

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 266 082 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 / 304 278 3
(31) 151749
151750

(22) 29.06.87
(32) 30.06.86
30.06.86

(44) 22.03.89
(33) JP

(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, Wirbelschichtbettreaktor, Katalysator

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Chlor. Angegeben wird ein verbessertes Verfahren für die Herstellung von Chlor. In einem Wirbelschichtbettreaktor, der einen spezifischen äquivalenten Durchmesser aufweist und aus einem Material mit einem besonderen Eisengehalt hergestellt worden ist, werden Hydrogenchlorid und Sauerstoff in speziellen Gasvolumina und mit einem spezifischen molaren Verhältnis, einer bestimmten Oberflächengeschwindigkeit, einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck in Anwesenheit eines Katalysators umgesetzt, der hauptsächlich aus einem Chromoxid besteht und eine spezifische Teilchengrößenverteilung aufweist. Der Katalysator wird in einer Menge in den Reaktor eingefüllt, daß sich eine spezifische Katalysatorschichthöhe in Ruhe ergibt. Der Katalysator kann seine hohe Aktivität über längere Zeit beibehalten.

ISSN 0433-6461

8 Seiten

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Chlor durch Umsetzen von Hydrogenchlorid und Sauerstoff in Anwesenheit eines Katalysators, der ein Chromoxid als Hauptbestandteil enthält, in einem Wirbelschichtbettreaktor, **dadurch gekennzeichnet**, daß
 - (i) als dieser Reaktor ein Wirbelschichtbettreaktor verwendet wird, dessen Gas-Kontaktierungsabschnitte jeweils aus einem Material mit einem Eisengehalt von 1 Gew.-% oder weniger hergestellt sind und der einen äquivalenten Durchmesser von wenigstens 0,05 m aufweist,
 - (ii) als der Katalysator ein Chromoxid-Katalysator, der eine mittlere Teilchengröße von 40 bis 100 µm und eine maximale Teilchengröße von 200 µm oder kleiner aufweist und wenigstens 10 Gew.-%-Teilchen mit einer Teilchengröße von 40 µm und kleiner enthält, in den besagten Wirbelschichtbettreaktor eingefüllt wird, wobei der Chromoxid-Katalysator in solch einer Menge eingefüllt wird, daß die Katalysatorschichthöhe in dem verwendeten Reaktor wenigstens 0,1 m beträgt, wenn der Chromoxid-Katalysator in Ruhe ist,
 - (iii) ein erstes Beschickungsgas als eine Sauerstoffquelle und ein zweites Beschickungsgas als eine Hydrogenchloridquelle in den Reaktor in solchen Mengen eingebracht werden, daß das molare Verhältnis von Sauerstoff in dem ersten Beschickungsgas zu dem Hydrogenchlorid in dem zweiten Beschickungsgas wenigstens 0,25 beträgt und das Hydrogenchlorid in dem zweiten Beschickungsgas mit einer Rate von 100 bis 1800 Ni pro Stunde und pro kg des in den Reaktor eingefüllten Chromoxid-Katalysators zugeführt wird,
 - (iv) das erste und das zweite Beschickungsgas mit einer Oberflächengeschwindigkeit von 0,1 bis 1 m/s durch den Reaktor nach oben strömen gelassen wird und
 - (v) die innere Temperatur und der innere Druck des Reaktors entsprechend auf 350 bis 450°C und wenigstens Normaldruck gesteuert wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß beim Zuführen des ersten und des zweiten Beschickungsgases in den Reaktor das erste und das zweite Beschickungsgas voneinander getrennt werden und das erste Beschickungsgas an einem Punkt stromaufwärts von dem zweiten Beschickungsgas in bezug auf die Richtung der nach oben gerichteten Strömung des ersten und des zweiten Beschickungsgases durch den Reaktor zugeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß Stickstoff und/oder Kohlendioxid in einer Gesamtkonzentration von nicht mehr als dem 5fachen in Molen des Sauerstoffes, der dem Reaktor zugeführt wird, in wenigstens einem der beiden Beschickungsgase enthalten ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Chromoxid-Katalysator dadurch erhalten worden ist, daß Chromhydroxid, das durch Umsetzen eines Chrom(III)Salzes und einer basischen Verbindung nach dem Ausfällungs- oder Präzipitationsverfahren erhalten worden ist, und Siliziumoxid gemischt worden sind und dann das erhaltene Gemisch bei einer Temperatur calciniert worden ist, die niedriger als 800°C war.
5. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Chromoxid-Katalysator erhalten worden ist, indem Siliziumoxid in eine wäßrige Lösung von einem wasserlöslichen Chromsalz oder Chromtrioxid eingetaucht und dann das so getauchte Siliziumoxid getrocknet und calciniert worden ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Chlor durch Oxidieren eines Abgases, das Chlorwasserstoffgas (Hydrogenchloridgas) enthält, mit einem sauerstoffhaltigen Gas, und sie bezieht sich spezieller auf ein Verfahren zur Herstellung von Chlor durch Oxidieren eines Abgases, das im Verlauf der Herstellung verschiedener Verbindungen anfällt, mit einem sauerstoffhaltigen Gas in einem Wirbelschichtbettreaktor.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Chlor wird in einem großen Maßstab durch Elektrolyse von Sole hergestellt. Trotz der ständig ansteigenden Nachfrage nach Chlor besteht ein immer geringeres Bedürfnis für Ätznatron oder kautische Soda, die gleichzeitig bei der Elektrolyse von Sole auftritt. Unter diesen Umständen ist es deshalb schwierig, dieses Ungleichgewicht in der Nachfrage nach diesen Verbindungen zu bewältigen.

Andererseits fällt eine große Menge Chlorwasserstoff als Nebenprodukt in Reaktionen verschiedener Verbindungen, z. B. bei der Chlorierung oder Phosgenierung organischer Verbindungen, an. Da diese Nebenproduktion von Chlorwasserstoff weit größer als die Nachfrage auf dem Markt ist, wird ein wesentlicher Anteil Chlorwasserstoff, der als ein Nebenprodukt anfällt, als Abfall weggeworfen, ohne daß er wirksam ausgenutzt wird. Die Kosten für die Beseitigung sind inzwischen auch auf hohe Werte angestiegen.

Es ist deshalb möglich, die hohe Nachfrage nach Chlor unter Vermeidung der Entwicklung des Ungleichgewichtes in der Herstellung von Ätznatron unter der Voraussetzung zu erfüllen, daß Chlor wirksam aus Hydrogenchlorid rückgewonnen werden kann, das in großem Volumen weggeworfen wird, wie vorstehend beschrieben wurde.

Die Reaktion, in der Hydrogenchlorid oxidiert wird, um Chlor zu erzeugen, ist seit vielen Jahren als das Deacon-Verfahren bekannt. Herkömmlicherweise wurden Katalysatorsysteme auf Kupferbasis, deren Geschichte bis zu der Erfindung von Deacon im Jahre 1868 zurückgeht, als diejenige angesehen, die die beste Aktivität zeigen. Eine Anzahl von sogenannten Deacon-Katalysatoren, bei denen verschiedene Verbindungen als dritte Komponenten zu Kupferchlorid und Kaliumchlorid hinzugegeben werden, sind bereits vorgeschlagen worden. Diese katalytischen Reaktionen erfordern jedoch erhöhte Temperaturen von 400°C und höher und sind von Problemen in Verbindung mit der Lebensdauer der jeweiligen Katalysatoren begleitet.

Es ist auch eine Vielzahl von Vorschlägen gemacht worden, Chromoxide als Katalysatoren anstelle von derartigen Deacon-Katalysatoren zu verwenden. Keiner von diesen Chromoxid-Katalysatoren zeigte jedoch ausreichende Aktivität. Beispielsweise wurde in den britischen Patenten Nr. 584 790 und 876 667 beschrieben, CrO_3 als Chromoxid-Katalysator zu verwenden, in dem Chrom dreiwertig ist, indem CrO_3 auf Aluminiumoxid als Träger aufgebracht wird und dann mit Wasserstoff calciniert oder reduziert wird. Es wurden jedoch nur niedrige Umwandlungen beschrieben. Diese Chromoxid-Katalysatoren können hohe Anfangsumwandlungen liefern, aber ihre Aktivitäten sinken signifikant. Als Verbesserung für die in den vorstehend genannten britischen Patenten beschriebenen Verfahren ist auch in dem britischen Patent Nr. 846 832 vorgeschlagen worden, Chromylchlorid in Hydrogenchlorid als eines der Ausgangsmaterialien einzumischen mit dem Ziel, eine hohe Umwandlung aufrechtzuerhalten.

Wie bereits angegeben wurde, sind Chromoxid-Katalysatoren mit dem Nachteil behaftet, daß ihre Aktivitäten sinken, wenn Reaktionen über längere Zeitdauern durchgeführt werden.

Ziel der Erfindung

Ein Ziel dieser Erfindung ist es, ein Verfahren zur industriellen Herstellung von Chlor mit einer hohen Volumen- oder Raumgeschwindigkeit und einer hohen Umwandlung ohne die Nachteile der bekannten Verfahren zu schaffen, insbesondere ein Verfahren zur industriellen Herstellung von Chlor zu schaffen, bei dem ein Chromoxid-Katalysator verwendet wird und Sauerstoff in einer Überschußmenge relativ zu Hydrogenchlorid eingesetzt wird.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Herstellung von Chlor bereitzustellen, welches die Nachteile der bekannten Verfahren überwindet.

Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben ausgedehnte Untersuchungen mit dem Ziel durchgeführt, die vorstehend beschriebene Aufgabe zu lösen. Als Ergebnis wurde gefunden, daß (1) die Verwendung eines Chromoxid-Katalysators, der nach einem spezifischen Verfahren hergestellt wird, Chlor bei einer Temperatur von 300 bis 500°C, mit einer hohen Raumgeschwindigkeit und mit einer hohen Umwandlung unter der Voraussetzung herstellen kann, daß Sauerstoff in einer Überschußmenge relativ zu Hydrogenchlorid verwendet wird, (2) für erfolgreiches Anwenden des Verfahrens in der Industrie es unerlässlich ist, das Verfahren immer in einer oxidierenden Atmosphäre von Sauerstoff so durchzuführen, daß die Reaktion eine lange Zeitdauer durchgeführt werden kann, wobei die Aktivität des Chromoxid-Katalysators auf einem hohen Niveau gehalten wird, und (3) wenn der Chromoxid-Katalysator in der Reaktion über eine lange Zeitdauer verwendet wird, ein Anteil von Chrom als ein aktiver Bestandteil in Form seiner Oxide und Chloride verdampft und um so stärkere Verdampfung eintritt, je höher die Temperatur wird, und es deshalb notwendig ist, lokales Ansteigen der Reaktionstemperatur zu vermeiden und die Temperatur der Katalysatorschicht konstant zu halten.

Es ist nun gefunden worden, daß diese Ziele erreicht werden können, indem die Oxidation von Hydrogenchlorid in einem Wirbelschichtbettreaktor durchgeführt wird, was zur Fertigstellung dieser Erfindung geführt hat.

Gemäß einer Ausführungsform dieser Erfindung wird deshalb ein Verfahren zur Herstellung von Chlor durch Umsetzen von Hydrogenchlorid und Sauerstoff in Anwesenheit eines Katalysators, der ein Chromoxid als seinen Hauptbestandteil enthält, in einem Wirbelschichtbettreaktor geschaffen, das:

- (i) Vorsehen eines Wirbelschichtbettreaktors als diesen Reaktor, dessen Gaskontaktierungsabschnitte jeweils aus einem Material mit einem Eisengehalt von 1 Gew.-% oder weniger hergestellt sind und der einen äquivalenten Durchmesser von wenigstens 0,05 m aufweist,
- (ii) Einfüllen eines Chromoxid-Katalysators als Katalysator, der eine mittlere Teilchengröße von 40 bis 100 µm und eine maximale Teilchengröße von 200 µm oder kleiner aufweist und wenigstens 10 Gew.-% an Teilchen mit Teilchengrößen von 40 µm und weniger enthält, in den Wirbelschichtbettreaktor, wobei dieser Chromoxid-Katalysator in solch einer Menge eingefüllt wird, daß er eine Katalysatorschichthöhe in dem verwendeten Reaktor von wenigstens 0,1 m bildet, wenn der Chromoxid-Katalysator in Ruhe ist,
- (iii) Zuführen eines ersten Beschickungsgases als eine Sauerstoffquelle und eines zweiten Beschickungsgases als eine Hydrogenchloridquelle in den so verwendeten Reaktor in solchen Mengen, daß das molare Verhältnis von Sauerstoff in dem ersten Beschickungsgas zu Hydrogenchlorid in dem zweiten Beschickungsgas wenigstens 0,25 ist und das Hydrogenchlorid in dem zweiten Beschickungsgas mit einer Rate von 100 bis 1 800 NI pro Stunde und pro kg des in den verwendeten Reaktor eingefüllten Chromoxid-Katalysators zugeführt wird,

- (iv) Bewirken, daß das erste und das zweite Beschickungsgas mit einer Oberflächengeschwindigkeit von 0,1 bis 1 m/s durch den verwendeten Reaktor nach oben strömt, und
- (v) Steuern der inneren Temperatur und des inneren Druckes des verwendeten Reaktors auf 350 bis 450°C und wenigstens Normaldruck umfaßt.

Gemäß dem Verfahren dieser Erfindung wird der teilchenförmige Chromoxid-Katalysator in dem Wirbelschichtbettreaktor verwendet. Das Verfahren ist deshalb im wesentlichen frei von lokalen Temperaturanstiegen, die aufgrund der Reaktionswärme in der Katalysatorschicht beobachtet werden, wenn ein Festbettreaktor verwendet wird. Als Folge davon kann weniger Chrom verdampfen. Es ist auch möglich, eine frische Beschickungsmenge an Katalysator nachzufüllen zum Wiederauffüllen des verdampften Anteils an Chrom oder zur Zeit einer Aktivitätsverminderung im Verlauf eines kontinuierlichen Betriebes. Das Verfahren dieser Erfindung ist deshalb ein industriell wertvolles Verfahren, das die stabile und kontinuierliche Herstellung von Chlor aus Hydrogenchlorid oder Chlorwasserstoff mit einer hohen Raumgeschwindigkeit und einer hohen Umwandlung über eine lange Zeitdauer gestattet.

Ausführungsbeispiel

Der Chromoxid-Katalysator (hier abgekürzt als „der verwendete Katalysator“ bezeichnet), der bei der praktischen Durchführung des Verfahrens dieser Erfindung brauchbar ist, enthält Chromoxid (Cr_2O_3) als seinen Hauptbestandteil und kann entweder durch Ausfällen (Präzipitieren) oder durch ein Tauchverfahren hergestellt werden.

Wenn nach dem Ausfällungsverfahren gearbeitet wird, wird Chromhydroxid, das als ein Präzipitat von einem Chrom(III)-Salz und einer basischen Verbindung synthetisiert worden ist, bei einer Temperatur unterhalb von 800°C calciniert. Das so erhaltene Chromoxid wird zu Teilchen vermahlen. Üblicherweise wird Siliziumoxid als ein Bindemittel hinzugegeben, woraufhin Umwandlung in eine Aufschlämmung folgt. Die Aufschlämmung wird danach granuliert und mittels eines Sprühtrockners oder dergleichen getrocknet. Als eine Alternative wird Siliziumoxid zu einer Aufschlämmung von Chromhydroxid hinzugegeben, das als ein Präzipitat durch die Zugabe einer basischen Verbindung zu einem Chrom(III)-Salz gebildet worden ist. Die so hergestellte Schlämmschichtung wird dann granuliert, getrocknet und calciniert. Beispielsweise wird Chromhydroxid erhalten, indem Chromnitrat oder Chromchlorid als ein Chrom(III)-Salz und Ammoniak als ein Neutralisierungsmittel verwendet werden, das hinzugegeben wird, um den entstehenden Katalysator in der Form eines Präzipitats zu erhalten. Das so erhaltene Chromhydroxid wird bei einer Temperatur calciniert, die niedriger als 800°C ist. Es wird dann ein Katalysator ausgeformt, indem das so erhaltene Chromhydroxid als Hauptbestandteil und Siliziumoxid als ein Bindemittel verwendet werden.

Wenn das Tauchverfahren angewendet wird, wird ein wasserlösliches Chromsalz oder Chromtrioxid vorzugsweise auf Siliziumoxid als einem Träger getragen, dessen Porenvolumen wünschenswerterweise von 0,3 bis 1,5 cm^3/g reicht, indem das Siliziumoxid in eine wäßrige Lösung von dem Chromsalz oder Chromtrioxid (Chromsäureanhydrid) eingetaucht wird. Das so behandelte Siliziumoxid wird getrocknet und dann bei 300 bis 400°C 1 bis 2 Stunden lang calciniert. Das vorstehend beschriebene Verfahren wird mehrere Male wiederholt, bis etwa 75 Gew.-% Chromoxid auf das Siliziumoxid getragen werden. Danach wird das Siliziumoxid mit dem darauf getragenen Chromoxid weiter bei 400 bis 600°C über einige Stunden calciniert, um den zu verwendenden Katalysator zu liefern.

Von den Katalysatoren, die auf die vorstehend beschriebene Weise hergestellt werden, werden diejenigen als Katalysatoren für die Verwendung in der Wirbelschichtbett-Reaktion dieser Erfindung bevorzugt, die mittlere Teilchengrößen innerhalb eines Bereiches von 40 bis 100 μm , maximale Teilchengrößen, die 200 μm nicht überschreiten, aufweisen und wenigstens 10 Gew.-% Teilchen mit Teilchengrößen von 40 μm und kleiner enthalten. Solange ein Katalysator eine derartige Teilchengrößenverteilung aufweist, wird sein Wirbelschichtzustand stabil sein und sein langzeitiger Einsatz möglich werden.

Wenn die mittlere Teilchengröße kleiner als 40 μm ist, enthält der Katalysator zu viele feine Teilchen, so daß diese feinen Katalysatorteilchen aus dem Reaktor herausströmen können und der Verbrauch an Katalysator deshalb ansteigt. Eine derartig kleine mittlere Teilchengröße ist deshalb unerwünscht.

Andererseits wird auch das Vorhandensein von Teilchen, die größer als 200 μm sind, nicht bevorzugt. Da der Katalysator, der bei der praktischen Durchführung dieser Erfindung brauchbar ist, hauptsächlich aus Chromoxid besteht, ist der verwendete Katalysator so hart, daß er nicht leicht pulverisiert werden kann. Deshalb neigt er dazu, die inneren Wände des Reaktors zu reiben. Diese Tendenz zum Abrieb kann kein ernstes Problem vom praktischen Standpunkt aus verursachen, so lange die maximale Teilchengröße etwas größer als 100 μm ist. Wenn die maximale Teilchengröße 200 μm übersteigt und der Gehalt an Teilchen mit Teilchengrößen von mehr als 200 μm hoch wird, unterliegen jedoch Teile des Reaktors nicht mehr vernachlässigbar schwerem Abrieb, so daß Probleme im Verlauf eines Langzeitbetriebes des Reaktors auftreten.

Es ist vorzuziehen, einen Reaktor zu verwenden, dessen Gasberührungsabschnitte aus einem Material mit einem Eisengehalt von 1 Gew.-% oder weniger hergestellt sind, da der verwendete Katalysator zur Vergiftung durch Eisen neigt, sogar durch Eisen vergiftet wird, das in dem Material des Reaktors enthalten ist, und dann nicht in der Lage ist, seine hohe Aktivität über eine lange Zeitdauer beizubehalten. Es ist deshalb unvorteilhaft, einen Edelstahl wie z.B. „SUS 316“ oder einen hochnickelhaltigen Legierungsstahl wie „Hastelloy B“, „Hastelloy C“ oder „Incolloy“ als Material für den Reaktor zu verwenden, da solches Material den verwendeten Katalysator durch Einschluß von Eisen vergiftet, obgleich es hohe Korrosionsbeständigkeit besitzt. Es ist vorzuziehen, einen Reaktor zu verwenden, der aus einem Material wie Nickelstahl oder Titanstahl hergestellt ist.

Der äquivalente Durchmesser des Reaktors sollte wenigstens 0,05 m betragen.

Der äquivalente Durchmesser kann durch die folgende Gleichung definiert werden:

$$\text{Äquivalenter Durchmesser} = 4 \times \frac{(\text{effektives Volumen})}{(\text{benetzter Bereich})} \quad (1)$$

Der äquivalente Durchmesser eines Reaktors ist somit durch den Durchmesser des Reaktors und den Aufbau seines vertikalen und horizontalen Inneren bestimmt. Wie bereits gesagt wurde, neigt der verwendete Katalysator zur Vergiftung durch Eisen. Darüber hinaus wird er bis zu einem gewissen Ausmaß durch Nickel und Titan vergiftet, was zu einer Verringerung der Lebensdauer des verwendeten Katalysators führt. Diese Tendenz hängt von dem äquivalenten Durchmesser ab. Die Lebensdauer des verwendeten Katalysators sinkt, wenn der benetzte Bereich ansteigt und der äquivalente Durchmesser abnimmt. Demzufolge ist 0,05 m eine praktische untere Grenze für den äquivalenten Durchmesser. Es wird allgemein angenommen, daß das Einschleiben von einer oder mehreren inneren Wänden oder Böden in einen Reaktor, um den äquivalenten Durchmesser kleiner als den Durchmesser des Reaktors zu machen, wirkungsvoll beim Mischen des verwendeten Katalysators mit einem Gas ist. Kleinere äquivalente Durchmesser können auch höhere Aktivitäten im Falle des verwendeten Katalysators als größere äquivalente Durchmesser zeigen. Demzufolge ist ein äquivalenter Durchmesser von 0,05 bis 0,5 m praktisch wünschenswert beim Durchführen des Betriebs mit hoher Aktivität, wobei die Lebensdauer des verwendeten Katalysators beibehalten bleibt.

Die Höhe der Schicht des verwendeten Katalysators in dem Wirbelschichtbett kann vorzugsweise wenigstens 0,1 m bei Ruhe betragen. Katalysatorhöhen, die kleiner als 0,1 m sind, führen im wesentlichen zum Durchblasen von Reaktionsbestandteilgasen nach außen von dem Wirbelbett, wodurch es schwierig wird, ein stabiles Wirbelbett zu erhalten. Wenn ein inneres Teil eingebracht wird mit dem Ziel, die Rückdispersion von Reaktionsbestandteilgasen zu erreichen und einen Wirbelzustand stabil zu halten, wird das innere Teil durch ein Hochgeschwindigkeitsgas von einem Beschickungsgasdiffusor schwerem Abrieb unterworfen, so daß das innere Teil in einer kurzen Zeitdauer unbrauchbar wird.

Die Oberflächengeschwindigkeit der Beschickungsgasgemischung durch den Reaktor ist 0,1 bis 1 m/s. Je größer die Oberflächengeschwindigkeit ist, desto besser ist es im allgemeinen für die Beschleunigung der Reaktion. Eine übermäßig hohe Oberflächengeschwindigkeit führt jedoch zu schnellem Abrieb des Reaktors durch den vorhandenen Katalysator. Vom praktischen Standpunkt aus bildet 1 m/s die obere Grenze. Im Hinblick auf die Metallhärte ist es wichtig, daß dieser oberen Grenze spezielle Beachtung geschenkt wird, insbesondere wenn ein Nicht-Eisenmetall wie z. B. Hoch-Nickelstahl als ein Material für den Reaktor verwendet wird. Es werden keine wesentlichen Unterschiede in den Reaktionsergebnissen beobachtet, selbst wenn die Oberflächengeschwindigkeit niedriger als 0,1 m/s ist. Eine Oberflächengeschwindigkeit von weniger als 0,1 m/s führt zu einer merklichen Verringerung der katalytischen Aktivität, wenn der Reaktor über eine lange Zeitdauer betrieben wird. Dies kann nicht nur der erniedrigten Fließfähigkeit aufgrund der übermäßig geringen Gasoberflächengeschwindigkeit, sondern auch dem Auftreten der Verringerung der Fließfähigkeit aufgrund von Änderungen in den physikalischen Eigenschaften des verwendeten Katalysators selbst zugeschrieben werden.

Die Reaktionstemperatur kann von 350 bis 450°C reichen. Dieser Temperaturbereich ist in bezug auf die Geschwindigkeit der Umwandlung von Hydrogenchlorid in Chlor, die Verhinderung von Verdampfung von Chrom, das den Hauptbestandteil des verwendeten Katalysators bildet, usw. vorzuziehen.

Es kann irgendein Reaktionsdruck problemlos verwendet werden, solange dieser wenigstens Normaldruck ist. In einem Druckbereich von Normaldruck bis 5 Atmosphärenüberdruck tritt kein besonderes Problem für die Reaktion auf. Der Reaktionsdruck kann natürlich die obere Grenze überschreiten. Im Hinblick auf wirtschaftliche Betrachtungen wie z. B. Anlagekosten und Sicherheitsmaßnahmen, ist es möglich, zu bestimmen, wie der Betriebsdruck tatsächlich eingestellt werden sollte.

Die Menge des verwendeten Katalysators, der eingesetzt werden soll, wird praktisch durch die Belastung von Hydrogenchloridgas bestimmt, das als ein Ausgangsmaterial verwendet wird. Die geeignete Beschickung mit Hydrogenchloridgas kann 100 bis 1800 NI, wünschenswerterweise 200 bis 800 NI pro Stunde und kg des verwendeten Katalysators sein. Wenn die Beschickung größer als 1800 NI/h · 1 kg Kat. ist, ist die Umwandlung von Hydrogenchlorid niedrig. Solch ein hoher Beschickungsbereich ist deshalb praktisch nicht günstig. Beschickungen, die niedriger als 200 NI/h · 1 kg Kat. sind, liefern hohe Umwandlungen, führen jedoch zu einem höheren Katalysatorverbrauch und der Notwendigkeit für größere Reaktoren. Solche niedrigen Beschickungen sind deshalb unwirtschaftlich.

Wenn die Reaktion in Anwesenheit von Katalysatorteilen in dem Wirbelschichtbettreaktor durchgeführt wird, können frische Katalysatorteile entweder kontinuierlich oder intermittierend zugeführt werden, um den verdampften Anteil an Chrom wieder aufzufüllen, während die Reaktion fortgesetzt wird.

Wenn der Katalysator gemäß der Erfindung verwendet wird, kann seine katalytische Aktivität nicht über eine lange Zeitdauer beibehalten werden, wenn nicht Sauerstoffgas in einer Menge verwendet wird, die stöchiometrisch größer als Hydrogenchlorid ist. Ein molares Verhältnis von Sauerstoff/Hydrogenchlorid von wenigstens 0,25 ist somit erforderlich, obgleich das stöchiometrische molare Verhältnis von Sauerstoff zu Hydrogenchlorid 0,25 ist.

Je größer das molare Sauerstoff-/Hydrogenchlorid-Verhältnis ist, desto stärker ist dies zu bevorzugen, weil die Aktivität des verwendeten Katalysators über eine längere Zeitdauer beibehalten werden kann. Es besteht jedoch eine praktische Notwendigkeit, das entstehende Chlor vom Sauerstoff wirtschaftlich zu trennen. Deshalb wird von dieser Notwendigkeit her eine obere Grenze auf natürliche Weise auferlegt.

Für die Wirbelschichtreaktoren können Sauerstoff und Hydrogenchlorid vorher gemischt und dann dem Wirbelschichtbettreaktor zu ihrer Reaktion zugeführt werden. Als eine Alternative kann ein Ausgangs-Beschickungsgas in ein erstes Beschickungsgas, das als eine Sauerstoffquelle dient, und ein zweites Beschickungsgas, das als Hydrogenchloridquelle angepaßt ist, getrennt werden. Wenn das Ausgangs-Beschickungsgas getrennt zugeführt wird, ist es wirksam, das erste Beschickungsgas als eine Sauerstoffquelle an einem Punkt stromaufwärts von dem zweiten Beschickungsgas, das als eine Hydrogenchloridquelle zugeführt wird, relativ zu der Richtung der nach oben gerichteten Strömung des ersten und des zweiten Gases durch den Wirbelschichtbettreaktor zuzuführen. Wie vorstehend bereits beschrieben wurde, kann der verwendete Katalysator nicht in der Lage sein, seine hohe Aktivität über eine lange Zeitdauer beizubehalten, wenn nicht Sauerstoff in einer Menge verwendet wird, die stöchiometrisch größer als Hydrogenchlorid ist. Die Anwendung des vorstehenden Zuführungsverfahrens ist passend, wenn es gewünscht wird, daß die als Beschickungsgas verwendete Sauerstoffmenge minimalliert wird. Wenn Sauerstoff in einem großen Überschuß verwendet wird, treten Schwierigkeiten beim Trennen des entstehenden Chlors und des nichtumgesetzten Sauerstoffes auf. Es ist somit unwirtschaftlich, zuviel Sauerstoff zu verwenden. Somit ist es nötig, die Menge des zu verwendenden Sauerstoffes zu verringern. Wenn das erste Beschickungsgas als eine

Sauerstoffquelle an einem Punkt stromauf von dem zweiten Beschickungsgas, das eine Hydrogenchloridquelle bildet, relativ zu der Richtung des nach oben gerichteten Stromes aus dem ersten und dem zweiten Gas durch den Wirbelschichtbettreaktor zugeführt wird, wie es vorstehend beschrieben wurde, wird der Partialdruck von Sauerstoff in einem Abschnitt (im folgenden „Regenerationszone“ genannt) des Wirbelschichtbettes höher, wobei sich dieser Abschnitt von einem Einlaß für das erste Beschickungsgas und einem anderen Einlaß für das zweite Beschickungsgas erstreckt, so daß vorteilhaftere Wirkungen erzielt werden, als wenn das molare Sauerstoff-/Hydrogenchlorid-Verhältnis erhöht würde.

Aus den gleichen Gründen wie denjenigen für eine obere Reaktionszone wird ein Gas-Kontaktierungsabschnitt dieser Regenerationszone auch aus einem Material mit einem Eisengehalt, der niedriger als 1 Gew.-% ist, hergestellt. Der hydraulische Durchmesser der Regenerationszone muß auch wenigstens 0,05 m aus den gleichen Gründen wie denjenigen für die Reaktionszone sein. Da die Temperatur und der Druck der Regenerationszone die gleichen wie die Reaktionstemperatur und der Reaktionsdruck der Reaktionszone sind, fallen die Temperatur und der Druck der Regenerationszone im allgemeinen entsprechend in die Bereiche 350 bis 450°C und 0 bis 5 Atmosphärenüberdruck. Die Oberflächengeschwindigkeit muß 0,1 bis 1 m/s aus den gleichen Gründen wie denjenigen für die Reaktionszone sein.

Die Konzentration von Sauerstoff in einem Gas, das als eine Sauerstoffquelle verwendet wird, kann wünschenswerterweise 15 bis 100 Mol-% sein, während die vorzuziehende Kontaktzeit zwischen dem verwendeten Katalysator und den Beschickungsgasen wenigstens 1 Sekunde sein sollte. Wenn die Konzentration von Sauerstoff niedriger als 15 Mol-% ist, wird die Aktivität des verwendeten Katalysators auf ein signifikantes Maß gesenkt, selbst wenn die Kontaktzeit länger eingestellt wird. Solch eine niedrige Sauerstoffkonzentration ist deshalb ungeeignet zum Aufrechterhalten einer hohen Aktivität über eine lange Zeitdauer. Weiterhin können die Beschickungsgase ein inertes Gas enthalten. Wenn ein inertes Gas in dem Sauerstoffgas oder in dem Hydrogenchloridgas enthalten ist, kann die hohe Aktivität des verwendeten Katalysators im allgemeinen über eine längere Zeitdauer aufrechterhalten werden. Mit anderen Worten, wenn die Wirbelschichtreaktion durch Zugabe von Sauerstoff und/oder Kohlendioxid durchgeführt wird, ist der Grad der Aktivitätsvereinigung kleiner im Vergleich zu der Aktivitätsverminderung, die bei der gleichen Reaktion unter den gleichen Bedingungen, abgesehen von der Oberflächengeschwindigkeit, auftritt. Diese Tendenz kann vernünftigerweise nicht dem Anstieg der Oberflächengeschwindigkeit durch die Zugabe des inerten Gases zugeschrieben werden. Sie ist ein Ergebnis der Tatsache, daß das inerte Gas einen guten Einfluß auf die Strömung des verwendeten Katalysators ausübt. Bessere Ergebnisse werden erhalten, wenn das inerte Gas in einer größeren Menge hinzugegeben wird. Im Hinblick auf die vorstehend beschriebene wirtschaftliche Abtrennung von dem entstehenden Chlor ist es praktisch nicht günstig, das inerte Gas in großem Überschuß zu verwenden. Es ist eine Tatsache, daß kein signifikanter zusätzlicher Vorteil erhalten wird, wenn das inerte Gas in einer Menge, die größer als das 5fache in Molen des verwendeten Sauerstoffes ist, zugegeben wird.

Deshalb ist die 5fache Molmenge die obere Grenze vom praktischen Standpunkt aus.

Die Verdünnung des Beschickungsgases mit dem inerten Gas kann durchgeführt werden, indem das inerte Gas mit dem Beschickungsgas vor dem Einführen in den Reaktor gemischt wird oder indem das Sauerstoffquellengas und das Hydrogenchloridquellengas getrennt mit dem gleichen inerten Gas oder mit unterschiedlichen inerten Gasen verdünnt werden und die so verdünnten Quellengase entweder getrennt oder als eine Mischung dem Reaktor zugeführt werden.

Beispiele

Die vorliegende Erfindung wird im folgenden in näheren Einzelheiten durch die folgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele beschrieben.

Beispiel 1

In 750 l entionisiertem Wasser wurden 16,9 kg Chromnitrat gelöst, woraufhin eine tropfenweise Zugabe von 31,3 kg 25%igem wäßrigem Ammoniak über 6 Stunden unter Durchrühren folgte.

Zu dem entstandenen Schlamm von Präzipitat wurde entionisiertes Wasser hinzugegeben, um denselben auf 1500 l zu verdünnen. Nachdem die wäßrige Mischung über Nacht stehengelassen worden war, wurde das Präzipitat wiederholt dem Dekantieren unterworfen, um es zu waschen. Dann wurde colloidales Siliziumdioxid in einer Menge hinzugegeben, die 25 % des gesamten Nach-Calzinierungsgewichtes entsprach. Das Schlammgemisch wurde in einem Sprühtrockner getrocknet, und das entstandene körnige Pulver wurde bei 600°C 3 Stunden in einer Luftatmosphäre calzinert.

Die feinen teilchenförmigen Kristalle wurden danach durch JIS-Standardsiebe gesiebt, wodurch ein Katalysator mit einer durchschnittlichen Teilchengröße (mittleren Teilchengröße) von 50 bis 60 µm und einer maximalen Teilchengröße von 120 µm erhalten wurde, der 12 Gew.-% oder weniger an feinen Teilchen mit Teilchengrößen von 40 µm und weniger enthielt. In einen Reaktor, der aus reinem Nickel (JIS-Standard NNCP; Eisengehalt: 0,4 Gew.-% maximal) hergestellt war, eine Wirbelschichtbettzone mit einem äquivalenten Durchmesser von 0,0545 m und eine Höhe von 1000 mm besaß und mit keinen Innenteilen ausgestattet war, wurden 884,4 g des wie vorstehend beschrieben erhaltenen Katalysators eingefüllt (wobei die Höhe der Katalysatorschicht in Ruhe 32 cm betrug). Der Reaktor wurde extern auf 380°C durch ein verwirbeltes Sandbad erhitzt. In das Katalysatorbett wurden mit einer Oberflächengeschwindigkeit von 0,145 m/s 7,38 Ni/min (500 Ni/kg Katalysator/h) Hydrogenchloridgas und 3,69 Ni/min Sauerstoff eingeführt (wobei das molare Verhältnis des Sauerstoffgases zu dem Hydrogenchloridgas 0,5 war). Unter einem Druck von 0,1 bis 0,3 Atmosphärenüberdruck wurden die Beschickungsgase in einem verwirbelten Zustand umgesetzt.

Die Temperatur der Katalysatorschicht stieg auf 400°C aufgrund der Erzeugung von Wärme. Ein Abgas von dem Reaktor wurde durch eine Falle aufgefangen, die aus einem Absorptionskolben mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumiodid und einem anderen Absorptionskolben mit einer wäßrigen Lösung von kautischer Soda (Ätznatron) bestand, die miteinander verbunden waren. Die wäßrigen Lösungen wurden jeweils mit Natriumthiosulfat und Chlorwasserstoffsäure titriert, um so quantitativ nicht umgesetztes Hydrogenchlorid und das entstandene Chlor zu analysieren.

Die Umwandlung von Hydrogenchlorid sofort nach Beginn der Reaktion betrug 72 %. Die Umwandlung betrug selbst 7 Tage später noch 70 %. Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 2

Unter Nacharbeiten des Verfahrens von Beispiel 1 wurde ein Reaktor verwendet, der mit einem Wirbelschichtbettabschnitt mit einem inneren Durchmesser von 108 mm und einer Höhe von 1000 mm ausgestattet war, keine Innenteile enthielt und aus reinem Nickel hergestellt war (JIS-Standard: NNCP). Der Katalysator wurde in einer Menge von 3516 g eingefüllt (wobei die Höhe der Katalysatorschicht in Ruhe 32 cm war). In das Katalysatorbett wurden 29,30 NI/min Hydrogenchloridgas und 14,65 NI/min Sauerstoffgas eingeführt. Die Beschickungsgase wurden dann bei 400°C in einem verwirbelten Zustand umgesetzt. Die Umwandlung wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 bestimmt. Ergebnisse sind auch in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 3

Unter Nacharbeitung des Verfahrens von Beispiel 1 wurde der Katalysator in einer Menge von 884,4 g eingefüllt (wobei die Höhe der Katalysatorschicht in Ruhe 32 cm betrug), 11,79 NI/min Hydrogenchloridgas und 5,90 NI/min Sauerstoffgas wurden in das Katalysatorbett eingeleitet und die Beschickungsgase wurden dann bei 410°C in einem verwirbelten Zustand umgesetzt. Die Umwandlung wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 bestimmt. Ergebnisse sind auch in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 4

Unter Nacharbeitung des Verfahrens von Beispiel 1 wurde der Katalysator in einer Menge von 884,4 g eingefüllt (wobei die Höhe der Katalysatorschicht in Ruhe 32 cm betrug), 7,38 NI/min Hydrogenchloridgas und 5,54 NI/min Sauerstoffgas wurden in das Katalysatorbett eingeführt und die Beschickungsgase wurden dann bei 400°C in einem verwirbelten Zustand umgesetzt. Die Umwandlung wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 bestimmt. Ergebnisse sind auch in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 5

In einen Reaktor, der einen Wirbelschichtbett-Abschnitt mit einem äquivalenten Durchmesser von 0,0545 m und einer Höhe von 1000 mm besaß, mit keinen Innenteilen ausgestattet war, aus reinem Nickel (JIS-Standard NNCP) hergestellt war und mit einer Einblasdüse auf einer Höhe von 320 mm des Weges von dem Boden nach oben ausgestattet war, wurden 1768,8 g eines Katalysators, der auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 erhalten worden war, eingefüllt (wobei die Höhe der Katalysatorschicht in Ruhe 84 cm betrug). Der Reaktor wurde extern auf 380°C durch ein verwirbeltes Sandbad erhitzt. Hydrogenchloridgas wurde mit 7,38 NI/min in das Katalysatorbett durch die Einblasdüse eingeführt, während Sauerstoff mit 3,69 NI/min in das Katalysatorbett durch den Boden des Reaktors eingeführt wurde. Die Beschickungsgase wurden bei 0,1 bis 0,3 Atmosphärenüberdruck in einem verwirbelten Zustand umgesetzt.

Ein Abgas von dem Reaktor wurde durch eine Falle aufgefangen, die aus einem Absorptionskolben mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumiodid und einem anderen Absorptionskolben mit einer wäßrigen Lösung kaustischer Soda (Ätznatron) bestand, die miteinander in Reihe verbunden waren. Die wäßrigen Lösungen wurden jeweils entsprechend mit Natriumthiosulfat und Chlorwasserstoffsäure so titriert, daß nicht umgesetztes Hydrogenchlorid und das entstandene Chlor quantitativ analysiert wurden.

Die Umwandlung von H₂ drogenchlorid sofort nach dem Beginn der Reaktion betrug 75%. Die Umwandlung betrug selbst 7 Tage später noch 74%. Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 6

Unter Nacharbeitung des Verfahrens von Beispiel 1 wurden 7,38 NI/min Hydrogenchloridgas, 3,69 NI/min Sauerstoffgas, 1,38 NI/min Stickstoffgas und 1,38 NI/min Kohlendioxidgas jeweils entsprechend in das Katalysatorbett eingeleitet und dann bei 400°C in einem Wirbelschichtzustand umgesetzt. Die Umwandlung von Hydrogenchlorid sofort nach Beginn der Reaktion betrug selbst 7 Tage später noch 71%. Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 7

Feine Silicagel-Teilchen mit einer Maschenweite von 80 bis 250 mesh (0,175–0,06 mm lichte Maschenweite) (Porenvolumen: 0,75 cm³/g) wurden in eine 20 Gew.-%ige wäßrige Lösung von Chromsäure getaucht. Nach dem Trocknen bei 120°C wurden die Silicagel-Teilchen bei 350 bis 400°C über 2 Stunden in Luft calciniert.

Das vorstehend beschriebene Verfahren wurde dreimal wiederholt. Schließlich wurden die so hergestellten Silicagel-Teilchen bei 500°C 3 Stunden calciniert, um einen Katalysator herzustellen.

Die Analyse des Katalysators zeigte, daß er 88 Gew.-% Chromoxid und 32 Gew.-% Siliziumdioxid enthielt.

Darach wurde der Katalysator gemahlen und so gesiebt, daß eine mittlere Teilchengröße von 50 bis 60 µm erhalten wurde.

In den gleichen Reaktor, der in Beispiel 1 verwendet worden war, wurden 884,4 g des wie vorstehend beschrieben erhaltenen Katalysators eingefüllt (wobei die Höhe der Katalysatorschicht bei Ruhe 42 cm betrug), 7,38 NI/min Hydrogenchloridgas und 3,69 NI/min Sauerstoffgas wurden in das Katalysatorbett eingeleitet, und die Beschickungsgase wurden dann in einem Wirbelschichtzustand bei 400°C und 0,1 bis 0,3 Atmosphärenüberdruck umgesetzt.

Die Umwandlung wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 bestimmt. Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Vergleichsbeispiel 1

Es wurde eine Reaktion bei 400°C auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 mit der Ausnahme durchgeführt, daß ein Reaktor verwendet wurde, der aus „Hastelloy C“ (Ni-Gehalt: 65%; Fe-Gehalt: 5%) hergestellt war. Die Umwandlung wurde dann auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 bestimmt. Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Vergleichsbeispiel 2

Unter Nacharbeitung des Verfahrens von Beispiel 1 wurde der Katalysator in einer Menge von 138,2 g eingefüllt (wobei die Höhe der Katalysatorschicht in Ruhe 5 cm betrug), Hydrogenchloridgas wurde mit 1,15 NI/min und Sauerstoffgas wurde mit 0,58 NI/min in das Katalysatorbett eingeleitet, und die Beschickungsgase wurden bei 400°C in einem Wirbelschichtzustand umgesetzt. Die Umwandlung wurde dann auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 bestimmt. Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1

	Umwandlung (%)	
	Am Beginn des Experimentes	7 Tage später
Beispiel 1	72	70
Beispiel 2	71	70
Beispiel 3	66	62
Beispiel 4	80	79
Beispiel 5	75	74
Beispiel 6	72	71
Beispiel 7	73	70
Vgl. Beispiel 1	70	59
Vgl. Beispiel 2	68	58