



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 146228

(51) Int. Cl.³ B 01 D 53/34, C 01 B 7/01

(21) Patentsøknad nr. 780275

(22) Inngitt 25.01.78

(24) Løpedag 25.01.78

(41) Alment tilgjengelig fra 04.08.78

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 18.05.82

(30) Prioritet begjært 03.02.77, 12.12.77, USA, nr. 765346, 859927

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte til rensing av avgasser fra aluminiumkloridproduksjon.

(71)(73) Søker/Patenthaver ALUMINUM COMPANY OF AMERICA,
Alcoa Building,
Pittsburgh, PA,
USA.

(72) Oppfinner LEE GRAYDON CARPENTER, Murrysville, PA,
VITO CEDRO III, Pittsburgh, PA,
DONALD LEE KINOSZ, Arnold, PA,
THOMAS GEORGE LAMBERTI, Palestine, TX,
USA.

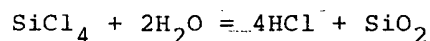
(74) Fullmektig Cand. mag. Johan H. Gørbitz,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Oppfinnelsen angår en fremgangsmåte til rensning av avgasser som dannes ved fremstilling av aluminiumklorid, hvilke avgasser inneholder COCl_2 og opp til 15 vekt% gassformige metallklorider som kan hydrolyseres til HCl og de tilsvarende metalloksyder, og eventuelt også inneholder svoveldioksyd.

Halogenholdige gasser og damper, såsom fosgen (COCl_2), HCl , silisium-tetraklorid, titan-tetraklorid, jernklorid og aluminiumklorid, så vel som Cl_2 som foreligger i avgassen fra en aluminiumkloridreaktor, må fjernes fra gassen før denne slippes til atmosfæren, selv når innholdet er så lavt som 15% eller mindre. Det er kjent at eksempelvis silisium-tetraklorid vil reagere med vann under utfelling av et gelatinøst materiale som vanligvis betegnes silika-gel, men denne reaksjon er ikke ønsket og bør unngås p.g.a. den tilstopping av ledninger og beholdere som kan forekomme etter dannelsen av dette gelatinøse materiale.

I U.S. patent 1541399 angis at hvis silisiumklorid bringes i kontakt med en vanddampstråle ved en temperatur over kiselsyrens dehydratiseringstemperatur, så vil silisiumkloridet hydrolyseres under dannelsen av silika samt hydrogenklorid ved reaksjonen:



I praksis har man imidlertid funnet at denne omdannelse ved ordinære vanddampstemperaturer på ca. 100°C resulterer i lave reaksjonshastigheter.

R. F. Hudson påpekte i "The Vapor Phase Hydrolysis of Non-Metallic Chlorides", publisert i 1947 i International Congress of Pure

146228

Applied Chemistry London Proceedings, bind 11, at denne reaksjon må utføres ved langt høyere temperaturer. Han angir at Daubree fant at silisium-tetraklorid og vanndamp ved rødgldningstemperaturer og i nærvær av oksygen reagerer under dannelse av meget vidtgående krystallisert silika. Hudson uttaler da at siden oksygen og silisium-tetraklorid ikke reagerer med mindre høyere temperaturer anvendes, så indikerer dette en dampfase-hydrolyse ved temperaturer av størrelsesorden 700°C . Hudson verifiserte så dette eksperimentelt, idet han rapporterte forsøk utført i temperaturområdet $25-100^{\circ}\text{C}$ hvor det ikke syntes å finne sted noen dampfasehydrolyse av silisium-tetrakloridet, i det minste uten nærvær av en liten avsetning av hva han betegnet som "silisium". Hudson uttaler så at han observerte reaksjon som gav meget vidtgående krystallisert silika ved en temperatur på 400°C .

Det er også kjent å fremstille metalloksyder fra metallhalogenider i virvelsjikt. Eksempelvis angår U.S. patent nr. 3043657, 3043659 og 3043660 fremstilling av metalloksyder, såsom titandioksyd eller silisiumdioksyd, ved omsetning av det tilsvarende klorid med oksygen eller luft i virvelsjikt ved temperaturer på 500°C eller høyere. Ifølge U.S. patent nr. 3642441 omsettes metallklorider med vanndamp i virvelsjikt. Også her anvendes imidlertid virvelsjiktet ved en forhøyet temperatur på 600°C eller høyere, idet en gass såsom propan forbrennes i virvelsjiktet.

Disse kjente reaksjoner løser selvsagt problemet med avhending av metallklorider såsom silisiumklorid uten dannelse av uønskede gelatinøse produkter, men de foreslåtte temperaturer for utførelse av reaksjonene gjør slike prosesser lite attraktive økonomisk sett. Selvsagt erkjennes det at formålet ved disse kjente prosesser var å fremstille oksyder fra konsentrerte klorid-damper, ikke en rensing av gasser inneholdende mindre mengder eller spormengder av klorider. Det er derfor et formål med foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe en fremgangsmåte til rensing av avgasser innbefattende halogenerte gasser som kan hydrolyseres ved omdannelse av gassene under dannelse av faste metalloksyder ved hydrolyse uten overdreven bruk av varme. Disse og andre formål med oppfinnelsen vil fremgå av beskrivelsen med tegning.

Oppfinnelsen angår en fremgangsmåte til rensning av avgasser som dannes ved fremstilling av aluminiumklorid, hvilke avgasser inneholder COCl_2 og opp til 15 vekt% gassformige metallklorider som kan hydrolyseres til HCl og de tilsvarende metalloksyder, og eventuelt også inneholder svoveldioksyd, og fremgangsmåten er karakterisert ved kombinasjonen av de følgende trinn:

- A. man fjerner metallkloridene fra avgassene ved:
- (1) å lede avgassene gjennom et skikt av aktivert karbon for å fjerne de gassformige metallklorider,
 - (2) å lede strippegass gjennom skiktet av aktivert karbon for å fjerne de i skiktet avsatte metallklorider,
 - (3) å lede strippegassen med gassformige metallklorider gjennom et skikt av faste partikler valgt fra klassen bestående av karbon og oksyder av metaller fra gruppene IIA, IIIA, IVA og IVB og blandinger derav, idet gassene bringes i kontakt med vanndamp ved en temperatur på $100-150^{\circ}\text{C}$, for å omdanne metallkloridene til HCl og de tilsvarende metalloksyder,
- B. man fjerner HCl fra avgassen ved å bringe avgassene i kontakt med flytende vann ved en temperatur på $20-100^{\circ}\text{C}$ for å fjerne HCl -damper, og
- C. man fjerner COCl_2 fra avgassen ved å lede avgassene gjennom et skikt av aktivert karbon i nærvær av vann for å hydrolysere COCl_2 i gassene til HCl og CO_2 .

Foretrukne utførelsesformer er angitt i krav 2 - 10.

Tegningen viser et flytskjema som illustrerer avgassbehandlingen ifølge oppfinnelsen.

På tegningen er avgassene antydnet ved 2. Gassene, som består av avløpsgassene fra et kloreringssystem hvor det dannes metallklorider, føres først gjennom ledning 4 til et støvfilter 6, bestående av en egnet duk eller keramisk filtermateriale, f.eks. ull, som er i stand til å fjerne partikler så små som $10\text{ }\mu\text{m}$. Deretter ledes gassene alternativt gjennom en ledning 10 eller en ledning 12 til en adsorpsjonssone 20 inneholdende aktivert karbon. Gassene ledes gjennom ledning 12 når innholdet av Cl_2

er høyere enn 1000 ppm (deler pr. mill.). Gassene i ledning 12 passerer gjennom en kloromdanner 14 som ikke inngår i oppfinnelsen.

Adsorpsjonssonen 20 inneholder aktivert karbon av en partikkelstørrelse som fortrinnsvis ligger innenfor området 4-8 mesh (U.S. Sieve Series). Gassene ledes gjennom adsorpsjonssonen 20 med en hastighet på 6-18 m/min., slik at oppholdstiden i adsorpsjonssonen blir ca. 3 sek. For å sikre maksimal adsorpsjon av metallkloridene, som f.eks. aluminiumklorid, silisiumklorid eller titanklorid fra gasstrømmen anvendes fortrinnsvis, i serie med adsorpsjonssonen 20 og forbundet med denne ved en ledning 16, en annen adsorpsjonssone 22 av lignende dimensjoner.

Ledning 18 fører gassene, etter at metallkloridinnholdet er fjernet, til en HCl-absorpsjonssone 30, som holdes ved en temperatur på 20-100°C. Fortrinnsvis anvendes det en rekke identiske HCl-absorpsjonssoner 30, 40 og 46, så som vist på tegningen, for fjerning av HCl fra gassen. Absorpsjonssone 30 kan være et pakksjikt fylt med polypropylen-kolonnefyll, så som MASPAC (produsert av Clarkson Controls and Equipment Company). Absorpsjonssonen 30 kan også ha en annen hensiktsmessig utforming, eksempelvis platekolonner, som gir god gass/væske-kontakt. Vann eller svak saltsyre (0-20% HCl) tilføres på toppen av adsorpsjonssonen 30 via ledning 32 slik at den strømmes i motstrøm til gasstrømmen, hvorved HCl overføres fra gassen til væsken. Vannet eller syren som tilføres via ledning 32, kan tas fra absorpsjonssone 40 eller 46 eller fra en ytre kilde. HCl-verdiene fjernes via ledning 34 som en vandig saltsyreløsning inneholdende ca. 32 vektprosent HCl. HCl-verdiene kan også fjernes fra systemet via absorpsjonssone 40 eller 46.

Gassene forlater vanligvis absorpsjonssone 30 gjennom ledning 36 fra hvilken de strømmes videre til absorpsjonssone 40. Alternativt kan gassene ledes direkte til absorpsjonssone 46 eller til hydrolysesonen 50. Ytterligere HCl-verdier fjernes fra gassene når absorpsjonssonene 40 og 46 anvendes.

Gassene forlater absorpsjonssone 46 gjennom ledning 48 fra hvilken de ledes inn i en hydrolysebeholder 50, hvor COCl_2 omsettes til HCl og CO_2 ved at gassene bringes i kontakt med H_2O eller svak saltsyre i nærvær av aktivert karbon. Beholderen 50 inneholder fortrinnsvis aktivert karbon i partikkelstørrelsesområdet 4-8 mesh (U.S. Sieve Series). HCl fjernes i vandig form gjennom ledning 54, fra hvilken en del kan resirkuleres tilbake til hydrolysesonen 50 via pumpen 60, ledning 56 og ledning 58. Resten av saltsyren kan føres tilbake til absorpsjonssone 46 gjennom ledning 52. Ledning 52 kan alternativt tilknyttes absorpsjonssone 30 eller 40. H_2O til erstatning av tap tilsettes til hydrolysesonen 50 gjennom ledning 62.

Gassene fra hydrolysesonen 50 føres til en vasker 80 gjennom ledning 64. NaOH eller Na_2CO_3 og H_2O tilsettes vaskeren 80 via ledning 66 i tilstrekkelige mengder for å opprettholde pH-verdien ved 5,6 for selektiv utvasking av SO_2 , men ikke CO_2 , fra gassene. Gasser som forlater vaskeren 80 blir så ført gjennom ledning 68 til CO -forbrenningsinnretningen 84 hvor CO brennes med luft eller oksygen fra ledning 86 under dannelselse av CO_2 . De gasser som forlater forbrenningsinnretningen 84 gjennom ledning 90, kan slippes til atmosfæren ved hvilke som helst egnede midler.

Metallkloridene, som på tegningen er gitt beregnelsen M_xCl_y , og som er definert som hydrolyserbare under dannelselse av HCl og de tilsvarende metalloksyder, fjernes fra gassene i adsorpsjonssonen 20 eller 22 og blir i sin tur fjernet fra sjiktet av aktivert karbon, hvorved sjiktet fornyes, ved at en rensegass ved en temperatur mellom 100 og 400°C , fortrinnsvis ca. 250°C , og en hastighet på ca. 3-15 m/min. i et tidsrom på ca. 4-16 t. ledes gjennom den på tegningen viste adsorpsjonssone 24, som er identisk med adsorpsjonssonene 20 og 22 og kan utveksles med disse. Rensegassen, som kan være nitrogen eller hvilken som helst annen inert eller ikke-reaktiv gass, såsom CO_2 , forlater adsorpsjonssone 24 sammen med det innesluttete metallklorid gjennom ledning 26 og føres til en hydrolysesone 70, som inneholder et virvelsjikt av partikler bestående av karbon eller metalloksyder fra gruppe IIA, IIIA, IVA, IVB eller blandinger derav, av en partikkelstørrelse mellom 0,044 mm og 0,30mm.

Vanndamp ved en temperatur på 100-150°C tilføres dette virvelsjikt i hydrolysesone 70 gjennom ledning 72 og blandes med gassen slik at metallkloridene hydrolyseres til metalloksyder pluss HCl, eksempelvis vil SiCl_4 danne $\text{SiO}_2 + \text{HCl}$. Metall-oksydene blir tilbake i sjiktet, og rensegassen og HCl forlater sjiktet gjennom ledning 74, som er tilknyttet ledning 18 like før denne går inn i absorpsjonssone 30, fra hvilken HCl fra hydrolysesonen 70 for metallklorid fjernes som tidligere beskrevet.

Som nevnt kan adsorpsjonssonene 20, 22 og 24 utveksles innbyrdes og kan som vist på tegningen anordnes i kaskade. Ved den illustrerte utførelsesform ville adsorpsjonssone 24 etter fullstendig regenerering erstatte adsorpsjonssone 22, som i sin tur ville erstatte adsorpsjonssone 20. Adsorpsjonssone 20, som ville inneholde det meste av de adsorberte metallklorider, ville så bli regenerert, som beskrevet tidligere for adsorpsjonssone 24. I hvert tilfelle ville så den reneste adsorpsjonssone bli anvendt som den annen adsorpsjonssone i rekken, slik at fullstendig adsorpsjon av metallkloridene fra gassen oppnås.

Det vann som tilføres hydrolysesone 70 gjennom ledning 72, tilføres ved en temperatur over duggpunktet. Hensiktsmessig kan det anvendes vanndamp ved atmosfærisk trykk. Hydrolysesone 70 holdes ved tilstrekkelig høy temperatur (vanligvis ca. 100°C) for å sikre at hydrolyseaksjonen mellom metallkloridet og vandampen finner sted ved en temperatur over duggpunktet til den blandede gasstrøm, hvorved dannelsen av gelatinøst materiale i virvelsjiktet hindres og tilstopping av reaktoren forebygges. Dette kan hensiktsmessig oppnås ved anvendelse av ytre oppvarming, for eksempel ved hjelp av en ytre vandampførende varmekappe eller lignende.

Det er blitt funnet at omdannelsen av silisium-tetraklorid er noe temperaturavhengig og reduseres når temperaturen økes vesentlig over 100°C. Eksempelvis er det for et gitt sjiktvolum, hastighet og mol-forhold mellom H_2O og SiCl_4 blitt funnet at en temperatur på 100°C ved atmosfærisk trykk kan resultere i en omdannelse større enn 95% silisium tetraklorid, mens en tempera-

tur på 125°C under forøvrig samme betingelser resulterer i bare 70 % omdannelse, og en temperatur på 150°C og for øvrig samme betingelser nedsetter omdannelsen til under 25 %. Temperaturen i hydrolysesone 70 er derfor fortrinnsvis i området 100-115°C. For oppnåelse av den ønskede hydrolyse av metallkloridet til metalloksyd er det påkrevet med et stort overskudd av vanndamp. Mol-forholdet mellom H_2O og M_xCl_y er fortrinnsvis mellom 10 og 75.

Det faste materialet som anvendes i sjiktet, omfatter partikkelformig karbon eller metalloksyd fra gruppe IIA, IIIA, IVA, IVB eller blandinger derav. Vanlig elvesand kan brukes. Når det anvendes et virvelsjikt, bør det faste materialet, eksempelvis sand, males til 44-297 μm (-50 til +325 mesh U.S. Sieve Series) fortrinnsvis til 74-149 μm (-100 til +200 mesh U.S. Sieve Series). Ved anvendelse av slike materialer som elvesand er det imidlertid nødvendig å anvende et preliminært rensetrinn for å redusere mengden av jern i sanden. Elvesand kan typisk ha et jerninnhold på 1-2% jern ialt. Av ikke helt klarlagte årsaker synes nærvær av jern å ha en ugunstig virkning på prosessen. Utluting av elvesand med konsentrert saltsyre er en bekvem metode til fjerning av jernoksyd fra sanden. Sådant utluting reduserer jerninnholdet til så lite som 0,3% vektprosent, hvilket reduserer driftsproblemene. Når silika anvendes i partikkelsjiktet, er denne en kvartsitt-blåsesand. Denne sand inneholder mindre enn ca. 0,03 vektprosent jern. Det er også blitt funnet at Al_2O_3 kan anvendes istedenfor silika. Tilleggs-kostnadene ved bruk av alumina kan imidlertid økonomisk sett være til hinder for dettes anvendelse som erstatning.

Gassenes oppholdstid i hydrolysesonen 70 kan variere fra så lite som 0,03 og fortrinnsvis 0,065 min. til meget lengre tidsperioder på så meget som et minutt eller mer, avhengig av gassenes hastighet gjennom nevnte sone, forholdet mellom vanndamp og M_xCl_y -gass i reaktoren og sjiktets høyde. Relasjonen mellom oppholdstiden og sjiktets høyde og hastigheten kan uttrykkes ved den følgende ligning:

$$\text{Oppholdstid} = \frac{\text{Sjikthøyde}}{\text{Hastighet}}$$

Hydrolysen kan utføres i et statisk, fluidisert eller medførende ("entrained") sjikt. Et fluidisert sjikt (virvelsjikt) foretrekkes. Gassenes hastighet (totalhastigheten for vanndamp og metallklorid-gasser) gjennom et fluidisert sjikt bør være minst 0,1 cm/sekund for at et minimum av fluidisering skal oppnås med partikkelstørrelser innenfor det angitte området. Hastigheten er fortrinnsvis fra 1 til 20 cm/sekund for partikkelstørrelser fra -100 til +200 mesh (U.S. Sieve Series), dvs, 74-149 μm .

Ved anvendelse av virvelsjikt med indre diametere større enn 0,25 m - eller tilsvarende for ikke-sirkulære sjikt - er det blitt funnet at vanndampen bør innføres ved bunnen av sjiktet, mens metallkloridgassene bør innføres i sjiktet minst 0,05 m - 0,076 m over innløpet for vanndampen. Videre bør metallkloridgassenes innløpshastighet i sjikt av denne størrelse eller større være minst 42,7 m/sekund for at det ikke skal dannes klumper av sjiktmateriale. For virvelsjikt mindre enn 0,25 m har man funnet at innføringsstedet og hastigheten til metallkloridgassen ikke er særlig kritisk eller avgjørende. I alminnelighet bør lengden av dysen i sjiktet være mindre enn 1/5 av den indre diameter av beholderen for virvelsjiktet. Konvensjonelle sekkefiltere, f.eks. filtet "Teflon", anvendes til å holde partiklene tilbake i beholderen for virvelsjiktet.

Det skal også bemerkes at anvendelsen av et virvelsjikt synes å være en særlig effektiv måte til å eliminere dampene eller røken som dannes ved hydrolysen av metallkloridene, særlig titan-tetraklorid.

Sjikthøyden er også viktig og er helst minst 10 cm, fortrinnsvis 40-60 cm eller høyere, slik at oppholdstiden for gassene i sjiktet blir tilstrekkelig for de partikkelstørrelser og den gasshastighet som er angitt.

De følgende eksempler vedrørende hydrolyse av silisium-tetraklorid vil tjene til å illustrere den del av fremgangsmåten

som gjelder hydrolysen av metallkloridet.

Eksempel 1

Syreutlutet elvesand med partikkelstørrelser innen området 74-149 μ m ble pakket i en sylindrisk reaktor med en diameter på 2,54 cm til en høyde på ca. 26 cm. Reaktoren ble oppvarmet til en temperatur på ca. 100°C. Vanndamp og gassformig silisium-tetraklorid ble tilført ved bunnen av reaktoren med en hastighet på ca. 3,5-4,2 cm/sekund ved atmosfærisk trykk pluss det trykk som skyldes sjikthøyden, slik at den samlede oppholdstid i reaktoren ble ca. 0,1 minutt. Tabell 1 viser den prosentvise omdannelse av silisium-tetrakloridet for forskjellige forsøk, hvor mol-forholdet mellom H₂O og silisium-tetraklorid ble variert. I hvert tilfelle ble mengden av ureagert silisium-tetraklorid bestemt ved at gassene fra reaktoren ble ledet gjennom en vannfelle inneholdende en kjent mengde avionisert vann. Etter hvert forsøk ble fellen på ny veiet, og en prøve av væske fra hver felle ble titrert med 0,1 normal natriumhydroksydoppløsning. Herav kunne mengden av HCl i fellen beregnes. Under anvendelse av reaksjonsligningen $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HCl} + \text{SiO}_2$ kunne den mengde silisium-tetraklorid som var anvendt under forsøket, beregnes ut fra den mengde HCl som ble funnet i vannfellen. Denne beregning gav en dobbelt kontroll med mengden av anvendt silisium-tetraklorid bestemt ved veiing av silisium-tetraklorid-tilførselskolben før og etter forsøket. Vannfellen og avløpsrøret ble deretter plassert i en tørkeovn ved 120-150°C for avdampning av vann og syre. Det faste residuum som var tilbake i fellen og avløpsrøret, ble veiet som 100% silisiumoksyd (SiO₂). Dette faste residuum representerte det SiCl₄ som ikke var hydrolysert i virvelsjiktet. Ved hjelp av ovenstående ligning og vekten av de faste stoffer som ble funnet i fellen og avløpsrøret, ble mengden av omsatt silisium-tetraklorid beregnet. Den prosentvise mengde silisium-tetraklorid ble så beregnet på basis av følgende ligning:

Prosentvis omdannelse av silisium tetraklorid =

$$100 \times \left(1 - \frac{\text{g ureagert silisium-tetraklorid}}{\text{g silisium-tetraklorid tilført reaktoren}} \right)$$

En analyse av de faste stoffer som ble funnet i vannet og avløpsrøret etter et normalt forsøk, viste at 92-94% av materialet var silisiumdioksyd. Ovennevnte antagelse av 100% silika i de faste stoffer som var tilbake i vannfellen og avløpsfellen etter tørking, resulterer således i en noe for lav prosentvis mengde omdannet silisium-tetraklorid.

TABELL I

Silisiumklorid-omdannelse i relasjon til det molare $H_2O/SiCl_4$ -forholdet

<u>Molart $H_2O/SiCl_4$-forhold</u>	<u>Omdannelse av $SiCl_4$ til silika i %</u>
15	96
20	98
28	99
36	100
45	100
71	100

Resultatene viser at når det anvendes en hastighet på 3,5-4,2 cm/sekund og en sjikthøyde tilstrekkelig til å gi en oppholdstid på ca. 0,1 minutt, kan det oppnås en omdannelse på 95% eller høyere under anvendelse av et vidt område for $H_2O/SiCl_4$ -forholdet.

Eksempel 2

Det samme eksperiment ble gjenntatt, dog med hastigheten hevet til 4,5-5 cm/sekund og sjikthøyden nedsatt til ca. 20 cm, hvorved oppholdstiden ble ca. 0,065 minutt. Det vil sees av Tabell II at med denne nedsatte oppholdstid er det ønskelig å anvende et mol-forhold $H_2O/SiCl_4$ på minst 35-40.

TABELL II

<u>H₂O/SiCl₄-forhold</u>	<u>Omdannelse av SiCl₄ til silika i %</u>
16	74
36	96
62	99
78	92

Eksempel 3

Den samme reaksjon ble gjenntatt med en tom rørreaktor. Oppholdstiden ble øket betydelig ved nedsettelse av gassens hastighet gjennom reaktoren. Resultatene er angitt nedenfor i Tabell III.

TABELL III

<u>Oppholdstid i min.</u>	<u>Molart forhold H₂O/SiCl₄</u>	<u>Omdannelse av SiCl₄ til silika i %</u>
0,18	59,1	17,9
0,24	73	65,6
0,25	113	79
0,33	33	80,3
0,36	97	93
0,41	57	81,0

Når disse resultater sammenlignes med resultatene i Tabell I, hvor en oppholdstid på 0,1 minutt under de samme betingelser resulterte i en omdannelse på over 95% under anvendelse av et molart forhold mellom H₂O og silisium-tetraklorid på mindre enn 20, vil det sees at nærværet av silika i reaktorsjiktet i henhold til den foreliggende oppfinnelse i høy grad nedsetter den oppholdstid som er påkrevet for oppnåelse av en høy prosentvis omdannelse av silisium-tetraklorid til fast silika.

146228

- 12 -

Eksempel 4

Forsøket i Eksempel 1 ble gjentatt under anvendelse av et fast molart forhold $H_2O/SiCl_4$ på 63, mens sjikttemperaturen derimot ble variert fra 100 til 125 og 150°C, hastigheten var 4,6 cm/sekund og oppholdstiden 0,077 minutt.

TABELL IV

<u>Omdannelse av silisium-</u> <u>tetraklorid til silika i %</u>	<u>Sjikttemperatur, °C</u>
98%	100
70%	125
24%	150

Resultatene viser at ved en gitt hastighet, oppholdstid og molforhold, resulterer høyere temperaturer i en nedsettelse av den prosentvise omdannelse av silisium-tetraklorid til silika.

Eksempel 5

Det ble utført flere forsøksrekker av lignende art som forsøket i Eksempel 1 med sikte på å vise virkningen av oppholdstiden på den prosentvise omdannelse, idet sjikthøyden ble variert. I dette tilfellet var gasshastigheten mellom ca. 6,6 cm/sekund og 7,6 cm/sekund. Når de to serier av forsøk ble utført, ble det i den første serie anvendt et forhold mellom vann og silisium-tetraklorid på ca. 34 til 36, mens det i det annet forsøk ble anvendt et forhold på ca. 56 til 70. I hvert tilfelle ble sjikttemperaturen holdt ved ca. 100°C.

TABELL V

<u>Molforhold $H_2O/SiCl_4$</u>	<u>Sjikthøyde, cm</u>	<u>Omdannelse av silisium-tetraklorid til silika i %</u>
34-46	10	36
34-46	20	50
34-46	30	62
34-46	40	72
34-46	50	75
34-46	60	78
56-69	10	56
56-69	20	73
56-69	30	78
56-69	40	86
56-69	50	90
56-69	60	92

Resultatene viser at den prosentvise omdannelse av $SiCl_4$ øker med økende oppholdstid. Resultatene viser også at en lengre oppholdstid er påkrevet når mol-forholdet mellom H_2O og silisium-tetraklorid er under ca. 50.

Eksempel 6

Et annet forsøk ble utført i henhold til Eksempel 1 under anvendelse av en oppholdstid på ca. 0,04-0,05 minutt og et forhold mellom H_2O og silisium-tetraklorid på ca. 33 til 53, hvor hastigheten ble variert med sikte på å vise virkningen av gass-hastigheten på den prosentvise omdannelse av silisium-tetraklorid.

TABELL VI

<u>Hastighet cm/sekund</u>	<u>Omdannelse av silisium-tetraklorid til silika i %</u>
3,8	95
6,8	75
15	42
21	27
25,1	30

I dette tilfellet ble sjikthøyden øket med økende hastighet slik at oppholdstiden ble holdt omtrentlig konstant. Det vil således sees at høyere gasshastigheter, til tross for at det ble anvendt samme oppholdstid, faktisk resulterer i nedsatt prosentvis omdannelse. Oppholdstiden bør således økes når gasshastigheten er høyere enn ca. 6 cm/sekund når det anvendes partikler på 74-149 μm (-100 til +200 mesh/U.S. Sieve Series).

Eksempel 7

14,2-20,5 m^3/minutt reaktoravgass ble tilført gassbehandlings-systemet. Gasstrømmens sammensetning var: CO_2 - 34%-49%, CO - 17,5%-19,8%, HCl - 5,5%-6,6%, COCl_2 - 0,20%-0,26%, SiCl_4 - 0,14%-0,15%, Cl_2 <0,01%, resten N_2 . En vandig saltsyreløsning inneholdende 28-30% HCl ble fremstilt. Denne løsning inneholdt ikke noen geletinøse materialer. Mindre enn 10 ppm COCl_2 ble funnet i den gass som ble uttatt fra COCl_2 -hydrolysesonen. Intet CO eller Cl_2 ble funnet i avløpskanalen. COCl_2 -mengden i avløpskanalen var mindre enn 0,05 ppm. Etter 30 timers drift ble den primære adsorpsjonssone regenerert med ca. 4,5 m^3/minutt av en gasstrøm ved 90°C med den følgende sammensetning: N_2 - 75%, Cl_2 - 11%, CO - 14%, i fire timer. Adsorpsjonssonen ble deretter ytterligere oppvarmet med 3,2-5,6 m^3/minutt N_2 ved 115°C - 300°C i fire timer. De erholdte gasser ble ført til en metallklorid-hydrolysesone inneholdende et virvelsjikt av en vektdel Al_2O_3 av metallfremstillingskvalitet og 2 vektdeler meget ren sand (PGS Oklahoma nr. 1, tørr). Sjektets høyde var ca. 2,44 m og diameteren ca. 1,68 m. Vanndamp ble tilført klorid-hydrolysesonen med en hastighet på ca. 7,6 kg/minutt. Virvelsjiktets temperatur ble holdt innen området 104 - 116°C . Regenereringsgassens temperatur var ca. 180°C , og regenereringsgassenes hastighet gjennom tilføringdysene var 91,5-122 m/sek. Gassene fra klorid-hydrolysesonen ble kjølt og befridd for HCl i en av HCl -adsorpsjonssonene. Intet gelatinøst utfelt materiale ble funnet i HCl -absorpsjonstårnene, og heller ikke var det noen indikasjon på agglomerering i virvelsjiktet. Ca. 193 kg SiCl_4 ble regenerert fra karbon-adsorpsjonssonen.

Eksempel 8

Partielt kalsinert aluminiumoksyd (PCA) med et samlet H_2O -innhold på 1,5 vekt% ble pakket i en rør-reaktor, diameter 5 cm, til en høyde på ca. 30,5 cm. Reaktoren ble oppvarmet til en temperatur på ca. $150^{\circ}C$, og PCA-skiktet ble holdt i fluidisert tilstand under anvendelse av en vanndamp-fordelerinnretning. En blanding av vanndamp, N_2 , $SiCl_4$ og $COCl_2$ ved atmosfærisk trykk ble tilført bunnen av reaktoren. Den overfladiske gass-oppholdstid var 0,2 minutt. Tilførselshastighetene for $COCl_2$ og $SiCl_4$ var henholdsvis $20,4 \text{ cm}^3/\text{min}$. og $5,5 \text{ cm}^3/\text{min}$. De molare tilførselsforhold $H_2O:COCl_2$ og $H_2O:SiCl_4$ var henholdsvis 9,2 og 34. Forsøkets varighet var 285 minutter. En konsentrasjon på 2 ppm $COCl_2$ (ppm = deler pr. million) ble funnet i gassen fra det fluidiserte PCA-skikt, mens $SiCl_4$ ikke ble påvist. Omdannelsen av $COCl_2$ til HCl og CO_2 var 99,98%.

Eksempel 9.

Eksempel 8 ble gjentatt under lignende betingelser med unntagelse av at høyden av det fluidiserte PCA-skikt ble øket til 46 cm. Skikttemperaturen og -trykket ble holdt ved henholdsvis $150^{\circ}C$ og 1 atmosfære. Den overfladiske gass-oppholdstid var 0,31 minutt. Tilførselshastigheten for $COCl_2$ og $SiCl_4$ var henholdsvis $70,4 \text{ cm}^3/\text{minutt}$ og $4,9 \text{ cm}^3/\text{minutt}$. De molare tilførselsforhold $H_2O:COCl_2$ og $H_2O:SiCl_4$ var henholdsvis 3,8 og 55,3. Forsøkets varighet var 300 minutter. En konsentrasjon på 5-6 ppm $COCl_2$ ble målt i gassen fra PCA-hydrolyseskiktet, mens $SiCl_4$ ikke ble påvist. Omdannelsen av $COCl_2$ til HCl og CO_2 var 99,98%.

Eksempel 10.

En kolonne med en diameter på 5 cm ble pakket med tørr sand av høy renhet til en høyde på 30,5 cm. Sand-skiktet ble holdt i fluidisert tilstand under anvendelse av en vanndamp-fordelingsinnretning. Over sand-skiktet ble kolonnen pakket med aktivert karbon, partikkelstørrelse tilsvarende -4 til +8 mesh (U.S. Sieve Series), til en høyde på 30,5 cm. Begge skiktene ble holdt ved $100^{\circ}C$. En blanding av vanndamp, N_2 , $SiCl_4$ og $COCl_2$ ved atmosfærisk trykk ble tilført i bunnen av reaktoren. Den overfladiske gass-oppholdstid var i begge skikt 0,11 minutt. Tilførselshastighetene for $COCl_2$ og $SiCl_4$ varierte henholdsvis fra 17 til $20 \text{ cm}^3/\text{minutt}$ og fra 7 til $10 \text{ cm}^3/\text{minutt}$. De molare tilførselsforhold $H_2O:COCl_2$ og $H_2O:SiCl_4$ varierte henholdsvis fra 20

til 60 og fra 48 til 100. Hverken SiCl_4 eller COCl_2 ble påvist i gassen fra skiktet av aktivert karbon etter 80 timers drift.

Eksempel 11.

Eksempel 10 ble gjentatt under lignende betingelser med unntagelse av at reaktoren ble matet med en blanding av CO , Cl_2 , N_2 , HCl og vanndamp. Skikt-temperaturen ble holdt ved 100°C , og den overfladiske gass-oppholdstid var i begge skikt 0,11 minutt. Tilførselshastighetene for Cl_2 og HCl var henholdsvis $56 \text{ cm}^3/\text{minutt}$ og $268 \text{ cm}^3/\text{minutt}$. De molare tilførselsforhold $\text{CO}:\text{Cl}_2$ og $\text{H}_2\text{O}:\text{Cl}_2$ var henholdsvis 2,7 og 2,5. Hverken COCl_2 eller Cl_2 ble påvist i avløpsgassen under et forsøk som varte i 3,5 timer.

I alle eksemplene 8-11 ble HCl fjernet fra avløpsgassen ved at gassen ble bragt i kontakt med flytende vann ved en temperatur på $20-100^\circ\text{C}$.

Eksempel 12.

Karbonskiktet i eksempel 10 ble tilført en blanding av CO , Cl_2 , N_2 , HCl og vanndamp med varierende andeler av CO , Cl_2 og H_2O og varierende gass-oppholdstid ved en temperatur på 100°C for bestemmelse av de minstemengder av CO og vanndamp som er påkrevet for at Cl_2 i reaktor-avgassen skal omdannes til HCl . Gassens oppholdstid (T) varierte fra 0,036 til 0,074 minutt. Utløpsgassen ble boblet gjennom en rekke vannvaskere ved $20-100^\circ\text{C}$, hvilke senere ble titrert for bestemmelse av den mengde HCl som var dannet under hydrolysen. Resultatene er sammenstillet i tabell VII.

	CO/Cl_2 ^{xx)}	$\text{H}_2\text{O}/\text{Cl}_2$ ^{xx)}	T (minutter)	avgass ppm Cl_2	ppm COCl_2	For- søkets varighet
1.	1,14	4	0,036	0	0	285 min.
2.	4	4,5	0,037	0	0	110 min.
3.	5 x)	5	0,036	0	0	333 min.
4.	2 ^{x)}	2	0,038	0	0	405 min.
5.	2 ^{x)}	1,16	0,038	0	0	270 min.
6.	2 ^{x)}	0,85	0,040	0	45	130 min.
7.	1,23	2,04	0,037	8	0	360 min.
8.	1,8	2,8	0,036	4	0	120 min.
9.	1,3	1,73	0,037	13	0	210 min.
10.	1,2	2,8	0,036	42	0	305 min.
11.	1,18	1,25	0,037	50	1	200 min.
12.	1,35	2,24	0,074	0,2	0	365 min.
13.	0,97	2,3	0,074	56	0	315 min.

- x) (Det virkelige forhold er sannsynligvis lavere)
xx) Volumforhold

Ovenstående resultater viser at hydrolysen finner sted etter at Cl_2 er blitt omdannet til COCl_2 , og at et 20% overskudd av vanndamp ($\text{H}_2\text{O}/\text{Cl}_2 \geq 1,2$) er tilstrekkelig. Et volumforhold tilsvarende 1,3 deler CO pr. del Cl_2 er påkrevet for fullstendig omdannelse av Cl_2 til COCl_2 .

Disse resultater indikerer dessuten at en gass-oppholdstid på minst 0,035 minutt er påkrevet for å fjerne COCl_2 fra avgassen.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte til rensning av avgasser som dannes ved fremstilling av aluminiumklorid, hvilke avgasser inneholder COCl_2 og opp til 15 vekt% gassformige metallklorider som kan hydrolyseres til HCl og de tilsvarende metalloksyder, og eventuelt også inneholder svoveldioksyd, k a r a k t e r i s e r t v e d kombinasjonen av de følgende trinn:

- A. man fjerner metallkloridene fra avgassene ved:
- (1) å lede avgassene gjennom et skikt av aktivert karbon for å fjerne de gassformige metallklorider,
 - (2) å lede strippegass gjennom skiktet av aktivert karbon for å fjerne de i skiktet avsatte metallklorider,
 - (3) å lede strippegassen med gassformige metallklorider gjennom et skikt av faste partikler valgt fra klassen bestående av karbon og oksyder av metaller fra gruppene IIA, IIIA, IVA og IVB og blandinger derav, idet gassene bringes i kontakt med vanndamp ved en temperatur på $100-150^\circ\text{C}$, for å omdanne metallkloridene til HCl og de tilsvarende metalloksyder,
- B. man fjerner HCl fra avgassen ved å bringe avgassene i kontakt med flytende vann ved en temperatur på $20-100^\circ\text{C}$ for å fjerne HCl-damper, og
- C. man fjerner COCl_2 fra avgassen ved å lede avgassene

gjennom et skikt av aktivert karbon i nærvær av vann for å hydrolysere COCl_2 i gassene til HCl og CO_2 .

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i - s e r t v e d at de strippede avgasser bringes i kontakt med H_2O -damp ved et H_2O /metallklorid-forhold på minst 10 og opp til 75 for å sikre fullstendig hydrolyse av metallkloridene.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i - s e r t v e d at hydrolysen utføres ved en temperatur på $100-115^\circ\text{C}$.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i - s e r t v e d at partiklene i skiktet har partikkelstørrelser innen området -50 til +325 mesh (U.S.Sieve Series), dvs. $44-297\ \mu\text{m}$.

5. Fremgangsmåte ifølge krav 4, k a r a k t e r i - s e r t v e d at partiklene har et jerninnhold under 0,3 vekt%.

6. Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i - s e r t v e d at gassenes oppholdstid i skiktet av faste partikler er fra ca. 0,03 til 1 minutt.

7. Fremgangsmåte ifølge krav 6, k a r a k t e r i - s e r t v e d at gassenes hastighet i skiktet er 1-20 cm/sekund.

8. Fremgangsmåte ifølge krav 7, k a r a k t e r i - s e r t v e d at skiktet har en minimumshøyde på minst 10 cm.

9. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i - s e r t v e d at gassene vaskes i en gassvasker som holdes ved en pH på ca. 5,6, ved tilsetning av NaOH eller Na_2CO_3 i tilstrekkelige mengder til selektivt å fjerne svoveldioksyd etter COCl_2 -hydrolysetrinnet.

10. Fremgangsmåte ifølge krav 9, k a r a k t e r i - s e r t v e d at de vaskede gasser forbrennes slik at eventuelle delvis oksyderte karbonforbindelser oksyderes til CO_2 .

