe in den unteren Teil einer zweiten Waschkolonne geleitet und dort im Gegenstrom von der alkalischen Lösung besprüht, welche im Kreis geführt wird. Dadurch wird der Reinigungseffekt erheblich gesteigert.

15 Durch die zweite Behandlungsstufe werden die restlichen Verunreinigungen an Chlor praktisch vollständig entfernt. Die Schadstoffkonzentrationen an Chlor und Chloreyan in der Abluft betragen nach der zweiten Behandlungsstufe in Summe weniger als 5 mg/m³ und können somit ohne Bedenken an die Atmosphäre abgegeben werden.

20 Die Waschflüssigkeit der zweiten Behandlungsstufe, die im wesentlichen aus einer stark alkalischen Hypochlorit- und Natriumchlorid-Lösung bestehen, kann in die erste Behandlungsstufe zurückgeführt werden, da dort alkalische Hypochloritlösung für die Oxidation des Chlorecyans benötigt wird. Auf diese Weise wird der Hypochlorit-Kreislauf geschlossen, so dass man nur frische Natronlauge dem Reinigungssystem zuführen muss.

25 Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind geringer technischer Aufwand und somit niedrige Investitions- und Betriebskosten sowie hohe Effektivität der Reinigungsschritte bei gleichzeitiger geringer Abluft- und Abwasserbelastung.

Das nachfolgende Ausführungsbeispiel, welches anhand der Abbildung 1 erläutert wird, soll die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch darauf zu beschränken.

Beispiel:

Die Kolonne B wird über die Leitung 9 mit Wasser soweit befüllt bis der Flüssigkeitsstand ca. 1 m unter der Leitung 3 liegt. Dann wird die Umwälzpumpe PB (150 m³/h) eingeschaltet und mit dem LIC der Flüssigkeitsstand bei diesem Niveau gehalten. Tritt
5 am unteren Teil der Kolonne A bei Leitung 4 Überlauf ein, wird auch die Umwälzpumpe PA (150 m³/h) ein-

geschaltet. Nun wird die Wasserzulaufmenge auf 4 m³/h eingestellt und solange 30 % Natronlauge zugegeben, bis der pH-Wert in Kolonne A > 10 ist. Nun kann mit der Einleitung der bei der Cyanurchlorid-Herstellung anfallenden Abgase begonnen werden.

10 Das anfallende Abgas (ca. 12.000 m³/h), das neben Luft noch ca. 200 kg Chlor und ca. 25 kg Chlorcyan enthält, wird über die Leitung 1 in den unteren Teil der Waschkolonne A eingeleitet. Mit der in Leitung 2 umgepumpten wässrigen, alkalischen Hypochloritlösung (Hypochlorit bildet sich sofort, wenn Chlor in Natronlauge eingeleitet wird) wird das Abgas teilweise von Chlor und fast vollständig von Chlorcyan befreit. Über Leitung
15 8 wird pH-geregelt 30%ige Natronlauge (ca. 800 kg/h) so zugegeben, dass sich der pH-Wert zwischen 9 und 10 einstellt. Dieses teilgereinigte Abgas, das neben Luft noch ca. 60 kg Chlor, aber nur noch ca. 50 g Chlorcyan enthält, verlässt die Kolonne A kopfsetig und wird über Leitung 3 in die zweite Waschkolonne B geführt. Mit der in Leitung 6 umgepumpten, wässrigen stark alkalischen Natronlauge (pH-Wert > 12) wird das Abgas
20 sowohl vom restlichen Chlor als auch noch von den geringen Mengen Chlorcyan befreit. Das gereinigte Abgas verlässt über Leitung 10 die Kolonne B. Es enthält nur noch ca. 3 mg Chlor/m³ und < 1 mg Chlorcyan/m³ und kann so ohne weitere Nachbehandlung an die Atmosphäre abgegeben werden.

Das anfallende Abwasser, das hauptsächlich Natriumchlorid neben geringen Mengen
25 Natriumhypochlorit enthält, ist aufgrund dieses Verfahrens nahezu cyanatfrei (< 5 mg/l). Es kann zur Entfernung des Hypochlorits einer Sulfitbehandlung zugeführt und nach der Neutralisation in den Vorfluter eingeleitet werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reinigung der bei der Cyanurchlorid-Herstellung anfallenden Abgase in mindestens zwei Stufen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Abgase in der ersten Stufe mit einer hypochlorithaltigen, schwach alkalischen, wässrigen Lösung und in der zweiten Stufe mit einer stark alkalischen, wässrigen Lösung behandelt.
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Hypochlorit 1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 2 – 4 Gew.-%, beträgt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert der schwach alkalischen, wässrigen Hypochlorit-Lösung 7 – 10,5, vorzugsweise 8 – 10 beträgt.
10
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Umlauf-Menge der hypochlorithaltigen Lösung und der stark alkalischen Lösung 5 bis 50 m³, vorzugsweise 10 bis 30 m³ pro 1000 m³ Abluft beträgt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Abgase in der ersten Wasch-Stufe in den unteren Teil einer Waschkolonne einleitet und die im Kreis geführte Hypochlorit-Lösung im Gegenstrom dazu im oberen Teil der Kolonne versprüht.
15
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in der stark alkalischen Lösung in der zweiten Waschstufe der pH-Wert mindestens 12 beträgt.
20
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man als stark alkalische Lösung eine wässrige Natronlauge mit einem Gehalt an 2 bis 30 Gew.-% NaOH verwendet.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die zweite Behandlungsstufe in einer Waschkolonne durchführt, wobei man die Gase in den unteren Teil dieser Kolonne einleitet und diese im Gegenstrom dazu von oben mit der alkalischen Lösung besprüht.
25
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die alkalische Lösung im Kreis geführt wird.
30

Abbildung 1

