



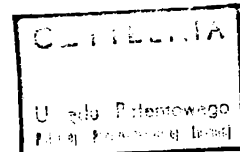
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 29.01.76 (P. 186937)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 15.08.77

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1978



Int. Cl.² C10K 1/34

Twórcy wynalazku: Maria Bogacka, Tadeusz Kiersznicki, Jan Legocki,
Romuald Malinowski, Ewa Salwińska, Jerzy Suwiński,
Wojciech Zieliński

Uprawniony z patentu: Politechnika Śląska, Gliwice; Instytut Przemysłu
Organicznego, Warszawa (Polska)

Sposób usuwania toksycznych związków z gazów odlotowych po utlenianiu tróchloroetylenu do chlorku dwuchloroacetylenu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania toksycznych związków z gazów odlotowych po utlenianiu tróchloroetylenu tlenem do chlorku dwuchloroacetylenu. W czasie utleniania tróchloroetylenu do chlorku dwuchloroacetylenu około 5—10% tri ubocznie utlenia się do toksycznych gazowych produktów jak fosgen, chlorowodór i tlenek węgla. Wypuszczanie do atmosfery mieszaniny tych toksycznych gazów wraz z nadmiarem tlenu stosowanego do procesu utleniania jest niemożliwe z uwagi na ochronę środowiska. Najważniejszy problem stanowi usunięcie fosgenu, który w gazach odlotowych znajduje się w ilości kilku do kilkunastu procent wagowych.

Według znanego sposobu usuwanie toksycznych gazowych produktów z gazów odlotowych po utlenieniu tróchloroetylenu prowadzi się na drodze absorpcji w roztworze wodorotlenku sodu, jednakże metoda ta jest kosztowna i prowadzi do otrzymania dużej ilości ścieków.

Inne znane sposoby dotyczą jedynie usuwania małych ilości fosgenu z inertnych gazów nie zawierających chlorowodoru i nie nadają się do zastosowania do oczyszczania gazów po utlenieniu tróchloroetylenu.

Znany jest sposób hydrolizy fosgenu dużym nadmiarem wody do chlorowodoru i dwutlenku węgla katalizowany za pomocą węgla aktywnego, jednakże w trakcie procesu węgiel zużywa się dość szybko, tak, że 1 objętość węgla wystarcza zaledwie na

2

hydrolizę 40—70 objętości fosgenu, a w efekcie procesu otrzymuje się dużą ilość kwaśnych ścieków o stężeniu kwasu solnego mniejszym niż 10%.

W innych znanych sposobach hydrolizy fosgenu jako katalizator stosuje się granulowany tlenek glinu, z tym, że w pierwszej z metod reakcję prowadzi się na tlenku glinu α w temperaturze 10—40° przy użyciu około 80 krotnego nadmiaru wody, w wyniku czego otrzymuje się bardzo dużą ilość kwaśnych ścieków, a hydroliza fosgenu w tych warunkach nie zachodzi całkowicie. W drugiej natomiast metodzie proces prowadzony jest na specjalnie aktywowanym katalizatorze o zawartości 0,5—3,0% pierwiastków alkalicznych o bardzo rozwiniętej powierzchni w temperaturze 95—190°. Hydrolizę prowadzi się parą wodną stosując jej dwukrotny nadmiar. Sposób ten pozwala na usunięcie fosgenu z gazów, jeżeli jego ilość nie przekracza 1%, a więc metoda ta nie może znaleźć zastosowania przy usuwaniu fosgenu z gazów po utlenianiu tróchloroetylenu.

Sposób według wynalazku polega na tym, że z gazów odlotowych, po utlenieniu tróchloroetylenu do chlorku dwuchloroacetylenu, zawierających fosgen, chlorowodór, tlenek węgla i tlen, fosgen usuwa się hydrolizując go do dwutlenku węgla i chlorowodoru 5—15 krotnym molowym nadmiarem pary wodnej w temperaturze 160—200° stosując granulowany tlenek glinu niekoniecznie o zdefiniowanej formie krystalicznej jako katalizator w takiej ilości, aby czas kontaktu był większy od 0,5 sekundy, korzystnie 1—

3

2 sekundy. Całkowitą ilość chlorowodoru usuwa się po ochłodzeniu mieszaniny na drodze absorpcji w nadmiarze wody pozostałej po hydrolizie fosgeny, a tlenek węgla usuwa się jednym ze znanych sposobów technologicznych. Oczyszczone gazy zawierają tlen i niewielką ilość dwutlenku węgla.

Stwierdzono, że w procesie hydrolizy fosgeny nie przeszkadzają chlorek dwuchloroacetyl, tlenek tróchloroetyleny i tróchloroetylen, jednakże obecność tych związków w gazach odlotowych powoduje zanieczyszczenie kwasu solnego kwasem dwuchloro-octowym powstałym w trakcie hydrolizy dwóch pierwszych związków, a gaz odlotowy po oczyszczeniu zawiera w sobie pary tróchloroetyleny. Korzystnie więc jest oczyścić od tych związków gaz odlotowy przed hydrolizą fosgeny.

Sposób według wynalazku jest metodą pozwalającą na efektywne oczyszczenie gazów odlotowych po utlenieniu tróchloroetyleny do chlorku dwuchloroacetyl od toksycznych związków. Otrzymany po oczyszczaniu gaz zawierający głównie tlen oraz niewielką ilość dwutlenku węgla może być ponownie wykorzystany do procesu utlenienia lub wypuszczony do atmosfery. Opracowana metoda charakteryzuje się praktycznym brakiem ścieków, ponieważ otrzymany stężony kwas solny z uwagi na swoją czystość może być produktem handlowym.

Sposób według wynalazku może znaleźć zastosowanie jako ogólna metoda usuwania fosgeny z gazów, do zawartości kilkunastu procent fosgeny w gazie.

Sposób według wynalazku obrazuje poniższy przykład:

Przykład. Do reaktora rurowego o średnicy 30 mm i długości 700 mm, wypełnionego w górnej części pierścieniami szklanymi na długości 300 mm, a w dolnej części na długości około 200 mm 140 cm³ granulowanego tlenku glinu o średnicy ziaren 2,5—4 mm i powierzchni właściwej 67 m²/g, umieszczonego w piecu z regulacją temperatury i zaopatrzonego od dołu w efektywną chłodnicę i łapacz kropli i podgrzanego do 170° wprowadza się od góry wodę w ilości 24 cm³/godz i gaz odlotowy w ilości 60 dcm³/godz. o następującym składzie:

4

tlen	79,6% wagowych
fosgen	12,7% wagowych
chlorowodór	4,5% wagowych
tlenek węgla	3,2% wagowych

Woda w górnej części reaktora, na pierścieniach szklanych ulega odparowaniu i powstała para wodna miesza się z gazem. Uzyskana gazowa mieszanina podgrzewa się do 170° i przechodzi przez warstwę katalizatora. Zachodząca w warstwie katalizatora egzotermiczna reakcja hydrolizy fosgeny powoduje podwyższenie temperatury złoża do 180±5°. Mieszanina poreakcyjna ochładza się w chłodnicy do temperatury około 20°, w łapaczu kropli oddziela się od gazu kwas solny o stężeniu około 35%, a gaz kieruje się do płuczek zawierających roztwór tlenku miedziowego w stężonym kwasie siarkowym, celem oddzielenia tlenku węgla.

Oczyszczony gaz nie daje reakcji testowej wykrywającej stężenie fosgeny większe od 0,5%, nie zawiera chlorowodoru ani tlenku węgla.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób usuwania toksycznych związków z gazów odlotowych po utlenieniu tróchloroetyleny do chlorku dwuchloroacetyl zawierających fosgen, chlorowodór i tlenek węgla, **znamienny tym**, że fosgen hydrolizuje się do dwutlenku węgla i chlorowodoru 5 do 15-krotnym molowym nadmiarem pary wodnej w temperaturze 160—200°, stosując granulowany tlenek glinu jako katalizator w takiej ilości, aby czas kontaktu był większy od 0,5 sekundy, korzystnie 1—2 sekundy, całkowitą ilość chlorowodoru usuwa się po ochłodzeniu mieszaniny przez absorpcję w nadmiarze wody powstałej po hydrolizie fosgeny, a tlenek węgla jednym ze znanych sposobów technologicznych.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że przed hydrolizą fosgeny oczyszcza się gaz odlotowy od chlorku dwuchloroacetyl, tlenku tróchloroetyleny i tróchloroetyleny.