



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **266 083 A5**

4(51) C 01 B 7/03

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	AP C 01 B / 304 715 2	(22)	07.07.87	(44)	22.03.89
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71) siehe (73)

(72) Itoh, Hiroyuki; Kono, Yoshitsugu; Ajioka, Masanobu; Takenaka, Shinji; Kataita, Masafumi, JP

(73) Mitsui Toatsu Chemicals, Incorporated, Tokyo, JP

(74) Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, Berlin, 1020, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Chlor

(55) Verfahren, Herstellung, Chlor, Oxydation, Hydrochlorid, Sauerstoff, Katalysator

(57) Chlor wird durch Oxidieren von Hydrogenchlorid hergestellt, das als Nebenprodukt entstanden ist. Ein Abgas, das Hydrochlorid als ein Nebenprodukt enthält, wird mit Sauerstoff bei 300 bis 500 °C in Anwesenheit eines Katalysators umgesetzt, der Chromoxid (Cr_2O_3) als Hauptbestandteil enthält. Das entstehende Gas wird schnell abgekühlt und dann mit Wasser gewaschen, um verdampftes Chrom zurückzugewinnen. Das Hydrogenchlorid wird dann in Wasser absorbiert, um es in Form einer wäßrigen Chlorwasserstoffsäure-Lösung zurückzugewinnen. Der noch verbleibende Anteil des entstandenen Gases wird mit Schwefelsäure gewaschen, um Wasser von ihm zu entfernen, woraufhin Kompression und Abkühlung folgt. Das entstehende verflüssigte Chlor wird abgetrennt. Das noch verbleibende Gas, das hauptsächlich aus Sauerstoff besteht, wird danach zu dem Oxidationsverfahrensschritt zurückgeführt.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Chlor durch Oxidieren eines Abgases, das als Nebenprodukt in einem Reaktionsschritt einer organischen Verbindung anfällt und Hydrogenchlorid enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß
 - 1) das Hydrogenchlorid einer Oxidationsreaktion bei einer Temperatur von 300 bis 500°C in Anwesenheit eines Chromoxid-Katalysators unterworfen wird, indem Sauerstoff in einer Menge von 0,25 Mol oder mehr pro Mol des in dem Abgas enthaltenen Hydrogenchlorids verwendet wird;
 - 2) die Reaktionsmischung, die hauptsächlich Chlor, Wasser, nicht umgesetztes Hydrogenchlorid, Sauerstoff und verdampftes Chrom umfaßt, schnell abgekühlt und dann mit Wasser gewaschen wird, um dadurch das Chrom als eine wäßrige Lösung zurückzugewinnen;
 - 3) der verbleibende Anteil des entstandenen Gases wieder mit Wasser gewaschen wird, um das nicht umgesetzte Hydrogenchlorid in dem Wasser zu absorbieren, so daß das nicht umgesetzte Hydrogenchlorid als eine wäßrige Hydrogenchlorid-Lösung zurückgewonnen wird;
 - 4) der noch verbleibende Anteil des entstandenen Gases mit Schwefelsäure gewaschen wird, um Wasser von ihm zu entfernen;
 - 5) der noch verbleibende Anteil des entstandenen Gases, der hauptsächlich Chlor umfaßt und nicht umgesetzten Sauerstoff enthält, komprimiert und gekühlt wird, wodurch das Chlor als flüssiges Chlor von dem noch verbliebenen Teil des entstandenen Gases abgetrennt wird, und
 - 6) ein Teil oder das gesamte verbleibende Gas, das nach der Abtrennung des verflüssigten Chlors erhalten wird und hauptsächlich aus Sauerstoff besteht, als ein Zirkulationsgas zu dem Oxidationsschritt 1) zurückgeführt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Sauerstoff in einer Menge von 0,5 bis 2 Mol pro Mol des Hydrogenchlorids in der Oxidationsreaktion eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Oxidationsreaktion bei 350 bis 450°C durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Oxidationsreaktion bei 3 bis 4 kg/cm² Überdruck durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Oxidationsreaktion in einem Reaktor durchgeführt wird, dessen Material 1 Gew.-% oder weniger Eisen enthält.
6. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Rückgewinnung des Chroms in dem Verfahrensschritt 2) bei 90 bis 130°C in einer Waschkolonne durchgeführt wird.
7. Verfahren zur Herstellung von Chlor durch Oxidieren eines Abgases, das als Nebenprodukt in einem Reaktionsschritt einer organischen Verbindung anfällt und Hydrogenchlorid enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Oxidation des Abgases in Anwesenheit eines Chromoxid-Katalysators durchgeführt wird, nachdem vorher der Gehalt der organischen Verbindung in dem Abgas auf ein Niveau gesenkt worden ist, das niedriger als 1 Gew.-% ist.
8. Verfahren nach Punkt 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Gehalt der organischen Verbindung durch Adsorbieren der organischen Verbindung an Aktivkohle gesenkt worden ist.
9. Verfahren zur Herstellung von Chlor durch Oxidieren eines Abgases, das als Nebenprodukt in einem Reaktionsschritt einer organischen Verbindung anfällt und Hydrogenchlorid enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Oxidation des Abgases in Anwesenheit eines Chromoxid-Katalysators durchgeführt wird, nachdem der Gehalt an Kohlenmonoxid in dem Abgas vorher auf ein Niveau gesenkt worden ist, das niedriger als 10 Vol.-% ist.
10. Verfahren nach Punkt 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Gehalt an Kohlenmonoxid gesenkt wird, indem das Kohlenmonoxid mit Sauerstoff in Anwesenheit eines Palladium-Katalysators, der Aluminiumoxid als Träger enthält, in Kontakt gebracht wird und das Kohlenmonoxid in Kohlendioxidgas umgewandelt wird.

Hierzu 1 Seite Zeichnung

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Chlor, und sie bezieht sich insbesondere auf ein Verfahren zur Herstellung von Chlor durch Oxidieren eines Abgases, das von einem Reaktionsverfahrensschritt einer organischen Verbindung abgeissen wird und Hydrogenchlorid (Chlorwasserstoff) enthält, mit einem Sauerstoffgas.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Hydrogenchlorid fällt in großen Mengen sowohl bei der Chlorinierung als auch bei der Phosgenierung von organischen Verbindungen als Nebenprodukt an. Es wird jedoch ohne Ausnutzung weggeworfen, weil die Herstellung von als Nebenprodukt anfallendem Hydrogenchlorid weit größer als die Nachfrage auf dem Markt nach Hydrogenchlorid ist. Außerdem entstehen hohe Kosten, um das als Nebenprodukt angefallene Hydrogenchlorid für seine Beseitigung zu behandeln.

Die Reaktion, bei der Hydrogenchlorid oxidiert wird, um Chlor zu erzeugen, ist seit vielen Jahren als „Deacon-Reaktion“ bekannt. Der Katalysator auf Kupferbasis, der zum erstenmal von Deacon im Jahre 1868 erfunden worden ist, wurde herkömmlicherweise als derjenige angesehen, der die besten Aktivitäten besitzt. Seit dieser Zeit ist eine Reihe von sogenannten Deacon-Katalysatoren außerdem vorgeschlagen worden, bei denen verschiedene Verbindungen als ein dritter Bestandteil zu Kupferchlorid und Kaliumchlorid hinzugegeben worden ist. Katalytische Reaktionen, bei denen diese Katalysatoren eingesetzt werden, erfordern jedoch hohe Temperaturen von 400°C und mehr. Darüber hinaus waren die Deacon-Katalysatoren nicht zufriedenstellend in bezug auf die Lebensdauer.

In bezug auf das Verfahren zur Herstellung von Chlor unter Verwendung eines Deacon-Katalysators wurde ein Vorschlag in dem US-Patent Nr. 4,394,367 gemacht. Entsprechend dem Verfahren nach diesem US-Patent wird ein Gas, das als Folge einer katalytischen Reaktion erhalten wird, in eine Schwefelsäure-Absorptionskolonne, deren Temperatur etwas niedriger als die Reaktionstemperatur ist, so eingeführt, daß das Gas entwässert und getrocknet wird. Als Folge seiner Kompression werden Verunreinigungen wie mehrfach chlorierte Nebenprodukte extrahiert und mit Tetrachlorkohlenstoff entfernt und dann wird Chlor für seine Abtrennung verflüssigt.

Das vorstehend beschriebene Verfahren erfordert jedoch die Rückführung und Verwendung einer großen Menge an Schwefelsäure zur Eliminierung des entstehenden Wassers, das in einer großen Menge in dem so gebildeten Gas enthalten ist, weil die Schwefelsäure-Absorptionskolonne bei einer hohen Temperatur nahe etwa 200°C betrieben wird. Das beschriebene Verfahren kann deshalb nicht als ein vorteilhaftes Verfahren in jeder Hinsicht angesehen werden, wenn die Anfangskosten und die Energiekosten in Betracht gezogen werden.

Als eine Verbesserung für das Deacon-Verfahren wurde auch in „The Chemical Engineering“, Seite 229, 1963, vorgeschlagen, daß nach Durchführung der Reaktion unter Verwendung von Luft als Oxidationsmittel das entstehende Gas mit Wasser gewaschen wird, um Hydrogenchlorid als 30%ige Chlorwasserstoffsäure zurückzugewinnen, der verbleibende Anteil des entstehenden Gases entwässert und mit Schwefelsäure getrocknet wird und Tetrachlorkohlenstoff als ein Extraktionsreaktionsmittel für Chlor verwendet wird.

Gemäß diesem vorgeschlagenen Verfahren wird Luft als eine Sauerstoffquelle verwendet. Die Konzentration von Chlor in dem entstehenden Gas ist deshalb niedrig, was dazu führt, daß merkliche Energiekosten für die Verflüssigung und die Abtrennung von Chlor erforderlich sind.

Als Nachteil, der beiden diesen Verfahren gemeinsam ist, wird die Verwendung eines Lösungsmittels wie Tetrachlorkohlenstoff in dem Abtrennungsschritt nach der Reaktion erwähnt. Als Folge davon ist zusätzlich ein lästiger Verfahrensschritt für die Trennung von Chlor und Tetrachlorkohlenstoff voneinander notwendig. Wenn das verbleibende Gas nach Abtrennung von Chlor wie bei dem Verfahren dieser Erfindung zurückgeführt wird, wird das Lösungsmittel in das zurückgeführte Gas gemischt, so daß der Chromoxid-Katalysator nachteilig beeinflusst wird.

Es sind auch verschiedene Vorschläge in bezug auf die Verwendung von Chromoxid, das ein anderer als die vorstehend beschriebenen Deacon-Katalysatoren ist, als Katalysator gemacht worden. Keiner dieser vorgeschlagenen Katalysatoren zeigte jedoch ausreichende Aktivität. So wird beispielsweise in dem britischen Patent Nr. 676667 beschrieben, Cr₂O₃ auf einen Aluminiumoxid-Träger aufzubringen, woraufhin Calzinieren oder Reduzieren mit Wasserstoff folgt, so daß ein dreiwertiger Chromoxid-Katalysator gebildet wird. Er liefert jedoch nur niedrige Umwandlung. Obgleich diese Chromoxid-Katalysatoren hohe Anfangsumwandlungen erzielen können, werden ihre katalytischen Aktivitäten signifikant im Verlaufe der Zeit verringert. Als eine Verbesserung zur Lösung dieses Problems wurde in dem britischen Patent Nr. 846832 vorgeschlagen, Chromylchlorid in das Ausgangsmaterial, das heißt Hydrogenchlorid, zu inkorporieren, um hohe Umwandlungen aufrechtzuhalten.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die vorstehend beschriebenen Nachteile zu beseitigen und ein Verfahren zur Herstellung von Chlor durch Oxidieren eines Abgases, das in einem Reaktionsverfahrensschritt einer organischen Verbindung als Nebenprodukt angefallen ist und Hydrogenchlorid enthält, zu schaffen, bei dem die Katalysatoraktivität lange anhält, die Ausbeute an zurückgewonnenem Chlor mit der Zeit nicht absinkt und der Sauerstoff gut ausgenutzt wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung von Chlor bereitzustellen, welches ökonomisch ist und gute Ausbeuten gewährleistet.

Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben ausgedehnte Untersuchungen mit dem Ziel durchgeführt, ein Verfahren zur Herstellung von Chlor zu entwickeln, bei dem ein Chromoxid (Cr₂O₃)-Katalysator verwendet wird und die Abtrennung und der Rückgewinnungsschritt für Chlor ohne ein Lösungsmittel durchgeführt wird. Als Ergebnis wurde gefunden, daß der Chromoxid-Katalysator den Deacon-Katalysatoren unter gewissen Reaktionsbedingungen überlegen ist, obgleich Chrom etwas im Verlauf der Reaktion verdampft. Um die Reaktion fortzuführen, während die Aktivität des Katalysators auf einem hohen Niveau gehalten wird, ist es notwendig, den Katalysator immer in einer sauerstoffabhängigen oxidierenden Atmosphäre zu halten. Zu diesem Zweck wird Sauerstoff in einer Menge verwendet, die größer als ihr stöchiometrisches Äquivalent zu Hydrogenchlorid (Chlorwasserstoff) ist, nämlich in einem relativ großen Überschuß von 0,25 oder mehr in Werten des molaren O₂/HCl-Verhältnisses. Es wurde auch gefunden, daß die katalytische Aktivität auf einem um so höheren Niveau gehalten werden kann, je stärker die Überschußrate an Sauerstoff ansteigt. Wenn Luft als eine Sauerstoffquelle verwendet wird, wird die

Konzentration von Chlor in dem nach der Reaktion erhaltenen Gas niedrig, und höhere Kosten sind für die Abtrennung und Reinigung von Chlor erforderlich. Darüber hinaus sind wesentliche Kosten auch für die Behandlung und/oder die Verarbeitung der enormen Menge an Abgas bei seinem Freilassen in die Atmosphäre notwendig. Demzufolge ist es industriell nicht von Vorteil, Luft zu verwenden. Im Gegensatz wurde gefunden, daß die Verwendung von Sauerstoff zur Aufrechterhaltung der katalytischen Aktivität wirksam ist. Es wurde auch gefunden, daß Chlor nur durch leichte Kompression und Abkühlung abgetrennt werden kann, da die Konzentration von Chlor in dem entstehenden Gas hoch ist. Weiterhin wurde gefunden, daß Abgas in einem kleineren Volumen gebildet wird und die bei seinem Ablassen in die Atmosphäre erforderlichen Kosten deshalb gesenkt werden. Es wurde jedoch auch gefunden, daß das vorstehend angegebene Verfahren erforderlich macht, daß Sauerstoff in einem relativ großen Überschuß eingesetzt wird und daß nach der Abtrennung von Chlor das verbleibende Gas zu dem Reaktionssystem zurückgeführt werden muß.

Die vorliegende Erfindung wurde auf der Basis der vorstehenden Ergebnisse fertiggestellt. Die vorliegende Erfindung liefert deshalb ein Verfahren zur Herstellung von Chlor durch Verwendung einer Überschußmenge an Sauerstoff in Anwesenheit von Chromoxid, bei dem verdampfte wirksame Bestandteile mit gutem Wirkungsgrad zurückgewonnen werden und nach der Oxidation der überschüssige Anteil des Sauerstoffes in wirksamer Weise wiederverwendet wird.

In einer Ausführungsform dieser Erfindung wird somit ein Verfahren zur Herstellung von Chlor durch Oxidieren eines Abgases, das in einem Reaktionsverfahrensschritt einer organischen Verbindung als Nebenprodukt angefallen ist und Hydrogenchlorid enthält, geschaffen, das die folgenden Verfahrensschritte umfaßt:

- 1) Unterwerfen des Hydrogenchlorids einer Oxidationsreaktion bei einer Temperatur von 300 bis 500°C in Anwesenheit eines Chromoxid-Katalysators unter Verwendung von Sauerstoff in einer Menge von 0,25 Mol oder mehr pro Mol des in dem Abgas enthaltenen Hydrogenchlorids,
- 2) schnelles Abkühlen eines entstehendes Gases, das primär Chlor, Wasser, nicht umgesetztes Hydrogenchlorid, Sauerstoff und verdampftes Chrom umfaßt, und nachfolgendes Waschen desselben mit Wasser, um dadurch das Chrom als eine wäßrige Lösung zurückzugewinnen,
- 3) nochmaliges Waschen des verbleibenden Anteils des entstandenen Gases mit Wasser, um das nicht umgesetzte Hydrogenchlorid in dem Wasser zu absorbieren, so daß das nicht umgesetzte Hydrogenchlorid als eine wäßrige Hydrogenchlorid-Lösung zurückgewonnen wird,
- 4) Waschen des noch verbleibenden Anteils des entstandenen Gases mit Schwefelsäure, um Wasser davon zu entfernen,
- 5) Komprimieren und Kühlen des noch verbleibenden Anteils von dem entstandenen Gas, wobei dieser Anteil Chlor hauptsächlich umfaßt und nicht umgesetzten Sauerstoff enthält, wodurch das Chlor als verflüssigtes Chlor von dem noch verbleibenden Anteil des entstandenen Gases abgetrennt wird, und
- 6) Rückführen eines Teiles oder des gesamten Anteils des verbleibenden Gases, das nach der Abtrennung des verflüssigten Chlors erhalten wird und hauptsächlich aus Sauerstoff besteht, als ein zirkulierendes Gas zu dem Oxidationsverfahrensschritt 1).

Ausführungsbeispiel

Das Verfahren dieser Erfindung wird im folgenden unter Bezugnahme auf das Fließdiagramm der Figur 1 näher beschrieben. Figur 1 ist ein Beispiel für ein Fließdiagramm, nach dem bei der praktischen Durchführung des Verfahrens dieser Erfindung gearbeitet werden kann.

In Figur 1 sind ein Reaktor 6, eine Chromwaschkolonne 8, eine Hydrogenchloridgas-Absorptionskolonne 9, eine Schwefelsäure-Waschkolonne 21, ein Kompressor 28 und eine Destillationskolonne 32 dargestellt.

Das Ausgangsmaterial (d. h. Hydrogenchlorid), das als ein Abgas von einem Reaktionsverfahrensschritt einer organischen Verbindung abgelassen wird, wird in einer (nicht gezeigten) Aktivkohlesäure vor seinem Einleiten in den Reaktor 6 durch eine Leitung 1 in Figur 1 behandelt.

Wenn das Ausgangsmaterial, Hydrogenchlorid, im industriellen Maßstab erhalten wird, ist die Reinheit des Hydrogenchlorids nicht immer hoch, weil das Hydrogenchlorid als ein Nebenprodukt in einer Substitutions- und Kondensationsreaktion einer organischen Verbindung gebildet worden ist. Als denkbare Verunreinigungen können z. B. organische Verbindungen wie Benzol und Chlorbenzol und anorganische Gase wie Stickstoff und Kohlenmonoxid genannt werden. Derartige organische Verbindungen werden in der Reaktion zwischen Hydrogenchlorid und Sauerstoff chloriert, so daß sie in organische Verbindungen mit höheren Siedepunkten umgewandelt werden. Es wird beispielsweise Benzol in Hexachlorbenzol umgewandelt. Die so umgewandelten organischen Verbindungen mit höheren Siedepunkten verursachen Leitungsblockierung an dem Auslaß des Reaktors 6 für das entstandene Gas, an dem Einlaß für das entstandene Gas der Hydrogenchloridgas-Absorptionskolonne 9 usw., wodurch Störungen in der Anlage verursacht werden. Darüber hinaus ist es notwendig, die polychlorierten organischen Verbindungen zu handhaben. Da sie vom Standpunkt der industriellen Hygiene nicht erwünscht sind, werden sie üblicherweise vor der Oxidation des Abgases entfernt.

Die organischen Verbindungen in dem Ausgangsmaterial, d. h. in dem Abgas, werden zum größten Teil verbrannt oder zersetzt und verdampft, um eine teerartige Substanz bei der Herstellung von Chlor durch die Oxidationsreaktion zu hinterlassen. Obgleich die organischen Verbindungen, die auf der Oberfläche des Katalysators abgelagert sind, teilweise entfernt sind und das Reaktionsgas begleiten, schlagen sich teerartige Substanzen, die der Chlorierung oder partiellen Oxidierung auf dem Katalysator unterworfen sind, auf der Oberfläche des Katalysators nieder.

Die katalytische Aktivität ist deshalb durch das Gleichgewicht zwischen der Menge an abgelagertem Teer auf der Oberfläche des Katalysators und der Menge von Teer, die durch Verbrennung von der Oberfläche des Katalysators entfernt wird, bestimmt. Innerhalb eines Temperaturbereiches, der bei der praktischen Durchführung des Verfahrens dieser Erfindung anwendbar ist, wird mehr Teer abgelagert und reduziert die katalytische Aktivität, wenn der Gesamtgehalt an organischen Verbindungen höher als 1 Gew.-% ist. Obgleich es wünschenswert ist, daß der Gesamtgehalt an organischen Verbindungen in dem Ausgangsmaterial, d. h. dem dem Reaktor zuzuführenden Abgas, im wesentlichen Null ist, ist es praktisch nicht durchführbar, den Gesamtgehalt auf solch ein niedriges Niveau zu senken, weil ein wesentlicher Kostenanteil erforderlich ist, um den Gesamtgehalt der organischen

Materialien auf etwa Null zu senken. Es ist im allgemeinen ausreichend, wenn der Gesamtgehalt unter 1 Gew.-%, vorzugsweise bis auf etwa 100 ppm, gesenkt wird.

Als ein Verfahren für die Behandlung des Ausgangsmaterials, d.h. des Abgases, um den Gesamtgehalt an darin enthaltenen organischen Verbindungen zu reduzieren, ist es wirksam, das Abgas mit Aktivkohle zu behandeln. Es kann irgendeine Aktivkohle verwendet werden, unabhängig von ihrer Art, z. B. kann Aktivkohle aus Fruchtschalen, aus Holz oder aus Erdöl so lange verwendet werden, wie sie die organischen Verbindungen adsorbieren kann. Aktivkohle kann unter den üblichen Betriebsbedingungen für Aktivkohle eingesetzt werden. Die Menge an Aktivkohle, die verwendet werden soll, wird durch den Gesamtgehalt an organischen Verbindungen, die in dem in die Leitung 1 eingeführten Abgas enthalten sind, und die Frequenz der Regenerierung der Aktivkohle bestimmt. Für die Regenerierung der Aktivkohle kann entweder thermische Regenerierung oder Regenerierung bei Unterdruck angewendet werden. Es ist auch wirkungsvoll, die Aktivkohle mit Dampf zu desorbieren oder Aktivkohle mit heißem Strom aus inertem Gas zu regenerieren. Es ist unnötig zu bemerken, daß Aktivkohle ohne Regenerierung weggeworfen werden kann, wenn sie in einer kleinen Menge verwendet wird. Obgleich in Figur 1 eine Absorptionsvorrichtung vom Festbett-Typ dargestellt ist, entstehen keine Probleme oder Schwierigkeiten, wenn eine Fließbett- oder Wirbelschichtbett-Absorptionsvorrichtung verwendet wird, wie sie in weitem Maße allgemein angewendet werden.

Anorganisches Gas wird kaum an Aktivkohle adsorbiert. Wenn Kohlenmonoxid in einer Menge von 10 Vol.-% oder mehr in dem Abgas enthalten ist, besteht die Neigung, daß die Lebensdauer des Chromoxid-Katalysators kürzer wird und mehr Chrombestandteile von dem Katalysator verdampfen. Es ist deshalb vorzuziehen, das Abgas vorher so zu behandeln, daß der Gehalt an Kohlenmonoxid in dem Abgas auf ein Niveau unterhalb 10 Vol.-% gesenkt wird.

Ein geeignetes Verfahren für die Behandlung des Hydrogenchloridgases, um den darin vorhandenen Gehalt an Kohlenmonoxid zu senken, ist die Verwendung eines Palladium-Katalysators, bei dem Aluminiumoxid als Träger verwendet wird.

Es wird beispielsweise ein 1%-Palladium-Katalysator in Form von Tabletten oder Pellets, bei dem Aluminiumoxid als ein Träger verwendet wird, in eine (nicht gezeigte) Oxidationskolonne vom Festbett-Typ gepackt. Zu dem Abgas wird dann Sauerstoff in einer Menge hinzugegeben, die ausreichend ist, um das Kohlenmonoxid in dem Abgas auf ein Niveau zu senken, das niedriger als 10 Vol.-% ist. Das Abgas wird dann mit einer Raumgeschwindigkeit („SV“) von 2000 ml/kg-Kat. · h in die Oxidationskolonne eingebracht. Die Oxidation des Kohlenmonoxids zu Kohlendioxid wird dann bei etwa 300°C durchgeführt. Die Umwandlung von Hydrogenchlorid in Chlor wird durch die Menge an Kohlendioxid in dem Abgas nicht beeinflusst.

Kohlendioxid wird durch einen nachfolgenden Reinigungsverfahrensschritt eliminiert. Obgleich es nicht in Figur 1 gezeigt ist, ist es vorzuziehen, diesen Reinigungsschritt nach der Kolonne 2 für Aktivkohlebehandlung durchzuführen.

Andererseits wird Sauerstoff durch eine Leitung 4 in Figur 1 zugeführt. Aus den gleichen Gründen wie für die organischen Verbindungen in dem Abgas ist der Sauerstoff vorzugsweise frei von Öl. Es kann beispielsweise Sauerstoff verwendet werden, der durch Tieftemperatur-Trennung von Luft erhalten worden ist. Da wenigstens ein Teil des Sauerstoffes für seine Verwendung zurückgeführt wird, ist es vorzuziehen, Sauerstoff mit hoher Reinheit durch die Leitung 4 einzubringen.

Das Abgas, das der Aktivkohlebehandlung und wahlweise der Behandlung zum Senken des Gehaltes an Kohlenmonoxid unterworfen worden ist, wird durch eine Hydrogenchlorid-Zuführungsleitung 3 zugeführt und wird dann mit Sauerstoffgas gemischt, das durch die Sauerstoffzuführungsleitung 4 und eine Rückführungsgasleitung 35 zugeführt wird. Das entstehende Gemisch wird in den Reaktor 6 eingeleitet. Der Reaktor 6 kann ein Festbett-Reaktor mit eingepacktem Katalysator, ein Wirbelschichtbett-Reaktor, bei dem der Katalysator in einem Wirbelzustand gehalten wird, oder ein Reaktor, bei dem sowohl Festbett- als auch Wirbelschichtbett-Systeme ausgenutzt werden, sein. In dem Reaktor 6 wird das Hydrogenchlorid mit dem Sauerstoff oxidiert, um Chlor und Wasser zu bilden.

Der Chromoxid-Katalysator, der bei der praktischen Durchführung dieser Erfindung brauchbar ist, neigt zur Vergiftung durch Eisen. In Abhängigkeit von dem Gehalt an Eisen in dem Material der Einrichtung, die verwendet werden soll, kann der Chromoxid-Katalysator so vergiftet werden, daß seine hohe Aktivität kaum über eine lange Zeitdauer aufrechterhalten werden kann. Es ist deshalb wünschenswert, ein Material, das Eisen in einer Menge von 1 Gew.-% oder weniger enthält, als das Material für den Reaktor zu verwenden.

Obgleich ein keramisches Material ähnlich Glas, z. B. ein hochwärmefestes Glas wie Pyrex (Warenzeichen) verwendet werden kann, ist ein metallisches Material zu bevorzugen, wenn die Festigkeit in Betracht gezogen wird. Als metallisches Material werden Nickelstahl, Titanstahl oder dergleichen bevorzugt. Hierbei ist deren Eisengehalt vorzugsweise kleiner als 1 Gew.-%. Rostfreier Stahl wie SUS 304 und SUS 316 und hoch-nickelhaltiger Legierungsstahl wie „Hastelloy B“, „Hastelloy C“ und „Incoloy“ (Handelsnamen) besitzen hohe Korrosionsbeständigkeit. Ihre Eisengehalte sind jedoch höher als 1 Gew.-%, so daß der Chromoxid-Katalysator schwere Eisenvergiftung erleidet, was zu erhöhtem Verbrauch an Chromoxid-Katalysator führt. Es ist deshalb praktisch nicht günstig, derartige Materialien zu verwenden. Obgleich Niob und Tantal im wesentlichen frei von Eisen sind, sind sie nicht beständig gegen Korrosion und sind deshalb auch nicht brauchbar.

Der Chromoxid-Katalysator, der bei der praktischen Durchführung dieser Erfindung brauchbar ist, enthält Chromoxid (Cr_2O_3) als Hauptbestandteil. Er kann entweder durch Ausfällung oder durch ein Tauchverfahren hergestellt werden.

Bei dem Ausfällungsverfahren wird Chromnitrat oder Chromchlorid als ein Salz von dreiwertigem Chrom verwendet und Ammoniak wird als ein Neutralisierungsmittel verwendet, um einen ausgefällten Katalysator von dem dreiwertigen Chrom zu erhalten. Das entstehende Chromhydroxid wird bei Temperaturen calciniert, die nicht 800°C erreichen, um Chromoxid zu bilden. Chromoxid als Hauptbestandteil wird dann ausgeformt, indem Siliziumoxid als ein Bindemittel verwendet wird. Bei dem Tauchverfahren wird Siliziumoxid, dessen Porenvolumen vorzugsweise 0,3 bis 1,5 cm^3/g ist, als ein Träger verwendet, um ein Beispiel zu nennen. Der Träger wird in eine wäßrige Lösung von einem wasserlöslichen Chromsalz oder Chromsäureanhydrid (CrO_3) getaucht, so daß das Chromsalz oder Chromsäureanhydrid auf dem Träger getragen wird. Nach dem Trocknen des Trägers mit dem darauf getragenen Chromsalz oder Chromsäureanhydrid wird er bei 300 bis 400°C für 1 bis 2 Stunden calciniert. Dieses Tauch-, Trocknungs- und Calciniervorgehen wird mehrere Male wiederholt, um so 20 bis 60 Gew.-% Chromoxid aufzubringen, woraufhin weiteres Calcinieren bei 400 bis 600°C folgt. Für diese Katalysatoren haben die Erfinder der vorliegenden Erfindung bereits eine getrennte Patentanmeldung eingereicht (japanische Patentanmeldung Nr. 254234/1984). Bei der vorliegenden Erfindung liegt der Druck des Reaktors 6 in einem Bereich von 0,1 bis 5 kg/cm^2 Überdruck, vorzugsweise 3 bis 4 kg/cm^2 Überdruck, während die Reaktionstemperatur 300 bis 500°C, vorzugsweise 350 bis 450°C, ist. Die Umwandlungsgeschwindigkeit von Hydrogenchlorid wird schneller, wenn die Reaktionstemperatur ansteigt. Jedoch steigt die Menge an verdampftem Chrom ebenfalls an, wenn die Reaktionstemperatur steigt.

Die Reaktion zwischen Hydrogenchlorid und Sauerstoff wird durch die folgende Reaktionsformel (1) wiedergegeben.



Wie diese Reaktionsformel zeigt, ist 1 Mol Sauerstoff eine stöchiometrische Menge für 4 Mole Hydrogenchlorid. Da es notwendig ist, den Chromoxid-Katalysator immer in einer oxidierenden Atmosphäre während seines Einsatzes zu halten, muß das Verhältnis von Hydrogenchlorid zu Sauerstoff in einer Mischgasleitung 5, die mit dem Reaktor 6 verbunden ist, wenigstens 0,25 Mol Sauerstoff pro Hydrogenchlorid sein, wobei ein Bereich von 0,25 bis 10 Mole bevorzugt wird. Noch stärker wird es bevorzugt, daß die Durchströmungsrate von Sauerstoff durch die Leitung 4 und die des zurückgeführten Gases durch die Leitung 35 so gesteuert werden, daß die Menge von Sauerstoff innerhalb eines Bereiches von 0,5 bis 2 Mol pro Mol Hydrogenchlorid in der Mischgasleitung 5 gehalten wird.

Wenn das molare Verhältnis von Sauerstoff zu Hydrogenchlorid 0,25 oder niedriger ist, ist die Umwandlung von Hydrogenchlorid niedrig, die Abtrennvorrichtung für nicht umgesetztes Hydrogenchloridgas wird zu groß, die Materialkosten steigen an und die katalytische Aktivität fällt in einer kurzen Zeitperiode. Es ist deshalb nachteilig, Sauerstoff in solch einer geringen Menge zu verwenden.

Wenn das molare Verhältnis von Sauerstoff zu Hydrogenchlorid 10 übersteigt, ist die Konzentration des entstehenden Chlors in dem Reaktionsgas niedrig, so daß die Abtrennung von Chlor von dem Reaktionsgas schwierig wird.

Das entstehende Gas, das aus dem Reaktor 6 auströmt, ist ein Gas, das Wasser, Chlor, nicht umgesetztes Hydrogenchlorid, Sauerstoff und verdampftes Chrom und eine Spurenmenge anorganisches Gas, das von Katalysatorbestandteilen herrührt, enthält und eine höhere Temperatur von 300 bis 500°C besitzt.

Das entstehende Gas tritt dann in die Chromabtriebkolonne oder Chromwaschkolonne 8 ein, in der es schnell abgekühlt und mit Wasser gewaschen wird. Da Chromoxid bei der vorliegenden Erfindung als ein Katalysator verwendet wird, begleitet es das entstehende Gas als verdampftes Chrom. Es ist deshalb äußerst wichtig, das verdampfte Chrom von dem entstehenden Gas zu entfernen und zurückzugewinnen. Bei der vorliegenden Erfindung sind die verdampfte Chromverbindung, die von dem Katalysator herrührt, und das Chrompulver, das von dem Wirbelschichtbett verstreut ist, in dem entstehenden Gas enthalten, obgleich ihre Mengen klein sind. Eine Spurenmenge Chrom wird deshalb in eine wäßrige Hydrogenchlorid-Lösung im Falle des üblichen Waschens mit Wasser gemischt, das Hydrogenchlorid rückgewinnen und entfernen soll. Die wäßrige Hydrogenchlorid-Lösung kann deshalb nicht für übliche Anwendungszwecke von Chlorwasserstoffsäure verwendet werden. Es ist schwierig, den Chrombestandteil von Chlorwasserstoffsäure zurückzugewinnen.

Aus den vorstehend beschriebenen Gründen wird der Chrombestandteil in einem Waschvorgang in dem ersten Wasserwaschschritt dieser Erfindung abgetrennt und bei einer höheren Konzentration zurückgewonnen. Spezieller gesagt, das entstehende Gas wird der Chromwaschkolonne 8 zugeführt, durch die Wasser zirkulieren gelassen wird. Das entstehende Gas wird dadurch schnell abgekühlt, und das verdampfte Chrom wird in dem Wasser rückgewonnen. In einem stationären Zustand befindet sich das zurückgeführte Wasser in der Form einer gesättigten Hydrogenchlorid-Lösung bei einer Temperatur und dem Druck. Da die Menge an Wasser aufgrund der Kondensation des entstehenden Wassers in dem Rückgewinnungsturm ansteigt, kann Chrom nicht konzentriert werden. Um diesen Anstieg der Menge der wäßrigen Hydrogenchlorid-Lösung zu verhindern, ist es wünschenswert, das Waschen des entstandenen Gases nahe der azeotropen Temperatur durchzuführen. Wenn die Reaktion unter üblichen Bedingungen durchgeführt wird, d. h. bei etwa 3 bis 4 kg/cm² Überdruck, ist es vorzuziehen, den Abtrieburturm bei 90 bis 130°C zu betreiben.

Unter den vorstehend beschriebenen Bedingungen werden die Chromverbindungen, die in Form von Dampf in dem entstehenden Gas enthalten sind, durch die gesättigte wäßrige Hydrogenchlorid-Lösung, die zurückgeführt werden soll, gewaschen und in ihr konzentriert. Indem die wäßrige Hydrogenchlorid-Lösung, die Chromverbindungen in hohen Konzentrationen enthält, nach und nach konstant aus der Waschkolonne herausgenommen wird, ist es möglich, Chromverbindungen vollständig zu entfernen, wobei die Konzentrationen der rückgewonnenen Chromverbindungen konstant gehalten werden. Hierbei wird die Wassermenge, die zurückgeführt werden soll, bestimmt, indem die Betriebstemperatur des Waschturmes gesteuert wird, und zwar indem die Menge des entstehenden Wassers, das kondensiert werden soll, und die Menge der wäßrigen Hydrogenchlorid-Lösung, die der azeotropen Verdampfung unterworfen werden soll, und die Menge der chromhaltigen wäßrigen Hydrogenchlorid-Lösung, die abgezogen werden soll, ins Gleichgewicht gebracht werden. Wenn es notwendig ist, kann zusätzliches Wasser in geeigneter Weise durch eine Zusatz- oder Frischwasseröffnung 13 eingeführt werden, um so die Steuerung des Betriebs in der Kolonne zu erleichtern. Wenn die Chromkonzentration in der wäßrigen Hydrogenchlorid-Lösung, die von der Chromwaschkolonne zurückgeführt werden soll, ansteigt, sinkt die Menge an Hydrogenchlorid, die als chromhaltige wäßrige Hydrogenchlorid-Lösung, die abgezogen werden soll, verlorengeht, und gleichzeitig sinkt auch die Menge eines Neutralisierungsmittels, das für die Rückgewinnung von Chrom erforderlich ist.

Das entstehende Gas, von dem das verdampfte Chrom auf die vorstehend beschriebene Weise entfernt worden ist, tritt dann in die Hydrogenchloridgas-Absorptionskolonne 9 ein. Wasser von 20 bis 100°C, vorzugsweise unterhalb 60°C, wird durch die Absorptionskolonne 9 zirkulieren gelassen, so daß das entstandene Gas schnell abgekühlt wird. Als eine Folge davon wird ein wesentlicher Anteil Wasser in dem entstandenen Gas, das durch die Reaktion gebildet worden war, kondensiert, und der Hauptteil Hydrogenchloridgas in dem entstandenen Gas wird abgetrennt.

Da das Hydrogenchlorid in dem entstandenen Gas eine extrem hohe Löslichkeit in Wasser im Vergleich zu den anderen Gasbestandteilen besitzt, steigt die Konzentration von Hydrogenchlorid in dem Waschwasser, das zurückgeführt und wiederverwendet wird, so daß die Absorption von Hydrogenchlorid von dem entstandenen Gas unzureichend wird. Es ist jedoch möglich zu verhindern, daß die Konzentration von Hydrogenchlorid in dem rückgeführten Waschwasser ansteigt, indem Wasser von der Frischwasseröffnung 18 zugegeben wird oder indem die Menge der wäßrigen Hydrogenchlorid-Lösung, die durch eine Abflußöffnung 19 für die wäßrige Hydrogenchlorid-Lösung herausgezogen werden soll, eingestellt wird. Als Folge davon ist es möglich, die Konzentration von Hydrogenchlorid in dem entstandenen Gas im wesentlichen bei einem Spurenniveau zu halten. Die wäßrige Hydrogenchlorid-Lösung, die aus der Abflußöffnung 19 für die wäßrige Hydrogenchlorid-Lösung abgezogen wird, kann im allgemeinen, so wie sie ist, als Chlorwasserstoffsäure verwendet werden. Es ist auch möglich, die wäßrige Hydrogenchlorid-Lösung zu erhitzen, um so Hydrogenchlorid zu erzeugen, welches dann wieder als Ausgangsmaterial, d. h. als Hydrogenchlorid, bei der vorliegenden Reaktion verwendet werden kann. Die wäßrige Hydrogenchlorid-Lösung, die

zurückgeführt werden soll, wird dann durch einen Kühler 17 abgekühlt, um ihre Temperatur auf eine konstante Temperatur einzustellen.

Als Hydrogenchloridgas-Absorptionskolonne 9 kann eine gepackte Kolonne, eine Platten- oder Bodenkolonne, eine Sprühkolonne oder dergleichen verwendet werden. Derartige Kolonnen können auch miteinander kombiniert werden. Es kann auch eine Vielzahl von Absorptionskolonnen in Reihe verwendet werden, um so vollständigere Absorption zu erreichen.

Die Chromwaschkolonne 8 in dem vorhergehenden Verfahrensschritt und die Hydrogenchloridgas-Absorptionskolonne 9 können als einzelne Kolonnen anstelle einer integrierten einzigen Kolonne vorgesehen werden.

Das entstehende Gas enthält Chlor und kleine Mengen Wasser, Hydrogenchlorid und ein anorganisches Gas. Nach dem Waschen mit Wasser strömt es durch eine Strömungsleitung 20 für entstehendes Gas in die Schwefelsäurewaschkolonne 21.

Durch die Schwefelsäurewaschkolonne 21 wird Schwefelsäure mit 20 bis 80°C, vorzugsweise unterhalb 60°C, mittels einer Schwefelsäurepumpe 23 zirkulieren gelassen. Das entstehende Gas wird auf diese Weise mit der Schwefelsäure so in Kontakt gebracht, daß das noch in dem entstehenden Gas verbleibende Wasser vollständig in der Schwefelsäure absorbiert wird.

Um die Konzentration der Schwefelsäure auf einem geeigneten Niveau in einem Schwefelsäurezirkulations-System 24 zu halten, werden die Durchströmrate von Schwefelsäure durch eine Schwefelsäure-Zufuhröffnung 22 und die von verdünnter Schwefelsäure durch eine Ablassöffnung 26 für verdünnte Schwefelsäure gesteuert. Die Schwefelsäure wird in einem Kühler 25 so gekühlt, daß ihre Temperatur auf eine vorgegebene Temperatur eingestellt wird.

Die verdünnte Schwefelsäure kann konzentriert und somit wiederverwendet werden, indem sie unter Normaldruck oder Unterdruck erhitzt wird. Als die Schwefelsäure-Waschkolonne 21 kann eine gepackte Kolonne, eine Platten- oder Bodenkolonne, eine Sprühkolonne oder dergleichen verwendet werden. Derartige Kolonnen können auch miteinander kombiniert werden. Es kann auch eine Vielzahl von Waschkolonnen in Serie verwendet werden, um auf diese Weise eine vollständige Absorption zu erzielen.

Das entstehende Gas, das aus der Schwefelsäure-Waschkolonne 21 auströmt, wird dann durch eine Leitung 27 gefördert, durch den Kompressor 28 komprimiert, durch eine Leitung 29 abgelassen und dann durch einen Kühler 30 gekühlt.

Was die Verflüssigung von Chlor anbelangt, so gibt es einen Bereich, in dem die Verflüssigung durchführbar ist, der sowohl durch Druck als auch durch Temperatur definiert ist. Wenn die Temperatur innerhalb dieses Bereiches gesenkt wird, kann der Kompressionsdruck gesenkt werden. Für eine industrielle Anwendung werden der Kompressionsdruck und die Kühlungstemperatur im Hinblick auf die am besten geeigneten ökonomischen Bedingungen innerhalb des vorstehenden Bereiches bestimmt, wobei auch die Anfangsinvestierung parallel dazu in Betracht gezogen werden sollte. Bei einem üblichen Betrieb ist es vorzuziehen, die Verflüssigung von Chlor bei einem Kompressionsdruck von 10 bis 25 kg/cm² Überdruck und einer Temperatur von -15 bis -30°C durchzuführen. Das entstandene Gas, das auf einen gewünschten optimalen Druck komprimiert worden ist, wird dann in den Destillationsturm 32 eingeführt. Das entstandene Gas wird dann destilliert, während es abgekühlt und durch einen Kühler 37 verflüssigt wird, der in einem oberen Teil der Destillationskolonne 32 vorgesehen ist und durch eine (nicht gezeigte) Kühlanlage gekühlt wird.

Innerhalb des Kühlers 37 wird das entstandene Gas in verflüssigtes Chlor und eine Gasphase getrennt, die Sauerstoffgas, anorganisches Gas, eine kleine Menge Hydrogenchloridgas und nicht kondensiertes Chlorgas enthält. Das verflüssigte Chlor wird dann aus der Destillationskolonne 32 durch deren Boden herausgenommen, wodurch verflüssigtes Chlor 33 geliefert wird. Es ist kein spezieller Aufbau für die Destillationskolonne erforderlich. Sie kann vom gleichen Typ wie eine Platten- oder Bodenkolonne oder eine gepackte Kolonne sein, die bei üblicher Destillation unter erhöhtem oder Normaldruck verwendet wird.

Das Gas, das in der Destillationskolonne 32 getrennt worden ist und das überschüssiges Sauerstoffgas, anorganisches Gas, kleine Mengen von Hydrogenchloridgas und nicht kondensiertes Chlor enthält, strömt als verbleibendes Gas oder Restgas durch eine Leitung 34 aus. Um den Sauerstoff in dem verbleibenden Gas für die Oxidation des Ausgangsmaterials Hydrogenchlorid wiederzuverwenden, wird es durch eine Rückführungsgasleitung 35 zurückgeführt und in das gemischte Gas aus dem Ausgangsmaterial Hydrogenchlorid und Sauerstoff gemischt.

Das anorganische Gas, das in dem Ausgangsmaterial Hydrogenchlorid und Sauerstoff enthalten ist, steigt allmählich im Vorlauf eines kontinuierlichen Betriebs an. Es ist deshalb wünschenswert, das verbleibende Gas oder Restgas nach und nach konstant als ein Abgas aus dem System abzulassen. Die Menge des Abgases, das durch die Leitung 36 abgelassen werden soll, wird in Übereinstimmung mit der Menge des anorganischen Gases, das in dem durch die Ausgangsmaterial-Zuführungsleitung 1 zugeführten Abgas enthalten ist, und dem Sauerstoff, der durch die Zuführungsleitung 4 zugeführt wird, bestimmt. Es ist nämlich notwendig, immer mehr verbleibendes oder Restgas durch die Leitung 36 abzulassen, wenn die Menge des anorganischen Gases, das in dem Abgas und dem Sauerstoff enthalten ist, ansteigt. Deshalb wird die Menge des verbleibenden Gases, das aus dem System abgelassen werden soll, zweckmäßigerweise im Hinblick auf die vorstehend beschriebenen Bedingungen bestimmt.

Die Konzentration von Chlor, das in der Gasphase enthalten ist, sinkt, wenn der Kompressionsdruck für das getrocknete entstehende Gas, das durch die Strömungsleitung 27 geführt wird, ansteigt und die Kühltemperatur für das getrocknete entstehende Gas wird gesenkt. Dementsprechend sinkt der Chlorgehalt in dem Anteil des verbleibenden Gases, das als rückgeführtes Gas zu dem Reaktor 6 durch die Rückführungsgasleitung 35 zurückgeführt wird.

Die Reaktion, in der Hydrogenchlorid mit Sauerstoff oxidiert wird, um Chlor zu bilden, ist eine Gleichgewichtsreaktion, wie durch die Reaktionsformel (1) vorstehend gezeigt wurde. Wenn die Menge an Chlor in dem Gas, das durch die Leitung 35 zurückgeführt wird, hoch ist, verlagert sich das Gleichgewicht in Richtung auf die linke Seite der Formel (1), so daß die Menge an Chlor, die pro Mengeneinheit des zugeführten Hydrogenchlorids erzeugt wird, abnimmt, und es wird somit weniger Chlor erzeugt. Von diesem Gesichtspunkt her ist es vorteilhaft, den Kompressionsdruck zu erhöhen und gleichzeitig die Kühltemperatur zu senken. Es ist jedoch wünschenswert, den Kompressionsdruck zu erniedrigen und die Kühltemperatur zu erhöhen, wenn die zu verwendende Energiemenge und die Kosten für die zu verwendende Einrichtung in Betracht gezogen werden.

Der Kompressionsdruck und die Kühltemperatur sind nämlich von solcher Art, daß sie nicht nur durch Reaktionsbedingungen sondern auch durch wirtschaftliche Bedingungen bestimmt werden, wie vorstehend bereits beschrieben wurde.

Wenn Chlor noch in einem nicht vernachlässigbar hohen Niveau in dem verbleibenden oder Restgas, das durch die Leitung 36 abgelassen werden soll, erhalten ist, ist es möglich, das verbleibende oder Restgas, das durch die Leitung 36 abgelassen werden soll, auf einen Druck zu komprimieren, der höher als der Ausgangskompressionsdruck ist. Das so komprimierte Gas wird danach abgekühlt, um Chlor zu kondensieren, woraufhin Destillation in einer getrennten Destillationskolonne folgt, um Chlor abzutrennen.

Beispiele:

Beispiel 1

Durch einen Wärmeaustauscher (über das Durchführen eines Wärmeaustauschs mit kaltem Hydrogenchloridgas an dem Ausgang der Aktivkohle-Kolonne) wurden 50,6 kg/h eines Ausgangsmaterials, und zwar eines Abgases (1,41 kg Mol; Hydrogenchlorid: 93,7 Gew.-%, Sauerstoff: 1,3 Gew.-%, Stickstoff: 2,0 Gew.-%, Kohlenmonoxid: 2,8 Gew.-%, Orthodichlorbenzol (ODCB): 0,2 Gew.-%), das mit 4 kg/cm² Überdruck und 30°C von einem Reinigungsverfahrensschritt von TDI (Tolyldiisocyanat) abgelassen worden war, auf -2°C abgekühlt. Das Abgas, in dem die Konzentration von ODCE auf etwa 0,1 Gew.-% gesenkt worden war, wurde dann durch die Kolonne 2, die mit 100 kg Aktivkohle (in einer granularen Form mit 4 x 6 mm) bepackt war, die dadurch erhalten worden war, daß Kokosnußschalen trockener Destillation unterworfen worden waren, strömen gelassen, wodurch die Konzentration von ODCE auf 0,04 Gew.-% in dem Hydrogenchloridgas gesenkt wurde. Das Hydrogenchloridgas wurde dann in den Wärmeaustauscher eingeleitet, in dem das Hydrogenchloridgas einem Wärmeaustausch mit dem Abgas aus dem Ausgangsmaterial unterworfen wurde, so daß das Hydrogenchloridgas auf 25°C erwärmt wurde. Nach einer Zugabe von 10,2 kg/h Sauerstoff (0,3 kg Mol; Sauerstoff: 99,8 Gew.-%, Stickstoff: 0,4 Gew.-%) wurde das entstandene gemischte Gas in eine Heizeinrichtung eingebracht und wurde dann auf 200°C mit erhitztem Dampf aufgeheizt. Das so erhitze gemischte Gas wurde dann durch eine (nicht gezeigte) Kolonne strömen gelassen, die mit 10 kg eines Katalysators (in einer granularen Form mit 5 x 10 mm) aus 1 Gew.-% Palladium, getragen auf einem Aluminiumoxidträger, bepackt war, wodurch CO in dem Hydrogenchloridgas in CO₂ umgewandelt wurde, um den CO-Gehalt auf 0,01 Vol.-% oder weniger zu senken. Zu dem entstandenen gemischten Gas wurden dann 24,5 kg/h eines Gases (0,7 kg Mol; Hydrogenchlorid: Spuren, Sauerstoff: 40,8 Gew.-%, Wasser: Spuren, Chlor: 9,7 Gew.-%, Stickstoff: 16,3 Gew.-%, Kohlendioxidgas: 33,2 Gew.-%) hinzugegeben, das durch die Leitung 35 zurückgeführt wurde, woraufhin das Einführen in den Wirbelschichtbett-Reaktor 6 folgte. Der Wirbelschichtbett-Reaktor 6 war ein zylindrischer Reaktor, der etwa 0,3 m in Querrichtung und etwa 3 m hoch war und mit Ni ausgekleidet war. Der Wirbelschichtbett-Reaktor 6 war mit 39,5 kg eines teilchenförmigen Chromoxid-Katalysators mit einer mittleren Teilchengröße von 50 bis 60 µm bepackt. Der Katalysator war erhalten worden, indem colloidales Siliziumoxid als ein Bindemittel zu Chromhydroxid hinzugegeben worden war, das vorher mit wäßriger Ammoniak-Lösung von einer wäßrigen Lösung von Chromnitrat ausgefällt worden war, die entstandene Aufschlammung durch ein Sprüh-Trocknungs-Verfahren zu Teilchen ausgeformt worden war und dann die Teilchen bei 600°C calciniert worden waren. Das genannte gemischte Gas aus dem Hydrogenchloridgas, dem Sauerstoffgas und dem zurückgeführten sauerstoffhaltigen Gas wurde bei 400°C in Anwesenheit des Katalysators einer kontinuierlichen Oxidationsreaktion in dem Wirbelschichtbett-Reaktor unterworfen. Das entstandene Gas (Hydrogenchlorid: 17,6 Gew.-%, Sauerstoff: 15,1 Gew.-%, Wasser: 9,4 Gew.-%, Chlor: 39,8 Gew.-%, Stickstoff: 5,9 Gew.-%, Kohlendioxid: 12,2 Gew.-%, Chrom: 0,05 Gew.-%), das durch die Oxidation erhalten worden war, wurde mit einer Durchströmungsrate von 85,3 kg/h (2,2 kg Mol) in die Chromwaschkolonne 8 eingebracht. Die Chromwaschkolonne 8 enthielt die Hydrogenchloridgas-Absorptionskolonne 9 in einem oberen Teil von ihr und war eine Kolonne, die ein Packungsmaterial enthielt und einen Durchmesser von etwa 0,3 m und eine Höhe von etwa 8 m besaß. Die untere Kolonne diente zum Waschen von Chrom. Wasser wurde von dem oberen Teil der Waschkolonne versprüht und dann durch den Boden abgezogen. Das Wasser wurde kontinuierlich zirkulieren gelassen. Die Temperatur des zirkulierten Wassers wurde auf 120°C durch einen Kühler gesteuert. Das Hydrogenchlorid und der verdampfte und verstraute Anteil von dem Chrom, das als Hauptbestandteil in dem Katalysator enthalten war, die beide in dem entstandenen Gas enthalten waren, wurden mit Wasser gewaschen, so daß sie in eine wäßrige Lösung umgewandelt wurden. Um die wäßrige Lösung mit einer konstanten Chromkonzentration abzuziehen, indem die wäßrige Lösung rückgeführt und wiederverwendet wurde, wurde immer Wasser mit einer konstanten Rate in das Zirkulations-System wieder neu eingegeben, so daß die wäßrige Lösung kontinuierlich mit einer Chromkonzentration von etwa 1,0 Gew.-% herausgezogen wurde. Die wäßrige Hydrogenchlorid-Lösung mit darin gelösten Chrombestandteilen wurde danach mit einem Alkali neutralisiert und dann zurückgewonnen. Das entstandene Gas, das aus einer Nebeltrennanlage, die am oberen Teil des Packungsmaterials in der Chromwaschkolonne vorgesehen war, ausgeströmt war, wurde in die Hydrogenchloridgas-Absorptionskolonne 9 eingebracht. Die Absorptionskolonne 9 war mit Raschig-Ringen von 1 Zoll (2,54 cm) bepackt. Es wurde Wasser mit 25°C mit einer Durchströmrate von 38,5 kg/h von dem oberen Teil so eingeleitet, daß das entstandene Gas im Gegenstrom gewaschen wurde. Nach dem Waschen wurde das Wasser, dessen Temperatur auf 70°C angestiegen war, auf 50°C durch einen Kühler abgekühlt und dann für seine Wiederverwendung zum Waschen zurückgeführt. Während des cyclischen Waschvorgangs wurde die Waschlösung (eine wäßrige Hydrogenchlorid-Lösung; Hydrogenchlorid: 24,7 Gew.-%, Wasser: 74,6 Gew.-%, Chlor: 0,7 Gew.-%) mit 70°C mit einer Strömungsrate von etwa 60 kg/h durch einen Auslaß von einer Zirkulationspumpe abgezogen. Das entstandene Gas, das in der Hydrogenchloridgas-Waschkolonne 9 mit Wasser gewaschen worden war, um die Konzentration von Hydrogenchloridgas auf ein Spurenniveau zu senken, wurde auf 20°C durch einen Kühler abgekühlt und dann in die Schwefelsäure-Waschkolonne 21 eingeleitet. In der Schwefelsäure-Waschkolonne 21 war ein Packungsmaterial enthalten, und sie war etwa 0,3 m breit und etwa 7 m hoch und war in zwei Teile unterteilt, d. h. eine obere Waschkolonne und eine untere Waschkolonne, die beide mit einer PVC-Auskleidung ausgestattet waren. Zu einem oberen Teil der oberen Waschkolonne wurde 90 bis 95%ige Schwefelsäure mit 50 bis 60°C eingeleitet, um das entstandene Gas in einem Gegenstrom zu waschen, damit das Gas getrocknet wurde. Ein Teil der Schwefelsäure, die sich auf dem Boden der oberen Waschkolonne nach dem Waschen des entstandenen Gases angesammelt hatte, wurde herausgezogen und auf 50 bis 60°C durch einen Kühler abgekühlt und wurde dann durch eine

Rückführungspumpe für ihre Wiederverwendung in der Schwefelsäure-Waschkolonne zurückgeführt. Zu diesem Rückführungs-System wurde 98%ige Schwefelsäure kontinuierlich mit einer Rate von 3,0 kg/h aufgefüllt, um die Konzentration der Schwefelsäure bei 90 bis 95% zu halten.

Der verbliebene Anteil der Schwefelsäure, der auf dem Boden der oberen Waschkolonne entlangströmte, wurde dann nach unten zu einem oberen Teil der unteren Waschkolonne strömen gelassen, wo das entstandene Gas einem weiteren Gegenstrom-Waschvorgang und Trocknung unterworfen wurde. Die Schwefelsäure, die nach unten zu dem Boden der unteren Waschkolonne geflossen war, wurde herausgenommen und wurde dann auf 50 bis 60°C durch einen Kühler eingestellt. Sie wurde danach zurückgeführt, d. h. als 70%ige Schwefelsäure durch eine Rückführungspumpe zu dem oberen Teil der unteren Waschkolonne zurückgeführt, um das entstandene Gas zu waschen und zu trocknen.

Von dem Auslaß der Rückführungspumpe dieses Rückführungs-Systems wurde etwa 70%ige Schwefelsäure mit 4,2 kg/h herausgenommen.

Das entstandene Gas mit 50°C (Hydrogenchlorid: Spuren, Sauerstoff: 20,8 Gew.-%, Wasser: Spuren, Chlor: 54,2 Gew.-%, Stickstoff: 8,2 Gew.-%, Kohlendioxid: 16,8 Gew.-%), das aus der Schwefelsäure-Waschkolonne ausgestromt war, wurde mit einer Durchflußrate von 61,9 kg/h (1,3 kg Mol) in den Kompressor 28 eingeleitet, in dem es von 4 kg/cm² Überdruck auf 25 kg/cm² Überdruck komprimiert wurde, woraufhin Kühler auf -2,5°C folgte.

Das so komprimierte entstandene Gas, das auf -2,5°C abgekühlt worden war, wurde dann in die Destillationskolonne 32 eingeleitet, um das Chlor in dem entstandenen Gas zu verflüssigen und vollständig abzutrennen.

Die Destillationskolonne besaß einen inneren Durchmesser von etwa 0,15 m und eine Höhe von etwa 6 m und war innen mit einem Packungsmaterial bepackt. In einem oberen Teil war der Kühler 37 vorgesehen, der das Reaktionsgas mittels der Kühleinrichtung abkühlte. Das komprimierte entstandene Gas, das in die mittlere Stufe der Destillationskolonne 32 eingeleitet wurde, wurde durch den Kühler abgekühlt, der in dem oberen Teil vorgesehen waren. Das Chlor in dem entstandenen Gas wurde verflüssigt und bei etwa -17°C kondensiert, so daß das verflüssigte Chlor nach unten durch das Packungsmaterial in der Kolonne zu dem Boden der Destillationskolonne strömen konnte.

Im Verlauf des nach unten gerichteten Stromes des verflüssigten Chlors wurde das flüssige Chlor destilliert und es wurden Verunreinigungen in dem flüssigen Chlor zusammen mit dem verbliebenen Gas oder Restgas wie Sauerstoff an dem oberen Teil der Destillationskolonne abgelassen. Das verflüssigte Chlor auf dem Boden wurde mit 30,8 kg/h (0,4 kg Mol) durch die Leitung 33 abgetrennt. Das verflüssigte Chlor hatte die folgende Zusammensetzung: Hydrogenchlorid: Spuren, Sauerstoff: 0,6 Gew.-%, Wasser: Spuren, Chlor: 99,9 Gew.-%, Stickstoff: Spuren, Kohlendioxid: 0,4 Gew.-%. Andererseits bestand das nicht verflüssigte Gas, d. h. das verbliebene Gas oder Restgas, das zu dem oberen Teil der Destillationskolonne abgelassen wurde, hauptsächlich aus Sauerstoff und enthielt auch ein anorganisches Gas (Hydrogenchlorid: Spuren, Sauerstoff: 40,8 Gew.-%, Wasser: Spuren, Chlor: 9,7 Gew.-%, Stickstoff: 16,3 Gew.-%, Kohlendioxid: 33,2 Gew.-%). Das verbliebene Gas oder Restgas wurde dann mit einer Strömungsrate von 24,5 kg/h durch die Leitung 35 zurückgeführt und in das gemischte Gas, das dem Einlaß zu dem Reaktor 6 zugeführt werden sollte, beigemischt.

Ein Teil des verbliebenen oder Restgases 36 wurde mit einer Durchströmungsrate von 6,6 kg/h einer (nicht gezeigten) Dekontaminations-Kolonne zugeführt, in der es mit Wasser gewaschen wurde, woraufhin Freisetzen in die Atmosphäre folgte.

Beispiel 2

Unter Verwendung von 39,7 kg/h (1,1 kg Mol) Hydrogenchloridgas mit 4 kg/cm² Überdruck und 28 als ein Ausgangsmaterialgas, das genau die gleiche Zusammensetzung wie das Ausgangsmaterialgas besaß, das in Beispiel 1 verwendet worden war, wurde die Oxidation des Hydrogenchloridgases auf genau die gleiche Weise und in der gleichen Vorrichtung wie in Beispiel 1 mit Ausnahme der folgenden Abwandlungen durchgeführt.

- 1) Nach der Behandlung mit Aktivkohle wurde das andere Ausgangsmaterial, d. h. Sauerstoff, mit einer Rate von 8,0 kg/h (0,25 kg Mol) im Gegensatz zu 10,2 kg/h (0,3 kg Mol) in Beispiel 1 eingeleitet.
- 2) Die Durchflußrate des zurückgeführten sauerstoffhaltigen Gases, das durch die Gasleitung 35 zurückgeführt wurde, wurde auf 38,0 kg/h (1,1 kg Mol) von 24,5 kg/h (0,7 kg Mol) in Beispiel 1 erhöht. In Beispiel 1 hatte das zurückgeführte sauerstoffhaltige Gas die folgende Zusammensetzung: Hydrogenchlorid: Spuren, Sauerstoff 40,8 Gew.-%, Wasser: Spuren, Chlor: 9,7 Gew.-%, Stickstoff: 16,3 Gew.-%, Kohlendioxid: 33,2 Gew.-%. Andererseits war seine Zusammensetzung in Beispiel 2 folgendermaßen: Hydrogenchlorid: Spuren, Sauerstoff: 42,1 Gew.-%, Wasser: Spuren, Chlor: 9,8 Gew.-%, Stickstoff: 15,9 Gew.-%, Kohlendioxid: 32,2 Gew.-%. Und zwar wurde Sauerstoff mit einer Rate von 0,75 Mol pro Mol des Ausgangsmaterials Hydrogenchlorid im Gegensatz zu 0,5 Mol pro Mol des Ausgangsmaterials Hydrogenchlorid in Beispiel 1 zugeführt.
- 3) Der Katalysator, der in dem Wirbelschichtbett-Reaktor 6 verwendet wurde, wurde durch Tauchen eines Siliziumoxidträgers mit einem Porenvolumen von 1,0 cm³/g und einer mittleren Teilchengröße von 50 bis 60 µm in eine wäßrige Lösung von wasserfreier Chromsäure mit nachfolgender Calzinierung bei 500°C hergestellt. Der Katalysator enthielt 60 Gew.-% Chromoxid. Der Reaktor wurde mit 30,9 kg des Katalysators bepackt, der durch das vorstehende Tauchverfahren hergestellt worden war.
- 4) In Beispiel 1 hatte das entstandene Gas, das durch die Oxidationsreaktion erhalten worden war, die folgende Zusammensetzung: Hydrogenchlorid: 17,6 Gew.-%, Sauerstoff: 15,1 Gew.-%, Wasser: 9,4 Gew.-%, Chlor: 39,8 Gew.-%, Stickstoff: 5,9 Gew.-%, Kohlendioxid: 12,2 Gew.-%, Chrom: 0,05 Gew.-%, und es wurde mit 85,3 kg/h (2,2 kg Mol) von dem Reaktor abgelassen. In Beispiel 2 hatte das entstandene Gas die folgende Zusammensetzung: Hydrogenchlorid 14,4 Gew.-%, Sauerstoff: 21,4 Gew.-%, Wasser: 7,2 Gew.-%, Chlor: 32,6 Gew.-%, Stickstoff: 8,0 Gew.-%, Kohlendioxid: 16,4 Gew.-%, Chrom: 0,06 Gew.-%, und es wurde mit 85,6 kg/h (2,2 kg Mol) abgelassen.
- 5) In Beispiel 1 wurde Wasser von 25°C mit einer Rate von 38,5 kg/h zu dem oberen Teil der Hydrogenchloridgas-Absorptionskolonne 9 eingeleitet, und die Waschflüssigkeit wurde mit 60 kg/h von dem Auslaß der Rückführungspumpe herausgenommen. In Beispiel 2 wurde Wasser mit 32,5 kg/h eingebracht, und die Waschflüssigkeit wurde mit 49 kg/h herausgenommen (wobei die Zusammensetzungen der beiden Waschflüssigkeiten gleich waren).
- 6) In der Schwefelsäure-Waschkolonne 21 wurden 98% Schwefelsäure mit 3,0 kg/h wieder ersetzt, während 70% Schwefelsäure mit 4,2 kg/h in Beispiel 1 abgezogen wurden. Andererseits wurde die erstere Schwefelsäure mit 2,31 kg/h wieder aufgefüllt, während die letztere Schwefelsäure mit 5,0 kg/h in Beispiel 2 herausgenommen wurde.
- 7) In Beispiel 1 hatte das entstandene Gas von 50°C, das aus der Schwefelsäure-Waschkolonne ausgestromt war, die folgende Zusammensetzung: Hydrogenchlorid: Spuren, Sauerstoff: 20,8 Gew.-%, Wasser: Spuren, Chlor: 54,2 Gew.-%,

Stickstoff: 8,2 Gew.-%, Kohlendioxid: 16,8 Gew.-%, und wurde mit einer Strömungsrate von 61,9 kg/h (1,3 kg Mol) in den Kompressor 28 eingeführt. In Beispiel 2 hatte das entstandene Gas von 50°C die folgende Zusammensetzung: Hydrogenchlorid: Spuren, Sauerstoff: 27,4 Gew.-%, Wasser: Spuren, Chlor: 41,2 Gew.-%, Stickstoff: 10,3 Gew.-%, Kohlendioxid: 21,1 Gew.-%, und wurde mit einer Strömungsrate von 66,8 kg/h (1,5 kg Mol) in den Kompressor 28 eingebracht.

Unter Nacharbeitung des Verfahrens von Beispiel 1 wurde die Oxidation unter den vorstehend beschriebenen Bedingungen durchgeführt. Als Ergebnis wurde verflüssigtes Chlor mit einer Strömungsrate von 23,6 kg/h (0,34 kg Mol) von dem Boden der Destillationskolonne 32 und durch die Leitung 33 abgezogen. Seine Zusammensetzung war genau die gleiche wie die Zusammensetzung des verflüssigten Chlors in Beispiel 1. Zusätzlich wurde ein Teil des nicht verflüssigten Gases, das vor dem oberen Teil der Destillationskolonne abgelassen worden war, mit 5,3 kg/h durch die Leitung 36 zu einer (nicht gezeigten) Dekontaminationskolonne, die außerhalb des Reaktions-Systems vorgesehen war, abgegeben.

Beispiel 3

Ein Abgas, das von einer Chlorierungsstufe von Benzol abgelassen worden war und 1 % Benzol enthielt, wurde als Ausgangsmaterial durch eine Kolonne geleitet, die mit 2 kg Aktivkohle bepackt war, so daß die Konzentration von Benzol in dem Hydrogenchloridgas auf etwa 100 ppm nach der Behandlung gesenkt worden war.

Andererseits wurde ein Katalysator auf die folgende Weise hergestellt.

In 30l entionisiertem Wasser wurden 3,0kg Chromnitratnonahydrat gelöst. Während die entstandene Lösung völlig durchgerührt wurde, wurden 2,9 kg einer 28%igen wäßrigen Ammoniaklösung über 30 Minuten tropfenweise hinzugegeben. Entionisiertes Wasser wurde zu einer Aufschlämmung des entstandenen Präzipitats hinzugegeben, um die letztere auf 200l zu verdünnen. Nachdem diese so verdünnte Aufschlämmung über Nacht stehengelassen worden war, wurde sie wiederholtem Decantieren unterworfen, um auf diese Weise das Präzipitat zu waschen. Es wurde dann colloidales Siliziumdioxid in einer Menge von 10% von dem gesamten Gewicht einer Mischung, die nach Calzinieren erhalten werden sollten, hinzugegeben. Die gemischte Aufschlämmung wurde danach in einem Sprühtrockner getrocknet, um Pulver zu erhalten. Das Pulver wurde dann 3 Stunden in einer Luftatmosphäre bei 600°C calziniert.

Das Pulver wurde danach mittels JIS-Standard-Sieben gesiebt und klassiert, um Teilchen mit einer durchschnittlichen Teilchengröße (mittleren Größe) von 50 bis 60µm als ein Chromoxid-Katalysator aufzusammeln.

Ein aus Ni hergestellter Wirbelschichtbett-Reaktor mit einem inneren Durchmesser von 2 Zoll (etwa 5cm) wurde dann mit 375 g des vorstehenden Katalysators bepackt. Während der Reaktor extern auf 340°C durch ein verwirbeltes Sandbad geheizt wurde, wurde das mit Aktivkohle behandelte Gas und Sauerstoffgas mit den entsprechenden Raten von 1,25 NI/min bzw. 0,63 NI/min zu dem Katalysatorbett eingeführt, und sie wurden dann einer Oxidationsreaktion unterworfen, während der Katalysator in einem Wirbelschichtzustand gehalten wurde.

Die Temperatur des Katalysatorbettes stieg auf 350°C aufgrund der Erzeugung von Wärme an. Ein Gas, das aus dem Reaktor auströmte, wurde in eine Falle eingeleitet, die aus einer Absorptionsflasche mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumiodid und einer anderen Absorptionsflasche mit einer wäßrigen Lösung von kaustischer Soda (Ätznatron) aufgebaut war, die beide in Reihe miteinander verbunden waren. Die wäßrige Lösung von Kaliumiodid und die wäßrige Lösung von kaustischer Soda wurden jeweils entsprechend mit Natriumthiosulfat bzw. Chlorwasserstoffsäure titriert, um das nicht umgesetzte Hydrogenchlorid und das entstandene Chlor quantitativ zu analysieren.

Die Umwandlung von Hydrogenchlorid betrug 70% direkt nach dem Beginn der Reaktion. Selbst 200 Stunden später wurde noch eine Umwandlung von 69% erreicht. Nach der Reaktion war der Kohlenstoffgehalt des Katalysators 50 ppm, wie unter Experiment 1 in Tabelle 1 angegeben ist.

Aus Gründen des Vergleichs wurde eine ähnliche Oxidationsreaktion durchgeführt, indem als ein Ausgangsmaterial ein Abgas verwendet wurde, das nicht mit Aktivkohle behandelt worden war und 1 Gew.-% Benzol enthielt. Es wurde auch eine weitere Oxidationsreaktion mit verschiedenen Raten Überschuß Sauerstoff durchgeführt, um den Abfall der Umwandlung und den Kohlenstoffgehalt in dem Katalysator nach der Reaktion zu untersuchen. Ergebnisse sind entsprechend unter Experiment 2 bzw. 3 in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

Für die Raumgeschwindigkeit SV gilt:

$$SV_{HCl} = 200 \text{ NI/kg-Kat.} \cdot h \text{ } 350^\circ\text{C}$$

Exp. Nr.	Molares O ₂ /HCl-Verhältnis	Umwandlung (%)		Kohlenstoff- gehalt (ppm)
		Bei Beginn	200 h später	
1	0,5	70	69	50
2	0,5	70	61	900
3	0,3	60	34	5000

Beispiel 4

Es wurde ein Abgas, das von einer Phosgenierungsstufe von Tolyldiamin abgelassen worden war und 10 Vol.-% Kohlenmonoxidgas neben Hydrogenchlorid enthielt, als ein Ausgangsmaterial verwendet. Nach einer Zugabe von Sauerstoff zu dem Abgas wurde das gemischte Gas einer aus Nickel hergestellten Oxidationsapparatur zugeführt.

Die Oxidationsapparatur war mit 1 kg eines tabletten- oder pelletartigen Katalysators bepackt, der 1 Vol.-% Palladium, getragen auf einem Aluminiumoxid-Träger, enthielt. Als die Temperatur der Oxidationsapparatur bei 300°C gehalten wurde, war der Gehalt an Kohlenmonoxidgas in dem Abgas 3 Gew.-% am Auslaß der Oxidationsapparatur.

Ein aus Nickel hergestellter Wirbelschichtbett-Reaktor mit einem inneren Durchmesser von 4 Zoll (etwa 10cm), der mit 1507 g des in Beispiel 3 hergestellten Chromoxid-Katalysators bepackt war, wurde extern durch ein verwirbeltes Sandbad auf 370°C erhitzt. Das vorstehende Abgas und Sauerstoffgas wurden dann mit den entsprechenden Strömungsraten von 13 NI/min

(HCl: 12,6NI, CO: 0,4NI, CO₂: 0,98NI) bzw. 6,3NI/min (HCl Basis, SV 500NI/kg-Kat. · h; Rate des Überschusses an Sauerstoff: 100%) in das Wirbelschichtbett eingeführt, wobei sie einer Oxidationsreaktion unterworfen wurden, während der Katalysator im Wirbelschichtzustand gehalten wurde.

Die Temperatur des Katalysatorbettes stieg auf 400°C aufgrund der Erzeugung von Wärme. Das Gas, das aus dem Reaktor ausgeströmt war, wurde dann in eine Falle eingeleitet, die aus einer Absorptionsflasche mit einer wässrigen Lösung von Kaliumiodid und einer anderen Absorptionsflasche mit einer wässrigen Lösung von kaustischer Soda (Ätznatron) zusammengesetzt war. Die wässrige Lösung von Kaliumiodid und die wässrige Lösung mit kaustischer Soda wurden jeweils entsprechend mit Natriumthiosulfat bzw. Chlorwasserstoffsäure titriert, um so das nicht umgesetzte Hydrogenchlorid und das gebildete Chlor quantitativ zu analysieren.

Sofort nach Beginn der Reaktion betrug die Umwandlung von Hydrogenchlorid 68%. Es wurde eine Umwandlung von 66% noch nach 200 Stunden später erzielt. Selbst nach Fortschreiten der Reaktion über 200 Stunden betrug der Gewichtsverlust des Katalysators 30g. Das war eine kleine Menge von nur 2% der Menge des Katalysators, der beim Beginn eingepackt worden war. Aus Gründen des Vergleichs wurden das Abgas, das von der Phosgenierungsstufe von Tolyldiamin abgelaassen worden war und 10Vol.-% Kohlenmonoxid enthielt, und ein Sauerstoffgas jeweils mit Durchströmraten von entsprechend 14NI/min (HCl: 12,6NI, CO: 1,4NI) und 6,3NI/min (HCl Basis, SV 500NI/kg-Kat. · h; Rate des Überschusses an Sauerstoff: 100%) in das vorstehend beschriebene Wirbelschichtbett eingeleitet, wobei sie einer Oxidationsreaktion unterworfen wurden, während der Katalysator in einem Wirbelschichtzustand gehalten wurde.

Die Temperatur des Katalysatorbettes stieg auf 400°C aufgrund der Erzeugung von Wärme an. Das nicht umgesetzte Hydrogenchlorid und das gebildete Chlor wurden quantitativ auf die gleiche Weise analysiert, wie es vorstehend beschrieben worden war. Die Umwandlung von Hydrogenchlorid betrug 65% sofort nach dem Beginn der Reaktion. In 200 Stunden fiel sie jedoch auf 55%. Nach Durchführen der Reaktion über 200 Stunden betrug der Gewichtsverlust des Katalysators 90g. Dies war eine hohe Menge von 6% der Menge des Katalysators, der zu Beginn eingepackt worden war.

FIG. 1

