

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 150 736

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl. 3

(11) 150 736 (44) 16.09.81 3(51) C 01 B 7/07
(21) WP C 01 B / 220 408 (22) 14.04.80

- (71) siehe (72)

(72) Appel, Gerhard; Köhler, Bernd, Dipl.-Ing.; Macioschek, Hans-Jürgen; Reichelt, Erhard, Dipl.-Ing.; Schulz, Eberhard; Werner, Karl-Heinz, Dr.rer.nat., DD

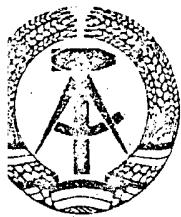
(73) siehe (72)

(74) Manfred Herklotz, MTZ - Bereich Leipzig im VEB Chemieanlagenbaukombinat Leipzig-Grimma, 7010 Leipzig, Brühl 76

(54) Verfahren zum Trocknen von Chlorwasserstoff und Chlor

(57) Chlorwasserstoff und Chlor müssen für bestimmte Verwendungszwecke, insbesondere für die Verdichtung mit eventuell nachfolgender Verflüssigung aus Korrosionsgründen intensiv getrocknet werden. Ziel der Erfindung ist es, den Trocknungseffekt im Vergleich zu den bekannten Verfahren zu verbessern. Zu diesem Zweck werden Chlorsilane bzw. Organochlorsilane in einem Trägermedium, vorzugsweise konzentrierter Schwefelsäure in einer Glockenbodenkolonne im Gegenstrom mit dem zu trocknenden Gas in Kontakt gebracht. Das Chlorwasserstoff- bzw. Chlorgas ist praktisch frei von Feuchtigkeit.
- Figr -

89 100 123



PATENTSCHRIFT 150 736

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

Int. Cl. 3

(11) 150 736 (44) 16.09.81 3(51) C 01 B 7/07
(21) WP C 01 B / 220 408 (22) 14.04.80

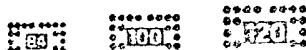
Zur PS Nr. 150.736.....

ist eine Zweitschrift erschienen.

(Teilweise ~~aufgehoben~~ ^{bostat.97} gem. § 6 Abs. 1 d. Änd. Ges. z. Pat. Ges.)

-
- (71) siehe (72)
- (72) Appel, Gerhard; Köhler, Bernd, Dipl.-Ing.; Macioschek, Hans-Jürgen; Reichelt, Erhard, Dipl.-Ing.; Schulz, Eberhard; Werner, Karl-Heinz, Dr.rer.nat., DD
- (73) siehe (72)
- (74) Manfred Herklotz, MTZ - Bereich Leipzig im VEB Chemieanlagenbaukombinat Leipzig-Grimma, 7010 Leipzig, Brühl 76
-
- (54) Verfahren zum Trocknen von Chlorwasserstoff und Chlor

(57) Chlorwasserstoff und Chlor müssen für bestimmte Verwendungszwecke, insbesondere für die Verdichtung mit eventuell nachfolgender Verflüssigung aus Korrosionsgründen intensiv getrocknet werden. Ziel der Erfindung ist es, den Trocknungseffekt im Vergleich zu den bekannten Verfahren zu verbessern. Zu diesem Zweck werden Chlorsilane bzw. Organochlorsilane in einem Trägermedium, vorzugsweise konzentrierter Schwefelsäure in einer Glockenbodenkolonne im Gegenstrom mit dem zu trocknenden Gas in Kontakt gebracht. Das Chlorwasserstoff- bzw. Chlorgas ist praktisch frei von Feuchtigkeit.
- Figur -



Verfahren zum Trocknen von Chlorwasserstoff und Chlor

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Feinsttrocknung von Chlorwasserstoff- oder Chlorgas bzw. chlorwasserstoff- oder chlorhaltigen Gasen, das insbesondere dann angewendet werden kann, wenn eine nachfolgende Verdichtung und Verflüssigung beabsichtigt ist.

Es ist bekannt, daß zur Trocknung von Chlorwasserstoff und Chlor konzentrierte Schwefelsäure und feste Adsorbentien, wie aktiviertes Aluminiumoxid oder Molsiebe, sowie Tiefkühl- bzw. Gefriertrocknungsverfahren eingesetzt werden können.

Bei der Tiefkühlung ist der Trocknungseffekt durch die Bildung von Chlorwasserstoff- und Chlorhydraten begrenzt; die Gefriertrocknung wird im großtechnischen Maßstab kaum angewendet.

Die beste zur Zeit bekannte großtechnische Methode für die Trocknung von sauren Gasen und Chlor ist die Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure. Je nach der Art des Gases und dem gewünschten Trocknungsgrad wird die Schwefelsäure mit einer Konzentration eingesetzt, die noch einen ausreichenden Trockeneffekt bewirkt. Dabei ist es üblich, die Trocknung mehrstufig, meist in drei Stufen, bei ansteigenden Konzentrationsbereichen im Gegenstrom kontinuierlich bzw. quasi-kontinuierlich durchzuführen. Die Konzentration der Schwefelsäure beträgt am Eintritt etwa 95 bis 98 % und am Austritt meist 70 bis 85 %. Der erreichte Trocknungsgrad liegt je

nach den Betriebsparametern bei 20 bis 300 ppm. Zur Verbes-
serung des Trocknungseffekts wird teilweise mit höheren
Drücken und bei tieferen Temperaturen gearbeitet.

Das Verfahren der Schwefelsäuretrocknung ist jedoch sehr
apparateaufwendig, und der erzielte Trocknungsgrad ist für
viele Zwecke nicht ausreichend. Wird das Chlorwasserstoff-
oder Chlorgas durch Verdichtung verflüssigt, so muß die
Feuchtigkeit im Gas auf einen sehr niedrigen Wert reduziert
werden, will man einen zu hohen Verschleiß des Kompressors
vermeiden. Für feuchtes Chlorwasserstoff- oder Chlorgas ist
es, insbesondere bei hohen Verdichtungsgraden, erforderlich,
aus Titan oder Titanlegierungen bestehende oder mit Titan
bzw. Titanlegierungen ausgekleidete Kompressoren einzu-
setzen, was zu einem erheblichen Anstieg der Trocknungs-
kosten führt.

Einen höheren Trocknungsgrad im Vergleich zum Schwefelsäure-
verfahren erhält man bei der Anwendung von Molekularsieben,
z. B. vom Typ Mordenit. Hier werden Wassergehalte im Chlor-
wasserstoff und Chlor von weniger als 10 ppm erreicht. Das
Verfahren wird jedoch wegen der hohen Kosten für das Mole-
kularsieb, der relativ niedrigen Standzeit des Adsorptions-
mittels, der diskontinuierlichen Fahrweise und des aufwendi-
gen Regenerierungsverfahrens großtechnisch nur in Sonder-
fällen eingesetzt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur
Feinsttrocknung von Chlorwasserstoff und Chlor zu entwickeln,
das bei minimalen Material- und Apparateaufwand sowie konti-
nuierlicher Fahrweise eine hochwirksame Trocknung von Chlor-
wasserstoff und Chlor auf einen Wassergehalt kleiner 10 ppm
und eine nachfolgende Verdichtung mit Kompressoren aus ge-
wöhnlichen Material ermöglicht. Durch das erfindungsgemäße
Verfahren sollen Chlorwasserstoff oder Chlor so wirksam ge-
trocknet werden können, daß der Betrieb der Kompressoren im
Vergleich zum Schwefelsäure-Trocknungsverfahren nicht oder

erst nach sehr viel längerer Betriebszeit gestört wird. Erfindungsgemäß läßt sich diese Aufgabe lösen, indem schnellhydrolysierende Chlorsilane oder Organochlorsilane in einem flüssigen Trägermedium mit dem feuchten Chlorwasserstoff oder Chlor in Kontakt gebracht werden. Als Chlorsilane bzw. Organochlorsilane werden vorzugsweise Siliziumtetrachlorid, Trichlorsilan oder bestimmte Organochlorsilane enthaltende, üblicherweise der Verbrennung zugeführte Destillationsrückstände der Silikoneproduktion eingesetzt. Als Trägermedium eignet sich insbesondere konzentrierte Schwefelsäure, aber auch bestimmte durch Chlorsilane nichtverdickende Kohlenwasserstoffgemische.

Da der Trocknungseffekt im Gegensatz zu den bekannten Verfahren der Trocknung mit konzentrierter Schwefelsäure nicht durch die Absorption des Wasserdampfes, sondern auf der chemischen Umsetzung des Wasserdampfes mit den Chlorsilanen bzw. den Organochlorsilanen zu feststoffartigen Produkten beruht, wird eine vollständige Trocknung erreicht. Das Trägermedium, also auch die Schwefelsäure, hat hier vor allem die Aufgabe, den entstehenden Feststoff aufzunehmen. Das Verhältnis von Chlorsilan zum Trägermedium wird dabei so gewählt, daß eine förderfähige Suspension erhalten bleibt. Bei Verwendung von Schwefelsäure als Trägermedium kann die verbrauchte, teilweise noch chlorsilanhaltige Schwefelsäure im Gegenstrom noch zur Vortrocknung des feuchten Chlorwasserstoff- oder Chlorgases eingesetzt werden, so daß nur sehr geringe Chlorsilanmengen benötigt werden.

Die Beladung des Trägermediums kann durch Vermischen mit flüssigen Chlorsilanen oder durch Kontakt mit gasförmigen Chlorsilanen erfolgen. So kann man vorteilhaft die Abgase der Trichlorsilan- oder der Siliziumtetrachloridsynthese zur Beladung von konzentrierter Schwefelsäure mit Chlorsilanen verwenden.

Für die Durchführung des Verfahrens der Chlorwasserstoff- bzw. Chlortrocknung benutzt man zweckmäßigerweise eine

Bodenkolonne; es sind aber auch Füllkörperkolonnen einsetzbar. Das mit Chlorsilanen beladene Trägermedium wird kontinuierlich am Kopf der Kolonne aufgegeben, dem im Gegenstrom das zu trocknende Gas entgegenströmt, wobei das getrocknete, praktisch wasserfreie Chlorwasserstoff- oder Chlorgas am Kopf und das Trägermedium mit den Hydrolyseprodukten und den nicht verbrauchten Chlorsilanen im Sumpf abgeführt werden.

Da nur sehr geringe Mengen des Gemisches aus Trägermedium und Chlorsilanen benötigt werden, wird es oftmals zweckmäßig sein, das chlorsilanhaltige Trägermedium im Kreislauf zu fahren, um eine ausreichende Berieselungsdichte in der Kolonne zu erzielen.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens bestehen darin, daß einerseits bei vergleichsweise geringem Aufwand Chlorwasserstoff- bzw. Chlorgas mit einem Trocknungsgrad erzeugt werden kann, der nach den bisher üblichen Verfahren nicht zu erreichen war, und andererseits auf Grund der durch den hohen Trocknungsgrad verminderten Korrosion zur Verdichtung und für nachfolgende Verfahrensstufen Ausrüstungen aus gewöhnlichem Stahl eingesetzt werden können.

Ausführungsbeispiel 1

Einer Glockenbodenkolonne 1 werden als Strom 2 im Sumpf 3 ca. 1200 kg h^{-1} feuchter Chlorwasserstoff, als Strom 4 ca. 6 kg h^{-1} gasförmige Chlorsilane und als Strom 5 ca. 110 kg h^{-1} konzentrierte Schwefelsäure zugeführt. Ein Teilstrom 6 der Schwefelsäure wird auf den Boden 7 des oberen Drittels der Kolonne 1, der restliche Teilstrom 8 von ca. 90 kg h^{-1} auf den unmittelbar darunterliegenden Boden 9 eingespeist. Die Aufteilung der Schwefelsäure in die Teilströme 6 und 8 erfolgt durch die Dosiervorrichtung 10. Zur Erhöhung der Berieselungsdichte über dem Boden 7 dient die Umlaufpumpe 13. Die Beladung der umlaufenden Schwefelsäure mit Chlorsilanen erfolgt im Absorber 14. Die überschüssige Menge an chlorsilanhaltiger Schwefelsäure fließt vom Boden 7 ab, vereinigt sich mit dem Teilstrom 8 der konzentrierten Schwefelsäure auf dem Boden 9 und dient im unter dem Boden 9 liegenden Teil der Kolonne 1 zur Vortrocknung des Chlorwasserstoffs. Die verbrauchte Schwefelsäure verläßt durch den Abfluß 11 den Sumpf 3 der Kolonne. Durch die Aufteilung der Schwefelsäuremenge in die Teilströme 6 und 8 wird erreicht, daß nur sehr wenig Chlorsilane benötigt werden, um den Wasseranteil der konzentrierten Schwefelsäure umzusetzen. Der trockene Chlorwasserstoff verläßt die Kolonne 1 durch die Gasleitung 12. Er enthält nur Spuren von Chlorsilanen und der Wassergehalt des Chlorwasserstoffs liegt unter der Nachweisbarkeitsgrenze.

Ausführungsbeispiel 2

Werden anstelle der gasförmigen Chlorsilane ca. 6 kg h⁻¹ flüssige Chlorsilane mit einer Zusammensetzung von 80 % SiCl₄ und 20 % SiHCl₃ eingespeist, wobei der Absorber 14 durch eine Mischvorrichtung zu ersetzen ist, so ergibt sich ebenfalls ein trockener Chlorwasserstoff, dessen Wassergehalt nicht mehr nachweisbar ist.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Feinsttrocknung von Chlorwasserstoff und Chlor bzw. chlorwasserstoff- und chlorhaltigen Gasen, gekennzeichnet dadurch, daß schnellhydrolysierende Chlorsilane oder Organochlorsilane in einem flüssigen Trägermedium im Gegen- oder Gleichstrom mit dem zu trocknenden Gas in Kontakt gebracht werden und die festen Hydrolyseprodukte mit dem Trägermedium abgeführt werden.
2. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Chlorsilane vorzugsweise Siliziumtetrachlorid, Trichlorsilan oder ein Gemisch von beiden eingesetzt werden.
3. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Trägermedium vorzugsweise konzentrierte Schwefelsäure benutzt wird.
4. Verfahren gemäß Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß zur Beladung des Trägermediums flüssige oder gasförmige Chlorsilane oder Organochlorsilane bzw. Inertgase und Abgase verwendet werden, die Chlorsilane oder Organochlorsilane enthalten.
5. Verfahren gemäß Punkt 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß die Trocknung des Gases vorzugsweise in einer Kolonne erfolgt, indem die mit Chlorsilanen beladene konzentrierte Schwefelsäure kontinuierlich am Kopf der Kolonne zugegeben wird und im Gegenstrom in der Kolonne aufsteigendes, im Sumpf zugeführtes wasserhaltiges Chlorwasserstoff- oder Chlorgas von der Feuchtigkeit befreit.
6. Verfahren gemäß Punkt 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, daß die chlorsilanhaltige Schwefelsäure im oberen Abschnitt der Kolonne im Kreislauf gefahren wird, wobei unmittelbar vor dem Eintritt der Kreislaufschwefelsäure in die Kolonne die kontinuierliche Zuspeisung der Chlorsilane erfolgt, und ein geringer Teil der erforderlichen frischen konzen-

220 408 -8-

trierten Schwefelsäure auf den untersten Boden des im Kreislauf arbeitenden Kolonnenabschnitts, die Hauptmenge der frischen Schwefelsäure jedoch unmittelbar unter diesen im Kreislauf arbeitenden Kolonnenabschnitt zugegeben wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

220 408 -9-

