



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

212272

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³

B 01 D 53/34

(22) Přihlášeno 02 02 78

(21) (PV 705-78)

(32) (31)(33) Právo přednosti od 03 02 77
(765346) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 31 07 81

(45) Vydáno 15 11 84

(72) Autor vynálezu

CARPENTER LEE GRAYDON, MURRYSVILLE, CEDRO VITO, PITTSBURGH,
KINOSZ DONALD LEE, ARNOLD, PENNSYLVANIA (Sp. st. a.)

(73) Majitel patentu

ALUMINUM COMPANY OF AMERICA, ALCOA BUILDING, PITTSBURGH, PENNSYLVANIA
(Sp. st. a.)

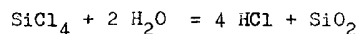
(54) Způsob čištění odpadních plynů

1

Vynález se týká způsobu čištění odpadních plynů a zvláště čištění odpadních plynů z výroby chloridu hlinitého, obsahujících 15 % hmotnostních nebo méně chlorovodíku, karbo-nylchloridu a plynných kovových chloridů hydrolyzovatelných na chlorovodík a odpovídající oxidy kovů.

Plyny obsahující halogeny a páry, jako je fosgen (karbonylchlorid), chlorovodík, tetrachlorid křemičitý, tetrachlorid titaničitý, chlorid železitý a chlorid hlinitý, jakož také chlor, obsažené v plynech unikajících z reaktoru při výrobě chloridu hlinitého se musí z odpadního plynu před jeho vypuštěním do ovzduší odstraňovat, i když jsou přítomny v množství 15 % hmotnostních nebo v nižším množství. Jakkoliv je dobře známo, že například tetrachlorid křemičitý reaguje s vodou za vytvoření rosolovité sraženiny označované jako silikagel, není tato reakce žádoucí a ve skutečnosti je třeba jí předcházet, jelikož silikagel ucpává potrubí a nádoby právě pro svoji rosolovitou povahu.

Podle amerického patentového spisu číslo 1 451 399 se chlorid křemičitý uvádí do styku s proudem páry o teplotě nad dehydratační teplotou kyseliny křemičité, chlorid křemičitý se tak hydrolyzuje na kysličník křemičitý a na chlorovodík podle reakce



Zjistilo se však, že tato reakce probíhá při normální teplotě páry 100 °C toliko pomalu.

R. F. Hudson uvádí v článku "The Vapor Phase Hydrolysis of Non-Metallic Chlorides" (Hydrolyza nekovových chloridů v parní fázi) uveřejněném ve II. svazku International Congress of Pure Applied Chemistry London Proceedings, 1974, že se tato reakce musí provádět při

mnohem vyšších teplotách. Uvádí, že Daubree zaznamenal, že chlorid křemičitý a vodní pára reagují za červeného žáru v přítomnosti kyslíku za vzniku vysoce krystalického oxidu křemičitého.

Hudson pak uvádí, že kyslík a chlorid křemičitý nereagují, pokud se nepoužije vysokých teplot a že se hydrolyza v parní fázi musí provádět za teplot řádově 700 °C. Hudson pak experimentálně ověřuje toto pozorování popisem zkoušek prováděných při teplotě 25 až 100 °C, kdy neprobíhá ve zřetelnější míře hydrolyza v parní fázi chloridu křemičitého, alespoň bez přítomnosti malých úsad označovaných jako "křemík". Hudson pak uvádí, že pozoroval reakci k získání vysoce krystalického kysličníku křemičitého při teplotě 400 °C.

Je také známa příprava oxidů kovů z halogenidů kovů ve fluidizované vrstvě. Například Hughes a kol. v amerických patentových spisech číslo 3 043657; 3 043659 a 3 043660 popisuje výrobu oxidů kovů jako oxidu titaničitého nebo oxidu křemičitého reakcí odpovídajících chloridů s kyslíkem nebo se vzduchem ve fluidizované vrstvě při teplotě 500 °C nebo vyšší. Van Weert v americkém patentovém spise číslo 3 642441 popisuje reakci chloridů kovů s párou nebo s vodními parami ve fluidizované vrstvě. Avšak opět vrstva pracuje při zvýšené teplotě 600 °C nebo při vyšší teplotě v důsledku spalování plynu jako například propanu ve fluidizované vrstvě.

Jakkoliv uvedené způsoby řeší problém odpadních plynů z výroby chloridů kovů jako chloridu křemičitého bez vzniku nežádoucích rosolovitých produktů, jsou tyto reakce pro navržené teploty ekonomicky neatraktivní. Zjistilo se také, že se tyto způsoby hodí spíše pro výrobu takových oxidů z koncentrovaných par chloridů než pro čištění plynů, které obsahují malá množství chloridů nebo které obsahují toliko stopy chloridů. Tento vynález se proto týká způsobu čištění odpadních plynů včetně plynů obsahujících halogeny, které lze hydrolyzovat za převádění plynů na pevné oxidy kovů hydrolyzou bez nadměrné spotřeby tepla.

Podstatou je způsob čištění odpadních plynů obsahujících nejvýše 15 % hmotnostních plynných chloridů kovů hydrolyzovatelných na chlorovodík a na odpovídající oxidy kovů, podle vynálezu spočívá v tom, že se plyny uvádějí do styku s vodní parou při teplotě 100 až 150 °C za průchodu plynů vrstvou pevných částic, vybraných ze kupiny zahrnující uhlí nebo oxidy kovů ze skupiny IIA, IIIA, IVA, IVB a jejich směsi, chloridy kovů se při tomto průchodu převádějí na chlorovodík a na odpovídající oxidy kovů, přičemž prostorový čas plynů ve vrstvě pevných částic je 0,03 až 1 minuta, z plynů se pak zaváděním do styku s vodou o teplotě 20 až 100 °C odstraňuje plynný chlorovodík a karbonylchlorid se ve zbylém plynu hydrolyzuje na chlorovodík a oxid uhličitý vedením zbylého plynu vrstvou aktivního uhlí v přítomnosti vody.

Při výhodném provedení způsobu se plyny nejdříve vedou prachovým filtrem a pak vrstvou aktivního uhlí k odstranění alespoň podílu halogenovaných sloučenin. Stripovací plyn se potom vede vrstvou aktivního uhlí k odstranění halogenovaných sloučenin usazených na aktivním uhlí. Stripovací plyn, obsahující chloridy kovů, se pak uvádí do styku s vodní párou v přítomnosti částic uhlí; oxidů kovů skupiny IIA, IIIA, IVA, IVB a jejich směsí, jak bylo shora uvedeno. Vytvořený chlorovodík se absorbuje v kapalné vodě za vzniku vodného roztoku chlorovodíkové kyseliny.

Plyny se pak vedou vrstvou aktivního uhlí v přítomnosti vody k hydrolyze karbonylchloridu obsaženého v plynu za vzniku chlorovodíku a oxidu uhličitého. Plyny se pak dále promývají k odstranění oxidů síry a vedou se píčkou k oxidaci oxidu uhelnatého na oxid uhličitý.

Na jediném připojeném výkrese je schéma systému zpracování odpadních plynů způsobem podle vynálezu.

Odpadní plyn se z jednotky 2, přičemž může jít o odpadní plyny z chloračního systému, ve kterém se připravují chloridy kovů, vede nejprve potrubím 4 do prachového filtru 6, ve kterém je vhodná látka nebo keramický filtrační materiál, například vlna, schopná odstranit částice menší než 10 mikrometrů. Plyny se pak vedou buď potrubím 10 nebo potrubím 12 do adsorberu s aktivním uhlím 20. Plyny se vedou potrubím 12 tehdy, jestliže obsahují více než 1 000 ppm chlóru. Plyny v potrubí 12 procházejí konvertorem chlóru 14, který není předmětem vynálezu.

Adsorber 20 s aktivním uhlím obsahuje aktivní uhlí o velikosti částic s výhodou 4 až 8 mesh. Plyny procházejí adsorberem rychlostí 6 až 18 m/min za doby prodlevy v adsorberu okolo 3 sekund. K zajištění maximální adsorpce chloridů kovů, jako například chloridu hlinitého, chloridu křemičitého nebo chloridu titaničitého z plynného proudu se používá druhého adsorberu 22 podobných rozměrů v sérii a adsorberem 20 s aktivním uhlím, který je s ním spojen potrubím 16.

Potrubím 18 se vede plyn zbavený chloridů kovů do absorberu chlorovodíku 30, který se udržuje na teplotě 20 až 100 °C. S výhodou se k odstraňování chlorovodíku z plynu používá řady stejných absorberů 30, 40 a 46 pro chlorovodík, jak je znázorněno na obr. Absorber 30 chlorovodíku může být věž s polypropylenovou náplní. Absorber 30 chlorovodíku může být také jiné vhodné konstrukce, například to může být patrová kolona, která usnadňuje styk kapaliny a plynu.

Voda nebo slabá chlorovodíková kyselina (0 až 20% chlorovodíková kyselina) se připouští v horní části absorberu 30 potrubím 32 protiproudě se zřetelem na tok plynu, čímž se z plynu odstraňuje chlorovodík. Voda nebo kyselina, zaváděná potrubím 32, se může zavádět z absorberu 40 nebo 46 chlorovodíku nebo z venkovního zdroje. Chlorovodík se odvádí potrubím 34 jakožto vodný roztok chlorovodíku s asi 32 % hmotnostními chlorovodíku. Chlorovodík se ze systému může také odvádět přes absorber 40 nebo 46.

Plyny zpravidla opouštějí absorber 30 chlorovodíku potrubím 36, kterým se zavádějí do absorberu chlorovodíku 40. Nebo plyny se mohou vést přímo do absorberu chlorovodíku 46 nebo do hydrolyzeru 50. Další množství chlorovodíku se z plynu odstraní, jestliže se používá těchto absorberů 40 a 46.

Plyny opouštějí absorber chlorovodíku 46 potrubím 48, kterým se zavádějí do hydrolyzeru 50, ve kterém reaguje karbonylchlorid na chlorovodík a na oxid uhličitý uváděním plynu do styku s vodou nebo se slabou kyselinou chlorovodíkovou v přítomnosti aktivního uhlí. Hydrolyzer 50 obsahuje aktivní uhlí s výhodou o velikosti částic 4 až 8 mesh. Chlorovodík se odvádí ve formě vodného roztoku potrubím 54 a část se ho vrací zpět do hydrolyzeru 60 potrubím 56, 58 a prostřednictvím čerpadla 60. Zbytek chlorovodíku se může vést zpět do absorberu chlorovodíku 46 potrubím 52. Nebo může být potrubím 52 spojeno s absorberem 30 nebo 40. Nahrazovaná voda se přidává do hydrolyzeru 50 potrubím 62.

Plyny se vedou z hydrolyzeru 50 do skrubru 80 potrubím 64. Hydroxid sodný nebo uhličitán sodný a voda se přivádějí do skrubru potrubím 66 v dostatečném množství k udržení hodnoty pH na 5,6 k selektivnímu odstraňování oxidu šířičitého nikoliv však oxidu uhličitého ze zavedeného plynu. Plyn, opouštějící skrubr 80, se pak vede potrubím 68 do pícky 84, kde se spaluje oxid uhelnatý vzduchem nebo kyslíkem přiváděným potrubím 86 za vzniku oxidu uhličitého. Plyny, opouštějící pícku 84 potrubím 90 se mohou vypouštět do ovzduší jakýmkoliv vhodným zařízením.

Chloridy kovů hydrolyzovatelné na chlorovodík a odpovídající oxidy kovů se odstraňují z plynu v adsorberech 20 a 22 a také se odstraňují z aktivního uhlí průchodem stripovacího plynu o teplotě 100 až 400 °C, s výhodou o teplotě 250 °C rychlostí 3 až 15 m/min po dobu 4 až 16 hodin k obnově vrstvy aktivního uhlí a vedou se adsorberem 24, který je totožný s adsorberech 20 a 22 a je s nimi zaměnitelný.

Stripovací plyn, kterým může být dusík nebo jakýkoliv jiný inertní nereaktivní plyn, jako třeba například oxid uhličitý, opouští adsorber 24 spolu s chloridem kovu potrubím 26 a zavádí se do hydrolyzeru 70 obsahujícího vrstvu fluidizovaných částic, která sestává z uhlí nebo z oxidů kovů třídy IIA, IIIA, IVA, IVB nebo z jejich směsi o velikosti částic 0,44 mm až 0,30 mm. Pára o teplotě 100 až 150 °C se zavádí do vrstvy částic v hydrolyzeru 70 potrubím 72 a je smíšena s plynem k hydrolyze chloridů kovů na oxidy kovů a na chlorovodík, například chlorid křemičitý se hydrolyzuje na oxid křemičitý a na chlorovodík. Oxidy kovů zůstávají ve vrstvě a stripovací plyn a chlorovodík opouštějí hydrolyzer 70 potrubím 74, propojeným s potrubím 18 před zavedením plynů do adsorberů chlorovodíku 30, ze kterého se chlorovodík z hydrolyzeru 70 chloridů kovů odstraňuje shora popsaným způsobem.

Adsorbéry 20, 22 a 24 jsou zaměnitelné, jak bylo shora uvedeno a mohou být uspořádány kaskádovitě, jak vyplývá z obr. Ve znázorněném provedení adsorber 24 po dokonalé regeneraci může nahradit adsorber 22, který opět může nahradit adsorber 20. Adsorber 20, který by obsahoval většinu adsorbovaných chloridů kovů, se regeneruje způsobem shora popsaným pro adsorber 24. V každém případě se nejčistšího adsorberu používá jakožto druhého adsorberu v sérii, aby se dosáhlo dokonalé adsorpce chloridů kovů ze zaváděného plynu.

Voda vstupující do hydrolyzeru 70 potrubím 72, se přivádí o teplotě nad rosným bodem. Zpravidla je to pára za tlaku okolí. Hydrolyzer 70 se udržuje na dostatečné teplotě (zpravidla na teplotě kolem 100 °C), k zajištění průběhu hydrolyzy chloridů kovů a k udržení vodní páry nad rosným bodem proudu směsi plynů, aby se předešlo vytváření rosolovitých materiálů na částicích vrstvy, aby nedocházelo k ucpávání reaktoru. Obvykle se tohoto dosahuje přiváděním tepla z vnějšku například přiváděním páry do pláště reaktoru.

Zjistilo se, že konverze chloridu křemičitého je závislá na teplotě a klesá s teplotou zvyšující se podstatně nad 100 °C. Například pro daný objem vrstvy, pro danou rychlost a molární poměr vody k chloridu křemičitému se zjistilo, že při teplotě 100 °C za tlaku okolí může dojít ke konverzi větší než 95 % chloridu křemičitého, zatímco při teplotě 125 °C za jinak stejných podmínek dochází jen k 70% konverzi, zatímco při teplotě 150 °C za jinak stejných podmínek je konverze pod 25 %. S výhodou proto teplota v hydrolyzeru 70 nemá stoupnout nad 110 °C až 115 °C. K dosažení žádoucí hydrolyzy kovů na oxidy kovů je zapotřebí velkého nadbytku vodní páry. Molární poměr vodní páry k chloridům kovů má být alespoň 10 a může dosahovat až 75.

Pevný materiál, použitý ve vrstvě, zahrnuje práškovité uhlí nebo oxidy kovů třídy IIA, IIIA, IVA, IVB nebo jejich směsi. Může se použít běžného říčního písku. Jestliže se používá fluidizovaná vrstva, má být pevný materiál, například písek, mlet na průměr 44 až 297 mikrometrů a s výhodou na průměr 74 až 149 mikrometrů. Při použití materiálů, jako je říční písek, je však důležité předběžné předčištění, ke snížení obsahu železa v písku. Zpravidla je obsah železa, počítáno na celkové železo, v říčním písku 1 až 2 %. Z důvodů zatím ne zcela pochopitelných má přítomnost železa na způsob nepříznivý vliv. Loužení říčního písku koncentrovanou chlorovodíkovou kyselinou je dostatečným způsobem pro odstranění železa z písku.

Takové loužení snižuje obsah železa na obsah menší než 0,3 % hmotnostní, čímž se snižují provozní problémy. Jestliže se používá oxidu křemíku ve vrstvě částic, je to s výhodou kvarcitový písek. Takový písek obsahuje méně než asi 0,03 % hmotnostní železa. Také se zjistilo, že je možno místo oxidu křemičitého použít oxidu hlinitého. Avšak přídavné náklady na oxid hlinitý neopravňují jeho použití z ekonomického hlediska.

Prostorový čas plynů v hydrolyzeru 70 se mění od 0,03 a s výhodou od 0,065 minut do doby mnohem delší než minuta v závislosti na rychlosti procházejícího plynu, na poměru vodní páry ke chloridům kovů v plynné formě v reaktoru a v závislosti na výšce vrstvy. Vztah prostorového času k výšce vrstvy a k rychlosti se může vyjádřit rovnicí:

$$\text{prostorový čas} = \frac{\text{výška vrstvy}}{\text{rychlost}}$$

Hydrolyza se může provádět ve statické, fluidizované nebo ve strhávané vrstvě. Fluidizovaná vrstva je výhodná. Rychlost plynu (celková rychlost páry a plyných chloridů kovů), procházejícího fluidizovanou vrstvou, má být alespoň 0,1 cm/s k dosažení minimální fluidizace částic specifikované velikosti. S výhodou je rychlost plynu 1 až 200 cm/s pro velikost částic 74 až 149 mikrometrů.

Při použití fluidizované vrstvy o vnějším průměru větším než 0,25 m nebo o ekvivalentu v případě nekruhové vrstvy se zjistilo, že pára se má zavádět u dna vrstvy, zatímco plyné chloridy kovů se mají vstříkovat do vrstvy alespoň 0,05 m až 0,076 m nad vstupem páry. Kromě toho vstupní rychlost plyných chloridů kovů do vrstvy této velikosti nebo do větší vrstvy má být alespoň 42,7 m/s k předcházení vzniku hrudek z materiálu vrstvy. Pro fluidizovanou vrstvu menší než 0,25 m není bod vstříkování plyných chloridů kovů a jejich rychlost rozhodující. Délka trysek ve vrstvě má být menší než 1/5 vnitřního průměru nádoby s fluidizovanou vrstvou. Obvykle se používá pytlových filtrů, například z plstěného teflonu k zadržování částic v nádobě s fluidizovanou vrstvou.

Připomíná se také, že se použití fluidizované vrstvy jeví obzvláště účinným při eliminaci par a dýmů z hydrolyzy chloridů kovů, zvláště chloridu titaničitého.

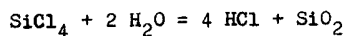
Výška vrstvy je rovněž důležitá a musí být alespoň 10 cm, s výhodou je 40 až 60 cm nebo více, aby se dosáhlo dostatečného prostorového času plynů ve vrstvě v oboru velikosti částic a specifikovaného oboru rychlosti plynu.

Způsob podle vynálezu je objasněn na příkladech hydrolyzy chloridu křemičitého. V příkladech, pokud není jinak uvedeno, jsou procenta míněna hmotnostně.

P ř í k l a d 1

Kyselinou chlorovodíkovou loužený říční písek o velikosti částic 74 až 149 mikrometrů se plní do trubkového reaktoru o průměru 2,54 cm do výšky 26 cm. Reaktor se zahřeje na teplotu asi 100 °C. Na dno reaktoru se přivádí pára a plyný chlorid křemičitý rychlostí asi 3,5 až 4,2 cm/s za tlaku okolí zvýšeného o tlak závisející na výšce vrstvy, aby se dosáhlo celkové doby prodlevy v reaktoru 0,1 minut. V tabulce I je uvedena procentová konverze chloridu křemičitého pro různé zkoušky, při kterých se mění molární poměr vody k chloridu křemičitému.

V každém případě se množství nezreagovaného chloridu křemičitého stanovuje průchodem plynu z reaktoru zachycovačem vody obsahujícím známé množství demineralizované vody. Po každé zkoušce se zachycovač vody převáží a vzorek kapaliny se vždy titruje za použití 0,1 normálního roztoku hydroxidu sodného. Z výsledku této titrace se může vypočítat množství chlorovodíku v zachycovači vody. Za použití rovnice



se množství chloridu křemičitého spotřebované při zkoušce může zpět vypočítat z množství chlorovodíku stanoveného v zachycovači vody. Tento výpočet znamená dvojnásobnou kontrolu se stanovením chloridu křemičitého vážením nádoby, ze které se chlorid křemičitý zavádí před každou zkouškou a po každé zkoušce. Zachycovač vody a vyčerpaná trubice se umístí do sušičky o teplotě 120 až 150 °C k odpaření vody a kyseliny.

Pevný zbytek v zachycovači vody a ve vyčerpané trubici se váží jako 100% oxid křemičitý. Pevný zbytek představuje chlorid křemičitý nehydrolyzovaný ve fluidizované vrstvě. Za použití shora uvedené rovnice a hmotností pevných látek v zachycovači vody a ve vyčerpané

trubicí se může vypočítat množství zreagovaného chloridu křemičitého. Procento chloridu křemičitého se vypočítá z následující rovnice:

$$\begin{aligned} \text{procentová konverze chloridu křemičitého} &= \\ &= 100 \times \left(1 - \frac{\text{gramy nezreagovaného chloridu křemičitého}}{\text{g chloridu křemičitého zavedeného do reaktoru}} \right) \end{aligned}$$

Analýza pevných zbytků nalezených ve vodě a ve vyčerpané trubici po normálním pokuse ukazuje, že 92 až 94 % pevné látky je oxid křemičitý. Za předpokladu 100% oxidu křemičitého v pevné hmotě ze zachycovače vody a ve vyčerpané trubici po sušení se vypočte procento převedeného chloridu křemičitého.

T a b u l k a I

Konverze chloridu křemičitého v závislosti na molárním poměru vody a chloridu křemičitého

Molární poměr $\text{H}_2\text{O}/\text{SiCl}_4$	Konverze SiCl_4 na SiO_2 v %
15	96
20	98
28	99
36	100
45	100
71	100

Výsledky ukazují, že za použití rychlosti 3,5 až 4,2 cm/s a výšky vrstvy dostatečné k vytvoření prostorového času okolo 1,0 minut se může dosáhnout konverze 95 % nebo lepší za použití širokého oboru poměru vody a chloridu křemičitého.

P ř í k l a d 2

Opakuje se stejná zkouška, avšak rychlost se zvýší na 4,5 až 5 cm/s a výška vrstvy se sníží na asi 20 cm, čímž se vytvoří prostorový čas 0,065 minut. Jak je uvedeno v tabulce II, je při snížené době prodlevy žádoucí molární poměr vody a chloridu křemičitého alespoň 35 až 40.

T a b u l k a 2

Poměr $\text{H}_2\text{O}/\text{SiCl}_4$	Konverze SiCl_4 na SiO_2 v %
16	74
36	96
62	99
78	92

P ř í k l a d 3

Opakuje se stejná reakce s prázdným trubkovým reaktorem. Prostorový čas podstatně vzroste při snížení celkové rychlosti plynu v reaktoru. Výsledky jsou uvedeny v tabulce III.

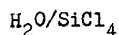
T a b u l k a III

Prostorový čas v minutách	Molový poměr $H_2O/SiCl_4$	Konverze $SiCl_4$ na SiO_2 v procentech
0,18	59,1	17,9
0,24	73,0	65,6
0,25	113,0	79,0
0,33	33,0	80,3
0,36	97,0	93,0
0,41	57,0	81,0

Porovnáním těchto výsledků s výsledky uvedenými v tabulce I, kde doba prodlevy 0,1 minuta za týchž podmínek vede ke konverzi lepší než 95 % za použití molárního poměru vody ke chloridu křemičitému menšího než 20 je zřejmé, že přítomnost oxidu křemičitého ve vrstvě v reaktoru podle vynálezu snižuje značně prostorový čas potřebný k dosažení vysokého procenta konverze chloridu křemičitého na pevný oxid křemičitý.

P ř í k l a d 4

Opakuje se pokus popsáný v příkladu 1 za použití trvalého molárního poměru



63 a za měnění teploty vrstvy od 100 do 150 °C za použití rychlosti 4,6 cm/s a prostorového času 0,077 minut.

T a b u l k a IV

Konverze $SiCl_4$ na SiO_2 v procentech	Teplota vrstvy °C
98	100
70	125
24	150

Výsledky ukazují, že při dané rychlosti, při daném prostorovém čase a molárním poměru vede vyšší teplota ke snížení procentové konverze chloridu křemičitého na oxid křemičitý.

P ř í k l a d 5

Provádějí se zkoušky podobné jako podle příkladu 1 k objasnění vlivu prostorového času na procentovou konverzi při měnění výšky vrstvy. V tomto případě je rychlost plynu 6,6 cm/s až 7,6 cm/s. Při provádění dvou řad zkoušek má první řada poměr vody k chloridu křemičitému 34 až 36, druhá řada má tento poměr 56 až 70. Teplota vrstvy se stále udržuje okolo 100 °C.

T a b u l k a V

Molový poměr $H_2O/SiCl_4$	Výška vrstvy v cm	Konverze $SiCl_4$ na SiO_2 v procentech
34 až 46	10	36
34 až 46	20	50
34 až 46	30	62
34 až 46	40	72
34 až 46	50	75

pokračování tabulky V

Molový poměr $H_2O/SiCl_4$	Výška vrstvy v cm	Konverze $SiCl_4$ na SiO_2 v procentech
34 až 46	60	78
56 až 69	10	56
56 až 69	20	73
56 až 69	30	78
56 až 69	40	86
56 až 69	50	90
56 až 69	60	92

Výsledky ukazují, že se vzrůstem prostorového času vzrůstá procentová konverze chloridu křemičitého. Výsledky také ukazují, že delšího prostorového času je zapotřebí, jestliže je molární poměr vody k chloridu křemičitému pod asi 50.

P ř í k l a d 6

Provádí se jiná zkouška podle příkladu 1 za využití prostorového času 0,04 až 0,05 minut s poměrem vody k chloridu křemičitému 33 až 53, přičemž se mění rychlost k demonstraci vlivu rychlosti plynu na procentovou konverzi chloridu křemičitého.

T a b u l k a VI

Rychlost v cm/s	Konverze $SiCl_4$ na SiO_2 v %
3,8	95
6,8	75
15,0	42
21,0	27
25,1	30

V tomto případě vzrůstá výška vrstvy se vzrůstající rychlostí k udržení prostorového času na přibližně konstantní hodnotě. Je zřejmé, že přes využití stejného prostoru vede vyšší rychlost plynu ke snížení procentové konverze. Proto má prostorový čas vzrůstat, jestliže rychlost plynu vzrůstá nad 6 cm/s za použití částic o průměru 74 až 149 mikrometrů.

P ř í k l a d 7

14,2 až 20,5 m³/min odpadních plynů z reaktoru se zavádí do systému pro čištění odpadních plynů. Složení plynu je následující:

oxid uhličitý	34 až 49 %
oxid uhelnatý	17,5 až 19,8 %
chlorovodík	5,5 až 6,6 %
karbonylchlorid	0,20 až 0,26 %
chlorid křemičitý	0,14 až 0,15 %
chlor	méně než 0,01 %
dušík	do 100 %.

Při způsobu se produkuje roztok 28 až 30% chlorovodíkové kyseliny. Chlorovodíkový roztok neobsahuje žádné rosolovité látky. V plynu, opouštějícím hydrolyzer, stanoveno méně než 10 ppm karbonylchloridu. V komínu nezjištěn žádný obsah oxidu uhelnatého a chloru. V komínu zjištěno méně než 0,05 ppm karbonylchloridu. Po 30 hodinovém provozu se první adsorber regeneruje 4,5 m³/min proudem plynu o teplotě 90 °C, přičemž plyn má toto složení:

dusík	75 %
chlór	11 %
oxid uhelnatý	14 %

regenerace se provádí čtyři hodiny. Adsorber se pak dále zahřívá s 3,2 až 5,6 m³/min dusíku o teplotě 115 až 300 °C po dobu čtyř hodin. Stripované plyny se vedou do hydrolyzeru chloridů kovů obsahujícího fluidizovanou vrstvu sestávající z 1/3 hmotnostní oxidu hlinitého a ze hmotnostně 2/3 vysoce čistého písku.

Vrstva má výšku 2,44 m a průměr 1,68 m. Do hydrolyzeru chloridů se také zavádí pára rychlostí 7,6 kg/min. Teplota fluidizované vrstvy se udržuje na 105 až 115 °C. Teplota regeneračního plynu se udržuje na 266 °C; rychlost regeneračního plynu zaváděcími tryskami je 91,5 až 122 m/s. Plyny opouštějící hydrolyzer chloridů se chladí a stripuje se z nich chlorovodík v jednom z adsorberů chlorovodíku. V žádné z absorpčních věží se nepozoruje rosolovitá sraženina ani její aglomerace ve fluidizované vrstvě absorberu chlorovodíku. Z aktivního uhlí z adsorbentu se získá 193 kg chloridu křemičitého.

P ř í k l a d 8

Parciálně kalcinovaný oxid hlinitý o celkovém obsahu vody 1,5 % se plní do trubkového reaktoru o průměru 5 cm do výšky asi 30,5 cm. Reaktor se zahřívá na teplotu asi 150 °C a vrstva oxidu hlinitého se udržuje ve vztahu zaváděnou párou. Směs vodní páry, dusíku, chloridu křemičitého a karbonylchloridu se za tlaku okolí zavádí na dno reaktoru. Doba prodlevy plynu v reaktoru je 0,2 minuty. Rychlost zavádění karbonylchloridu je 20,4 cm³/min, rychlost zavádění chloridu křemičitého je 5,5 cm³/min. Molární poměr zaváděné vodní páry ke karbonylchloridu je 9,2 a molární poměr zaváděné vodní páry ke chloridu křemičitému je 34. Zkouška se provádí po dobu 285 minut. Plyn odváděný z fluidizované vrstvy oxidu hlinitého, obsahuje 2 ppm karbonylchloridu a nebyl v něm zjištěn žádný chlorid křemičitý. Konverze karbonylchloridu na chlorovodík a na oxid uhličitý je 99,98 %.

P ř í k l a d 9

Opakuje se způsob podle příkladu 8 za podobných podmínek s tou výjimkou, že se vrstva fluidizovaného oxidu hlinitého zvýší na 46 cm. Teplota vrstvy se udržuje na 150 °C a tlak na 0,1 MPa. Doba prodlevy plynu v reaktoru je 0,31 minut. Karbonylchlorid se zavádí rychlostí 70,4 cm³/min a chlorid křemičitý se zavádí rychlostí 4,9 cm³/min. Molární poměr zaváděné vodní páry ke karbonylchloridu je 3,8 a molární poměr zaváděné vodní páry k chloridu křemičitému je 55,3. Zkouška se provádí po dobu 300 minut. Plyn opouštějící hydrolyzační vrstvu oxidu hlinitého obsahuje 5 až 6 ppm karbonylchloridu a nebyl v něm zjištěn žádný obsah chloridu křemičitého. Konverze karbonylchloridu na chlorovodík a na oxid uhličitý je 99,98 %.

P ř í k l a d 10

Kolona o průměru 5 cm se plní do výšky 30,5 cm vysoce čistým suchým pískem. Písek se udržuje ve fluidizovaném stavu zaváděním páry. Nad pískovou vrstvou se kolona plní do výšky 30,5 cm aktivním uhlím o velikosti částic -4 až +8 mesh. Obě vrstvy se udržují na teplotě 100 °C. Na dno reaktoru se zavádí vodní pára, dusík, chlorid křemičitý a karbonylchlorid za tlaku okolí. Doba prodlevy plynu v obou vrstvách je 0,11 minut. Rychlost zavádění karbonylchloridu se mění od 17 do 20 cm³/min a rychlost zavádění chloridu křemičitého se mění od 7 do 10 cm³/min. Molární poměr zaváděné vodní páry ke karbonylchloridu se mění od 20 do 60 a molární poměr zaváděné vodní páry ke chloridu křemičitému se mění od 48 do 100. V plynu, opouštějícím vrstvu aktivního uhlí se po 80 hodinové operaci nezjišťuje žádný karbonylchlorid ani žádný chlorid křemičitý.

Příklad 11

Opakuje se způsob popsaný v příkladu 10 za podobných podmínek s tou výjimkou, že se do reaktoru zavádí směs oxidu uhelnatého, chloru, dusíku, chlorovodíku a vodní páry. Teplota vrstvy se udržuje na 100 °C a doba prodlevy plynu v obou vrstvách se udržuje na 0,11 minut. Chlor a chlorovodík se zavádějí rychlostí 56 cm³/min a 268 cm³/min. Molární poměr zaváděného oxidu uhelnatého ke chloru je 2,7 a molární poměr zaváděné vodní páry ke chloridu ru je 2,5. V odváděném plynu se po zkoušce trvajícím tři a půl hodiny nezjišťuje žádný karbonylchlorid ani chlor.

Při způsobu podle všech příkladů 8 až 11 se chlorovodík odstraňuje z odváděného plynu uváděním plynu do styku s kapalnou vodou při teplotě 20 až 100 °C.

Příklad 12

Vrstvou uhlíku podle příkladu 10 se vede směs oxidu uhelnatého, chloru, dusíku a chlorovodíku a vodní páry za měnícího se poměru oxidu uhelnatého, chloru a vodní páry a za měnící se doby prodlevy při teplotě 100 °C ke stanovení minimálního množství oxidu uhelnatého a páry k převedení chloru v plynu opouštějícím reaktor na chlorovodík. Doba prodlevy T se mění od 0,036 do 0,074 minut. Plyn z reaktoru se vede sérií promývaček s vodou o teplotě 20 až 100 °C a voda se pak titruje ke stanovení množství chlorovodíku vytvářeného v hydrolyzeru. Výsledky jsou uvedeny v tabulce VII.

Tabulka VII

	Poměr CO/Cl ₂ ⁺⁺	H ₂ O/Cl ₂ ⁺⁺	Doba prodlevy minuty	Odváděný plyn		Trvání zkoušky minuty
				ppm Cl ₂	ppm COCl ₂	
1.	1,14	4	0,036	0	0	285
2	4	4,5	0,037	0	0	110
3.	5 ⁺	5	0,036	0	0	333
4.	2 ⁺	2	0,038	0	0	405
5.	2 ⁺	1,16	0,038	0	0	270
6.	2 ⁺	0,85	0,040	0	45	130
7.	1,23	2,04	0,037	8	0	360
8.	1,80	2,80	0,036	4	0	120
9.	1,30	1,73	0,037	13	0	210
10.	1,20	2,80	0,036	42	0	305
11.	1,18	1,25	0,037	50	1	200
12.	1,35	2,24	0,074	0,2	0	365
13.	0,97	2,30	0,074	56	0	315

⁺ skutečný poměr je pravděpodobně nižší

⁺⁺ objemový poměr

Výsledky ukazují, že hydrolyza probíhá po převedení chloru na karbonylchlorid s pouze 20% nadbytkem páry (poměr vodní páry k chloru větší nebo rovný 1,2), přičemž tedy tento 20% nadbytek vodní páry je dostatečný. K dokonalému převedení chloru na karbonylchlorid je zapotřebí objemového poměru 1,3 dílu oxidu uhelnatého k 1,0 dílu chloru.

Kromě toho výsledky v tabulce ukazují, že k odstranění karbonylchloridu z vypouštěného plynu je zapotřebí minimální doby prodlevy plynu asi 0,035 minut.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob čištění odpadních plynů obsahujících nejvýše 15 % hmotnostních plynných chloridů kovů hydrolyzovatelných na chlorovodík a na odpovídající oxidy kovů vyznačený tím, že se plyny uvádějí do styku s vodní párou při teplotě 100 až 150 °C za průchodu plynů vrstvou pevných částic vybraných ze skupiny zahrnující uhlí nebo oxidy kovů ze skupiny IIA, IIIA, IVA, IVB a jejich směsi, chloridy kovů se při tomto průchodu převádějí na chlorovodík a na odpovídající oxidy kovů, přičemž prostorový čas plynů ve vrstvě pevných částic je 0,03 až 1 minuta, z plynů se pak zaváděním do styku s vodou o teplotě 20 až 100 °C odstraňuje plynný chlorovodík a karbonylchlorid se ve zbylém plynu hydrolyzuje na chlorovodík a oxid uhličitý vedením zbylého plynu vrstvou aktivního uhlí v přítomnosti vody.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se z plynů nejdříve odstraňuje alespoň část halogenových sloučenin vedením vrstvou aktivního uhlí, z aktivního uhlí se usazené halogenové sloučeniny odstraňují vedením stripovacího plynu vrstvou aktivního uhlí, načež se plyny vedou do styku s vodní párou ve vrstvě pevných částic.

3. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se odstraněné plyny uvádějí do styku s vodní párou při poměru vodní páry k chloridu kovu alespoň 10 a nejvýše 75.

4. Způsob podle bodu 3 vyznačený tím, že se hydrolyza provádí při teplotě 100 až 115 °C.

5. Způsob podle bodu 4 vyznačený tím, že částice ve vrstvě mají velikost -50 až +325 mesh.

6. Způsob podle bodu 5 vyznačený tím, že částice ve vrstvě obsahují nejvýše 0,3 % hmotnostní železa.

7. Způsob podle bodu 1 až 6 vyznačený tím, že rychlost plynu ve vrstvě je 1 až 20 cm/s.

8. Způsob podle bodu 7 vyznačený tím, že vrstva má výšku alespoň 10 cm.

9. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se z odpadních plynů po hydrolyze karbonylchloridu selektivně odstraňuje oxid siřičitý praním ve skrubru při hodnotě pH 5,6 dosahované přidáním hydroxidu nebo uhličitanu sodného.

10. Způsob podle bodu 9 vyznačený tím, že se v promytém plynu spalují částečně oxidované sloučeniny uhlíku na oxid uhličitý.

