

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C01B 7/04
B01J 19/02

(45) 공고일자 1990년01월 19일
(11) 공고번호 90-000079

(21) 출원번호	특 1987-0001313	(65) 공개번호	특 1987-0007842
(22) 출원일자	1987년02월 18일	(43) 공개일자	1987년09월 22일
(30) 우선권주장	32925 1986년02월 19일 일본(JP) 35350 1986년02월 21일 일본(JP) 79275 1986년04월 08일 일본(JP) 110839 1986년05월 16일 일본(JP)		
(71) 출원인	미쯔이도오아쯔 가가꾸 가부시기가이샤 도쯔까 야스아끼 일본국 도오교오도 지요다구 가스미가세끼 3쥬오메 2반 5고		
(72) 발명자	이또 히로유키 일본국 후꾸오까켄 오오무따시 히라바루마치 300반지 고노 요시쯔구 일본국 후꾸오까켄 오오무따시 쇼우잔마치 58반지 아지오까 마사노부 일본국 후꾸오까켄 오오무따시 히라바루마치 300반지 다께나가 신지 일본국 후꾸오까켄 오오무따시 시라가네마치 104반지 가따이따 마사부미 일본국 후꾸오까켄 오오무따시 시라가네마치 155반지		
(74) 대리인	신중훈		

심사관 : 정훈 (책자공보 제1723호)

(54) 염소의 제조방법

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

염소의 제조방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 방법을 실시하는 경우의 바람직한 유통도의 1예이다.

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

- | | |
|---------------|-----------------|
| 1 : 염화수송공급로 | 2 : 활성탄 처리탑 |
| 3 : 염화수소유통로 | 4 : 산소공급로 |
| 5 : 혼합가스공급로 | 6 : 반응기 |
| 7 : 생성가스유통로 | 8 : 크롬회수탑 |
| 9 : 염화수소가스흡수탑 | 10 : 펌프 |
| 11 : 크롬수용액순환계 | 12 : 냉각기 |
| 13 : 물 보급구 | 14 : 염화수소수용액배출구 |

- | | |
|-----------------|--------------------|
| 15 : 펌프 | 16 : 염화수소수용액순환계 |
| 17 : 냉각기 | 18 : 물 보급구 |
| 19 : 염화수소수용액배출구 | 20 : 수세후의 생성가스 유통로 |
| 21 : 황산세정탑 | 22 : 황산보급구 |
| 23 : 황산펌프 | 24 : 황산순환계 |
| 25 : 냉각기 | 26 : 묽은황산배출구 |
| 27 : 탈수생성가스유통로 | 28 : 압축기 |
| 29 : 압축가스유통로 | 30 : 냉각기 |
| 31 : 압축·냉각가스유통로 | 32 : 증류탑 |
| 33 : 액화염소 | 34 : 잔가스유통로 |
| 35 : 재순환가스유통로 | 36 : 폐가스유통로 |
| 37 : 냉각기 | |

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 염소의 제조방법, 보다 상세하게는 유기화합물의 반응공정에서 배출되며 염화수소가스를 함유하는 폐가스를, 산소로 산화시킴으로써 염소를 제조하는 방법에 관한 것이다.

염화수소는 유기화합물의 염소화반응 및 포스겐화 반응시에 대량으로 부생되고 있으나, 염화수소의 부생량은 염화수소의 수요량에 비해 대폭적으로 많기 때문에 이용되지 않은 채로 그의 폐기를 위한 처리에 많은 비용이 소요되고 있다.

염화수소를 산화하여 염소를 제조하는 반응은 수년동안 "디이컨반응"으로 알려져 왔다. 1868년 디이컨에 의해 처음으로 발명된 구리계 촉매는 종래부터 가장 우수한 활성을 나타내는 촉매로 간주되어 왔으며, 그 당시 아래로 염화구리와 염화칼륨에 제3의 성분으로서 여러가지의 화합물들을 첨가시킨 소위, 디이컨 촉매들이 또한 다수 제안되어 왔다. 그러나, 이들의 촉매를 사용하는 촉매반응들은 400°C이상의 고온에서 수행해야만 될 뿐만 아니라, 실용수명이 저하되는 문제점이 있었다.

디이컨 촉매에 의한 염소의 제조방법에 대해서는 미합중국특허 제4,394,367호에 제안되어 있는바, 이 방법에 의하면, 촉매반응후의 가스를 탈수시키기 위하여 반응온도보다 약간 낮은 온도에서 이 가스를 황산흡수탑에 도입시키고, 이어서 압축을 행한다음, 다염소화 부산물등의 불순물을 4염화탄소에 의해 추출 제거시킨 후에 염소를 액화 분리시킨다.

그러나, 전술한 방법에서는 황산흡수탑을 약 200°C의 고온에서 작업하기 때문에 생성가스중에 혼입되는 다량의 물을 제거하기 위하여 막대한 양의 황산을 재순환시켜 사용해야만 하는 문제점을 지니고 있다. 따라서, 이 방법은 처음의 설비비용 및 전력비용을 고려할 때 여러가지의 관점에서 바람직한 방법이라고 간주할 수 없는 것이다.

또 디이컨법의 개선방법이 "Chemical Engineering"229(1963)에 기술되어 있는 바, 이 방법은 산화제로서 공기를 사용하여 반응을 행한 후, 생성가스를 물로 세정하여 염화수소를 30%염산으로서 회수하고, 생성가스중 잔부는 황산으로 탈수시키고, 추출제 4염화탄소를 사용하여 염소를 얻는다. 그러나, 이 방법에 있어서는 산소원으로 공기를 사용하여 생성가스중 염소의 농도가 낮기 때문에 염소를 액화 분리시키는데 상당한 전력 비용이 요구된다는 결점이 있다.

전술한 2가지 방법에 있어서의 공통적인 결점사항으로서는, 반응후 분리조작에 있어 4염화탄소와 같은 용매의 사용이 기재되어 있다. 따라서, 염소와 4염화탄소를 서로 분리하기 위한 귀찮은 조작이 추가로 필요로 하게 되는 것이다. 또 본 발명의 방법에서와 같이 염소의 분리후에 잔가스를 재순환시키면 용매가 재순환가스중에 혼입되기 때문에 산화크롬 촉매가 악영향을 받게 되는 결점이 있다.

전술한 디이컨 촉매와는 다른 산화크롬을 촉매로서 사용하는 제안도 여러가지 되어 있으나, 충분한 활성을 나타내는 것이 없다. 이를 테면, 영국특허 제676,667호에는 알루미늄아 당체상에 CrO₃를 담지시킨 다음 소성시키거나 또는 수소로서 환원시켜서 3가의 크로미아촉매를 생성시키는 방법이 기재되어 있으나, 전환율이 낮은 것 밖에 얻어지지 않는다. 이들 산화크롬 촉매는 초기에는 높은 전환율이 얻어지나, 시간이 경과됨에 따라 촉매활성이 아주 감소된다. 이러한 문제점을 개선시킨 방법으로서 높은 전환율을 유지하기 위하여 원료물질인 염화수소에 염화크롬일을 혼입시키는 방법이 영국특허 제846,832호에 기술되어 있다.

본 발명자들은 산화크롬(Cr₂O₃)촉매를 사용하고, 어떠한 용매도 사용하지 않고 염소를 분리 및 회수하는 공정을 실시하는 방법을 개발하기 위하여 광범위한 연구를 수행한 결과, 산화크롬 촉매는 반응시에 크롬이 약간 휘산되기는 하지만 일정한 반응조건하에서 디이컨 촉매보다 우수하다는 사실을 발견하였다. 촉매의 활성을 높게 유지하면서 반응을 진행시키기 위해서는 촉매를 항상 산소에 의한 산화분위기로 유지시켜 주어야만 된다. 이 때문에 산소를 염화수소에 대하여 이론당량이상, 즉 O₂/HCl의 몰비율 0.25이상의 비교적 과잉량을 사용한다. 본 발명자들은 또한 과잉의 산화공급속도를 증가시키면 증가시킬수록 그 만큼 촉매성능을 보다 고활성으로 유지시킬 수가 있다는 사실도 발견하였다. 산소원으로 공기를 사용하면, 반응후의 생성가스중의 염소농도가 낮아져서, 염소의 분리 및 정제에 보다 많은 비용이 요구될 뿐만 아니라, 다량의 폐가스를 대기에 방출시킬 때 처리비용도 또한 막대해진다. 따라서, 공업적으로 공기를 사용하면 바람직하지가 못한 것이다. 이와는 반

대로, 산소를 사용하면 촉매활성을 유효하게 유지할 수 있다는 사실을 발견하였다. 본 발명자들은 또한 생성가스중의 염소농도가 높기 때문에 단지 약간 압축 및 냉각시킴으로써 염소를 분리할 수 있을 뿐만 아니라, 폐가스가 보다 적게 생성되기 때문에 대기에 방출시의 처리경비도 염가로 된다는 사실을 발견하였다. 그러나, 본 발명에 있어서는 비교적 과잉량으로 산소를 사용해야만 되며, 염소의 분리후에 잔가스를 반드시 반응계로 재순환시켜 주어야만 된다.

본 발명은 전술한 발견사항들을 고려하여 완성한 것으로서, 본 발명의 목적은 산화크롬 촉매의 존재 하에 과잉의 산소를 사용하여 염소를 제조하는 경우 휘산되는 촉매 유효성분들을 효과적으로 회수하고, 산화후에 과잉의 산소분을 유효하게 재이용하는 염소의 제조방법을 제공하는 것이다.

따라서, 본 발명의 방법에 의해, 유기화합물의 반응공정중에 부생되며 염화수소를 함유하는 폐가스를 산화하여 염소를 제조하는 방법에 있어서, 폐가스중에 함유된 염화수소 1몰에 대하여 0.25몰 이상의 산소를 사용하여 산화크롬 촉매의 존재하에 300내지 500℃의 온도에서 염화수소의 산화반응을 수행하는 공정(1); 주로 염소, 물, 미반응 염화수소, 산소 및 휘산 크롬으로 구성되는 생성가스를 급냉시킨 다음, 물로 수세하여 크롬을 수용액으로서 회수하는 공정(2); 미반응 염화수소를 수중에 흡수시키기 위해 생성가스의 잔부를 다시 물로 수세하여 미반응 염화수소를 염화수소 수용액으로서 회수하는 공정(3); 또 생성가스의 잔부를 황산으로 세정하여 물을 제거하는 공정(4); 또 주로 염소로 구성되며 미반응 산소를 함유하는 생성가스의 잔부를 압축 및 냉각시킴으로써, 생성가스의 잔부로부터 염소를 액화염소로 분리시키는 공정(5); 액화염소의 분리후에 얻어지며, 주로 산소로 구성되는 잔가스의 일부 또는 전부를 순환가스로서 산화공정(1)에 재순환시키는 공정(6)들로 구성됨을 특징으로 하는 염소의 제조방법이 제공된다.

이하, 본 발명의 방법을 첨부한 유통도 도면을 기초로 하여 하기에 상세하게 설명한다.

유기화합물의 반응공정에서 배출되는 폐가스인 원료물질(즉, 염화수소)을, 제1도에 도시된 염화수소 공급로(1)를 통해 반응기(6)에 도입시키기 전에 활성탄(도시안함)내에서 처리한다. 원료물질인 염화수소를 공업적으로 얻는 경우, 염화수소는 유기화합물의 치환 및 축합반응에서 부산물로서 생성되기 때문에 반드시 고순도는 아니다. 고려할 수 있는 불순물로서는 벤젠, 클로로벤젠등의 유기성 화합물과 질소, 1산화탄소등의 무기성 가스이다. 전술한 유기화합물들은 염화수소와 산소의 반응시에 염소화되어 고비점의 유기화합물들로 전환된다. 이를 테면, 벤젠을 헥사클로로벤젠으로 전환된다. 이같이 고비점의 유기화합물들은 반응기(6)의 생성가스출구 또는 염화수소가스흡수탑(9)의 생성가스 입구에서 배관의 폐색을 일으켜서 플랜트 트러블의 원인이 됨과 동시에, 다염소화 유기화합물의 취급상의 문제로서 공업위생상 바람직하지가 못하기 때문에 통상 폐가스의 산화공정에 앞서서 제거시키고 있다.

원료물질인 폐가스중의 유기화합물들은 주로 소각 또는 분해시키고 증발시키면 산화반응에 의한 염소의 생산시에 타르상 물질이 뒤에 남게 된다. 촉매의 표면에 부착된 유기화합물들은 반응가스에 동반되어 일부가 제거되기는 하지만, 촉매상에서의 염소화 또는 부분산화가 수행된 타르상물질들은 촉매의 표면에 부착되게 된다.

따라서, 촉매활성은 촉매표면상의 타르 부착량과 연소에 의한 촉매표면의 타르 제거량간의 평형에 의해 결정된다. 본 발명의 방법을 실시하는데 유용한 온도범위 이내에서 유기화합물의 총 함량이 1중량% 이상일 경우 타르가, 보다 많은 양으로 부착되게 되어 촉매활성이 감소된다. 반응기에 도입되는 원료물질인 폐가스중 유기화합물의 총 함량이 거의 0인 경우가 이상적이나, 유기화합물의 총 함량을 거의 0으로 감소시키는 데에는 막대한 비용이 소요되기 때문에 이와 같이 저함량으로 저하시키는 것은 실용적이지 못되는 것이다. 일반적으로 총 함량이 1중량% 이하, 바람직하게는 100ppm정도이면 충분하다.

원료물질인 폐가스중에 함유되는 유기화합물의 총 함량을 저하시키기 위한 원료물질 폐가스의 처리 방법으로서의 폐가스를 활성탄으로 처리하는 것이 유효하다.

사용하는 활성탄으로서의 유기화합물을 흡착할 수 있으며 과실곡계, 목재계 또는 석유계등의 종류를 불문하고 사용할 수가 있다. 또 사용조건도 통상의 활성탄의 사용조건이면 된다. 활성탄의 사용량은 염화수소공급로(1)에 의해 도입되는 폐가스중의 유기화합물의 총 함량과 활성탄의 재생회수에 의해 결정된다. 활성탄의 재생에는 열재생 또는 감압재생의 방식이 가능하다. 또 활성탄의 재생에는 증기에 의한 탈착이나 또는 불활성가스의 열풍에 의한 재생도 유효하다. 또 활성탄의 사용량이 적으면 재생하지 않고 폐기할 수도 있음은 물론이다. 또 제1도에는 고정상 형식의 흡착장치를 도시한 것이나, 광범위하게 행해지고 있는 이동상 흡착장치나 또는 유동상 흡착장치를 사용하여도 어떠한 문제점이나 불편이 야기되지 않는다.

무기성 가스는 활성탄상에 거의 흡착되지 않는다. 1산화탄소의 함량이 폐가스중에 10용적% 이상일 경우에는 산화크롬 촉매의 실용 수명이 보다 단축되면 또한 촉매로부터의 크롬성분이 보다 많은 양으로 휘산되는 경향이 있기 때문에 폐가스를 미리 처리하여 폐가스중의 1산화탄소의 함량을 10용적% 이하로 감소시켜 주는 것이 바람직하다.

염화수소 가스중의 1산화탄소의 함량을 낮추기 위한 염화수소 가스의 처리방법으로서의 담체로서 알루미나를 사용하는 팔라듐 촉매를 사용하는 유효한 방법이 있다.

이를 테면, 고정상 형식의 산화탑(도시안함)내에 담체로서 알루미나를 사용하여 펠릿상의 1%팔라듐 촉매를 충전시킨 다음, 산화와 함께 폐가스를 충분한 양으로 첨가시켜 폐가스중의 1산화탄소의 함량을 10용적% 이하로 저하시킨다. 다음에 폐가스를 산화탑내에 공간속도(SV) 2,000N1/kg-cat · hr의 속도로 도입시키면 약 300℃에서 1산화탄소가 산화되어 2산화탄소로 전환된다. 폐가스중의 2산화탄소의 함량은 염화수소의 염소로의 전환에는 영향을 미치지 않기 때문에 2산화탄소는 다음의 정화공정에서 제거시킨다. 제1도에 도시하지 아니하였으나, 이 정화공정은 활성탄처리탑(2) 이후에 행하는 것이 바람직하다.

또 한편으로, 산소는 제1도의 산소공급로(1)를 통하여 도입된다. 폐가스중의 유기화합물과 같은 이 유로서 산소에는 오일성분이 함유되어 있지 않는 것이 바람직하다. 공기의 저온분리법에 의해 얻어진 산소를 실시예에 사용하여도 좋다. 산소의 적어도 일부는 재순환되어 사용되기 때문에 산소공급로(4)를 통하여 고순도의 산소를 사용하는 것이 바람직하다.

활성탄 처리 및 경우에 따라서는 1산화탄소 함량의 저하처리를 수행한 폐가스는 염화수소가스유통로(3)를 통하여 도입된 다음, 산소공급로(4) 및 재순환가스유통로(35)를 통하여 도입되는 산소와 혼합되어 반응기(6)에 도입된다. 반응기(6)로서는 촉매를 충전시킨 고정상 반응기나, 또는 촉매를 유동상태로 한 유동상 반응기, 또는 이 2개를 조합시킨 반응기를 사용할 수가 있기 때문에, 반응기(6)내에서 염화수소는 산소에 의해 산화되어 염소 및 물이 생성된다.

본 발명의 실시예 유용한 산화크롬 촉매는 철 촉매독을 받는 경향이 있어서, 사용되는 반응기 재료중에 함유되어 있는 철의 함량에 따라 촉매의 고활성을 장기간 동안 유지가 거의 불가능하기 때문에 반응기의 재질로서는 철을 1중량%이하로 함유하는 재료를 사용하는 것이 바람직하다.

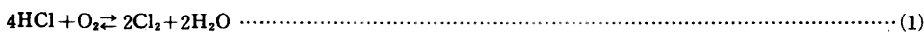
사용하는 재료로서는 유리와 같은 세라믹재료, 예를 들면 파이렉스(상품명)등의 내열유리도 사용할 수 있으나, 강도를 고려하여 금속재료가 바람직하다. 금속재료로서는 니켈강, 티탄강등이 바람직하며, 이 경우 철의 함량은 1중량% 이하인 것이 바람직하다. SUS 304와 SUS 316등의 스테인레스강 및 "Hastelloy B", "Hastelloy C"와 "Incoloy"(상품명)등의 고닉켈 합금강은 내부식성이 높으나, 이들의 철 함량이 1중량% 이상에서 산화크롬 촉매는 철에 의한 촉매독이 현저하여 산화크롬 촉매의 소비량이 증대되기 때문에 전술한 재질들을 사용하는 것은 실용적이 못된다. 또 니오브 및 탄탈은 철분을 거의 함유하지 않으나 부식성이 강하여 사용할 수 없다.

본 발명의 실시예 유용한 산화크롬은 주성분으로서 크로미아(Chromia)를 함유하며, 침전법 또는 침지법에 의해 제조할 수 있다.

침전법에서는 3가 크롬으로부터 침전촉매를 얻기 위하여 3가 크롬염으로서 질산크롬 또는 염화크롬을 사용하고, 중화제로서는 암모니아를 사용한다. 산화크롬을 얻기 위하여 생성되는 수산화크롬을 800℃에 미달되는 온도에서 소성시킨 다음, 결합제로서 산화규소를 사용하여 주성분으로서 산화크롬을 성형시킨다. 침지법에서는 바람직하게는 기공용적이 0.3 내지 1.5cc/g인 산화규소를 실시예의 담체로서 사용한다. 크롬염 또는 크롬무수물이 담체상에 담지되도록 담체를 수용성 크롬염 또는 크롬무수물(CrO₃)의 수용액중에 침지시킨다. 크롬염 또는 크롬무수물을 그 표면에 담지시킨 담체를 건조시킨 후에는 300 내지 400℃의 온도에서 소성시킨다. 크로미아의 20 내지 60중량%가 담지되도록 전술한 바와 같은 침지, 건조 및 소성처리를 수회 반복 수행한 다음 이어서 또 400 내지 600℃에서 소성시킨다. 이들 촉매에 대하여 본 발명자들은 이미 별개의 특허출원을 제출하였다(일본국 특허출원번호 제254234호/1984).

본 발명에서는 반응기(6)의 압력은 0.1 내지 5Kg/cm² G, 바람직하게는 3 내지 4Kg/cm² G이고, 반응온도는 300 내지 500℃, 바람직하게는 350 내지 450℃이다.

염화수소의 전환속도는 반응온도의 증가와 함께 보다 빨라지나 온도의 증가와 함께 크롬의 휘산량은 보다 증가되게 된다. 염화수소와 산소간의 반응은 하기의 반응공정식(1)으로 표시된다 :



상기 반응공정식에 도시된 바와 같이, 염화수소 4몰에 대해서 산소 1몰이 이론당량이다. 크롬산 촉매는 사용도중에는 항상 산화성 분위기로 유지시켜 주어야만 되기 때문에 반응기(6)에 연결되어 있는 혼합가스공급로(5)내에 있어서의 염화수소와 산소의 비율은 염화수소 1몰에 대하여 산소 0.25 몰 이상이어야만 되며, 0.25 내지 10몰이 바람직하다. 혼합가스공급로(5)내의 염화수소 1몰당 산소가 0.5 내지 2몰량으로 유지되도록 산소공급로(4)를 통과하는 유량속도와 재순환가스유통로(35)를 통과하는 유량속도를 조절하는 것이 보다 바람직하다.

염화수소에 대한 산소의 몰비가 0.25 이하일 경우에는 염화수소의 전환율이 낮아지고, 미반응 염화수소의 분리장치가 커지게 되며, 원료비용이 증가되며 촉매활성이 단기간내에 저하되기 때문에 산소를 소량으로 사용하는 것은 불리하다.

염화수소에 대한 산소의 몰비를 10 이상으로 할 경우에는 반응가스중 생성되는 염소의 농도가 낮기 때문에 반응가스로부터 염소의 분리조작이 어려워지게 된다.

반응기(6)로부터 나오는 생성가스는 물, 염소, 미반응 염화수소, 산소, 및 촉매성분에서 유래되는 휘산크롬과 미량의 무기성가스로 구성되며 300 내지 500℃의 고비점을 갖는 가스이다.

다음에 생성가스는 크롬회수탑(8)에 이송되어 여기에서 급냉되고 수세된다. 본 발명에서는 촉매로서 산화크롬을 사용하기 때문에 산화크롬이 휘산크롬으로서 생성가스에 동반된다. 따라서, 생성가스로부터 휘산크롬을 제거·회수하는 것이 중요하다. 본 발명에서는 촉매로부터 유래되는 휘산크롬 화합물과 유동상으로부터 분산되는 크롬분말은 소량인지만 생성가스중에 함유되기 때문에 염화수소를 회수하고자 하여 통상의 물로 수세하는 경우에는 염화수소 수용액중에 미량의 크롬이 혼입되게 된다. 그러므로 통상의 염산의 용도로서 염화수소 수용액을 사용할 수가 없으며, 염산으로부터 크롬성분의 회수가 어렵다.

상기와 같은 이유 때문에 크롬성분은 본 발명에 있어서의 제1수세공정의 세척조작에서 고농도로 분리 및 회수하도록 하고있다. 구체적으로 설명하면, 물을 재순환시킨 크롬회수탑(8)에 생성가스를 이송시키고 생성가스를 급냉시켜 휘산크롬을 수축에 회수한다. 정상상태에서 온도 및 압력에서는 재순환수는 염화수소 포화용액을 형성한다. 회수탑내에서 생성수는 응축되어 물의 양이 증가하기 때문에 크롬을 농축시킬 수가 없다. 염화수소 수용액의 양의 증가를 방지하기 위해서는 공비온도 부근에서

생성가스의 세척조작을 수행하는 것이 이상적이다. 반응을 통상의 조건, 즉 약 $3\sim 4\text{kg/cm}^2\text{G}$ 하에서 수행할 경우에는 약 90 내지 130°C 에서 회수탑 조작을 수행하는 것이 바람직하다.

전술한 조건하에서 생성가스중에 기상으로 함유되는 크롬화합물은 재순환시키는 염화수소 포화수용액에 의해 세척되어 염화수소 포화수용액중에 농축된다. 세척탑으로부터 언제나 조금씩 고농도로 크롬화합물을 함유하는 염화수소 수용액을 취하여 크롬화합물을 완전히 제거함과 동시에 회수되는 크롬화합물의 농도를 일정하게 유지시킬 수가 있다. 여기에서, 세척탑의 조작온도를 조절함으로써, 즉, 크롬함유 염화수소 수용액의 배출량 이외에 염화수소 수용액의 공비 증발량과 생성수의 응축량을 조절함으로써 물의 재순환량을 결정한다.

필요에 따라서는 세척탑내의 작업조절을 용이하게 하기 위해서 물 보급구(13)를 통하여 물을 추가로 적당히 공급시켜 주어도 된다. 크롬세척탑으로부터 재순환되는 염화수소 수용액중에는 크롬농도가 증가되기 때문에 크롬-함유 염화수소 수용액 형태로서 배출시키는 염화수소의 유실량은 감소됨과 동시에 크롬의 회수를 위한 중화제의 소요량이 또한 감소되게 된다.

상기 방법으로 휘산크롬이 제거된 생성가스는 다음에는 염화수소가스 흡수탑(9)내로 이송된다. 흡수탑(9)내에는 20 내지 100°C , 바람직하게는 60°C 이하의 물이 순환되어 생성가스가 급냉되기 때문에, 반응으로 생성된 생성가스중의 물이 대부분 응축되며, 생성가스중의 염화수소는 대부분이 분리된다.

생성가스중의 염화수소가스는 다른 가스성분들에 비하여 물에 대한 용해도가 아주 높기때문에, 재순환·재사용되는 세정수는 염화수소의 농도가 증대되어 생성가스로부터의 염화수소의 흡수가 불충분하게 된다. 그러나, 물 보급구(18)로부터 물을 추가로 공급시켜 주거나 또는 염화수소 수용액 배출구(19)로부터 염화수소 수용액의 배출량을 조절시켜 줌으로써 재순환수의 염화수소 농도의 증가를 방지할 수가 있기때문에 생성가스중의 염화수소의 농도를 거의 미량으로 유지시킬 수가 있다. 염화수소 수용액 배출구(19)로부터 배출되는 염화수소 수용액은 일반적으로 그대로 염산으로 사용할 수 있다. 또 염화수소 수용액을 가열에 의해 염화수소를 발생시켜 본 반응의 원료인 염화수소로서 다시 사용할 수도 있다. 다음에 재순환되는 염화수소 수용액은 냉각기(17)에 의해 냉각되어 일정온도로 조정된다. 염화수소가스 흡수탑으로서는 충전탑, 단탑, 분무탑등을 사용할 수 있으며, 이들을 조합시켜 사용할 수도 있다. 또 흡수탑들은 보다 완전한 흡수를 위해 다단으로 하여도 좋다.

전공정의 크롬회수탑(8)과 염화수소가스흡수탑(9)은 단일탑이 아니고 각각 별개의 탑으로 설치하여도 좋다.

생성가스는 염소, 소량의 물, 염화수소 및 무기성가스를 함유하며, 물에 의해 수세된 다음, 수세후의 생성가스유통로(20)를 통과하여 황산세정탑(21)내로 이송된다.

황산세정탑(21)은 20 내지 80°C , 바람직하게는 60°C 이하의 황산이 황산펌프(23)에 의해 순환되어 생성가스가 황산과 접촉되기 때문에 생성가스중의 잔존수분이 황산중에 완전히 흡수되게 된다.

황산순환계(24)내의 황산의 농도가 적당하게 유지되도록 황산보급구(22)를 통과하는 황산의 유량과 묽은 황산배출구(26)를 통과하는 묽은 황산의 유량을 조절한다. 황산은 냉각기(25)에 의해 냉각되어 소정의 온도로 조절된다.

묽은 황산은 상압하 또는 감압하의 가열에 의해 농축시켜 황산으로 재이용할 수가 있다. 황산세정탑(21)으로서는 충전탑, 단탑, 분무탑등을 사용할 수가 있다. 또 이들 탑을 조합시켜 사용할 수도 있으며, 보다 완전한 흡수를 위해서 세정탑들을 다단으로 하여 사용할 수도 있다.

황산세정탑(21)을 나온 생성가스는 다음에 탈수 생성가스유통로(27)를 통과하여, 압축기(28)에서 압축되고, 압축가스유통로(29)를 거친 다음, 냉각기(30)에 의해 냉각된다.

연소의 액화에 대해서는 압력과 온도에 의해 규정되는 액화범위가 있다. 이 범위에서 저온으로 하면 압축압력을 저하시켜도 좋다. 공업적으로는 설비 비용등의 문제도 있고 압축온도 및 냉각온도는 이 범위내에서 최적의 경제조건을 고려하여 결정된다. 통상의 조작에서는 10 내지 $25\text{kg/cm}^2\text{G}$ 의 압축압력 및 -15 내지 -30°C 의 압축온도에서 연소의 액화를 수행하는 것이 바람직하다. 최적 압력으로 압축된 생성가스는 다음에 증류탑(32)내로 이송된다. 다음에 생성가스는 증류탑(32)의 상부에 설치되어 있는 냉각기(37)에 의해 냉각 및 액화됨과 동시에 증류된 다음 냉동기(도시한함)에 의해 냉각된다.

냉각기(37)내에서는 생성가스가 액화염소와, 산소가스, 무기성가스, 소량의 염화수소가스 및 미응축 염소가스로 구성되는 기상으로 분리된다. 다음에 증류탑(32)의 탑저부를 통하여 취출되어 액상염소(33)로 된다. 증류탑으로서는 특수한 구조는 필요가 없고, 통상의 가압 또는 상압하의 증류조작에서 채용되는 단탑 또는 충전탑과 동일한 형식이면 된다.

증류탑(32)내에서 분리된, 과잉의 산소가스, 무기성가스, 소량의 염화수소가스 및 미응축 염소를 함유하는 가스는 잔가스 유통로(34)를 통하여 잔가스로서 유출된다. 이 잔가스중의 산소를 원료인 염화수소의 산화에 재이용하기 위해서 재순환가스유통로(35)를 통해 잔가스를 다시 이송시켜 원료 염화수소와 산소의 혼합가스에 혼합시킨다.

연속조작 도중에 원료 염화수소 및 산소중에 함유되는 무기성가스는 점차로 증가되기 때문에 폐가스로 하여 점차로 조금씩 계외로 방출시키는 것이 이상적이다. 폐가스 유통로(36)를 통하여 배출시키는 폐가스는 방출량은 원료공급로(1)를 통하여 공급되는 폐가스와 산소유통로(4)를 통하여 공급되는 산소중에 함유되는 무기성 가스의 함량에 따라 정해진다. 즉, 폐가스와 산소중에 함유된 무기성 가스의 함량이 증가되면 그 만큼 폐가스 유통로(36)를 통하여 잔가스를 방출시켜 주어야 된다. 그러므로 계외로 배출시키는 잔가스의 방출량은 전술한 조건들을 고려하여 적당하게 결정된다.

탈수 생성가스 유통로(27)를 통하여 공급되는 탈수 생성가스의 압축압력이 증가되고 탈수 생성가스의 냉각온도가 저하됨에 따라 기상중에 함유된 염소의 농도는 감소되기 때문에, 재순환가스 유통로

(35)를 통하여 반응기(6)에 재순환가스로서 재순환되는 잔가스는 염소함량이 저하되게 된다.

염화수소를 산소로 산화시켜 염소를 생성시키는 반응은 반응공정식(1)에 도시한 바와 같이 평형반응이다. 재순환가스 유통로(35)를 통과하는 재순환가스중의 염소함량이 많아지면, 반응공정식(1)에 있어서 평형은 좌측으로 이동되기 때문에 염화수소의 단위공급량에 대한 염소의 생성량은 감소되어 염소가 더 적게 생성된다. 이와같은 견지에서 압축압력을 증가시킴과 동시에 냉각온도를 감소시켜 주는 것이 유리하나, 투입하는 에너지양과 사용하는 기기의 비용을 고려하여 압축압력을 보다 낮게, 또 냉각온도는 보다 높게 하는 것이 이상적이다.

즉, 압축압력과 냉각온도는 반응조건 외에도 전술한 바와 같은 경제적인 조건들에 의해서도 결정되는 성질을 가지고 있다.

폐가스 유통로(36)를 통하여 방출시킬 잔가스중에 염소함량이 무시할 수 없을 정도로 높을 경우에는, 초기의 압축압력보다 더 높은 압력에서 잔가스중 압축시킨 다음 냉각시켜 염소를 응축시키고, 이어서 별도의 증류탑내에서 증류에 의해 염소를 분리시킨다.

[실시예 1]

TDI(톨릴렌 디이소시아네이트)의 정화공정으로부터 압력 $4\text{kg/cm}^2\text{G}$ 및 온도 30°C 에서 방출시킨 원료 물질인 폐가스 50.6kg/hr (1.4kg 물, 염화수소 : 93.7% 중량%, 산소 : 1.3% 중량%, 질소 : 2.0% 중량%, 1산화탄소 : 2.8% 중량%, 오르토디클로로벤젠(ODCB) : 0.2% 중량%)을 열교환기(활성탄처리탑 출구의 냉염화수소와 열교환한다)에 의해 -2°C 로 냉각시킨다. ODCB의 농도가 약 0.1% 중량%로 감소된 폐가스를, 야자껍질을 건류에 의해 얻은 활성탄($4\times 6\text{mm}$ 의 입상) 100kg 을 충전시킨 활성탄처리탑(2)내에 통과시켜 염화수소가스중의 ODCB의 농도를 0.04% 중량%로 저하시킨다. 다음에 염화수소가스를 열교환기에 도입시켜서 원료인 폐가스와 열교환하여 25°C 로 한다. 산소 10.2kg/hr (0.3kg 물, 산소 : 99.6% 중량%, 질소 : 0.4% 중량%)를 첨가시킨 후, 생성되는 혼합가스를 열교환기내로 이송시킨 다음 가열증기에 의해 200°C 로 한다. 다음에 가열된 혼합가스를 알루미늄 담체상에 담지시킨 팔라듐 1% 중량%의 촉매 10kg ($5\times 10\text{mm}$ 의 입상)을 충전시킨 탑(도시안함)에 통과시켜 염화수소중의 CO함량이 0.01% 이하로 감소되도록 CO를 CO_2 로 전환시킨다. 다음에 재순환가스유통로(35)를 통하여 재순환시키는 가스

24.5kg/hr (0.7kg 물, 염화수소 : 미량, 산소 : 40.8% 중량%, 물 : 미량, 염소 : 9.7% 중량%, 질소 : 16.3% 중량%, 2산화탄소 : 33.2% 중량%)를 생성혼합가스에 가한 다음 유동상 반응기(6)내로 도입시킨다.

유동상 반응기(6)는 직경 약 0.3m , 높이 약 6m 의 Ni내장제의 원통상 반응기이며, 반응기내에는 평균 입도 50 내지 $60\mu\text{m}$ 의 크로미아촉매 미립자 39.5kg 이 장착되어 있다. 촉매는 질산크롬 수용액에서 암모니아 수용액으로 미리 침전시킨 수산화크롬에 결합체로서 콜로이드실리카를 첨가시키고, 생성되는 슬러리를 분무건조 기술에 의해 입자들로 한 다음, 600°C 에서 소성시켜 얻는것을 사용하였다.

전술한 염화수소가스, 산소가스 및 산소-함유 재순환가스의 혼합가스를 유동상 반응기내에서 촉매층 재하여 400°C 에서 연속 산화반응을 행하고, 얻어지는 생성가스(염화수소 : 17.6% 중량%, 산소 : 15.1% 중량%, 물 : 9.4% 중량%, 염소 : 39.8% 중량%, 질소 : 5.9% 중량%, 2산화탄소 : 12.2% 중량%, 크롬 : 0.05% 중량%)를 크롬회수탑(8)내에 85.3kg/hr (2.2kg 물)의 유속으로 이송시킨다.

크롬세척탑(8)은 그 상부에 염화수소가스 흡수탑(9)을 함께 가지고 있으며, 그 내부에 충전물을 갖는 직경 약 0.3m , 높이 약 6m 의 탑이다. 하부의 크롬세척탑은 크롬세척탑으로 물이 세척탑의 상부로부터 분무되어 저부를 통해 배출되어 연속 순환된다. 순환수의 온도는 냉각기에 의해 120°C 로 조절된다.

생성가스중에 함유되는 염화수소와, 촉매의 주성분으로서 휘발비산된 크롬은 물에 의해 수세되어 수용액으로 된다. 이 수용액을 재순환·재사용하여 일정 크롬농도를 갖는 수용액을 취출시키기 위하여 순환계에 일정량의 물을 항상 보급시켜서 연속적으로 약 1.0% 중량% 농도의 수용액을 취출시킨다. 다음에 크롬성분이 용해되어 있는 염화수소 수용액을 알칼리로 중화시킨 다음 회수한다.

크롬세척탑의 충전물 상부에 설치되어 있는 수분리기를 나온 생성가스는 염화수소가스 흡수탑(9)내로 이송된다. 염화수소가스 흡수탑(9)은 1인치의 라시히 링이 충전되어 있다. 생성가스가 향류식으로 세정되도록 탑의 상부로부터 25°C 의 물을 38.5kg/hr 의 유속으로 송입시킨다. 세정후 70°C 로 상승된 물의 온도를 냉각기에 의해 50°C 로 냉각시킨 다음 재순환시켜 세척에 재이용한다.

재순환 세정동안은 70°C 의 세정용액(염화수소 수용액; 염화수소 : 24.7% 중량%, 물 : 74.6% 중량%, 염소 : 0.7% 중량%)이 순환펌프의 출구로부터 약 60kg/hr 의 유속으로 배출된다.

염화수소가스 흡수탑(9)내에서 물에 의해 수세되어 염화수소가스의 농도가 미량으로 된 생성가스는 냉각기에 의해 20°C 로 냉각된 다음 황산세정탑(21)내로 송입된다.

황산세정탑(21)은 내부에 충전물이 있으며 직경 약 0.3m , 높이 약 7m 의 탑으로서, PVC로 내장된 상부의 세정탑과 하부의 세정탑 2단으로 나뉘어져 있다.

상단의 세정탑 상부에는 50 내지 60°C 의 90 내지 95% 황산을 송입시켜 생성가스를 향류식으로 세정하여 가스의 탈수를 행한다.

생성가스의 세정후의 상단 세정탑의 저부에 축적된 황산의 일부는 취출하여 냉각기에 의해 50 내지 60°C 로 냉각시킨 다음 재순환펌프에 의해 재순환시켜 황산세정탑내에 재이용한다. 황산의 농도가 90 내지 95% 로 유지되도록 98% 황산을 3.0kg/hr 의 속도로 재순환계에 연속적으로 보충시켜 준다.

다음에 상단에 세정탑의 저부상에 유하(流下)된 황산의 잔부는 하단의 세정탑 상부상으로 유하시켜 여기에서 생성가스의 향류 세정 및 탈수를 행한다. 하단에 세정탑 하부로 유하된 황산은 취출된 다음 냉각기에 의해 50 내지 60°C 로 조절된다. 다음에 70% 황산으로서 재순환펌프에 의해 하단의 세정탑의 상부로 다시 이송되어, 즉 재순환되어 생성가스의 세정 및 탈수가 행해진다.

이 재순환계의 재순환펌프의 출구로부터의 약 70% 황산이 4.2kg/hr로 취출된다.

황산세정탑으로부터 유출된 50℃의 생성가스(염화수소 : 미량, 산소 : 20.8중량%, 물 : 미량, 염소 : 54.2중량%, 질소 : 8.2중량%, 2산화탄소 : 16.8중량%)는 유속 61.9kg/hr(1.3kg물)으로 압축기(28)내로 송입되며, 여기에서 생성가스는 4kg/cm²G로부터 25kg/cm²G로 압축된 다음, -2.5℃로 냉각된다.

이같이 -2.5℃로 냉각압축된 생성가스는 증류탑(32)내로 송입되고 액화되어 생성가스중 염소가 완전 분리된다. 증류탑은 내경 0.15m, 높이 약 6m의 탑으로 내부는 충전물로 충전되어 있다. 상부에는 냉동기에 의해 반응가스를 냉각시키는 냉각기(37)가 설치되어 있다. 증류탑(32)중단(中段)에 송입된 압축생성가스는 상부의 냉각기에 의해 냉각된다. 생성가스중 염소는 약 -17℃에서 액화되고 응축되어, 액화염소는 탑내 충전물간 유회해서 증류탑 저부에 이른다.

액화염소의 유회도중 액화염소는 증류되고, 액화염소중 불순물은 산소등의 잔존가스와 함께 증류탑 정부로 배출되며, 증류탑 저부의 액화염소는 액화염소로서 30.8kg/hr(0.4kg물)분리된다. 이 액화염소의 조성은 다음과 같다 : 염화수소 : 미량, 산소 : 0.6중량%, 물 : 미량, 염소 : 99.9중량%, 질소 : 미량, 2산화탄소 : 0.4중량%.

한편, 증류탑 정부(頂部)로 배출되는 미액화가스인 잔가스는 주로 산소로 구성되며, 또한 무기성가스(염화수소 : 미량, 산소 : 40.8중량%, 물 : 미량, 염소 : 9.7중량%, 질소 : 16.3중량%, 2산화탄소 : 33.2중량%)도 포함한다. 다음에 잔가스는 재순환가스유통로(35)를 통하여 24.5hg/hr의 유속으로 재순환되어 반응기(6)의 유입구로 공급되는 혼합가스에 혼합되게 된다.

또 일부의 잔가스는 폐가스유통로(36)를 통하여 6.6kg/hr의 유속으로 오염제거탑(도시안함)에 이송되어, 여기에서 수세된 다음 대기에 방출된다.

[실시예 2]

원료가스로서 실시예 1에서 사용한 원료gas와 동일한 조성을 갖는 4kg/cm²G 및 28℃의 염화수소 39.7kg/hr(1.1kg물)을 사용하여, 하기의 사항들을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법 및 장치를 이용하여 염화수소가스의 산화를 행한다.

- 1) 활성탄 처리후에 다른 원료물질인 산소를 실시예 1에서의 10.2kg/hr(0.3kg물)와는 달리, 8.0kg/hr(0.25kg물)의 유속으로 도입시킨다.
- 2) 재순환가스유통로(35)를 통하여 재순환시키는 산소-함유 재순환 가스의 유속을 실시예 1에서의 24.5kg/hr(0.7kg물)에서 38.0kg/hr(1.1kg물)로 증가시킨다. 실시예 1에서의 산소-함유 재순환가스의 조성은 다음과 같다 : 염화수소 : 미량, 산소 : 40.8중량%, 물 : 미량, 염소 : 9.7중량%, 질소 : 16.3중량%, 2산화탄소 : 33.2중량%, 이와는 달리, 실시예 2에서의 조성은 다음과 같다 : 염화수소 : 미량, 산소 : 42.1중량%, 물 : 미량, 염소 : 9.8중량%, 질소 : 15.9중량%, 2산화탄소 : 32.2중량%, 즉, 산소의 공급속도를 실시예 1에서의 염화수소 원료물질 1몰당, 0.5몰과는 달리, 0.75몰로 한다.
- 3) 유동상 반응기(6)의 촉매로서, 기공용적이 1.0cc/g이고 평균입도가 50 내지 60 μ m인 산화규소담체를 무수크롬산 수용액중에 침지시킨 다음 500℃에서 소성시켜 얻어지는 촉매를 사용한다. 이 촉매는 산화크롬을 60중량% 함유한다. 반응기에는 전술한 침지법에 의해 제조한 촉매 30.9kg를 충전시킨다.
- 4) 실시예 1에서는 산화반응에 의해 얻어지는 생성가스는 하기의 조성을 갖는다 : 염화수소 : 17.6중량%, 산소 : 15.1중량%, 물 : 9.4중량%, 염소 : 39.8중량%, 질소 : 5.9중량%, 2산화탄소 : 12.2중량%, 크롬 : 0.05중량% 또 반응기로부터의 생성가스의 배출속도는 85.3kg/hr(2.2kg물)이다. 이에 반해, 실시예 2에서는 생성가스의 조성은 염화수소 : 14.4중량%, 산소 : 21.4중량%, 물 : 7.2중량%, 염소 : 32.6중량%, 질소 : 8.0중량%, 2산화탄소 : 16.4중량%, 크롬 : 0.06중량%이고, 배출속도는 85.6kg/hr(2.2hg물)이다.
- 5) 실시예 1에서는 25℃의 물을 염화수소가스 흡수탑(9)의 정부에 38.5kg/hr의 유속으로 송입시키고, 세정액을 재순환펌프의 출구로부터 60kg/hr의 속도로 취출시킨다. 실시예 2에서는 물을 32.5kg/hr 유속으로 송입시키고, 세정액을 49kg/hr 속도로 취출시킨다(단, 세정액의 조성은 동일함.)
- 6) 실시예 1에서는 황산세정탑(21)내에서 98% 황산을 3.0kg/hr의 속도로 보충시켜 주고 70% 황산을 4.2kg/hr의 유속으로 취출시키는데 반하여, 실시예 2에서는 98% 황산을 2.31kg/hr의 속도로 보충시켜 주고 70% 황산을 5.0kg/hr의 속도로 취출시킨다.
- 7) 실시예 1에서는 황산세정탑에서 유출되는 50℃의 생성가스의 조성이 염화수소 : 미량, 산소 : 20.8중량%, 물 : 미량, 염소 : 54.2중량%, 질소 : 8.2중량%, 2산화탄소 : 16.8중량%이고, 압축기(28)에 61.9kg/hr(1.3kg물)의 유속으로 송입시키는 것에 반하여, 실시예 2에서는 생성가스의 조성이 염화수소 : 미량, 산소 : 27.4중량%, 물 : 미량, 염소 : 41.2중량%, 질소 : 10.3중량%, 2산화탄소 : 21.4중량%이고, 압축기(28)에 66.8kg/hr(1.5kg물)의 유속으로 송입시킨다.

실시예 1의 절차에 따라서, 전술한 조건하에 산화를 행한 결과, 증류탑(32)의 저부로부터 액화염소(33)를 통하여 액화염소를 23.6kg/hr(0.34kg물)의 유속으로 얻는다. 이 조성은 실시예 1의 액화염소의 조성보다 아주 동일하다. 또 증류탑의 상부로부터 배출되는 이 액화가스의 일부를 폐가스 유통로(36)를 통하여 반응기 외부에 설치되어 있는 오염제거탑(도시안함)에 5.3kg/hr의 유속으로 방출시킨다.

[실시예 3]

벤젠의 염소화 공정에서 배출되며 벤젠 1%를 함유하는 폐가스를 원료물질로 사용하여 활성탄 2kg이 충전된 탑에 통과시켜, 활성탄 처리후에 염화수소가스중의 벤젠의 농도를 약 100ppm으로

저하시킨다.

한편, 촉매는 하기와 같이 제조한다.

탈이온수 30l중에 질산크롬 무수물 3.0kg을 용해시키고, 생성용액을 충분히 교반하면서 28% 암모니아 수용액 2.9kg을 30분에 걸쳐서 적가한다. 침전물 슬러리에 탈이온수를 가하여 200l가 되도록 희석시키고, 희석시킨 슬러리를 일야 방치후, 경사조작을 반복하여 침전물의 세척을 행한다. 다음에 소성후에 얻어지는 혼합물의 총 중량의 10%의 양에 상당하는 양으로 콜로이드 실리카를 첨가시킨 다음, 혼합슬러리를 분무건조기로 탈수시켜 분말을 얻는다. 다음에 이 분말을 공기중에서 600℃하에 3시간 동안 소성시킨다. 다음에 상기 분말을 JIS표준체(篩)에 의해 선별하여 평균입도(중간크기)가 50 내지 60 μ m인 입자들을 크로미아 촉매로서 수집한다.

다음에 내부직경 2인치의 Ni제 유동상 반응기에 상기 촉매 375kg을 충전한다. 유동 모래욕(浴)에 의해 반응기를 340℃에서 외부 가열하면서 활성탄 처리가스과 산소를 촉매상에 1.25NI/분 및 0.63NI/분의 속도로 각각 도입시킨 다음, 촉매를 유동상 상태로 유지하면서 산화반응을 수행한다.

촉매상의 온도는 열의 발생에 의해 350℃로 상승된다. 반응기로부터 유출된 가스는 요드화칼륨 수용액의 흡수병과 가성소다 수용액의 흡수병이 직렬로 결합되어 있는 트랩내에 도입시킨다. 요드화칼륨 수용액과 가성소다 수용액을 티오황산나트륨과 염산으로 각각 적정하면 미반응 염화수소와 생성염소가 정량적으로 분석된다.

반응개시 직후의 염화수소의 전환율은 70%이며, 200시간이 경과된 이후에도 전환율은 여전히 69%가 얻어진다. 반응 후, 촉매중 탄소 함량은 50ppm이다(하기 표 1 실험 1참조).

비교를 위하여 원료물질로서 활성탄 처리를 행하지 않은 벤젠 1%를 함유하는 폐가스를 사용하여 상기와 동일한 반응을 행한다. 또 반응후의 전환율의 감소 및 촉매중 탄소함량을 조사하기 위하여 과잉산소의 공급속도를 여러가지로 변화시켜 제2의 산화반응을 수행하고 그 결과를 하기 표 2에 기재한다.

[표 1]

$SV_{HCl}=200NI/kg-cat \cdot hr$ 350℃

실험 번호	O ₂ /HCl 용 비율	전 환 율 (%)		탄소함량 (ppm)
		초 기	200시간 이후	
1	0.5	70	69	50
2	0.5	70	61	900
3	0.3	60	34	5000

[실시에 4]

원료물질로서, 톨릴렌디아민의 포스겐화 공정에서 배출되며 염화수소외에 1산화탄소 10용적 %를 함유하는 폐가스를 사용하여, 폐가스에 산소를 첨가시킨 후, 혼합가스를 Ni제 산화장치에 이송시킨다.

알루미나 담체상에 팔라듐 용적%를 담지시킨 입상촉매 1kg을, 산화장치에 충전시킨다. 산화장치의 온도를 300℃로 유지시키면, 산화장치 출구에 있어서의 폐가스중 1산화탄소의 함량은 3중량%로 된다.

내경 4인치의 Ni의 유동상 반응기에 실시에 3에서 제조한 크로미아 촉매 1507g을 충전시키고, 유동 모래욕에 의해 370℃로 외부 가열한다. 유동상 반응기에 상기 폐가스와 산소를 각각 13NI/분(HCl : 12.6NI, CO : 0.4NI, CO₂ : 0.98NI) 및 6.3NI/분(HCl기준, SV 500NI/kg-cat · hr ; 과잉산소율 : 100%)유속으로 도입시키고, 촉매를 유동상으로 유지하면서 산화반응을 수행한다.

촉매상의 온도는 열의 발생에 의해 400℃로 상승한다. 다음에 반응기로부터 유출된 가스는 요드화칼륨 수용액의 흡수병과 가성소다 수용액의 흡수병으로 구성되는 트랩내에 도입시킨다. 요드화칼륨의 수용액과 가성소다 수용액을 각각 티오황산나트륨과 염산으로 적정하여 미반응 염화수소와 생성되는 염소를 정량 분석한다.

반응개시 직후의 염화수소의 전환율은 68%이고, 200시간이 경과된 이후에도 66%의 전환율이 얻어진다. 반응을 200시간 진행시킨 이후에도 촉매의 중량손실은 30g이다. 이것은 초기의 촉매충전량의 2%로서 적은 양이다.

비교를 위하여, 톨릴렌디아민의 포스겐화 공정으로부터 배출되며, 1산화탄소 10용적%를 함유하는 폐가스와, 산소를 전술한 유동상 반응기에 각각 14NI/분(HCl : 12.6NI, CO : 0.4NI) 및 6.3NI/분(HCl 기준, SV 500NI/kg-cat · hr; 과잉산소율 : 100%)으로 도입시키고, 촉매를 유동상으로 유지하면서 산화반응을 수행한다.

촉매상의 온도는 열의 발생으로 400℃로 상승한다. 상기에 기재한 동일 방법으로 미반응 염화수소와 생성된 염소를 정량 분석한다. 반응개시 직후의 염화수소의 전환율은 65%이나, 200시간 이내에 전환율이 55%로 떨어진다. 반응을 200시간 진행시킨 후에 있어서의 촉매의 중량손실은 90g으로서, 이것은 초기의 촉매충전량의 6%로서 많은 양이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

유기화합물의 반응공정중에 부생되어 염화수소를 함유하는 폐가스를 산화시켜 염소를 제조함에 있어서, 폐가스중에 함유된 염화수소 1몰에 대하여 0.25몰 이상의 산소를 사용하는 산화크롬 촉매의 존재하에 300 내지 500℃의 온도에서 염화수소의 산화반응을 수행하는 공정(1); 주로 염소, 물, 미반응 염화수소, 산소 및 휘산 크롬으로 구성되는 전술한 반응혼합물인 생성가스를 급냉시킨 다음, 물로 수세하여 크롬을 수용액으로서 회수하는 공정(2); 미반응 염화수소를 수중에 흡수시키기 위하여 생성가스의 잔부를 다시 물로 수세하여 미반응 염화수소를 염화수소 수용액으로서 회수하는 공정(3); 물을 제거하기 위하여 생성가스의 잔부를 또 다시 황산으로 세정하는 공정(4); 주로 염소로 구성되며 미반응 산소를 함유하는 생성가스의 잔부를 압축 및 냉각시킴으로써, 생성가스의 잔부로부터 염소를 액화염소로서 분리시키는 공정(5); 및 액화염소의 분리후에 얻어지며 주로 산소로 구성되는 잔가스의 일부 또는 전부를 순환가스로서 전술한 산화공정(1)에 재순환시키는 공정(6)들로 구성됨을 특징으로 하는 염소의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 산화반응에 있어 염화수소 1몰에 대하여 산소를 0.5 내지 2몰의 양으로 사용함을 특징으로 하는 염소의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 산화반응을 350 내지 450℃에서 수행함을 특징으로 하는 염소의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 산화반응을 3 내지 4kg/cm³G에서 수행함을 특징으로 하는 염소의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 산화반응을 철의 함량이 1중량% 이하인 재료의 반응기내에서 수행함을 특징으로 하는 염소의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 제(2)공정에 있어서 크롬의 회수를 세정탑내에서 90 내지 130℃하에 수행함을 특징으로 하는 염소의 제조방법.

청구항 7

유기화합물의 반응공정중에 부생되며 염화수소를 함유하는 폐가스를 산화시켜 염소를 제조하는 방법에 있어서, 폐가스중의 유기화합물 함량을 미리 1중량% 이하로 저하시킨 후에 산화크롬 촉매의 존재하에 폐가스의 산화를 수행함을 특징으로 하는 염소의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 유기화합물을 활성탄상에 흡착시킴으로써 유기화합물의 함량을 저하시킴을 특징으로 하는 염소의 제조방법.

청구항 9

유기화합물의 반응공정중에 부생되며 염화수소를 함유하는 폐가스를 산화시켜 염소를 제조하는 방법에 있어서, 폐가스중의 1산화탄소 함량을 미리 10용적% 이하로 저하시킨 후에 산화크롬 촉매의 존재하에 폐가스의 산화를 수행함을 특징으로 하는 염소의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 담체로서 알루미나를 사용한 팔라듐 촉매의 존재하에 1산화탄소를 산소와 접촉시켜 2산화탄소로 전환시킴으로써 1산화탄소의 함량을 저하시킴을 특징으로 하는 염소의 제조방법.

도면

도면1

