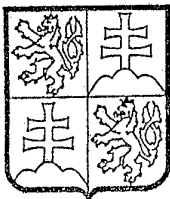


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FÉDÉRATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

PATENTOVÝ SPIS 276 386

(11) Číslo dokumentu :

(21) Číslo přihlášky : 2043-90.W
(22) Přihlášeno : 15 02 89
(30) Prioritní data : 15 03 88-JP-88/59428

(13) Druh dokumentu : B6

(51) Int. Cl.⁵ :
C 01 B 7/07

(40) Zveřejněno : 13 05 92
(47) Uděleno : 20 03 92
(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 13 05 92

(73) Majitel patentu : MITSUI TOATSU CHEMICALS, INCORPORATED, TOKYO (JP)

(72) Původce vynálezu : ITOH HIROYUKI,
KONO YOSHITSUGU,
KIKUCHI ISAO,
TAKENAKA SHINJI, OHMUTA,
AJIOKA MASANOBU, YOKOHAMA,
KUDOH MITSUO, TOKYO (JP)

(54) Název vynálezu : Způsob odstranění chloru z plynné směsi .

(57) Anotace :
Řešení se týká způsobu odstranění chloru z plynné směsi, obsahující plynný chlor a plynný oxid uhličitý, jehož podstata spočívá v tom, že se plynná směs vypírá vodným roztokem nebo suspenzí obsahující siřičitan alkalického kovu nebo/a siřičitan kovu alkalických zemin a případně hydroxid alkalického kovu nebo/a hydroxid kovu alkalických zemin v množství nepřesahujícím dvojnásobek molárního množství siřičitanu alkalického kovu nebo/a siřičitanu kovu alkalických zemin, přičemž se udržuje pH roztoku nebo suspenze v rozmezí 1,9 až 6,3.

Vynález se týká způsobu odstranění chloru z plynné směsi.

Pro izolaci chloru z plynné směsi obsahující chlor již bylo navrženo velké množství pracovních postupů. Příklady těchto postupů jsou popsány zejména v následujících publikacích :

- 1) v patentu US 3 972 691 je popsán způsob izolace kapalného chloru z plynné směsi obsahující 20 až 90 % objemových chloru, 10 až 80 objemových procent oxidu uhličitého, dusík, kyslík a oxid uhelnatý. Při tomto způsobu se uvedená plynná směs stlačí na 0,4 až 0,8 MPa, načež se ochladí a zkapalní v rektifikační koloně zcela refluxního typu, přičemž se teplota kapalného chloru jímajícího ve spodní části rektifikační kolony nastaví tak, aby docházelo k odpařování oxidu uhličitého rozpuštěného v kapalném chloru.
- 2) V patentu US 2 199 797 je popsán způsob, při kterém mohou být z plynného chloru odstraněny organické nečistoty, které jsou v plynném chloru obsaženy v koncentraci nejvýše asi 1 hmotnostního procenta. Tento způsob se provádí tak, že se uvedený plynný chlor s obsahem uvedených nečistot vede do protiproudého styku s kapalným chlorem ve vypírací koloně, přičemž organické nečistoty se absorbují v kapalném chloru.
- 3) V patentu GB 938 073 je popsán způsob separace nekondenzovatelné nečistoty, která má nižší teplotu varu než chlor a která s chlorem vytváří výbušnou směs, z plynné směsi obsahující chlor a uvedenou nekondenzovatelnou nečistotu. Tento způsob se provádí tak, že se postupně snižuje teplota plynného chloru a uvedené nekondenzovatelné nečistoty, až se nakonec finální plynný zbytek zavede do protiproudého styku s kapalným chlorem, jehož teplota byla snížena na teplotu kondenzace plynného chloru nebo na teplotu ještě nižší, ve zkapalňovací koloně, čímž se dosáhne zkapalnění čistého plynného chloru, zatímco uvedená nekondenzovatelná nečistota zůstane v plynné fázi, neboť má v podstatě dosti značně nižší teplotu varu.
- 4) V patentu US 3 443 902 je popsán způsob stlačování plynného chloru, který byl získán uvedením plynného chloru obsahujícího nečistoty do protiproudého styku s kapalným chlorem ve vypírací koloně, čímž se dosáhne odstranění uvedené nečistoty absorpcí v kapalném chloru, přičemž část plynného chloru zkapalní v důsledku jeho tepelné výměny s kapalným chlorem ve vypírací koloně a takto zkapalněná část původně plynného chloru se použije ke stejnému účelu jako primární kapalný chlor v roli absorpčního činidla.
- 5) V patentu GB 1 164 069 se popisuje způsob, při kterém může být plynná směs, tvořená nekondenzovatelným plynem, zahrnujícím také dusík, a chlorem, separována na kapalný chlor a nekondenzovatelný plyn stlačením uvedené plynné směsi na tlak 0,6 až 1,0 MPa, přičemž se toto stlačení děje ve dvou stupních, a potom dalším ochlazením ochlazené plynné směsi tepelnou výměnou na teplotu -120 až -15°C.
- 6) V patentu US 2 540 905 se popisuje způsob izolace chloru zbaveného oxidu uhličitého. Při tomto způsobu se absorbuje chlor ze zbytkového zkapalňovacího plynu, který byl získán po elektrolýze solanky a který obsahuje 5 až 10 hmotnostních procent chloru společně s oxidem uhličitým, oxidem uhelnatým, vodíkem, dusíkem, kyslíkem a ostatními plynnými složkami, v chlorovaném rozpouštědle. Potom se při teplotě, která je vyšší než teplota uvedené absorpce v chlorovaném rozpouštědle, odpaří oxid uhličitý, který se v uvedeném chlorovaném rozpouštědle rovněž absorboval. Toho se dosáhne například zahříváním spodní části absorpční kolony.
- 7) V patentu US 2 765 873 se popisuje způsob izolace chloru ve formě v podstatě zbavené nekondenzovatelného plynu. Tento způsob se provádí tak, že se plynná směs, která je tvořena 30 až 50 hmotnostními procenty chloru a vzduchem, absorbuje

v rozpouštědle za tlaku 0,2 až 1,43 MPa při teplotě v hlavě kolony -22,8 až 32,2 °C a teplotě u dna kolony, která je o 27,8 až 52,8 °C vyšší než teplota v hlavě kolony.

- 8) V patentu DE 2 413 358 je popsán způsob absorpce samotného chloru ze směsi chloru a oxidu uhličitýho ve formě chlornanu alkalického kovu nebo/a kovu alkalických zemin za použití víceetapového protiproudého absorpčního zařízení, přičemž se jako absorpční činidlo používá hydroxidu alkalického kovu a/nebo hydroxidu kovu alkalických zemin a dbá se toho, aby pH kapalinové strany posledního stupně protiproudého absorpčního zařízení činilo asi 7,5.

Způsoby uvedené v publikacích 1) až 4) se používají v případech, kdy chlor nebo chlor a oxid uhličitý jakožto jediná nebo více kondenzovatelných složek jsou obsaženy v relativně vysokých koncentracích. V případě izolace chloru z plynné směsi obsahující chlor, která obsahuje asi 50 objemových procent nebo případně i více nekondenzovatelného plynu, jsou tyto způsoby provázeny určitými problémy, vyplývajícími z přítomnosti velkého množství nekondenzovatelného plynu.

Všechny tyto postupy využívají protiproudého kontaktu sestupujícího kapalného chloru a stoupajícího surového plynného chloru v koloně, jakkoliv se od sebe jednotlivé kolony použité při těchto způsobech liší (zkapalňovací, vypírací resp. destilační kolona).

Jestliže stoupající plynný surový chlor obsahuje vysokou koncentraci nekondenzovatelných složek, potom je v podstatě nemožné zabránit stržení určitého podílu stoupajícího plynem a snížení účinnosti kontaktu plyn-kapalina v důsledku kanálového účinku klesající kapaliny nebo obdobným mechanismem, čímž je znemožněno dosažení požadovaného stupně separace uvedených složek.

Jestliže se s ohledem na zachování účinnosti separačního procesu zvýší množství klesající kapaliny, potom dojde i ke zvýšení chladicího a vyhřívacího zatížení destilační kolony a musí být tedy použito i větších rozměrů jednotlivých částí destilační kolony, jakými jsou tělo kolony, kondenzátor a vařák. Toto řešení není proto ekonomické.

V případě způsobu 4) se cirkulované množství nekondenzovatelného plynu stává enormním a rosný bod stlačeného plynu klesá. Jestliže je tlak stlačení nízký, je zde problém spočívající v tom, že nemůže dojít ke zkapalnění chloru po jeho tepelné výměně s vypírací kolonou. I když ke zkapalnění chloru dojde, dochází ke vzrůstu energetických nákladů v důsledku zvýšeného kompresního poměru kompresoru a zvýšení cirkulovaného množství, čímž dojde ke ztrátě výhody tohoto postupu.

Způsoby 1) a 5) jsou kromě toho určeny hlavně pro vysokou koncentraci plynného chloru. Plynná směs obsahující chlor určená ke zpracování se stlačí a ochladí za účelem separace chloru jeho zkapalněním. Tyto způsoby jsou ovšem určeny pro izolaci chloru s vysokou čistotou. Zbylý odpadní plyn po izolaci chloru tvořený v podstatě nekondenzovatelným plynem proto obsahuje chlor v koncentraci 5 až 9 objemových procent v případě způsobu 1) nebo v koncentraci dokonce i 10 objemových procent v případě způsobu 5).

Při průmyslové izolaci chloru dochází k problémům se znečištěním atmosféry v důsledku vypuštění do atmosféry odpadních plynů, které obsahují chlor ve výše uvedených relativně vysokých koncentracích. Proto je nezbytné zbavit takové odpadní plyny před jejich vypuštěním do atmosféry jejich obsahu chloru. To však vyžaduje použití alespoň jedné chemikálie v ohromném množství, nehledě na potřebu zařízení nezbytného pro takovéto čištění odpadních plynů s obsahem chloru. Navíc toto čištění

vede ke ztrátám chloru, neboť se chlor obsažený v odpadním plynu při tomto chemickém čištění převede na jeho chemickou sloučeninu. Tyto způsoby proto nejsou ekonomické.

Za účelem snížení obsahu chloru v odpadním plynu do té míry, že obsah chloru může být zanedbán, je nezbytné ještě dále snížit kompresní poměr a kompresní tlak a dočasně snížit ještě dále chladicí a zkapalňovací teplotu. To však vede ke zvýšeným energetickým nákladům a rovněž ke zvýšeným nákladům spojeným s chlazením. Kromě toho není výhodné s ohledem na spolehlivost použitého zařízení stlačovat plynnou směs obsahující chlor na vysoký tlak. Navíc není možné snižovat chladicí a zkapalňovací teplotu až k teplotě tuhnutí oxidu uhličitého ($-56,6^{\circ}\text{C}$ při tlaku $0,52\text{ MPa}$) nebo dokonce na teplotu ještě nižší, neboť by při tom došlo k zablokování a ucpání zařízení vymraženým suchým ledem (tuhým oxidem uhličitým). Proto takovéto zkapalňovací způsoby nemohou zabránit tomu, aby odpadní plyn odpařující při těchto způsobech ještě neobsahoval chlor.

Oba způsoby 6) a 7) používají rozpouštědla, do kterého se absorbuje také nečistota, která se potom za účelem izolace chloru opět desorbuje. Za tímto účelem se při způsobu 6) zahřívá spodní část absorpční kolony, čímž se dosáhne odpaření části chloru a hlavního podílu oxidu uhličitého absorbovaných v uvedeném rozpouštědle, takže plynný chlor získaný v odpařovací koloně může mít vyšší čistotu.

Nelze se přitom tudíž vyhnout tomu, že odpadní plyn odtahovaný v hlavě absorpční kolony obsahuje určité množství chloru. Zejména v případě, kdy je oxid uhličitý přítomen ve vysoké koncentraci, je nezbytné zintenzivnit zahřívání spodní části absorpční kolony a to úměrně k obsahu uvedeného oxidu uhličitého. V důsledku toho roste i koncentrace chloru v odpadním plynu, čímž dochází k výrazným ztrátám chloru.

Způsob 7) vyžaduje, aby odpařování bylo prováděno při podstatně vyšším tlaku v odpařovací koloně vzhledem k tomu, že chlor uvolňovaný v průběhu odpařování z rozpouštědla je zde izolován zkapalněním. Jestliže rozpouštědlo absorbuje více vzduchu než je nezbytné v absorpční koloně, izoluje se chlor snížené čistoty. Je tudíž nezbytné snížit množství absorpčního rozpouštědla. V důsledku toho, jsou-li oxid uhličitý a nekondenzovatelný plyn obsaženy ve vysoké koncentraci, nemůže být dosaženo dostatečného stupně absorpce chloru, přičemž prudce vzroste podíl chloru a rozpouštědla doprovázející odpadní plyn.

Za účelem snížení koncentrace chloru v odpadním plynu při způsobu rozpouštědlové absorpce je možné buď zvýšit množství rozpouštědla, nebo snížit teplotu rozpouštědla anebo zvýšit ještě dále tlak v absorpční koloně. V tomto případě je však obtížné izolovat chlor o vysoké čistotě, neboť je přitom podporována absorpce oxidu uhličitého a nekondenzovatelného plynu.

Chlor je důležitou surovinou, která se průmyslově vyrábí ve velkém množství především elektrolýzou solanky a která nachází široké použití. V průběhu této výroby chloru dochází k tvorbě vedlejších produktů ve formě plynných složek. Tyto vedlejší produkty jsou doprovázeny vždy určitým podílem chloru a tak nemohou být - s ohledem na jedovatost chloru - vypouštěny do atmosféry bez předběžného zpracování vedoucího k odstranění jejich obsahu chloru.

Chlor obsažený v takovýchto plynech je zpravidla odstraňován z těchto plynů absorpcí chloru v alkáliích. Nicméně, je-li kromě chloru přítomen ještě další plyn a má-li tento další plyn kyselý charakter (jako plynný oxid uhličitý), potom v alkálii dochází nejenom k absorpci chloru, ale také k absorpci tohoto kyselého plynu, který je většinou zastoupen oxidem uhličitým. V důsledku toho je nezbytné použít alkálii v množství odpovídajícím celkovému množství nezbytnému pro absorpci chloru a oxidu uhličitého.

Nevýhodnost tohoto způsobu se ještě zdůrazní v případech, kdy plynná směs obsahuje vysokou koncentraci oxidu uhličitého a stopové množství chloru, neboť v tomto případě je třeba k odstranění uvedeného stopového množství chloru zapotřebí použít velké množství alkálie. Je proto žádoucí najít způsob selektivní absorpce a odstranění chloru ze směsi obsahující chlor a oxid uhličitý.

Způsob 8) byl již navržen jako proces pro odstranění chloru ze směsi chloru a oxidu uhličitého. Při tomto způsobu je však použito hodnoty pH 7,5, která je však o dost vyšší než hodnota 6,35, která představuje první disociační konstantu (pK_a) kyseliny uhličitě, jak je to patrné z obrázku 4. Použitá hodnota pH 7,5 spadá do rozmezí, ve kterém oxid uhličitý reaguje s hydroxidem alkalického kovu nebo/a hydroxidem kovu alkalických zemin za vzniku odpovídajícího hydrogenuhličitanu.

Aby se dosáhlo absorpce pouze chloru ze směsi oxidu uhličitého a chloru ve výše uvedeném rozmezí, je nezbytné použít alkálii v množství, které je přesně ekvimolární s množstvím přítomného chloru. Avšak v případech, kdy dochází k neustálým změnám koncentrace chloru ve směsi oxidu uhličitého a chloru je velmi obtížné neustále dávkovat alkálii v množství stále odpovídajícím okamžitému obsahu chloru v dělené plynné směsi.

Kromě toho hodnota pH 7,5 leží v bezprostřední blízkosti disociační konstanty kyseliny chlorné. Při pH nižším než uvedená hodnota, se kyselina chlorná dostane do stavu volné kyseliny, ve kterém je náchylná k rozkladu. V tomto případě je proto zapotřebí provádět přesnou regulaci pH. Dokonce i v případě, že bylo dosaženo odstranění chloru, získá se rezultující chlornanový roztok, který má silný oxidační účinek a agresivní zápach, takže nemůže být v této formě vyvážen jako odpad a skladován. Je proto zapotřebí ještě dodatečného stupně, ve kterém se provádí redukce tohoto produktu.

Výše uvedené nedostatky nemá způsob odstranění chloru z plynné směsi, obsahující plynný chlor a plynný oxid uhličitý, podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se plynná směs vypírá roztokem nebo suspenzí obsahující siřičitan alkalického kovu nebo/a siřičitan kovu alkalických zemin, přičemž se reguluje pH roztoku nebo suspenze v rozmezí 1,9 až 6,3, čímž se dosáhne odstranění pouze chloru z plynné směsi.

S výhodou se plynná směs obsahující uvedený chlor a oxid uhličitý vypírá vodným roztokem nebo suspenzí obsahující siřičitan alkalického kovu nebo/a siřičitan kovu alkalických zemin společně s hydroxidem alkalického kovu nebo/a hydroxidem kovu alkalických zemin v množství nepřesahujícím dvojnásobek molárního množství siřičitanu alkalického kovu nebo/a siřičitanu kovu alkalických zemin, přičemž se reguluje pH roztoku nebo suspenze v rozmezí 1,9 až 6,3, čímž se odstraní z plynné směsi pouze chlor.

Z výše uvedeného je zřejmé, že byl nalezen způsob, který je vhodný pro separaci a izolaci chloru z plynné směsi obsahující chlor, oxid uhličitý a nekondenzovatelný plyn, zejména pro izolaci v podstatě veškerého množství chloru z uvedené plynné směsi, jakož i pro odstranění menších množství chloru, přítomných v rozličných odpadních plynech, dříve, než tyto odpadní plyny mohou být bez rizika vypouštěny do okolní atmosféry.

V následující části popisu bude způsob podle vynálezu detailněji popsán jako koncový stupeň odstraňování chloru z plynné směsi obsahující chlor, oxid uhličitý a nekondenzovatelný plyn, a to s odkazy na obrázky.

-Obr. 1 zobrazuje proudové schéma zařízení, ve kterém je chlor separován z plynné směsi, která obsahuje chlor, oxid uhličitý a nekondenzovatelný plyn 1) stlačením

a ochlazením plynné směsi, 2) rozdělením rezultující plynné směsi na zbytkový plyn, který je hlavně tvořen převážnou částí nekondenzovatelného plynu, a na kondenzát, který je tvořen převážně chlorem, a potom zaváděním 3) samotného kondenzátu do stripovací kolony, ve které se z kondenzátu desorbuje oxid uhličitý a minoritní část nekondenzovatelného plynu, které byly rozpuštěny v uvedeném kondenzátu;

-obr. 2 zobrazuje proudové schéma zařízení, ve kterém se realizuje konvenční proces odpovídající procesu realizovanému v zařízení zobrazeném na obrázku 1;

-obr. 3 zobrazuje proudové schéma ilustrující provoz pro realizaci způsobu průmyslové separace a izolace chloru, který zahrnuje 1) stlačení plynné směsi, která obsahuje 10 až 60 objemových procent chloru, oxid uhličitý a nekondenzovatelný plyn, a potom ochlazení a zkapalnění této plynné směsi, 2) rozdělení rezultující směsi na zbytkový plyn, který je hlavně tvořen převážnou částí nekondenzovatelného plynu, a na kondenzát, který je hlavně tvořen chlorem, 3) zavádění získaného kondenzátu do stripovací kolony za účelem desorpce oxidu uhličitého a minoritní části nekondenzovatelného plynu, které byly rozpuštěny v uvedeném kondenzátu, čímž se separuje a izoluje chlor, 4) smíšení takto získaného stripovacího plynu, který je odváděn z hlavy stripovací kolony a který je hlavně tvořen chlorem a oxidem siřičitým, se zbytkovým plynem ze stupně 1), 5) zavádění alespoň části takto získaného smíšeného plynu do absorpční kolony za účelem absorpce převážné části zbývajících chloru v halogenovaném uhlovodíku, 6) separaci odpadního plynu, který je tvořen oxidem uhličitým a nekondenzovaným plynem a který obsahuje nejvýše 1 objemové procento chloru, a vypuštění tohoto odpadního plynu ze systému, 7) zavádění rozpouštědla s absorbovaným chlorem do destilační kolony za účelem separace tohoto rozpouštědla na izolovaný plyn, který je v podstatě tvořen chlorem, a na halogenovaný uhlovodík, 8) recirkulaci získaného rozpouštědla za účelem použití tohoto rozpouštědla jako absorpčního činidla v absorpční koloně, a 9) recyklování izolovaného plynu do zóny stlačení ve stupni 1);

-obr. 4 zobrazuje iontové formy absorpčních činidel, které jsou použitelné při způsobu podle vynálezu, při různých hodnotách pH v jejich vodných roztocích;

-obr. 5 zobrazuje proudové schéma absorpce chloru v příkladném provedení způsobu podle vynálezu

a

-obr. 6 zobrazuje proudové schéma ilustrující příkladný provoz pro realizaci způsobu průmyslové separace a izolace chloru z plynné směsi obsahující oxid uhličitý a nekondenzovatelný plyn, který zahrnuje 1) stlačení plynné směsi a potom její ochlazení a zkapalnění za účelem rozdělení plynné směsi na zbytkový plyn, který je hlavně tvořen převážnou částí nekondenzovatelného plynu, a na kondenzát, který je hlavně tvořen chlorem, 2) zavádění uvedeného kondenzátu do stripovací kolony za účelem desorpce oxidu uhličitého a minoritní části nekondenzovatelného plynu rozpuštěných v uvedeném kondenzátu, čímž se izoluje chlor, 3) smíšení takto získaného stripovacího plynu, který je odtahován z hlavy stripovací kolony a který je hlavně tvořen oxidem uhličitým, se zbytkovým plynem ze stupně 1), 4) zavádění alespoň části takto získaného smíšeného plynu do absorpční kolony, ve které se používá jakožto rozpouštědlo halogenovaný uhlovodík, čímž se dosáhne absorpce převážné části zbývajících chloru a snížení obsahu chloru v plynu na hodnotu 1 objemového procenta nebo na hodnotu ještě nižší, přičemž se odpadní plyn tvořený oxidem uhličitým a nekondenzovatelným plynem separuje, 5) zavádění rozpouštědla s absorbovaným chlorem do destilační kolony za účelem separace chloru od halogenovaného chlorovodíku, 6) zavádění vodného roztoku nebo suspenze siřičitanu alkalického kovu nebo/a siřičitanu kovu alkalických zemin nebo vodného roztoku nebo suspenze obsahující siřičitan alkalického kovu nebo/a

siřičitan kovu alkalických zemin společně s hydroxidem alkalického kovu nebo/a hydroxidem kovu alkalických zemin v množství nepřesahujícím dvojnásobek molárního množství siřičitanu alkalického kovu nebo/a siřičitanu kovu alkalických zemin a vypírání odpadního plynu ze stupně 4) uvedeným roztokem nebo suspenzí, přičemž se udržuje pH uvedeného roztoku nebo suspenze v rozmezí 1,9 až 6,3, čímž se z plynné směsi oddělí pouze chlor a plynná směs se odvede ze systému.

Jakožto příklady plynů, které mohou být zpracovány způsobem podle vynálezu, je možné uvést následující plyny:

- a) plynná směs ze stupně výroby chloru oxidací chlorovodíku, která obsahuje chlor, oxid uhličitý a nekondenzovatelný plyn;
- b) plynná směs, která se získá odstraněním chloru podstatnou měrou z plynné směsi a) a která stále ještě obsahuje zbývající podíl chloru společně s oxidem uhličitým a nekondenzovatelným plynem;
- a
- c) plynná směs obsahující plynný chlor a plynný oxid uhličitý.

V průběhu chlorace a fosgenizace organických sloučenin vzniká jako vedlejší produkt velké množství chlorovodíku. Jelikož vzniklé množství chlorovodíku mnohokrát přesahuje poptávku po kyselině chlorovodíkové, je část tohoto množství chlorovodíku nepoužitelná a představuje obtížný odpad. Převedení tohoto odpadního chlorovodíku na použitelný produkt až dosud vyžadovalo značné náklady.

V souladu s tím bylo žádoucí vyvinout způsob účinné izolace chloru z uvedeného chlorovodíku, který se hromadí jako odpad při výše uvedeném zpracování organických sloučenin, a vyrábět tak průmyslově chlor. Je již dlouho známo, že je možné vyrábět chlor oxidací chlorovodíku. Nicméně až dosud není průmyslově provozována jakákoliv produkce chloru využívající této oxidace chlorovodíku. Nedávno bylo zjištěno, že katalyzátor na bázi oxidu chromu, získaný kalcinací hydroxidu chromu, má vysokou účinnost dokonce při relativně nízkých teplotách při procesu produkce chloru oxidací chlorovodíku.

Při způsobu podle vynálezu je možné zpracovávat plynnou směs, která obsahuje chlor, oxid uhličitý a nekondenzovatelný plyn. Touto směsí tedy může být i plynná směs, která vzniká při výše uvedeném, nedávno vyvinutém způsobu výroby chloru oxidací chlorovodíku. Způsob podle vynálezu se tedy ukazuje jako účinný proces pro izolaci chloru nebo pro odstranění chloru z odpadního plynu, odpařovacího při výše uvedené průmyslové výrobě chloru.

Způsob podle vynálezu bude dále popsán s odkazy na obrázky.

Na obr. 1 je zobrazeno proudové schéma obsahující kompresor 101, stripovací kolonu 102, která může být kolonou konvenčního typu, tj. petrovou kolonou nebo plněnou kolonou, tepelný výměník 103, odlučovač 104 a vařák 105.

Plynná směs, která obecně obsahuje 10 až 60 objemových procent chloru a 40 až 90 objemových procent oxidu uhličitého a nekondenzovatelného plynu, se přivádí vedením 106 do kompresoru 101, ve kterém se stlačí na předem stanovený tlak.

Jakožto příklady nekondenzovatelného plynu mohou být uvedeny dusík, kyslík nebo oxid uhelnatý.

Stlačená plynná směs se ochladí na předem stanovenou teplotu v tepelném výměníku 103, v důsledku čehož dojde ke zkapalnění části chloru. Rezultující směs kapaliny a plynu se potom vede vedením 112 do odlučovače 104, kde se tato směs rozdělí na zbytkový plyn, který je hlavně tvořen převážnou částí nekondenzovatelného plynu, a na kondenzát, který je hlavně tvořen chlorem.

Získaný kondenzát se potom vede vedením 107 do horní části stripovací kolony 102, přičemž při klesání kondenzátu stripovací kolonou 102 je tento kondenzát přiváděn do styku s parami chloru odpařovanými vařákem 105. V důsledku toho dochází k odpařování oxidu uhličitého a nekondenzovatelného plynu z uvedeného kondenzátu, takže se jímá kondenzát jakožto kapalný chlor ve spodní části stripovací kolony; tento jímáný kapalný chlor má vysokou čistotu a je potom odtahován jako produkovaný chlor vedením 111.

Jestliže se plynná směs, obsahující chlor, oxid uhličitý a nekondenzovatelný plyn, stlačí, potom při zavedení do stripovací kolony za účelem realizace zkapalnění a destilace uvedené směsi ve stripovací koloně musí mít tato stripovací kolona větší průměr, pakliže se použije obvyklé povrchové rychlosti. Jestliže se však ze zpracovávané směsi nejdříve oddělí podstatné množství nekondenzovatelného plynu a do stripovací kolony se zavádí pouze kondenzát obsahující již pouhé minoritní množství nekondenzovatelného plynu, jak je to prováděno při způsobu podle vynálezu, potom je možné provádět stripování ve stripovací koloně, jejíž průměr tvoří asi 30 % průměru jinak používané stripovací kolony.

Oxid uhličitý a nekondenzovatelný plyn, které byly takto odděleny z uvedeného kondenzátu, se odvádí z hlavy stripovací kolony vedením 109, které ústí do vedení 110, kde se tyto plyny sloučí se zbytkovým plynem odváděným z odlučovače 104 vedením 108. Takto získaný smíšený plyn se potom odvádí jako odpadní plyn ze systému.

Za účelem izolace chloru z uvedené plynné směsi, prováděné pokud možno co nejúčinněji, je žádoucí použití pokud možno co nejvyššího kompresního tlaku v kompresoru a pokud možno co nejnižší chladicí teploty v tepelném výměníku. Nedoporučuje se však z hlediska bezpečnosti zvyšovat kompresní tlak plynné směsi s obsahem chloru bez jakéhokoliv omezení. Kromě toho zde existuje ještě další omezení spočívající v tom, že zkapalňovací teplota směsi obsahující oxid uhličitý musí být vyšší než teplota tání oxidu uhličitého ($-56,6^{\circ}\text{C}$ při parciálním tlaku oxidu uhličitého 0,52 MPa).

Jestliže by uvedená teplota tání oxidu uhličitého byla při zkapalňování překročena, došlo by k zablokování zařízení vytvořeným suchým ledem (tuhým oxidem uhličitým).

Kompresní tlak v kompresoru a zkapalňovací teplota v tepelném výměníku by proto měly být vhodně stanoveny s ohledem na ekonomické faktory procesu, jakými jsou potřeba energie pro kompresor, chladicí zatížení v tepelném výměníku, tepelné zatížení vařáku a náklady na zpracování odpadního plynu před jeho vypuštěním do atmosféry.

Obecně je výhodné zvolit kompresní tlak plynné směsi v rozmezí 0,3 až 1,5 MPa a chladicí a zkapalňovací teplotu v rozmezí -10 až -50°C a provozovat stripovací kolonu při tlaku 0,3 až 1,5 MPa a při teplotě u paty kolony v rozmezí 20 až 45°C .

Čistota chloru, získaného takovýmto procesem, je zpravidla rovna 99 objemovým procentům nebo je dokonce ještě vyšší.

Na obr. 3 je zobrazeno proudové schéma zařízení, zahrnující kompresor 301, chladič 302, kondenzor 303, separátor plyn-kapalina 304, stripovací kolonu 305, vařák 306, absorpční kolonu 307, tepelný výměník 308, redukční ventil 309, destilační kolonu 310, kondenzor 311, separátor plyn-kapalina 312, vařák 313, chladič 314 a čerpadla 315 a 316. Stripovací kolona 305, absorpční kolona 307 a destilační kolona 310 mohou být patrovými nebo plněnými kolonami.

Plynná směs přiváděná vedením 317 a obsahující chlor, oxid uhličitý a nekondenzovatelný plyn se smísí s izolovaným plynem recyklovaným vedením 326 a přiváděným ze separátoru plyn-kapalina 312. Takto získaný směsný plyn se potom stlačí na předem stanovený kompresní tlak v kompresoru 301.

Tímto způsobem může být zpracována plynná směs obsahující chlor v koncentraci 10 až 60 objemových procent. Poněvadž plynné směsi s takovouto koncentrací chloru vznikají rovněž při výrobě chloru oxidací chlorovodíku za použití specifického katalyzátoru na bázi oxidu chromu, mohou být uvedeným způsobem zpracovány i tyto plynné směsi.

Jakožto příklady nekondenzovatelného plynu přítomného v uvedené plynné směsi mohou být uvedeny dusík, kyslík, oxid uhelnatý nebo/a podobné nekondenzovatelné plyny.

S výhodou se zvolí kompresní tlak v rozmezí 0,3 až 1,5 MPa. Obzvláště výhodným kompresním tlakem je tlak 0,5 až 1,2 MPa. Stlačená plynná směs se potom ochladí v chladicí 302 a zkondenzuje v následujícím kondenzoru 303. V tomto kondenzoru 303 dochází ke zkapalnění alespoň dvou třetin chloru obsaženého v plynné směsi.

Chladicí a zkapalňovací teplota může být zvolena v rozmezí od -10 do -50 °C, přičemž výhodnou chladicí a zkapalňovací teplotou je teplota v rozmezí -20 až -40 °C.

Potom se rezultující směs plyn-kapalina rozdělí v separátoru 304 na zbytkový plyn odváděný vedením 319, který je hlavně tvořen převážnou částí nekondenzovatelného plynu, a na kondenzát odváděný vedením 318, který je hlavně tvořen chlorem, načež se tento kondenzát zavádí do stripovací kolony 305.

Tato stripovací kolona 305 může být provozována při tlaku 0,3 až 1,5 MPa, výhodně při tlaku 0,5 až 1,2 MPa.

Uvedený kondenzát, který byl zaveden do hlavy stripovací kolony 305, klesá touto kolonou směrem dolů. Během tohoto klesání se z kondenzátu odpařují oxid uhličitý a nekondenzovatelný plyn v důsledku protiproudého styku tohoto kondenzátu se stoupajícími parami, tvořenými převážně chlorem a odpařovanými vařákem 306, který má teplotu u dna kolony 20 až 45 °C.

U dna stripovací kolony 305 se proto jímá kondenzát ve formě kapalného chloru, který se jako produkováný chlor odvádí vedením 321.

Oxid uhličitý a nekondenzovatelný plyn, které byly odpařeny z uvedeného kondenzátu, jsou odváděny společně s chlorem jakožto stripovaný plyn vedením 320 z hlavy stripovací kolony 305. Potom je tento stripovaný plyn smíšen se zbytkovým plynem vedeným vedením 319.

Alespoň část takto získaného smíšeného plynu se zavádí do absorpční kolony 307 vedením 323. Je výhodné provozovat tuto absorpční kolonu 307 za stejného tlaku, který je použit při provozu stripovací kolony 305, neboť stupeň absorpce stoupá se stoupajícím tlakem v absorpční koloně za předpokladu, že teplota absorpčního roztoku je stálá.

Z plynu přiváděného vedením 323 do absorpční kolony 307 se do absorpčního roztoku, přiváděného do hlavy absorpční kolony vedením 330, absorbuje téměř celé množství chloru a části oxidu uhličitého a nekondenzovatelného plynu. Takto vyčištěný plyn se potom odvádí ze systému jako odpadní plyn odváděný z hlavy absorpční kolony 307 vedením 324. Tento odpadní plyn je tvořen oxidem uhličitým a nekondenzovatelným plynem a obsahuje nejvýše 1 objemové procento chloru.

Rozpouštědlo, které se používá při výše uvedeném absorpčním stupni, je tvořeno halogenovaným uhlovodíkem, jakým je například tetrachlormetan nebo chloroform. Toto

rozpouštědlo může být použito v množství, které činí 2 až 100-násobek, výhodně 3 až 30-násobek hmotnosti plynu přivedeného do absorpční kolony.

Použité rozpouštědlo je potom odváděno z absorpční kolony 307 u jejího dna vedením 325, načež se čerpadlem 315 čerpá do tepelného výměníku 308. Po tomto předehřátí rozpouštědla v tepelném výměníku 308 se takto předehřáté rozpouštědlo zavádí do destilační kolony 310.

Tato destilační kolona může být provozována při tlaku 0,01 až 1,5 MPa, výhodně při tlaku 0,1 až 1 MPa.

Rozpouštědlo zavedené do destilační kolony 310 se odpaří vařákem 313, zkondenzuje v kondenzoru 311 a recykluje vedením 327 zpět do destilační kolony 310, přičemž dochází k odpaření plynů absorbovaných do rozpouštědla v průběhu absorpce v absorpční koloně. Tyto plyny jsou potom odváděny vedením 326. U dna absorpční kolony 310 se jímá regenerované rozpouštědlo. Odpařený plyn je převážně tvořen chlorem.

Uvedené regenerované rozpouštědlo, jehož koncentrace chloru nepřesahuje 5 000 ppm hmotnosti, výhodně nepřesahuje 500 ppm hmotnosti, se odvádí ze dna absorpční kolony 310 přes čerpadlo 316 zpět do tepelného výměníku 308. Po odebrání tepla tepelným výměníkem 308 se k takto ochlazenému rozpouštědлу dodá určitý podíl čerstvého rozpouštědla, který má nahradit ztráty rozpouštědla v průběhu absorpce a regenerace rozpouštědla.

Rozpouštědlo se potom ochladí v chladiči 314, načež se zavádí zpět do hlavy absorpční kolony 307. I když se absorbovatelnost absorpční kolony 307 zvyšuje s klesající teplotou na vstupu do absorpční kolony 307, není možné snížit tuto teplotu až za teplotu tání použitého rozpouštědla (v případě tetrachlormethanu tato teplota například činí $-22,6^{\circ}\text{C}$). Je žádoucí snížit teplotu kondenzoru 311 destilační kolony 310 do té míry, aby rozpouštědlo nezůstalo v plynné fázi a nedošlo tak k jeho stržení odváděným plynem. Na druhé straně však nepřiměřeně nízká teplota kondenzoru destilační kolony 310 má za následek zkapalnění chloru v uvedeném kondenzoru 311, takže regenerované rozpouštědlo potom obsahuje více chloru, což snižuje jeho absorpční mohutnost v absorpční koloně 307. Takováto nepřiměřeně nízká teplota proto není výhodná.

Je tudíž nezbytné stanovit vhodným způsobem optimální podmínky pro teplotu rozpouštědla na vstupu do absorpční kolony a teplotu kondenzoru 311 destilační kolony 310 berouce přitom v úvahu výše uvedené skutečnosti. S výhodou se teplota rozpouštědla na vstupu do absorpční kolony může pohybovat od -20 do 0°C , přičemž teplota kondenzoru 311 destilační kolony 310 se může výhodně pohybovat v rozmezí od -20 do -10°C .

V následující části popisu bude popsán způsob odstranění chloru z plynné směsi obsahující plynný chlor a plynný oxid uhličitý podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se uvedená plynná směs vypírá ve vodném roztoku nebo suspenzi obsahující siřičitan alkalického kovu nebo/a siřičitan kovu alkalických zemin nebo obsahující siřičitan alkalického kovu nebo/a siřičitan kovu alkalických zemin společně s hydroxidem alkalického kovu nebo/a hydroxidem kovu alkalických zemin v množství nepřesahujícím dvojnásobek molárního množství siřičitanu alkalického kovu nebo/a siřičitanu alkalických zemin, přičemž se udržuje pH roztoku nebo suspenze v rozmezí mezi 1,9 a 6,3, čímž se dosáhne oddělení pouze chloru z uvedené plynné směsi.

Jakožto příklady hydroxidu alkalického kovu, použitelných při výše uvedeném způsobu podle vynálezu, je možné uvést hydroxid lithný, hydroxid sodný a hydroxid draselný. Jakožto příklady hydroxidů kovu alkalických zemin, použitelných při způsobu podle vynálezu, je možné uvést zejména hydroxid hořečnatý, hydroxid vápenatý a hydroxid barnatý.

Kovem alkalických zemin v uvedeném siřičitanu může být zejména hořčík, vápník nebo barium. Výhodným siřičitanem je však siřičitan alkalického kovu vzhledem k jeho

vysoké rozpustnosti.

Jestliže se siřičitan alkalického kovu nebo/a siřičitan kovu alkalických zemin použije společně s hydroxidem alkalického kovu nebo/a hydroxidem kovu alkalických zemin, potom je nezbytné použít hydroxid v množství nepřesahujícím dvojnásobek molárního množství siřičitanu.

Jelikož uvedený způsob vyžaduje alkálii pro neutralizaci chloru a rovněž siřičitan pro redukci chloru, je zapotřebí alespoň jednoho ekvivalentu redukčně působícího siřičitanu na dva ekvivalenty alkálie nezbytné pro uvedenou neutralizaci chloru.

Jestliže množství alkálie překročí dvojnásobek molárního množství siřičitanu, nebude siřičitan stačit a chlor nebude účinně absorbován ani v případě, že se pH udržuje v rozmezí 1,9 až 6,3.

Jestliže množství alkálie není vyšší než dvojnásobek molárního množství siřičitanu, působí siřičitan jako zástupce za hydroxid. Dále je třeba uvést, že čím více je přítomno siřičitanu, tím více hydrogensířičitanových iontů je přítomno v absorpčním roztoku. Kontrola pH je potom usnadněna jejich ústojným účinkem.

Absorpční roztok nemusí však při způsobu podle vynálezu obsahovat ani hydroxid alkalického kovu ani hydroxid kovu alkalických zemin. Chlor v odpadním plynu může být absorbován vodným roztokem nebo suspenzí obsahující pouze siřičitan alkalického kovu nebo/a siřičitan kovu alkalických zemin.

Vhodné rozmezí pH pro absorpci chloru se pohybuje od 1,9 do 6,3. Při pH vyšším než 6,3 dochází ke konverzi oxidu uhličitého na hydrogenuhličitanové ionty, jak je to zřejmé z grafu na obr. 4, takže dochází ke spotřebě alkálie. Proto se spotřebuje více alkálie a takto vedený absorpční proces je neekonomický.

Jestliže je uvedená hodnota pH nižší než 1,9, dochází k tvorbě kyseliny siřičité a k jejímu rozkladu, což znamená, že absorpční roztok má tendenci k snadnější tvorbě oxidu siřičitého. Proces vedený při takto nízkém pH proto není také výhodný.

Uvedené regulace hodnoty pH ve vymezeném rozmezí od 1,9 do 6,3 může být dosaženo nastavením přidávaného množství siřičitanu alkalického kovu nebo/a siřičitanu kovu alkalických zemin, jakož i nastavením množství přidávaného množství hydroxidu alkalického kovu nebo/a hydroxidu kovu alkalických zemin v množství nepřesahujícím dvojnásobek molárního množství siřičitanu.

V tomto případě mohou být hydroxid a siřičitan přidávány v pevné formě nebo jako vodný roztok, přičemž přidávání hydroxidu a siřičitanu ve formě vodného roztoku je výhodnější. Obě tyto látky mohou být přidány společně jako jediný roztok. Tyto látky mohou být samozřejmě přidávány i jako separátní vodné roztoky.

Koncentrace každého z vodných roztoků by měla být v případě soli alkalického kovu nebo soli kovu alkalických zemin taková, že jak výchozí látka, tak i rezultující sůl zůstanou v roztoku. Operace je však proveditelná i v případě, že uvedené látky jsou přidány ve formě kaše.

Jestliže se uvedené operace provádí v homogenním systému při koncentraci blízké uvedené soli, potom by měla být reakční teplota stanovena s ohledem na uvedenou rozpustnost. Poněvadž rozpustnost siřičitanů a chloridů není výrazně závislá na teplotě, nemůže použití vyšších teplot přivodit žádné výrazné zvýšení koncentrací uvedených roztoků.

Reakční rychlost mezi chloridem a siřičitanem roste s rostoucí teplotou. Přesto je výhodnou reakční teplotou teplota v rozmezí od 0 do 70 °C vzhledem k potenciálním problémům spojeným s korozí materiálu absorpčního reaktoru.

Pokud jde o praktické provedení absorpce, může být plyn buď probubláván absorpčním

roztokem v míchaném tanku anebo může být uveden do styku s absorpčním roztokem ve vypírací koloně.

I když se počet absorpčních stupňů bude měnit v závislosti na přípustné koncentraci chlóru ve vypouštěném odpadním plynu, není nezbytné používat příliš vysokého počtu uvedených absorpčních stupňů vzhledem k tomu, že reakční nebo absorpční rychlost je vysoká.

V následující části popisu bude výše popsané provedení způsobu podle vynálezu detailněji popsáno s odkazy na připojený obr. 5.

Plynná směs, která obsahuje oxid uhličitý v plynné formě a plynný chlor a která v některých případech může také obsahovat dusík, kyslík a podobné plyny, se zavádí do absorpční kolony 407 vedením 401 a je v této absorpční koloně 407 vypírací promývací kapalinou recirkulovanou do absorpční kolony 407 vedením 402 a to do její horní části. Promývací kapalinou je výše popsaný vodný roztok nebo suspenze, která obsahuje siřičitan alkalického kovu nebo/a siřičitan kovu alkalických zemin anebo siřičitan alkalického kovu nebo/a siřičitan kovu alkalických zemin společně s hydroxidem alkalického kovu nebo/a hydroxidem kovu alkalických zemin, a hodnota pH tohoto roztoku nebo suspenze leží v rozmezí od 1,9 do 6,3.

Promývací kapalina je zředěna vodou na požadovanou koncentraci, přičemž se kontroluje její hodnota pH a udržuje se konstantní rychlost průtoku absorpční kolonou 407 pomocí přetoku odváděného vedením 404.

Po zpracování v uvedené absorpční koloně 407 se odpadní plyn, ze kterého byl absorpci v absorpční kapalině odstraněn pouze chlor, odvádí ze systému vedením 406.

Způsob podle vynálezu, ve kterém je využito kombinace všech základních znaků vynálezu představuje významný průmyslový způsob produkce chlóru. Takový způsob je ilustrován na obr. 6. Tento kombinovaný způsob umožňuje vysoce účinnou izolaci chlóru z plynné směsi, tvořené oxidem uhličitým a nekondenzovatelným plynem a obsahující také chlor, a také téměř úplné odstranění chlóru z odpadního plynu předtím, než je takovýto odpadní plyn vypuštěn do okolní atmosféry, čímž tento způsob řeší problémy spojené se znečištěním životního prostředí stopami chlóru, obsaženými ve vypouštěných odpadních plynech.

Z obr. 6 je zřejmé, že plynná směs tvořená oxidem uhličitým a nekondenzovatelným plynem a obsahující chlor se zavádí vedením 531 do kompresoru 501, kde je uvedena směs stlačena na předem stanovený tlak. Plynná směs se potom ochladí v chladiči 502 na předem stanovenou teplotu a potom se zkapalní v kondenzoru 503, přičemž dojde ke zkapalnění části chlóru.

Rezultující směs plynu a kapaliny se vede do separátoru 504, kde se uvedená směs rozdělí na zbytkový plyn, který je hlavně tvořen převažující částí nekondenzovatelného plynu, a na kondenzát, který je převážně tvořen chlorem. Získaný kondenzát se zavádí do stripovací kolony 505, kde se kondenzát uvádí do styku s parami chlóru odpařovanými vařákem 506, což má za následek odpaření oxidu uhličitého a nekondenzovatelného plynu, které byly rozpuštěny v kondenzátu. Chlor je jímán na spodku stripovací kolony 505 jakožto kapalný chlor vysoké čistoty. Tento kapalný chlor se odtahuje ze dna stripovací kolony 505 jako produkovaný chlor vedením 511. Čistota tohoto kapalného chlóru je zpravidla rovna 99 objemovým procentům nebo je ještě vyšší.

Oxid uhličitý a nekondenzovatelný plyn, které byly odpařeny z uvedeného kondenzátu, se odvádí z hlavy stripovací kolony 505 vedením 509, načež se sloučí se zbytkovým plynem přiváděným ze separátoru 504 vedením 508.

Alespoň část takto získaného smíšeného plynu se zavádí do absorpční kolony 512. Z tohoto přivedeného plynu se v absorpční koloně 512 absorbuje do absorpčního roztoku, přiváděného do hlavy absorpční kolony 512 vedením 513, téměř veškeré množství chloru a části oxidu uhličitého a nekondenzovatelného plynu. Tímto způsobem se uvedený smíšený plyn konvertuje na odpadní plyn odváděný z absorpční kolony (z její horní části) vedením 514, který obsahuje chlor v koncentraci nepřesahující 1 objemové procento.

Rozpouštědlo s absorbovaným chlorem, oxidem uhličitým a nekondenzovatelným plynem se odvádí ze spodku absorpční kolony 512 vedením 513. Tímto vedením se uvedené rozpouštědlo zavádí pomocí čerpadla 516 do tepelného výměníku 517. Po předehřátí v tomto tepelném výměníku 517 se rozpouštědlo vede do destilační kolony 518.

Rozpouštědlo zavedené do destilační kolony 518 se odpařuje vařákem 519, kondenzuje v kondenzoru 533 a recykluje přes separátor 532 vedením 520 zpět do destilační kolony 518, přičemž dojde k odpaření absorbovaného plynu a k získání izolovaného plynu tvořeného převážně chlorem.

Rozpouštědlo odváděné z destilační kolony 518 vedením 521 má koncentraci chloru nepřesahující 5000 ppm hmotnosti, výhodně nepřesahující 500 ppm hmotnosti. Toto rozpouštědlo je ze spodní části destilační kolony 518 zaváděno vedením 521 zaváděno pomocí čerpadla 522 do tepelného výměníku 517. Po odebrání tepla z tohoto rozpouštědla tepelným výměníkem 517 se k rozpouštědлу přidá pomocí čerpadla 523 určitý podíl čerstvého rozpouštědla, který nahradí ztráty rozpouštědla, ke kterým došlo v průběhu absorpčního procesu a regenerace rozpouštědla. Rozpouštědlo se potom ochladí v chladiči 524, odkud se ochlazené rozpouštědlo zavádí zpět do absorpční kolony 512. Odpadní plyn odváděný z absorpční kolony 512 vedením 514 je tvořen oxidem uhličitým a nekondenzovatelným plynem a obsahuje nejvýše 1 objemové procento chloru. Tento odpadní plyn se zavádí do spodní části absorpční kolony 525, ve které se tento odpadní plyn vypírá promývací kapalinou, přiváděnou do hlavy absorpční kolony 525 vedením 526. Tato promývací kapalina je recirkulována ze spodní části této absorpční kolony 525 pomocí čerpadla.

Uvedená promývací kapalina je tvořena vodným roztokem nebo suspenzí, která již byla popsána výše a která obsahuje siřičitan alkalického kovu nebo/a siřičitan kovu alkalických zemin nebo obsahuje siřičitan alkalického kovu nebo/a siřičitan kovu alkalických zemin společně s hydroxidem alkalického kovu nebo/a hydroxidem kovu alkalických zemin; tato promývací kapalina má pH regulované v rozmezí 1,9 až 6,3. Je zředěna vodou na požadovanou koncentraci, přičemž je kontrolováno její pH a její průtoková rychlost je udržována konstatní pomocí přetoku odváděného vedením 527.

Po absorpčním zpracování se odpadní plyn odváděný z hlavy absorpční kolony 525 vedením 528, ze kterého byl promývací kapalinou odstraněn pouze chlor.

Promývací kapalina recirkulovaná v absorpční koloně 525 se připravuje z vodného roztoku siřičitanu sodného a z vody přiváděné vedením 530.

V následující části popisu bude způsob průmyslové separace chloru detailněji popsán na konkrétních příkladech provedení.

Příklad 1

Do baňky s 1 litrem 10% (hmot.) vodného roztoku siřičitanu sodného, opatřené v dolní části přepadovou trubicí, se zavádí plynná směs 1 l/min oxidu uhličitého a 100 ml/min chloru v plynné formě. Plynná směs se probublávála uvedeným roztokem, přičemž byly sledovány změny pH absorpčního roztoku. Na počátku probublávání byl absorbován veškerý přiváděný plyn. V průběhu pokračujícího probublávání klesalo pH absorpčního roztoku. V okamžiku, kdy pH tohoto roztoku klesalo na hodnotu 6 nebo na hodnotu ještě nižší, začala část přiváděného plynu procházet absorpčním roztokem. Když hodnota pH roztoku dosáhne hodnoty 4, započne se do uvedeného roztoku přivádět 10% vodný roztok siřičitanu sodného v množství 15,7 cm³/min za účelem udržení hodnoty pH roztoku na hodnotě 4.

Za výše uvedených podmínek byl plyn procházející skrze absorpční roztok a neabsorbovaný tedy uvedeným absorpčním roztokem veden skrze baňku obsahující N/2 roztok jodidu draselného a potom skrze baňku s N/2 roztokem hydroxidu sodného. Tyto roztoky se potom titrují N/10 roztokem thiosíranu sodného, přičemž se jako indikátoru použije vodného roztoku škrobu. Uvedenými titracemi se v roztocích jodidu draselného a hydroxidu sodného stanoví koncentrace chloru. Tím bylo stanoveno, že koncentrace chloru v odpadním plynu opouštějícím absorpční systém nepřesahuje 1 ppm obj..

Kromě toho byla kyselina uhličitá absorbována v N/2 roztoku jodidu draselného a absorbovaná v N/2 roztoku hydroxidu draselného titrována N/10 roztokem hydroxidu sodného resp. N/10 roztokem kyseliny chlorovodíkové za použití methylooranže jako indikátoru. Těmito titracemi bylo stanoveno, že probublávaný oxid uhličitý není zcela absorbován uvedeným absorpčním roztokem a že do určité míry prochází tímto roztokem neabsorbován.

Příklad 2

Do stejné baňky, jaké bylo použito v předcházejícím příkladě, se předloží vodný roztok obsahující 8,6 hmotnostního procenta siřičitanu sodného a 1,4 hmotnostního procenta hydroxidu sodného. Stejně jako v příkladě 1 byl do tohoto roztoku zaváděn plyn tvořený 1 l/min oxidu uhličitého v plynné formě a 100 cm³/min plynného chloru. Když pH absorpčního roztoku dosáhlo hodnoty 4, začal se do absorpčního roztoku přidávat vodný roztok, který má stejné složení jako předložený roztok, rychlostí 12,1 ml/min za účelem udržení hodnoty pH absorpčního roztoku 4.

Plyn procházející uvedeným absorpčním roztokem byl analyzován stejným způsobem jako v předcházejícím příkladě 1. Přitom bylo stanoveno, že obsah chloru v tomto plynu nepřesahuje 1 ppm obj., zatímco oxid uhličitý prochází tímto roztokem neabsorbován.

Příklad 3

V tomto příkladě bylo postupováno podle proudového schématu zobrazeného na obr. 5.

Plynná směs obsahující 30 objemových procent oxidu uhličitého, 70 objemových procent dusíku a kyslíku a 1000 obj. ppm chloru se zavádí vedením 401 do spodní části

absorpční kolony 407 rychlostí 500 Nm³/h. Tato absorpční kolona má průměr 0,8 metru a je vyplněna Raschigovými kroužky o průměru 25,4 mm do výšky 2,2 metru. Plyná směs přiváděná vedením 401 se vypírá absorpční kapalinou recirkulovanou do hlavy absorpční kolony vedením 402 rychlostí 10 m³/h.

V absorpční koloně se udržuje hodnota pH 4,0 přiváděním 94,5 kg/h vodného roztoku vedením 403, přičemž uvedený vodný roztok obsahuje 10 hmotnostních procent siřičitanu sodného a voda se do absorpční kolony 407 přivádí vedením 405 rychlostí 278 kg/h. Současně se v absorpční koloně 407 udržuje konstantní hladina absorpčního roztoku pomocí průtokového vedení 404.

Zpracovaný plyn, odváděný z hlavy absorpční kolony vedením 406, se analyzuje. Absorpce v N/10 vodném roztoku jodidu draselného a titrací tohoto roztoku bylo stanoveno, že koncentrace chloru v uvedeném odpadním plynu nepřesahuje 1 ppm obj..

Příklad 4

V tomto příkladě bylo postupováno podle proudového schématu zobrazeného na obr. 6.

Do zobrazeného zařízení byla přiváděna plyná směs obsahující 38,9 objemového procenta chloru, 12,9 objemového procenta oxidu uhličitého a 48,2 objemového procenta dusíku a kyslíku. Při kompresním tlaku 0,7 MPa a chladicí a zkapalňovací teplotě -24 °C došlo ke zkondenzování 27,3 objemového procenta plyné směsi a z toho ke zkondenzování 67,5 objemového procenta chloru z celkového množství chloru, který byl původně přítomen v přiváděné směsi.

Takto získaný kondenzát byl potom zaváděn do horní části stripovací kolony. Tato stripovací kolona byla provozována tak, že tlak v hlavě kolony činil 0,7 MPa a teplota na spodku této kolony činila 25,4 °C. Získaný kapalný chlor měl čistotu 99,5 objemového procenta.

Destilovaný plyn odváděný z horní části stripovací kolony obsahoval 18,6 objemového procenta chloru, 17,1 objemového procenta oxidu uhličitého a 64,3 objemového procenta dusíku a kyslíku.

V absorpční koloně bylo jako absorpčního rozpouštědla použito tetrachlormethanu, který byl ochlazen na teplotu -15 °C a potom přiváděn do absorpční kolony v množství rovném 3,6-násobku množství přiváděného plynu. Absorpční kolona byla provozována tak, aby byl v hlavě kolony udržován tlak 0,7 MPa. Odpadní plyn odváděný z hlavy této absorpční kolony obsahoval 47 ppm obj. chloru, 19,7 objemového procenta oxidu uhličitého, 80,1 objemového procenta dusíku a kyslíku a 0,2 objemového procenta tetrachlormethanu.

Tetrachlormethan s absorbovaným chlorem se potom čerpá do spodní části destilační kolony. Tato destilační kolona byla provozována při tlaku v hlavě kolony 0,13 MPa, teplotě kondenzoru -15 °C a teplotě u dna kolony 105,6 °C. Izolovaný plyn odváděný z hlavy destilační kolony obsahoval 89,4 objemového procenta chloru, 7,3 objemového procenta oxidu uhličitého, 3,3 objemového procenta dusíku a kyslíku a 500 ppm obj. tetrachlormethanu. Koncentrace chloru v regenerovaném rozpouštědle činila 5 ppm hmot.. Stupeň izolace chloru činil 99,99 %.

Plyná směs odváděná z hlavy uvedené absorpční kolony a obsahující 47 ppm obj. chloru, 19,7 objemového procenta oxidu uhličitého, 80,1 objemového procenta dusíku

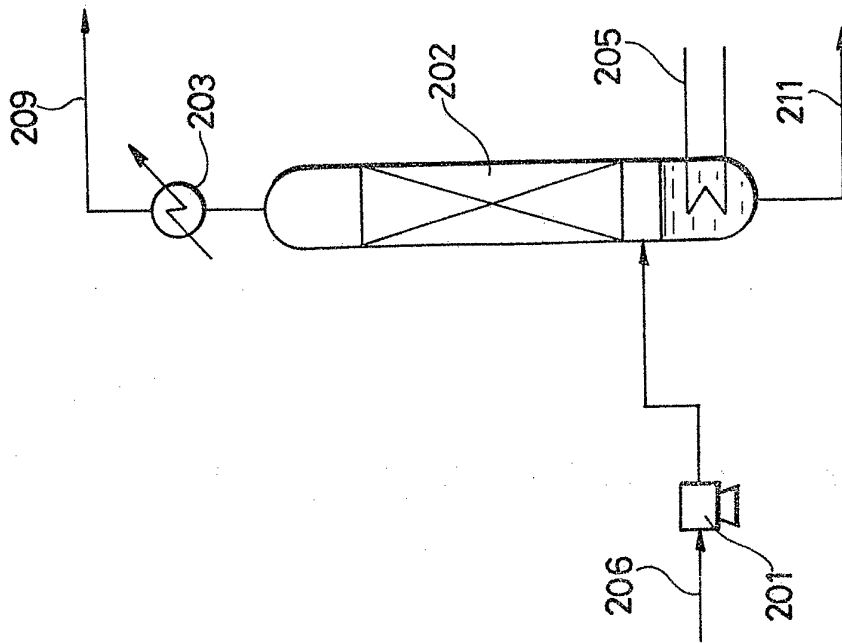
a kyslíku a 0,2 objemového procenta tetrachlormethanu se potom zavádí do vypírací kolony za účelem odstranění obsaženého chloru. Plyná směs se zavádí do spodní části této kolony, zatímco do hlavy kolony se přivádí recirkulovaná absorpční kapalina. Chlor přítomný v přiváděné plyné směsi se absorbuje v absorpční kapalině.

Jakožto absorpční kapalina bylo použito vodného roztoku obsahujícího 10 hmotnostních procent siřičitanu sodného, přičemž v průběhu absorpce bylo udržováno pH tohoto roztoku na hodnotě 4,2. Tato absorpční kapalina byla v absorpční věži uváděna do styku se zpracovávanou plynou směsí za účelem absorpce chloru přítomného v uvedené směsi.

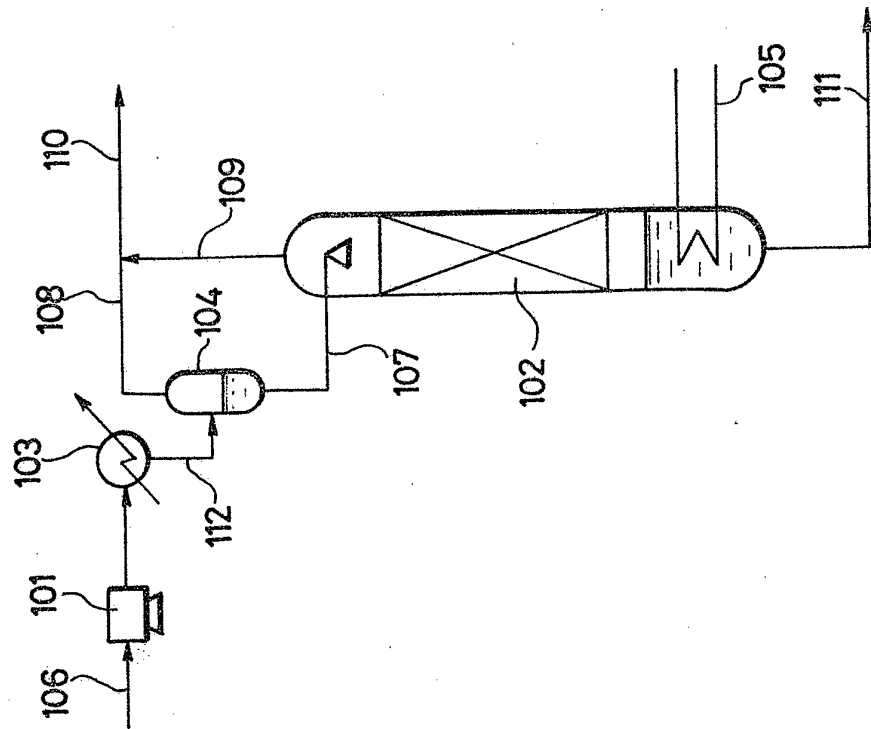
Koncentrace chloru v plynu odtahovaném z hlavy absorpční kolony nepřesahovala 1 ppm obj..

P A T E N T O V É N Á R O K Y

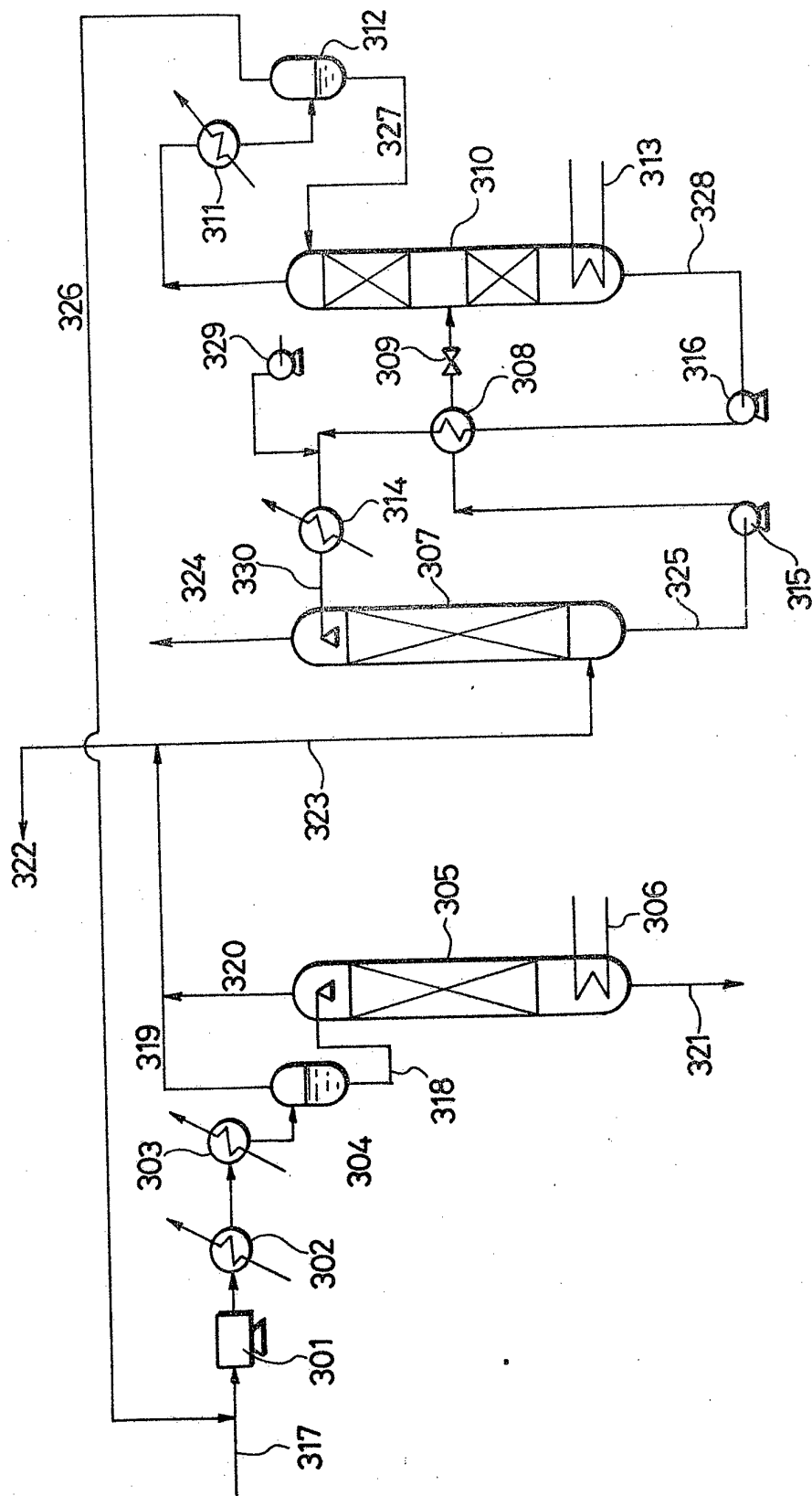
1. Způsob odstranění chloru z plyné směsi, obsahující plyný chlor a plyný oxid uhličitý, vyznačený tím, že se plyná směs vypírá roztokem nebo suspenzí obsahující siřičitan alkalického kovu nebo/a siřičitan kovu alkalických zemin, přičemž se reguluje pH roztoku nebo suspenze v rozmezí 1,9 až 6,3.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že se plyná směs vypírá vodným roztokem nebo suspenzí obsahující siřičitan alkalického kovu nebo/a siřičitan kovu alkalických zemin společně s hydroxidem alkalického kovu nebo/a hydroxidem kovu alkalických zemin v množství nepřesahujícím dvojnásobek molárního množství siřičitanu alkalického kovu nebo/a siřičitanu kovu alkalických zemin, přičemž se reguluje pH roztoku nebo suspenze v rozmezí 1,9 až 6,3.



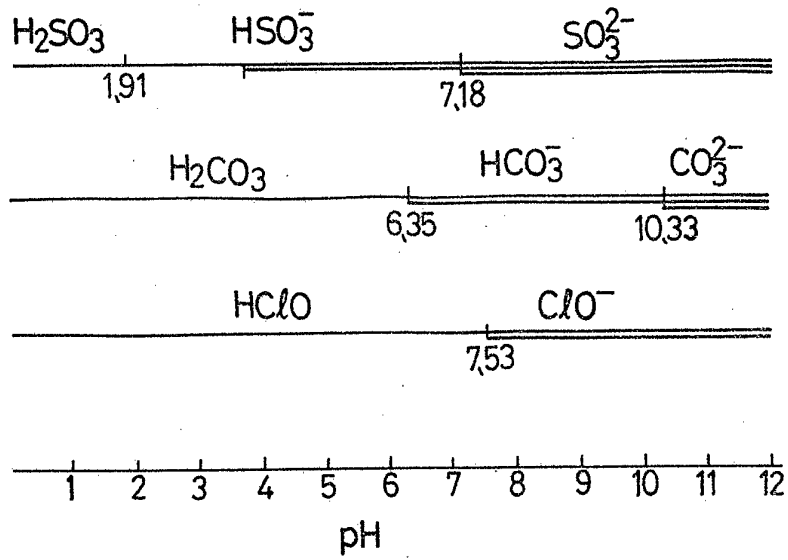
OBR.2



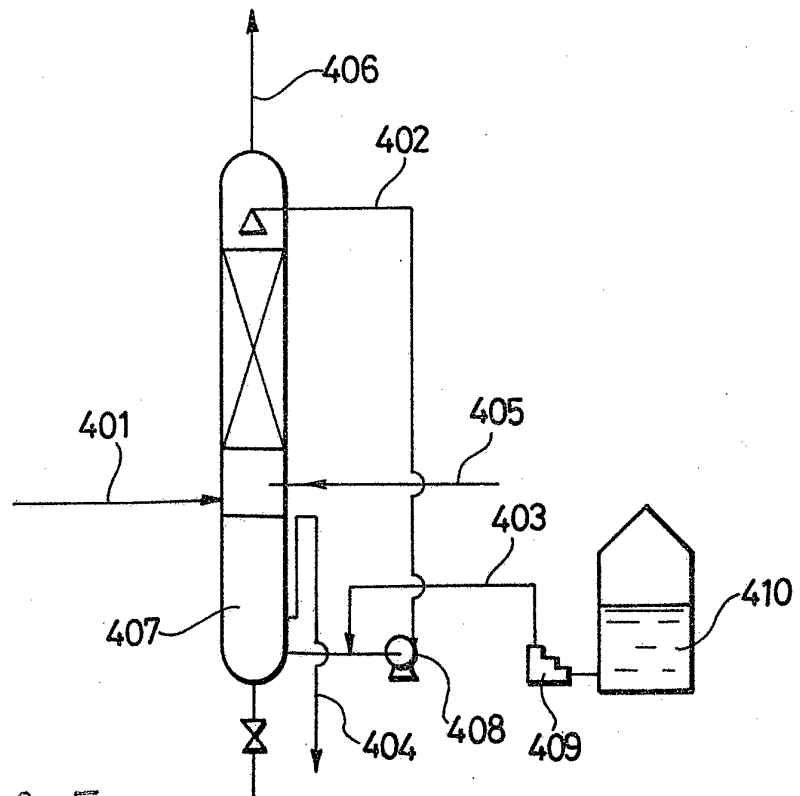
OBR.1



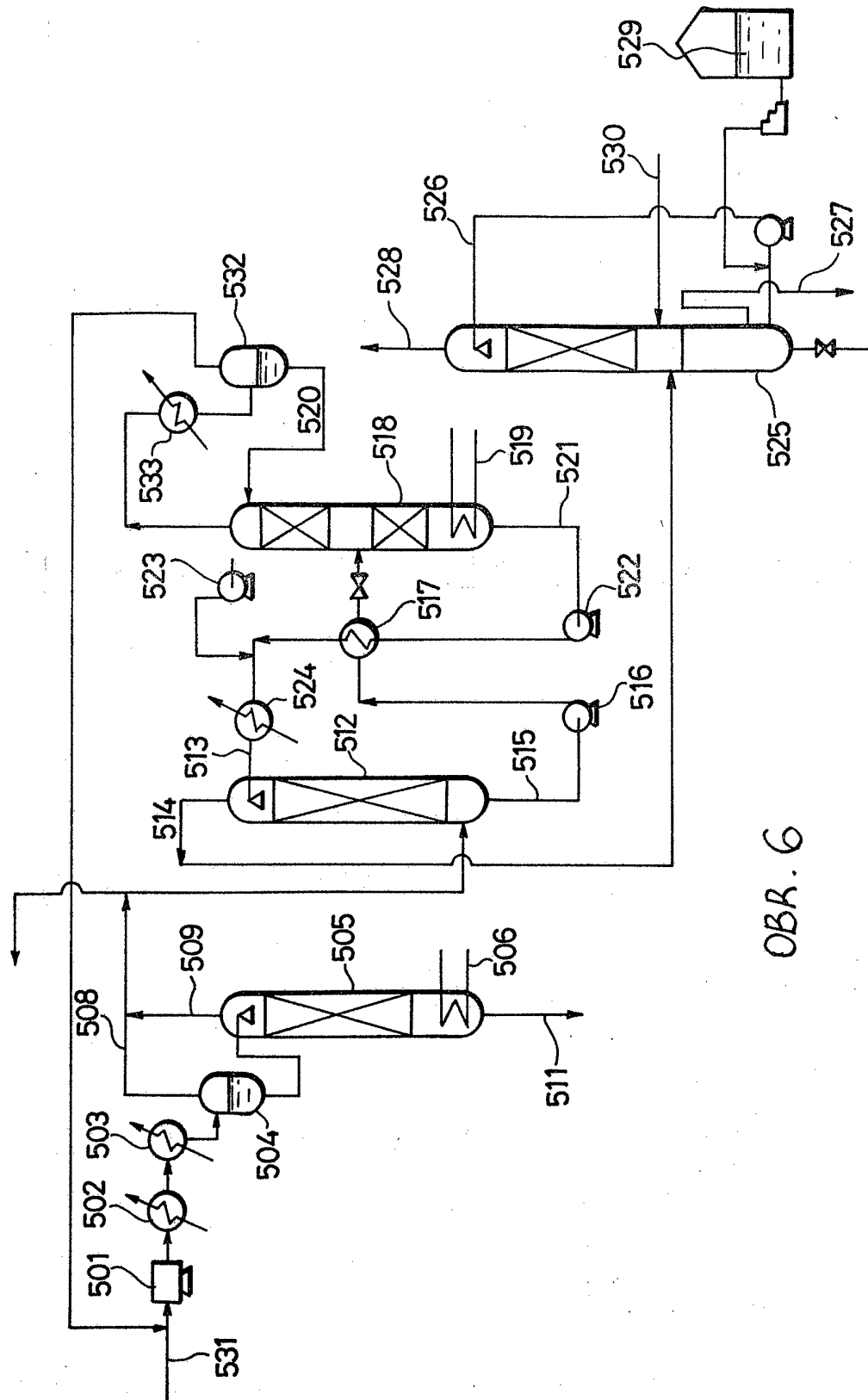
OBR. 5



OBR. 4



OBR. 5



OBR. 6