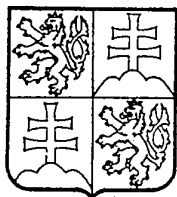


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

274 414

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl.⁵
C 01 B 7/04

(21) PV 4919-87.I

(22) Přihlášeno 30 06 87

(40) Zveřejněno 12 09 90

(45) Vydáno 30 10 92

(72) Autor vynálezu

ITOH HIROYUKI, KONO YOSHITSUGU,
AJIOKA MASANOBU, TAKENAKA SHINJI,
KATAITA MASAFUMI, OHMUTA-SHI (JP)

(73) Majitel patentu

mitsui toatsu chemicals, incorporated
tokio (JP)

(54)

Způsob výroby chloru

(57) Chlor se vyrábí oxidací chlorovodíku jako vedlejší produkt. Odpadní plyn obsahující chlorovodík jako vedlejší produkt reaguje s kyslíkem při 300 až 500 °C v přítomnosti katalyzátoru, který obsahuje oxid chromitý jako základní složku. Výsledný plyn se rychle ochladí a pak promyje vodou k získání odpařeného chromu. Chlorovodík se pak absorbuje ve vodě k jeho získání ve formě vodného roztoku chlorovodíkové kyseliny. Stále ještě zbývající část výsledného plynu se promyje kyselinou sírovou k odstranění vody, načež následuje stlačení a ochlazení. Výsledný kapalný chlor se oddělí. Stále ještě zbývající plyn tvořený v podstatě kyslíkem se pak vrací do oxidačního stupně.

Vynález se týká způsobu výroby chloru, a to zejména způsobu výroby chloru oxidací odpadního plynu, který se vypouští z reakčního stupně při výrobě organických sloučenin a obsahuje chlorovodík, kyslíkovým plynem.

Chlorovodík je vedlejším produktem ve velkých množstvích jak při chloraci, tak při fosgenaci organických sloučenin. Je však vypouštěn ven bez využití, poněvadž produkce chlorovodíku je mnohem větší, než je požadavek trhu na chlorovodík. Jsou také požadovány velké náklady na úpravu takto vyrobeného chlorovodíku pro jeho použití.

Reakce, při níž se chlorovodík oxiduje na chlor je známa jako "Deaconova" reakce již po mnoho roků. Katalyzátor na bázi mědi, který byl poprvé vynalezen Deaconem v roce 1868, se obecně považuje za katalyzátor s největší účinností. Od té doby byly navrhovány početné tzv. Deaconovy katalyzátory s různými sloučeninami přidanými jako třetí složka k chloridu měďnatému a chloridu draselnému. Katalytické reakce založené na použití těchto katalyzátorů však vyžadují vysoké teploty 400 °C a vyšší. Navíc výše uvedené Deaconovy katalyzátory mají nedostatečnou životnost. Pokud jde o způsob výroby chloru za použití Deaconova katalyzátoru, je uveden v USA patentu číslo 4 394 367. Podle postupu v tomto USA patentu se plyn získaný jako výsledek katalytické reakce zavádí do absorpční kolony s kyselinou sírovou, jejíž teplota je poněkud nižší než reakční teplota, čímž se plyn odvodní a vysuší. Po jeho stlačení se nečistoty, jako jsou polychlorované vedlejší produkty, extrahují a odstraňují chloridem uhličitým a chlor se pak k oddělení zkapalní.

Výše navrhovaný postup však vyžaduje recirkulaci a využití velkého množství kyseliny sírové pro eliminaci zbytkové vody obsažené ve velkém množství v takto vytvořeném plynu, poněvadž absorpční kolona s kyselinou sírovou pracuje při vysoké teplotě téměř kolem 200 °C.

Výše uvedený postup nemůže být tedy považován za výhodný postup z jakéhokoli hlediska, když počáteční cena a náklady na energii se také vezmou v úvahu.

Jako zlepšení v Deaconově procesu je také uveřejněno v "The Chemical Engineering" 229/1963/, že po provedení reakce pomocí vzduchu jako oxidačního prostředku, se výsledný plyn promyje vodou, čímž se získá chlorovodík ve formě 30 %ní chlorovodíkové kyseliny, zbývající podíl výsledného plynu se odvodní a vysuší kyselinou sírovou a chlorid uhličitý se použije jako extrakční reagens pro chlor.

Podle výše uvedeného postupu se vzduch použije jako zdroj kyslíku. Koncentrace chloru ve výsledném plynu je tedy nízká, což vede k potřebě značných energetických nákladů pro zkapalňování a separaci chloru.

Jako nevýhoda společná oběma těmto postupům je použití rozpouštědla jako je chlorid uhličitý v separačním stupni po reakci. Následkem toho je vyžadován dodatečně těžkopádný stupeň pro oddělování chloru od chloridu uhličitého. Když se zbývající plyn vrací po separaci chloru jako v postupu tohoto vynálezu, rozpouštědlo se smíchá s recyklovaným plynem tak, že chromoxidový katalyzátor je nepříznivě ovlivněn.

Byly vytvořeny různé návrhy pokud jde o použití oxidu chromu, který je jiný než výše uvedené Deaconovy katalyzátory, jako katalyzátory. Žádný z těchto návrhů však nemá dostatečnou účinnost. Například britský patent číslo 676 667 uveřejňuje uložení CrO_3 na nosič z oxidu hlinitého, načež následuje kalcinace nebo redukce vodíkem tak, že se vytvoří katalyzátor na bázi trojmocného chromu. Má však nízkou konverzi.

Ačkoli tyto chromoxidové katalyzátory mohou dosáhnout vysokých počátečních konverzí, jejich katalytické účinnosti se význačně snižují během doby. Jako zlepšení tohoto problému je v britském patentu číslo 846 832 navrhováno začlenit chromylchlorid do suroviny, to je do chlorovodíku, aby se udržovaly vysoké konverze.

Byly provedeny rozsáhlé výzkumy za účelem vyvinutí způsobu výroby chloru, při němž se používá oxid chromitý Cr_2O_3 jako katalyzátor a separační a získávací stupeň chloru se provádí bez jakéhokoli rozpouštědla. Výsledkem je chromoxidový katalyzátor, který je lepší než

Deaconovy katalyzátory za určitých reakčních podmínek, ačkoli se chrom mírně odpařuje během reakce. Aby mohla pokračovat reakce při udržování aktivity katalyzátoru na vysoké úrovni, je nutné udržovat katalyzátor vždy na kyslíku závislé oxidační atmosféře. Pro tento účel se používá kyslík v množství vyšším, než je jeho stechiometrický ekvivalent k chlorovodíku, totiž v relativně vysokém přebytku 0,25 nebo větším vzhledem k molárnímu poměru O_2/HCl . Také bylo zjištěno, že katalytická účinnost může být udržována na vysoké úrovni, když vzrůstá míra přebytku kyslíku. Když se použije vzduch jako zdroj kyslíku, je koncentrace chloru v plynu získaném po reakci nízká, a jsou požadovány vysoké náklady na oddělování a čištění chloru.

Navíc jsou podstatné náklady také požadovány pro úpravu a/nebo zpracování enormního množství odpadního plynu při jeho uvolňování do atmosféry. V souhlase s tím je průmyslově nevýhodné používat vzduch.

Na rozdíl od toho bylo zjištěno, že je účinné použít kyslík při udržování katalytické aktivity. Bylo také zjištěno, že chlor může být oddělen pouze mírným stlačením a ochlazením, protože koncentrace chloru ve výsledném plynu je vysoká.

Dále bylo zjištěno, že odpadní plyn se vytvoří v malém objemu a náklady požadované při jeho uvolnění do atmosféry jsou tudíž sníženy. Bylo však také zjištěno, že výše uvedený postup vyžaduje použití kyslíku v relativně velkém přebytku a po oddělení chloru musí být zbývající plyn recyklován do reakčního systému.

Předložený vynález byl vytvořen s těmito předcházejícími skutečnostmi na zřeteli. Předložený vynález tedy vytváří způsob výroby chloru pomocí přebytečného množství kyslíku v přítomnosti oxidu chromitého při němž se odpařené účinné složky účinně získávají a po oxidaci se znovu využije přebytečná část kyslíku.

Při jednom aspektu tohoto vynálezu je takto vytvořen způsob výroby chloru oxidací odpadního plynu, který je vedlejším produktem v reakčním stupni organické sloučeniny a obsahuje chlorovodík, jehož podstata spočívá v následujících stupních:

1. Chlorovodík se podrobí oxidační reakci při teplotě 300 až 500 °C v přítomnosti chromoxidového katalyzátoru pomocí kyslíku v množství 0,25 mol nebo větším na mol chlorovodíku obsaženého v odpadním plynu.
2. Ochlazení výsledného plynu, který převážně obsahuje chlor, vodu, nezreagovaný chlorovodík, kyslík a odpařený chrom, a to rychle a pak promytí plynu vodou, čímž se získá chrom ve vodném roztoku.
3. Promytí zbývajících částí výsledného plynu znovu vodou pro absorpci nezreagovaného chlorovodíku ve vodě, čímž se získá nezreagovaný chlorovodík jako vodný roztok chlorovodíku.
4. Promytí stále zbývajících částí výsledného plynu kyselinou sírovou pro odstranění vody.
5. Stlačení a ochlazení stále ještě zbývajících částí výsledného plynu, přičemž tato část obsahuje zejména chlor a nezreagovaný kyslík, čímž se chlor oddělí ve formě zkapalněného chloru od stále ještě zbývajících částí výsledného plynu a
6. recyklaci části nebo celého podílu zbývajících plynu, který byl získán po oddělení zkapalněného chloru a je tvořen převážně kyslíkem, jako cirkulační plyn do oxidačního stupně 1.

Připojený obrázek znázorňuje příkladné technologické schéma vhodné pro provádění způsobu tohoto vynálezu, kde je znázorněn reaktor 6, promývací kolona 8 chromu, absorpční kolona 9 chlorovodíkového plynu, promývací kolona 21 s kyselinou sírovou, kompresor 28 a destilační kolona 32. Na základě tohoto technologického schématu bude nyní dále popsán způsob tohoto vynálezu detailně.

Surovina (to je chlorovodík), která je vypouštěna jako odpadní plyn z reakčního stupně organické sloučeniny, se upraví v koloně s aktivním uhlím (neznázorněné) před jeho zavedením do reaktoru 6 potrubím 1 na obrázku.

Když se získává surový chlorovodík v průmyslovém měřítku, je jeho čistota ne vždy dosti vysoká, poněvadž chlorovodík se vytváří jako vedlejší produkt při substituční a kondenzační reakci organické sloučeniny. Jako případné nečistoty jsou zde např. organické sloučeniny jako je benzen nebo chlorbenzeny, stejně jako anorganické plyny jako je dusík nebo oxid uhelnatý. Takovéto organické sloučeniny se chlorují při reakci mezi chlorovodíkem a kyslíkem, takže se převedou na organické sloučeniny o vyšších teplotách varu. Například benzen se převede na hexachlorbenzen. Takto přeměněné organické sloučeniny o vyšších teplotách varu blokuji potrubí na výstupu výsledného plynu z reaktoru 6, na vstupu výsledného plynu do absorpční kolony 9 chlorovodíku, atd., čímž se vyvolávají závady na zařízení. Navíc se vyžaduje manipulovat s polychlorovanými organickými sloučeninami. Protože tyto sloučeniny nejsou výhodné z hlediska průmyslové hygieny, obvykle se odstraňují před oxidací odpadního plynu.

Organické sloučeniny v surovině, to znamená v odpadním plynu, se většinou spalují nebo rozkládají a odpařují, čímž zanechávají dehtovitou látku po sobě při produktu chloru oxidační reakcí. Ačkoli organické sloučeniny usazené na povrchu katalyzátoru se zčásti odstraňují při doprovázení reakčního plynu, dehtovité látky podrobené chloraci nebo parciální oxidaci na katalyzátoru se usazují na povrchu tohoto katalyzátoru.

Katalytická účinnost je tedy určena rovnováhou mezi množstvím dehtu usazeného na povrchu katalyzátoru a množstvím dehtu odstraněného spalováním z povrchu katalyzátoru. V teplotním rozmezí užitečném při provozování způsobu tohoto vynálezu se usazuje větší množství dehtu, což snižuje katalytickou účinnost, když je celkový obsah organických sloučenin vyšší než 1 % hmotnostní. Ačkoli je žádoucí, aby celkový obsah organických sloučenin v surovině, tedy v odpadním plynu, který se má zavádět do reaktoru, byl v podstatě nulový, není praktické snižovat celkový obsah na takovouto nízkou úroveň, poněvadž jsou nutné podstatné náklady na snížení celkového obsahu organických látek na nulu nebo k nule. Je tedy obvykle dostatečné, když se celkový obsah sníží pod 1 % hmot., výhodně na 100 ppm nebo podobně.

Jako způsob pro úpravu suroviny, tj. odpadního plynu, aby se snížil celkový obsah organických sloučenin v něm obsažených, je účinné upravit odpadní plyn aktivovaným uhlím. Může být použito jakékoli aktivované uhlí bez ohledu na jeho druh, například druh z ovocných skořápek, dřevěné uhlí nebo uhlí z ropy, a mohou být použity tak dlouho, dokud adsorbují organické sloučeniny.

Aktivované uhlí může být použito za obvyklých podmínek použití pro aktivované uhlí. Množství aktivovaného uhlí, které se má použít je určeno celkovým obsahem organických sloučenin, obsažených v odpadním plynu vedeném potrubím 1 a na frekvenci regenerace aktivovaného uhlí.

Pro regeneraci aktivovaného uhlí se může použít buď tepelná regenerace nebo regenerace za sníženého tlaku. Je také účinné desorbovat aktivované uhlí parou nebo regenerovat aktivované uhlí horkým proudem inertního plynu. Není třeba říkat, že aktivované uhlí může být vyřazeno bez regenerace, když se používá v malém množství.

Ačkoli je na přiloženém obrázku znázorněno absorpční zařízení s pevnou vrstvou, není problém nebo nesnáze při použití absorpčního zařízení s pohyblivou vrstvou nebo fluidní vrstvou, která se široce používá.

Na aktivovaném uhlí se zřídka adsorbuje anorganický plyn. Jestliže je v odpadním plynu obsažen oxid uhelnatý v množství 10 % objemových nebo výše, zkracuje se životnost chromoxidového katalyzátoru a odpařuje se větší množství chromové složky z katalyzátoru. Je tedy výhodné upravit odpadní plyn předem tak, že obsah oxidu uhelnatého v odpadním plynu se sníží na úroveň nižší než 10 % objemových.

Jako způsob pro zpracování chlorovodíkového plynu, aby se snížil obsah oxidu uhelnatého, který je v něm obsažen, je účinné použít palladiový katalyzátor, který má oxid hlinitý jako nosič.

Například katalyzátor s jedním % palladia ve formě pelet, který používá oxidu hlinitého jako nosič, se naplní do oxidační kolony (neznázorněné) s pevnou vrstvou. Odpadní plyn se pak přivádí s kyslíkem v množství dostatečném pro snížení obsahu oxidu uhelnatého v odpadním plynu na úroveň nižší než 10 % objemových. Odpadní plyn se pak dávákuje prostorovou rychlostí 2000 normálních litrů na kg katalyzátoru za hodinu do oxidační kolony. Oxidace oxidu uhelnatého na oxid uhličitý se pak provádí při asi 300 °C.

Konverze chlorovodíku na chlor není ovlivněna množstvím oxidu uhličitého v odpadním plynu. Oxid uhličitý se eliminuje v následujícím čisticím stupni. Ačkoli to není na obrázku znázorněno, je výhodné provádět tento čisticí stupeň po zpracování aktivovaným uhlím v kolo-
ně 2.

Na druhé straně kyslík se přivádí potrubím 4. Ze stejných důvodů jako organické slouče-
niny v odpadním plynu, je výhodné, když kyslík neobsahuje olej. Například může být použit i kyslík získaný nízkoteplotní separací vzduchu. Protože alespoň část kyslíku se recykluje, je výhodné dávkovat potrubím 4 kyslík o vysoké čistotě. Odpadní plyn, který byl podroben zpracování aktivním uhlím a případně zpracování pro snížení obsahu oxidu uhelnatého, se vede chlorovodíkovým potrubím 3 a pak se smíchá s kyslíkovým plynem vedeným kyslíkovým po-
trubím 4 a potrubím 35 pro recyklovaný plyn. Výsledná směs se zavádí do reaktoru 6.

Reaktor 6 může být reaktor s pevnou vrstvou katalyzátoru, fluidní reaktor s katalyzá-
torem udržovaným ve fluidním stavu nebo reaktor používající jak systémy pevné vrstvy, tak systém fluidní vrstvy. V reaktoru 6 se chlorovodík oxiduje kyslíkem, čímž se vytvoří chlor a voda.

Chromoxidový katalyzátor použitelný při provádění tohoto vynálezu je citlivý na otravu železem. V závislosti na obsahu železa v materiálu zařízení, které se má použít, může být chromoxidový katalyzátor otráven tak, že jeho vysoká účinnost se může sotva udržovat po dlouhou dobu. Je tedy žádoucí používat materiál, který obsahuje železo v množství maximálně 1 % hmot., jako materiál pro reaktor.

Ačkoli může být použit keramický materiál, jako je např. sklo, zejména tepelně odolné sklo, dává se přednost kovovému materiálu, když se bere v úvahu pevnost. Jako kovový mate-
riál je výhodná niklová ocel, titanová ocel nebo podobně. V tomto případě je obsah železa výhodně pod 1 % hmot. Antikorozi ocel a vysokoniklová slitinová ocel, mají vysokou odolnost vůči korozi. Obsah železa v těchto ocelích je však vyšší než 1 % hmot., takže chromoxidový katalyzátor podléhá vážné otravě železem, což má za následek zvýšenou potřebu chromoxidové-
ho katalyzátoru. Je tedy nepraktické používat takového materiálu.

Ačkoli niob a tantal jsou v podstatě bez železa, nejsou odolné vůči korozi a tak jsou tedy nepoužitelné.

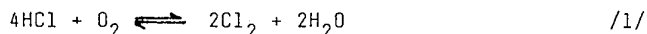
Chromoxidový katalyzátor použitelný při provádění tohoto vynálezu obsahuje oxid chro-
mitý jako svou základní složku. Může být připraven buď srážecím nebo ponorným postupem.

Při srážecím postupu se používá dusičnan chromitý nebo chlorid chromitý jako sůl troj-
mocného chromu a amoniak se používá jako neutralizační prostředek pro získání vysráženého katalyzátoru z trojmocného chromu. Výsledný hydroxid chromitý se kalcinuje při teplotách nedosahujících 800 °C, čímž se vytvoří oxid chromitý. Oxid chromitý jako základní složka se vytváří za pomoci oxidu křemičitého jako pojiva.

Při ponorném postupu se oxid křemičitý, jehož objem pórů je výhodně 0,3 až 1,5 cm³/g, použije například jako nosič. Nosič se ponoří do vodného roztoku ve vodě rozpustné soli chromu nebo oxidu chromového (CrO₃) tak, že se sůl chromu nebo oxid chromu nanese na nosič. Po vysušení se nosič se solí chromu nebo oxidem chromovým, které jsou na něm nanесeny, kal-
cinuje při teplotách 300 až 400 °C po dobu 1 až 2 hodin. Toto ponořování, vysoušení a kal-
cinace se několikrát opakují tak, aby se získalo 20 až 60 % hmot. oxidu chromitého po další klacinaci při teplotě 400 až 600 °C.

U předloženého vynálezu je tlak v reaktoru 6 v rozmezí 0,01 až 0,5 MPa oproti atmosférickému tlaku, výhodně přetlak 0,3 až 0,4 MPa, přičemž reakční teplota je v rozmezí 300 až 500 °C, výhodně 350 až 450 °C. Konverzní rychlost chlorovodíku se zrychluje, když vzrůstá reakční teplota. Ovšem také množství odpařeného chromu vzrůstá, když roste reakční teplota.

Reakce mezi chlorovodíkem a kyslíkem je znázorněna následující reakční rovnicí 1:



Jak je ukázáno ve výše uvedené reakční rovnici, 1 mol kyslíku je stechiometrickým množstvím pro 4 moly chlorovodíku. Protože je nutné udržovat chromoxidový katalyzátor vždy v oxidační atmosféře během jeho provozu, musí být poměr chlorovodíku ke kyslíku v potrubí 5 pro směsný plyn připojeném k reaktoru 6 alespoň 0,25 mol kyslíku na mol chlorovodíku, přičemž rozmezí 0,25 až 10 mol je výhodné.

Výhodněji se řídí proud kyslíku potrubím 4 a proud recyklovaného plynu potrubím 35 tak, že se udržuje množství kyslíku v rozmezí 0,5 až 2 moly na mol chlorovodíku v potrubí 5 směsného plynu.

Jestliže je molární poměr kyslík k chlorovodíku 0,25 nebo nižší, je konverze chlorovodíku nízká, separační zařízení nezreagovaného chlorovodíku musí být příliš velké, rostou materiální náklady a účinnost katalyzátoru se v krátké době snižuje. Je tedy nevýhodné používat kyslík v takovém malém množství.

Jestliže je molární poměr kyslíku k chlorovodíku větší než 10, je koncentrace výsledného chloru v reakčním plynu nízká, takže je obtížná separace chloru z reakčního plynu.

Výsledný plyn, který vytéká z reaktoru 6 je plyn obsahující vodu, chlor, nezreagovaný chlorovodík, kyslík a odpařený chrom a stopová množství anorganického plynu vzniklého z katalyzátorových složek a má vyšší teplotu 300 až 500 °C.

Výsledný plyn pak vstupuje do odháněcí kolony 8 chromu, ve které se rychle ochladí a promyje vodou. Protože se použije oxid chromitý jako katalyzátor v tomto vynálezu, doprovází výsledný plyn jako odpařený chrom. Je tedy extrémně důležité odstranit a získat odpařený chrom z výsledného plynu.

V předloženém vynálezu jsou odpařená sloučenina chromu vzniklá z katalyzátoru a chromový prach rozptýlený z fluidní vrstvy, obsaženy ve výsledném plynu, ačkoli jejich množství jsou malá. Stopové množství chromu je tudíž přimícháno ve vodném roztoku chlorovodíku v případě obvyklého vodního promývání, které je určeno k odstranění nebo získání chlorovodíku. Vodný chlorovodíkový roztok nemůže být tudíž použit pro obvyklé aplikace chlorovodíku. Je obtížné získat chromovou složku z chlorovodíkové kyseliny.

Z výše uvedených důvodů se chromová složka odděluje a získává ve vysoké koncentraci při promývání v prvním promývacím stupni vodou v tomto vynálezu. Například se výsledný plyn vede do promývací kolony 8 chromu, kterou recirkuluje voda. Výsledný plyn se tedy rychle ochladí a odpařený chrom se získá ve vodě.

V ustáleném stavu je recirkulovaná voda ve formě nasyceného chlorovodíkového roztoku při této teplotě a tlaku. Protože množství vody vzrůstá vlivem kondenzace výsledné vody v koloně, nemůže být chrom koncentrován.

Aby se zabránilo vzrůstu množství vodného chlorovodíkového roztoku, je žádoucí provádět promývání výsledného plynu blízko azeotropické teploty. Když se reakce provádí za obvyklých podmínek, to je za přetlaku přibližně 0,3 až 0,4 MPa, je výhodné provozovat odháněcí kolonu při teplotě 90 až 130 °C.

Za výše popsaných podmínek se sloučeniny chromu obsažené ve formě páry ve výsledném plynu promyjí a koncentrují v nasyceném vodném roztoku chlorovodíku, který má být recyklován. Pomocí vodného chlorovodíkového roztoku, který obsahuje sloučeniny chromu ve vysokých koncentracích, krok za krokem, stále mimo promývací kolonu, je možné odstranit sloučeniny

chromu úplně, zatímco se udržuje koncentrace získaných sloučenin chromu konstantní.

Zde je množství vody, která má recyklovat, určeno řízením provozní teploty promývací kolony, totiž rovnováhou množství výsledné vody, která má kondenzovat a množství vodného chlorovodíkového roztoku, který se má podrobit azeotropickému odpaření stejně jako množství chlorovodíkového roztoku obsahujícího chrom, který má být vypuštěn. Když je to nutné, může být přivedena další voda vstupem 13 úpravné vody tak, že se usnadní řízení provozu v koloně.

Jak vzrůstá koncentrace chromu ve vodném chlorovodíkovém roztoku, který má být recyklován z promývací kolony chromu, množství chlorovodíku, které má být ztraceno jako vodný chlorovodíkový roztok obsahující chrom, který má být vypuštěn, se snižuje a současně klesá také množství neutralizačního prostředku, který je třeba pro získání chromu.

Výsledný plyn, z kterého byl odstraněn odpařený chrom výše uvedenými způsobem, pak vstupuje do absorpční kolony 9 chlorovodíku. Absorpční kolonou 9 cirkuluje voda o teplotě 20 až 100 °C, výhodně pod 60 °C, takže se výsledný plyn rychle ochladí. Následkem toho se podstatná část vody ve výsledném plynu, která byla vytvořena reakcí, kondenzuje a většina chlorovodíkového plynu ve výsledném plynu se oddělí.

Protože chlorovodík ve výsledném plynu má zvlášť vysokou rozpustnost ve vodě ve srovnání s jinými složkami plynu, koncentrace chlorovodíku v promývací vodě, která recykluje a je znovu používána, vzrůstá tak, že absorpce chlorovodíku z výsledného plynu se stává nedostačnou.

Je však možné zabránit růstu koncentrace chlorovodíku v recyklované promývací vodě přidáním vody ze vstupu 18 úpravné vody nebo nastavením množství vodného chlorovodíkového roztoku, který má být vypouštěn vypouštěcím otvorem 19 pro vodný chlorovodíkový roztok. Následkem toho je možné udržovat koncentraci chlorovodíku ve výsledném plynu v podstatě na stopové úrovni.

Vodný chlorovodíkový roztok vypouštěný z vypouštěcího otvoru 19 pro vodný chlorovodíkový roztok může být obvykle použit jako chlorovodíková kyselina takový jaký je. Je také možné zahřát vodný chlorovodíkový roztok tak, aby se vytvořil chlorovodík, který může být znovu použit jako surovina, to je jako chlorovodík v uvedené reakci.

Vodný chlorovodíkový roztok, který má být recyklován, se pak ochladí chladičem 17, čímž se nastaví jeho teplota na konstantní teplotu. Jako absorpční kolona 9 chlorovodíkového plynu může být použita náplňová kolona, patrová kolona, skrápěcí kolona nebo podobně. Tyto kolony mohou být také kombinovány. Může být také použito několik absorpčních kolon v sérii, takže se dosáhne úplnější absorpce. Promývací kolona 8 chromu v předcházejícím stupni a absorpční kolona 9 chlorovodíkového plynu mohou být vytvořeny jako oddělené kolony místo integrované jediné kolony.

Výsledný plyn obsahuje chlor a malá množství vody, chlorovodík a anorganický plyn. Po promytí vodou proudí výsledný plyn potrubím 20 do promývací kolony 21 s kyselinou sírovou.

Promývací kolonou 21 s kyselinou sírovou cirkuluje kyselina sírová o teplotě 20 až 80 °C, výhodně pod 60 °C, poháněná čerpadlem 23 kyseliny sírové. Výsledný plyn se takto přivádí do styku s kyselinou sírovou tak, že voda ještě zbývající ve výsledném plynu se úplně absorbuje v kyselině sírové. Aby se udržela koncentrace kyseliny sírové na vhodné úrovni, v cirkulačním systému 24 kyseliny sírové, je velikost proudu kyseliny sírové vstupem 22 úpravné kyseliny sírové a zředěné kyseliny sírové výstupním otvorem 26 kyseliny sírové zředěné podle potřeby řízen. Kyselina sírová se chladí v chladiči 25 tak, že se nastaví její teplota na předem stanovenou teplotu.

Zředěná kyselina sírová může být koncentrovaná a tudíž znovu použita jejím zahřátím za normálního tlaku nebo za sníženého tlaku.

Náplňová kolona, patrová kolona, skrápěcí kolona nebo podobné kolony mohou být použity jako promývací kolony pro kyselinu sírovou. Tyto kolony mohou být také kombinovány. Může být také použito několik promývacích kolon zapojených v sérii tak, aby se dosáhlo úplnější absorpce.

Výsledný plyn, který unikl z promývací kolony 21 pro kyselinu sírovou se pak přivádí potrubím 27, stlačuje kompresorem 28, vede potrubím 29 a pak se ochladí chladičem 30.

Pokud jde o zkapalnění chloru, existuje zkapalňovací oblast, která je definována jak tlakem, tak teplotou. Když se v této oblasti sníží teplota, může být snížen kompresní tlak. Pro průmyslovou aplikaci jsou komplexní tlak a chladicí teplota určeny z hlediska nejvhodnějších ekonomických podmínek ve výše uvedené oblasti, poněvadž počáteční investice by měly také být vzaty současně do úvahy.

Při obvyklém provozu je výhodné provádět zkapalnění chloru při kompresním přetlaku 1,0 až 2,5 MPa a teplotě -15 až -30 °C. Výsledný plyn, který byl stlačen na požadovaný optimální tlak se pak vede do destilační kolony 32. Výsledný plyn se pak destiluje, přičemž se ochlazuje a zkapalňuje chladičem 37, který je opatřen v horní části destilační kolony 32 a je ochlazen chladicím zařízením (neznázorněným).

V chladiči 37 se výsledný plyn rozdělí na zkapalněný chlor a plynnou fázi, která obsahuje kyslíkový plyn, anorganický plyn, malé množství chlorovodíkového plynu a nezkondenzovaný chlorový plyn. Zkapalnělý chlor se pak odebírá z destilační kolony 32 jejím dnem, čímž se získává zkapalněný chlor 33. Není nutná žádná speciální konstrukce pro destilační kolonu. Může to být stejný typ, jako je patrová kolona nebo náplňová kolona používaná při obvyklé destilaci za zvýšeného nebo normálního tlaku.

Plyn, který byl oddělen v destilační koloně 32 a obsahuje přebytek kyslíkového plynu, anorganický plyn, malé množství chlorovodíkového plynu a nezkondenzovaný chlor proudí jako zbývající plyn potrubím 34. Aby se znovu využil kyslík ve zbývajícím plynu pro oxidaci surovinového chlorovodíku, přivádí se zpět potrubím 35 pro recyklovaný plyn a přimíchává se do směsného plynu obsahujícího chlorovodík a kyslík.

Anorganický plyn obsažený v surovinovém chlorovodíku a kyslíku postupně vzrůstá pokud jde o množství během kontinuálního provozu. Je tedy žádoucí uvolňovat zbývající plyn konstantně po částech jako odpadní plyn ven ze systému. Množství odpadního plynu, které se má vypustit potrubím 36 je určeno podle množství anorganického plynu obsaženého v odpadním plynu přiváděném přírodním potrubím 1 pro surovinu a kyslíku, přiváděném přírodním potrubím 4.

Je totiž nutné vypouštět více a více zbývajícího plynu potrubím 36, protože množství anorganického plynu obsaženého v surovinovém odpadním plynu a v kyslíku roste. Tudiž množství zbývajícího plynu, které se má uvolnit ze systému je určeno vhodně z hlediska výše uvedených podmínek.

Koncentrace chloru obsaženého v plynné fázi klesá, když roste kompresní tlak pro suchý výsledný plyn vedený potrubím 27 a sníží se chladicí teplota pro suchý výsledný plyn. V souhlase s tím, poklesne obsah chloru v části zbývajícího plynu, který je recyklován jako recyklovaný plyn do reaktoru 6 potrubím 35 pro recyklovaný plyn.

Reakce, při které se chlorovodík oxiduje kyslíkem, aby vytvořil chlor, je rovnovážná reakce, jak bylo ukázáno výše, reakční rovnicí 1. Když je množství chloru v recyklovaném plynu vedeném potrubím 35 vysoké, je rovnováha posunuta směrem k levé straně rovnice 1 tak, že množství vytvořeného chloru na jednotku množství chlorovodíku klesá a vytvoří se tedy méně chloru. Z tohoto hlediska je výhodné zvýšit kompresní tlak a současně snížit chladicí teplotu.

Je ovšem žádoucí snížit kompresní tlak a zvýšit chladicí teplotu, když se berou do úvahy množství energie, která se má použít a náklady na zařízení, které se má využívat.

Totíž kompresní tlak a chladicí teplota jsou takové povahy, že jsou určeny nejen reakč-

ními podmínkami, ale také ekonomickými podmínkami, jak bylo výše popsáno.

Kde je chlor stále ještě obsažen v nezanedbatelně vysokém množství ve zbývajícím plynu, který se má vypustit potrubím 36, je možné stlačit zbývajícím plynem, který se má vypustit potrubím 36 vyšším tlakem, než je počáteční kompresní tlak. Takto stlačený plyn se pak ochladí, aby zkondenzoval chlor, načež následuje destilace v oddělené destilační koloně, aby se chlor oddělil.

Příklad 1

Průchodem skrze výměník tepla (podrobením výměně tepla s chladným chlorovodíkovým plynem na výstupu z kolony s aktivovaným uhlím) bylo 50,6 kg za hodinu suroviny, totiž odpadního plynu (1,41 kgmol; chlorovodík: 93,7 % hmot., kyslík: 1,3 % hmot.; dusík: 2,0 % hmot.; oxid uhelnatý 2,8 % hmot., orthodichlorbenzen: /ODCB/: 0,2 % hmot.), vypouštěného při přetlaku 0,4 MPa a 30 °C z čistícího stupně TDI (tolylendiisokyanátu), ochlazeno na -2 °C. Odpadní plyn, ve kterém byla kondenzace ODCB snížena na asi 0,1 % hmot., pak byl ponechán procházet kolonou 2 naplněnou 100 kg aktivovaného uhlí (v zrnité formě 4x6 mm), které bylo získáno suchou destilací kokosových skořápek, čímž se snížila koncentrace ODCB na 0,4 % hmot. v chlorovodíkovém plynu.

Chlorovodíkový plyn pak byl zaveden do výměníku tepla, ve kterém byl chlorovodíkový plyn podroben výměně tepla s odpadním plynem jako surovinou, takže se chlorovodíkový plyn ohřál na teplotu 25 °C. Po přidavku 10,2 kg/h kyslíku (0,3 kgmol; kyslík: 99,6 % hmot., dusík: 0,4 % hmot.), byl výsledný směsný plyn dávkován do ohřívacího zařízení a byl pak zahřát na 200 °C ohřátou parou. Takto zahřátý směsný plyn byl pak ponechán procházet kolonou (neznázorněnou) naplněnou 10 kg katalyzátoru (v zrnité formě 5x10 mm) 1%ního (hmotnostně) palladia naneseného na nosiči z oxidu hlinitého, čímž byl CO v chlorovodíkovém plynu převeden na CO₂, čímž se snížil obsah oxidu uhelnatého na 0,1 % hmot. nebo méně.

Výsledný směsný plyn byl pak přidáván s 24,5 kg/h plynu (0,7 kgmol); chlorovodík: stopy, kyslík: 40,8 % hmot., voda: stopy, chlor: 9,7 % hmot., dusík: 26,3 % hmot., plynný oxid uhličitý: 33,2 % hmot.,) recyklovaným potrubím 35, načež následovalo zavedení do reaktoru 6 s fluidní vrstvou.

Reaktor 6 s fluidní vrstvou byl válcový reaktor, který měl asi 0,3 m průměr a byl asi 3 m vysoký a byl vyložen niklem. Fluidní reaktor 6 byl naplněn 39,5 kg zrnitého chromoxidového katalyzátoru, který měl velikost částic 50 až 60 mikrometrů. Katalyzátor byl získán přidáním koloidního oxidu křemičitého jako pojiva k hydroxidu chromitému, který byl předem vysrážen roztokem vodného amoniaku z vodného roztoku dusičnanu chromitého, přičemž částice se vytvořily z výsledné kaše rozprašováním sušením a pak se částice kalcinovaly při teplotě 600 °C.

Výše uvedený směsný plyn chlorovodíkového plynu, kyslíkového plynu a recyklovaný kyslík obsahujícího plynu, byl podroben kontinuální oxidační reakci v reaktoru s fluidní vrstvou při teplotě 400 °C v přítomnosti tohoto katalyzátoru. Výsledný plyn (chlorovodík: 17,6 % hmot., kyslík: 15,1 % hmot., voda: 9,4 % hmot., chlor: 39,8 % hmot., dusík: 5,9 % hmot., oxid uhličitý: 12,2 % hmot., chrom: 0,05 % hmot.,) získaný oxidací byl dávkován v množství 85,3 kg/h (2,2 kgmol) do promývací kolony 8 chromu.

Promývací kolona 8 chromu zahrnuje absorpční kolonu 9 chlorovodíkového plynu ve své horní části a je to kolona obsahující uvnitř náplňový materiál a mající průměr 0,3 m a výšku asi 6 m. Spodní kolona slouží k promývání chromu. Voda se rozstřikuje z vrchu promývací kolony a je odebírána dnem. Voda stále cirkuluje. Teplota cirkulované vody byla řízena na 120 °C pomocí chladiče.

Chlorovodík a odpařená a rozptýlená část chromu obsaženého jako základní složka v katalyzátoru, které jsou obsaženy ve výsledném plynu, byly promyty vodou, takže byly převedeny do vodného roztoku. Aby se odebíral vodný roztok s konstantní koncentrací chromu při recy-

klaci a znovu použití vodného roztoku, přidává se voda vždy v konstantní míře do cirkulačního systému, takže vodný roztok se vždy kontinuálně odebírá s koncentrací chromu asi 1,0 % hmot. Vodný chlorovodíkový roztok s chromovými složkami, které jsou v něm rozpouštěny, byl pak neutralizován zásadou a pak znovu získán.

Výsledný plyn, který vytekl z mlhovinového separátoru opatřeného na vrcholu náplňového materiálu v promývací koloně chromu, byl zaveden do absorpční kolony 9 chlorovodíkového plynu. Absorpční kolona 9 byla naplněna Raschigovými kroužky o průměru 2,54 cm. Voda o teplotě 25 °C byla přiváděna v množství 38,5 kg za hodinu s vrchu tak, aby promývala výsledný plyn protiproudě. Po promytí voda, jejíž teplota stoupla na 70 °C byla ochlazená na 50 °C v chladiči a pak recyklována pro nové použití k promývání.

Během promývání byl recyklovaný promývací roztok (vodný roztok chlorovodíku); chlorovodík: 24,7 % hmot., voda: 74,6 % hmot., chlor: 0,7 % hmot.) o teplotě 70 °C byl odebírán v množství asi 60 kg/h výstupem cirkulačního čerpadla.

Výsledný plyn, který byl promyt vodou v promývací koloně 9 chlorovodíku, aby se snížila koncentrace chlorovodíkového plynu na stopové množství, byl ochlazen na 20 °C chladičem a pak vypouštěn do promývací kolony 21 s kyselinou sírovou.

Promývací kolona 21 s kyselinou sírovou obsahovala náplňový materiál a byla asi 0,3 m široká a asi 7 m vysoká a byla rozdělena do 2 částí, to je na horní promývací kolonu a na spodní promývací kolonu, které byly obě obloženy PVC.

Do horní části horní promývací kolony byla přiváděna 90 až 95% kyselina sírová o teplotě 50 až 60 °C k promytí výsledného plynu protiproudě tak, aby se plyn vysušil.

Část kyseliny sírové, která se naakumulovala na spodku horní promývací kolony po promytí výsledného plynu, byla odtahena a ochlazená na 50 až 60 °C chladičem a pak byla recyklována recyklačním čerpadlem pro nové použití v promývací koloně s kyselinou sírovou. Do tohoto recyklačního systému byla konstantně nahrazována 98% kyselina sírová v množství 3,0 kg/h, aby se udržela koncentrace kyseliny sírové na 90 až 95 %.

Zbývající část kyseliny sírové tekla dolů na dno horní promývací kolony a byla nechána, aby tekla dolů do vrchní části spodní promývací kolony, kde byl výsledný plyn podroben dalšímu protiproudému promývání a sušení. Kyselina sírová, která vytekla dolů na dno spodní promývací kolony pak byla odebírána a její teplota nastavena na hodnotu 50 až 60 °C chladičem. Pak byla přiváděna zpět, to znamená recyklována jako 70% kyselina sírová recyklačním čerpadlem do horní části spodní promývací kolony, aby promývala a sušila výsledný plyn.

Z výstupu recyklačního čerpadla tohoto recyklačního systému byla přibližně 80% kyselina sírová odebírána v množství 4,2 kg za hodinu.

Výsledný plyn o teplotě 50 °C (chlorovodík: stopy, kyslík: 20,8 % hmot., voda: stopy, chlor: 54,2 % hmot., dusík: 8,2 % hmot., oxid uhličitý: 16,8 % hmot.), který vytékal z promývací kolony s kyselinou sírovou, byl přiváděn v množství 61,9 kg za hodinu (1,3 kgmol) do kompresoru 28, ve kterém byl stlačen z přetlaku 0,4 MPa na přetlak 2,5 MPa, načež následovalo ochlazení na -2,5 °C.

Takto stlačený výsledný plyn, který byl ochlazen na -2,5 °C byl pak přiváděn do destilační kolony 32, aby zkapalnil a oddělil se úplně chlor. Tato destilační kolona měla vnitřní průměr asi 0,15 m a výšku asi 6 m a byla uvnitř naplněna náplňovým materiálem. V její vrchní části byl uspořádán chladič 37, který chladil výsledný plyn pomocí chladicího zařízení.

Stlačený výsledný plyn přiváděný do střední části destilační kolony 32 byl ochlazen chladičem uspořádaným ve vrchní části. Chlor ve výsledném plynu byl zkapalněn a zkondenzován při asi -17 °C tak, že zkapalněnému chloru bylo dovoleno proudit dolů náplňovým materiálem v koloně na dno destilační kolony.

Během proudění zkapalněného chloru dolů, zkapalněný chlor destiloval a nečistoty v zkapalněném chloru byly vypouštěny spolu se zbývajícím plynem jako je kyslík do hlavy destilační kolony. Zkapalněný chlor na dně byl oddělen v množství 30,8 kg za hodinu (0,4 kgmol) potrubím 33.

Zkapalněný chlor měl následující složení: chlorovodík: stopy, kyslík: 0,6 % hmot., voda: stopy, chlor: 99,9 % hmot., dusík: stopy, oxid uhličitý: 0,4 % hmot.

Na druhé straně nezkapalněný plyn, to je zbývajícím plyn, který byl vypouštěn do hlavy destilační kolony byl převážně tvořen kyslíkem a také obsahoval anorganický plyn. (Chlorovodík: stopy, kyslík: 40,8 % hmot., voda: stopy, chlor: 9,7 % hmot., dusík: 16,3 % hmot., oxid uhličitý: 33,2 % hmot. Zbývajícím plyn pak byl recyklován v množství 24,5 kg za hodinu potrubím 35 a přimíchán do směsného plynu, který se měl přivádět do vstupu reaktoru 6.

Část zbývajícím plynu 36 byla přiváděna v množství 6,6 kg za hodinu do dekontaminační kolony (neznázorněno), ve které byl promyt vodou, načež se nechal uniknout do atmosféry.

Příklad 2

Jako surovinový plyn byl použit plyn obsahující 39,7 kg za hodinu (1,1 kgmol) chlorovodíkového plynu o přetlaku 0,4 MPa a teplotě 28 °C, který měl přesně totéž složení jako surovinový plyn použitý v příkladu 1, oxidace chlorovodíkového plynu se prováděla přesně stejným způsobem a zařízením jako v příkladu 1, kromě následujících modifikací:

1. Po úpravě aktivovaným uhlím byla druhá surovina, to je kyslík, zaváděna v množství 8,0 kg za hodinu (0,25 kgmol) oproti 10,2 kg za hodinu (0,3 kgmol) v příkladu 1.
2. Rychlost proudění recyklovaného plynu obsahujícího kyslík, který byl recyklován potrubím 35, byla zvýšena na 38 kg za hodinu (1,1 kgmol) z 24,5 kg za hodinu (0,7 kgmol) v příkladu 1. V příkladu 1 měl recyklovaný plyn obsahující kyslík následující složení: chlorovodík: stopy, kyslík: 40,8 % hmot., voda: stopy, chlor: 9,7 % hmot., dusík: 16,3 % hmot., oxid uhličitý: 33,2 % hmot.

Na druhé straně jeho složení v příkladu 2 bylo:
chlorovodík: stopy, kyslík: 42,1 % hmot., voda: stopy, chlor: 9,8 % hmot., dusík: 15,9 % hmot., oxid uhličitý: 32,2 % hmot. Kyslík byl totiž přiváděn v množství 0,75 mol na mol surovinového chlorovodíku oproti 0,5 molům na mol surovinového chlorovodíku v příkladu 1.

3. Katalyzátor použitý ve fluidním reaktoru 6 byl připraven ponořováním oxidu křemičitého ve formě nosiče, který měl objem pórů 1,0 cm³/g a průměrnou velikost částic 50 až 60 mikrometrů, do vodného roztoku bezvodé kyseliny chromové, načež následovala kalcinace při 500 °C. Katalyzátor obsahoval 60 % hmot. oxidu chromitého. Reaktor byl naplněn 30,9 kg katalyzátoru připraveného výše uvedeným ponořovacím postupem.

4. V příkladu 1 měl výsledný plyn získaný oxidační reakcí následující složení: chlorovodík: 17,6 % hmot., kyslík: 15,1 % hmot., voda: 9,4 % hmot., chlor: 39,8 % hmot., dusík: 5,9 % hmot., oxid uhličitý: 12,2 % hmot., chrom: 0,05 % hmot., a byl vypouštěn v množství 85,3 kg za hodinu (2,2 kgmol) z reaktoru. V příkladu 2 měl výsledný plyn následující složení: chlorovodík: 14,4 % hmot., kyslík: 21,4 % hmot., voda: 7,2 % hmot., chlor: 32,6 % hmot., dusík: 8,0 % hmot., oxid uhličitý: 16,4 % hmot., chrom: 0,06 % hmot., a byl vypouštěn v množství 85,6 kg za hodinu (2,2 kgmol).

5. V příkladu 1 byla přiváděna voda o teplotě 25 °C v množství 38,5 kg/h do hlavy absorpční kolony 9 chlorovodíkového plynu a z promývání byla odebírána v množství 60 kg za hodinu z výstupu recyklačního čerpadla. V příkladu 2 byla voda přiváděna v množství 32,5 kg za hodinu a na výstupu z recyklačního čerpadla byla odebírána v množství 49 kg za hodinu (složení obou promývacích roztoků byla tatáž).

6. V promývací koloně 21 s kyselinou sírovou byla 98% kyselina sírová doplňována 3,0 kg za hodinu, zatímco byla odebírána 70% kyselina sírová v množství 42,2 kg za hodinu v příkladu 1.

Na druhé straně 98% kyselina sírová byla doplňována v množství 2,31 kg/h, zatímco 70% kyselina sírová byla odebírána v množství 5,0 kg za hodinu v příkladu 2.

7. V příkladu 1 měl výsledný plyn o teplotě 50 °C, který proudil z promývací kolony s kyselinou sírovou následující složení: chlorovodík: stopy, kyslík: 20,8 % hmot., voda: stopy, chlor: 54,2 % hmot., dusík: 8,2 % hmot., oxid uhličitý: 16,8 % hmot. a byl vypouštěn v množství 61,9 kg za hodinu (1,3 kgmol) do kompresoru 28.

V příkladu 2 měl výsledný plyn o teplotě 50 °C následující složení: chlorovodík: stopy, kyslík: 27,4 % hmot., voda: stopy, chlor: 41,2 % hmot., dusík: 10,3 % hmot., oxid uhličitý: 21,1 % hmot. a byl vypouštěn v množství 66,8 kg za hodinu (1,5 kgmol) do kompresoru 28.

Jako při postupu v příkladu 1 byla oxidace prováděna za výše uvedených podmínek. Jako výsledek byl získán zkapalněný chlor v množství 23,6 kg za hodinu (0,34 kgmol) ze dna destilační kolony 32 a potrubím 33. Jeho složení bylo přesně stejné jako složení zkapalněného chloru v příkladu 1. Dále část nezkapalněného plynu, která byla vypouštěna z hlavy destilační kolony, byla uvolňována v množství 5,3 kg za hodinu potrubím 36 do dekontaminační kolony (neznázorněné) uspořádané vně reakčního systému.

Příklad 3

Odpadní plyn, který byl vypouštěn z chloračního stupně benzenu a obsahoval 1 % benzenu, procházel jako surovina kolonou naplněnou 2 kg aktivovaného uhlí, takže koncentrace benzenu v chlorovodíkovém plynu byla snížena po úpravě na asi 100 ppm.

Katalyzátor byl připraven následujícím způsobem:

V 30 litrech deionizované vody byly rozpuštěny 3,0 kg dusičnanu chromitého nonahydrátu. Za důkladného míchání výsledného roztoku bylo po dobu 30 minut po kapkách přidáno 2,9 kg 28% vodného roztoku amoniaku. Do kaše výsledné sraženiny byla přidána deionizovaná voda, aby ji zředila na 200 litrů. Potom byla ponechána zředěná kaše stát přes noc a pak byla podrobena opakované dekantaci, aby se promyla sraženina. Pak byl přidán koloidní oxid křemičitý v množství 10 % celkového množství směsi, která byla získána po kalcinaci. Směsná kaše pak byla vysušena v rozprašovací sušárně, čímž se získal prášek. Tento prášek pak byl kalcinován při 600 °C po dobu 3 hodin v kyslíkové atmosféře.

Prášek byl pak proset pomocí JIS standardních sít, aby se shromáždily částice o průměrné velikosti částic 50 až 60 mikrometrů jako chromový katalyzátor.

Niklový fluidní reaktor o vnitřním průměru 5 cm byl pak naplněn 375 g výše uvedeného katalyzátoru. Zatímco byl externě ohříván reaktor na teplotu 340 °C fluidní pískovou lázní, byl aktivovaný uhlím upravený plyn a kyslíkový plyn zaváděn rychlostí 1,25 normálních litrů za minutu pro uhlím upravený plyn a 0,63 normálních litrů za minutu pro kyslíkový plyn do katalyzátorové vrstvy a pak byl podroben oxidační reakci, přičemž se katalyzátor udržoval ve fluidním stavu.

Teplota katalyzátorové vrstvy vzrostla na 350 °C vlivem vývoje tepla. Plyn, který proudil ven z reaktoru byl zaváděn do odlučovače vytvořeného z absorpční baňky s vodným roztokem hydroxidu sodného, které byly zapojeny v sérii. Vodný roztok jodidu draselného a vodný roztok hydroxidu sodného byly titrovány příslušně thiosíranem sodným a chlorovodíkovou kyselinou pro kvantitativní analýzu nezreagovaného chlorovodíku a výsledného chloru.

Konverze chlorovodíku byla 70% bezprostředně po zahájení reakce. Dokonce po 200 hodinách byla získána ještě 69% konverze. Po reakci byl obsah uhlíku v katalyzátoru 50 ppm jak je uvedeno v experimentu 1 v tabulce 1.

Z důvodů srovnání byla podobná oxidační reakce provedena za použití suroviny jako je odpadní plyn, který nebyl upraven aktivovaným uhlím a obsahoval 1 % hmot. benzenu. Další oxidační reakce byla také provedena při různém množství přebytečného kyslíku, aby se zjistil pokles konverze a obsah uhlíku v katalyzátoru po reakci. Výsledky jsou uvedeny v experimentech 2 a 3 v tabulce 1.

Tabulka 1

Prostorová rychlost HCl = 200 normálních litrů na kg katalyzátoru za hodinu při teplotě 350°C

experiment číslo	O ₂ /HCl mólarší poměr	konverze (%)		obsah uhlíku (ppm)
		na začátku	po 200 h	
1	0,5	70	69	50
2	0,5	70	61	800
3	0,3	60	34	5.000

Příklad 4

Jako surovina byl použit odpadní plyn, který byl vypouštěn z fosgenačního stupně tolylendiaminu a obsahoval 10 % objemových plynného oxidu uhličitého kromě chlorovodíku. Po přidavku kyslíku k tomuto odpadnímu plynu byl směsný plyn přiváděn do oxidačního zařízení vyrobeného z niklu.

Oxidační zařízení bylo naplněno 1 kg katalyzátoru ve formě pelet, který obsahoval 1 % objemové palladia uloženého na nosiči vyrobeném z oxidu hlinitého. Když byla teplota oxidačního zařízení udržována na 300 °C, byl obsah plynného oxidu uhelnatého v odpadním plynu 3 % hmot. na výstupu z oxidačního zařízení.

Fluidní reaktor vyrobený z niklu, který měl vnitřní průměr 10 cm a který byl naplněn 1507 g chromoxidového katalyzátoru připraveného v příkladu 3, byl externě zahříván na teplotu 370 °C fluidní pískovou lázní. Výše uvedený odpadní plyn a kyslík byly pak zavedeny v množstvích 13 normálních litrů za minutu (HCl: 12,6 normálních litrů, CO: 0,4 normál. litru, CO₂: 0,98 normálního litru) a 6,3 norm. litru za minutu (HCl základ, prostorová rychlost 500 normálních litrů na kg katalyzátoru za hodinu; míra přebytku kyslíku: 100 %) do fluidní vrstvy, čímž došlo k oxidační reakci, přičemž se udržoval katalyzátor ve fluidním stavu.

Teplota katalyzátorové vrstvy vzrostla na 400 °C vlivem vývoje tepla. Plyn, který proudil z reaktoru, byl pak zaveden do odlučovače, tvořeného absorpční baňkou s vodným roztokem hydroxidu sodného. Vodný roztok jodidu draselného a vodný roztok hydroxidu sodného byly titrovány thiosíranem sodným a chlorovodíkovou kyselinou, takže nezreagovaný chlorovodík a vytvořený chlor byly úplně analyzovány.

Bezprostředně na začátku reakce byla konverze chlorovodíku 68 %. Bylo dosaženo 66 % konverze dokonce po 200 hodinách. Dokonce po 200 hodinovém probíhání reakce byla ztráta hmotnosti katalyzátoru 30 g. Byla to pouhá 2 % množství katalyzátoru naplněného na začátku.

Pro srovnání byl odpadní plyn, který byl vypouštěn z fosgenačního stupně tolylendiaminu a obsahoval 10 % hmot. oxidu uhelnatého a plynný kyslík, byly zaváděny v množstvích 14 normálních litrů za minutu (HCl: 12,6 normálního litru, CO: 1,4 normálního litru) a 6,3 normálního litru za minutu (HCl základ, prostorová rychlost 500 normálních litrů na kg katalyzátoru za minutu, míra přebytku kyslíku: 100 %) do výše zmíněné fluidní vrstvy, kde docházelo k oxidační reakci, přičemž se katalyzátor udržoval ve fluidním stavu.

Teplota katalyzátorové vrstvy vzrostla na 400 °C vlivem vývoje tepla. Nezreagovaný chlorovodík a vytvořený chlor byly kvantitativně analyzovány stejným způsobem jako bylo popsáno výše.

Konverze chlorovodíku byla 65% bezprostředně po zahájení reakce. Po 200 hodinách však klesla na 55 %. Po 200 hodinách průběhu reakce byla ztráta katalyzátoru 90 g. To bylo více jak 6 % množství katalyzátoru naplněného na začátku.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby chloru oxidací odpadního plynu vznikajícího jako vedlejší produkt v reakčním stupni organické sloučeniny a obsahujícího chlorovodík vyznačený tím, že chlorovodík se podrobí oxidační reakci při teplotě 300 až 500 °C v přítomnosti chromoxidového katalyzátoru pomocí kyslíku v množství alespoň 0,25 mol na 1 mol chlorovodíku obsaženého v odpadním plynu, reakční směs se rychle ochladí, přičemž tato směs obsahuje převážně chlor, vodu, nezreagovaný chlorovodík, kyslík a odpařený chrom, pak se směs promyje vodou, čímž se získá chrom ve vodném roztoku, zbývající část výsledného plynu se znovu promyje vodou pro absorpci nezreagovaného chlorovodíku ve vodě, takže se získá nezreagovaný chlorovodík jako vodný roztok, chlorovodíku a potom se promyje kyselinou sírovou, aby se z něj odstranila voda, načež se stlačí, přičemž tato část obsahující převážně chlor a nezreagovaný kyslík se tímto zbaví chloru, zkapalněním a část nebo celkové množství zbývajícího plynu se recykluje do oxidačního stupně.
2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se kyslík použije v množství 0,5 až 2 moly na 1 mol chlorovodíku.
3. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že oxidační reakce se provádí při 350 až 450 °C.
4. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že oxidační reakce se provádí při přetlaku 0,3 až 0,4 MPa.
5. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že oxidační reakce se provádí v reakční zóně, jejíž materiál obsahuje maximálně 1 % hmot. železa.
6. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že získávání chromu se provádí při teplotě 90 až 130 °C v promývací koloně.
7. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že oxidace odpadního plynu se provádí v přítomnosti chromoxidového katalyzátoru po snížení obsahu organické sloučeniny v odpadním plynu na koncentraci nižší než 1 % hmot.
8. Způsob podle bodu 7 vyznačený tím, že obsah organické sloučeniny se sníží adsorpcí organické sloučeniny na aktivovaném uhlí.
9. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že oxidace odpadního plynu se provádí v přítomnosti chromoxidového katalyzátoru po snížení obsahu oxidu uhelnatého v odpadním plynu na koncentraci nižší než 10 % objemových.
10. Způsob podle bodu 9 vyznačený tím, že obsah oxidu uhelnatého se sníží přiváděním oxidu uhelnatého do styku s kyslíkem v přítomnosti palladiového katalyzátoru, který obsahuje oxid hlinitý jako nosič a převádí oxid uhelnatý na plynný oxid uhličitý.

