



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 134834

(51) Int. Cl.² C 01 B 7/08

(21) Patensøknad nr. 4762/73

(22) Inngitt 13.12.73

(23) Løpedag 13.12.73

(41) Alment tilgjengelig fra 18.06.74

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 13.09.76

(30) Prioritet begjært 16.12.72, Forbundsrepublikken Tyskland,
nr. P 22 61 795

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for fremstilling av hydrogenklorid
ved termisk spaltning av organiske, klorholdige
stoffer.

(71)(73) Søker/Patenthaver BASF AKTIENGESELLSCHAFT,
D-6700 Ludwigshafen,
Forbundsrepublikken Tyskland.

(72) Oppfinner GERARD DE BEUCKELAER, Hoevenen,
GERD KROME, Ludwigshafen,
JAN LANGENS, Kapellen,
FERDINAND LOCKEFEER, Berchem,
PAUL SCHAERLAEKENS, Ekeren,
Belgia.

(74) Fullmektig Siv.ing. Sigrun E. Græsboell,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Svensk utl. skrift nr. 354638 (C 01 b 7/08)
BRD utl. skrift nr. 1228232 (12i-7/08)



Patentskrift nr. 134834

Int. Cl. C 01 B 7/08

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

Rettelse

Adressen til Gerd Krome er ufullstendig angitt.
Den skal være Ludwigshafen, Forbundsrepublikken Tyskland.

4762/73

27.12.-1976

Denne oppfinnelse angår en fremgangsmåte til termisk spaltning av organiske klorholdige stoffer, hvorved man får vannfattig hydrogenklorid.

Ved forbrenningen av klorholdige organiske stoffer dannes foruten karbondioksyd, karbonmonoksyd og vann, også hydrogenklorid. For å unngå miljøforurensninger har man hittil for det meste sett bort fra forbrenning av klorholdige organiske avfallsmaterialer, slik de eksempelvis fåes ved den industrielle fremstilling av vinylklorid, da en adskillelse av det dannede hydrogenklorid fra vann medfører betydelige anleggskostnader og er en uøkonomisk prosess. Klorholdige avfallsmaterialer ble derfor ofte kjørt til lagerplasser, hvor man for å unngå jord- og grunnvannsforurensninger måtte ta kostbare forholdsregler. Det foreligger derfor et behov for fremgangsmåter til forbrenning av klorholdige organiske avfallsmaterialer som muliggjør en økonomisk anvendelse av det hydrogenklorid som oppstår under forbrenningen.

Til grunn for oppfinnelsen ligger således den oppgaven å fremstille hydrogenklorid ved termisk spaltning av organiske klorholdige stoffer på en slik måte at man får hydrogenklorid som langt på vei er fritt for vann, karbondioksyd og karbonmonoksyd.

Det ble nå funnet at denne oppgave kan løses ved en fremgangsmåte hvor man i et første trinn fører det klorholdige organiske stoff inn i en saltsmelte i fravær av oksygen, uttar hydrogenklorid fra reaksjonsblandingen og tilfører oksygen til smelten i et annet trinn.

Det tyske Auslegeschrift 1 228 232 beskriver en fremgangsmåte til utvinning av saltsyre fra klorholdige hydrokarbonrester, idet disse forbrennes med oksygen. Det dannes en blanding

av HCl og vann. Denne blandingen absorberes i vann til en vandig saltsyre, som bare kan anvendes som sådan. Det gassformige hydrogenklorid som erholdes i følge oppfinnelsen, egner seg for direkte anvendelse i kjemiske omsetninger.

Svensk patent nr. 354 638 angår utvinning av vandig saltsyre hvor de klorholdige forbindelser brennes i nærvær av oksygen. I følge patentkravet oppkonsentreres denne blanding av vann og HCl, hvorved det oppnås en vandig saltsyre med en høyere konsentrasjon. Det oppnås således ikke direkte en vannfattig HCl-gass.

I følge en fordelaktig utførelsesform av oppfinnelsen blir saltsmelten etter at forbrenningsproduktene er uttatt, igjen ført tilbake til det første trinn, hvorved en kontinuerlig utførelse av fremgangsmåten i følge oppfinnelsen lett blir mulig.

I følge fremgangsmåten kan hydrogenklorid fremstilles av klorholdige stoffer, eksempelvis av klorholdige kjemiske forbindelser eller blandinger av forbindelser så som blandinger som erholdes som destillasjonsrester ved fremstillingen av klorholdige organiske forbindelser. Forbindelsene eller blandigene inneholder fordelaktig minst 30 vekt-% klor. Mest hensiktsmessig arbeider man med stoffer med et klorinnhold mellom 40 og 80 vekt-%. De klorholdige organiske forbindelser kan under normalbetingelser foreligge i gassform, i flytende form eller i fast tilstand. Fremgangsmåten har særlig vist seg å være egnet til fremstilling av hydrogenklorid ut fra klorholdig plastavfall eller feil-sjarger henholdsvis destillasjonsrester ved fremstilling av vinylklorid.

Man anvender smelter av slike salter eller saltblandinger som ikke reagerer med hydrogenklorid under spaltningsbetingelsene. Således blir det eksempelvis først og fremst tale om klorider, og blant disse har klorider av alkalimetallene, spesielt kaliumklorid, vist seg godt egnet. Man anvender med fordel slike salter som under de anvendte reaksjonsbetingelser ikke eller bare i ubetydelig grad spaltes, henholdsvis ikke eller bare i ubetydelig grad reagerer med oksygen. Saltene eller saltblandingene har hensiktsmessig et smeltepunkt som ligger ca. 50°C, fortrinnsvis 100°C, under reaksjonstempera-

turen. En annen fordring er at saltsmeltenes damptrykk ved reaksjonstemperaturen skal være lavt, slik at tap av salter ved avdamping kan unngås eller holdes nede. Man anvender hensiktsmessig slike salter eller saltblandinger hvis damptrykk ved reaksjonstemperaturen ikke er høyere enn 20 Torr.

Reaksjonen utføres hensiktsmessig innen et temperaturområde hvor minst 90% av hydrogenkloridet avspaltes fra de organiske forbindelser i løpet av mindre enn 1 minutt. Reaksjonstemperaturene eller spaltetemperaturer i pyrolysesonen ligger altså hensiktsmessig mellom 400 og 1.200, fordelaktig mellom 600 og 900 °C.

Avspaltingen av hydrogenkloridet må skje i fravær av oksygen eller andre oksydasjonsmidler, slik at avbrenning av karbon- eller hydrogenholdige bestanddeler av det klorholdige materiale unngås i det første trinn.

Det avspaltede hydrogenklorid kan uttas fra reaksjonsblandingen i det første trinn ved over- eller undertrykk, men fordelaktig ved normalt trykk. Hydrogenklorid er ved hensiktsmessig valg av saltblandingen hovedsakelig fritt for vann og karbondioksyd og saltbestanddeler ved reaksjonsbetingelsene, slik at hydrogenkloridet kan anvendes direkte for kjemiske omsetninger eller for fremstilling av saltsyre. Det er imidlertid også mulig at det gassformige HCl inneholder små mengder sort, metan og spor av lavtkokende klorerte hydrokarboner.

I et annet trinn blir det tilført oksygen til smelten for forbrenningen av organiske bestanddeler som er igjen i smelten (overveiende sot eller koks.) Istedenfor oksygen kan oksygenholdige gasser, for eksempel atmosfærisk luft, anvendes. Man tilfører tilstrekkelig oksygen til at de organiske spaltningsrester forbrenner fullstendig. Hensiktsmessig tilsettes et lite overskudd av oksygen, nemlig mellom 10 og 20 mol.%, beregnet på karboninnholdet. Temperaturen i den annen sone (forbrenningssonen) kan variere innen vide grenser. Den avhenger av reaksjonshastigheten ved omsetningen av de organiske rester med oksygen. Temperaturen holdes hensiktsmessig innen området 650-1250°C. I tilfelle av den kontinuerlige utførelsesform av fremgangsmåten holdes temperaturen i det annet trinn høyere, da det i dette trinn oppstår varme, mens det i det første trinn forbrukes varme.

Under tiden er det nødvendig at det, separat eller sammen med oksygenet, tilføres et organisk brennstoff, for eksempel natur-

134834

gass eller brenselolje. Det har da vist seg særlig hensiktsmessig å anvende en dykkflamme.

Forbrenningsproduktene, altså hovedsakelig karbondioksyd, fjernes fra reaksjonssonen, mest hensiktsmessig ved avdamping eller avgassing av forbrenningsproduktene under atmosfæretrykk.

Det er fordelsktig at spaltningsrestene forbrennes fullstendig før saltsmelten igjen kan strøkke tilbake til det første trinn. På denne måte kan man oppnå en kontinuerlig spaltnings- og forbrennings-fremgangsmåte. Ved en kontinuerlig arbeidsmåte blir altså smelten i det første trinn overført fra den første reaksjons-sone til den annen reaksjonssone, og forbrenningen av restene skjer deretter i det annet trinn. Apparatmessig kan dette eksempelvis utføres i to konsentrisk anordnede ovner, som i en apparatur som vist på figur 1. Her er ovnens yttervegg merket med 1, mens 2 er en kjeramisk vegg anordnet konsentrisk i ovnen. Gjennom et rør 3 innføres de klorholdige organiske stoffer i saltsmelten, som er merket med 4. Gjennom en åpning 5 unnviker det vannfrie hydrogenklorid. Smelten inneholdende spaltningsprodukter strøkker gjennom en åpning 6 inn i den av veggene 2 begrensede ovn. Gjennom en åpning 7 blir det tilført oksygen eller luft. Gjennom en åpning 8 unnviker forbrenningsproduktene, smelten strøkker gjennom en åpning 9 inn i det rom som dannes av veggene 1 og 2.

Det er imidlertid også mulig å anvende en sløyfe-reaktor eller en annen innretning til kontinuerlig utførelse av en 2-trinns fremgangsmåte. Det er da viktig å sørge for at det hydrogenklorid som dannes i det første trinn, ikke kommer inn i reaksjonsblandingen i det annet trinn.

Dette kan eksempelvis skje ved en hensiktsmessig anordning av gjennomstrømningsåpningene.

De følgende eksempler, hvor de angitte deler og prosent-angivelser er på vektbasis, vil ytterligere belyse oppfinnelsen.

Eksempel 1

I en apparatur som vist på figur 2 behandles et residum fra vinylkloriddestillasjonen med et faststoffinnhold på 50% (ikke destillerbart med vanddamp), hvilket residum inneholder 60 vekt% klor og dessuten karbon og hydrogen. Apparaturens ytre vegg 1 består av et kjeramisk materiale, hvori et kjeramisk rør som danner en skillevegg 2, er anordnet. Denne skilleveggen 2 deler den sone hvori saltsyre avspaltes (pyrolysesone) fra forbrenningssonen. Gjennom røre

3 inføres residuet fra vinylkloriddestillasjonen i en mengde på 250 ml/time. Røret 3 er forsynt med en kjøleanordning 10 som er omgitt med en isolasjon 11. Avgrensningen overfor det rom som dannes på grunn av veggen 2, bevirkes av veggen 12. Apparaturen inneholder ca. 9 kg av en kaliumkloridsmelte 4 som holdes ved en temperatur på 800°C . Apparaturen er fylt med smelte til ca. $2/3$ av sin høyde. Røret 3 rager ned i smelten og nesten til bunnen av apparaturen. Fra åpningen 5 unnviker gassformig hydrogenklorid. Ved hjelp av en sykklon blir ca. 1,5 vekt% sot, beregnet på vekten av hydrogenkloridet, fraskilt fra dette. Etter absorpsjon av hydrogenkloridet i vann, er det tilbake 5 volum% gass, regnet på den avspaltede gassens totale volum, som inneholder hydrogenkloridet. Restgassen inneholder ca. 0,5 volum% umettede hydrokarboner, 1 volum% karbondioksyd, 18 volum% metan og 80,5 volum% hydrogen. Restgassen inneholder ikke fritt klor. Acetylen lar seg påvise gasskromatografisk i spormengder. De klorfrie spaltningsprodukter fordeler seg i smelten som svømmer gjennom åpningen 6 til mellomrommet mellom veggen 2 og veggen 1. Gjennom åpningen 7 blir luft innblåst. Smelten har også her en temperatur på 800°C . Via åpningen 8 unnviker de gassformige forbrenningsprodukter, som hovedsakelig består av karbondioksyd og bare inneholder spor av HCl. Smelten strømmes gjennom åpningen 9 til det rom som omgis av veggene 2. Den luftmengde som kommer inn gjennom røret 7, velges slik at man på grunn av gassens oppdrift får et kretsløp av smelte gjennom åpningene 6 og 9. Ved denne anordning kan en gjennomblanding av gass-strømmene fra åpningene 5 og 8 unngås.

Eksempel 2

Man har kaliumklorid i smeltet tilstand ved 800°C i et lukket sylindrisk kar. En vannkjølt sonde, som vist på figur 2, med ytre varmeisolasjon, føres inn i smelten gjennom karetts topplokk. Residum fra vinylkloriddestillasjonen med et klorinnhold på 65% og et fast stoffinnhold på 30 vekt% (ikke destillerbart med vanndamp) føres inn i smelten. Dampene fra smelten ledes gjennom åpningen i lokket og inn i vann for absorpsjon av det dannede hydrogenklorid. Etter at hydrogenklorid-avspaltingen er slutt ledes luft gjennom den samme åpning. Det karbonholdige residum blir derved forbrent. Forbrenningsproduktene føres ut i det fri gjennom en annen åpning i lokket. De består hovedsakelig av karbondioksyd; hydrogenklorid foreligger bare i spormengder. Residuet kan forbrennes fullstendig, slik

134834

6

at kaliumkloridsmelten er fri for forurensninger.

Det er således mulig å tilføre klorholdige rester på ny og å skille hydrogenklorid og karbondioksyd-holdige forbrenningsgasser på denne måte.

Eksempel 3.

I henhold til en arbeidsmåte som beskrevet i eksempel 1 blir de i tabellen angitte klorholdige rester spaltet termisk. Saltsmeltenes sammensetning og temperaturen i pyrolysesonen og forbrenningssonen er angitt i tabellen. Likeså er sammensetningen av den hydrogenkloridholdige gass-strøm gjengitt.

Eksempler

Klorholdig stoff

Eksempler	Saltsmeltens art	Temperatur		HCl-gassens sammensetning
		1. trinn pyrolysesone	2. trinn forbrenningssone	
Blanding av avfall PVC med rester fra vinylklorid-anlegget ca. 50 vekt% Cl	K Cl	820°C	900°C	HCl 94,2 vol. % H ₂ 3,7 " CH ₄ 0,9 " H ₂ O 0,6 " Øvrige hydro-karboner og N ₂ 0,6 " C ₂ H ₂ <1 000 ppm
"	50 vekt% K Cl 50 vekt% Na Cl	730°C	800°C	HCl 93,7 vol. % H ₂ 3,4 " CH ₄ 1,2 " H ₂ O 0,7 " Øvrige hydro-karboner og N ₂ 1 " C ₂ H ₂ <1 000 ppm
Blanding av destillasjons-rester fra fremstilling av vinylklorid og propylen-oksyd, ca. 40% klor	Na Cl	835°C	890°C	HCl 92,7 vol. % H ₂ 4,1 " CH ₄ 0,6 " H ₂ O 1,9 " Øvrige hydro-genkarboner og N ₂ 0,7 "

134834

Tabellen forts.

134834

<u>Eksempler</u>	Saltsmeltens art	<u>Temperatur</u>		HCl-gassens sammensetning
		1. trinn pyrolysesone	2. trinn forbrenningssone	
Blanding av destillasjons- rester fra fremstilling av vinylklorid og propylen- oksyd, ca. 40% klor	50 vekt% K Cl 50 vekt% Na Cl	755°C	820°C	HCl 92,7 vol.% H ₂ 3,7 " CH ₄ 0,7 " H ₂ O 1,8 " Øvrige hydro- karboner og N ₂ 1,3 "

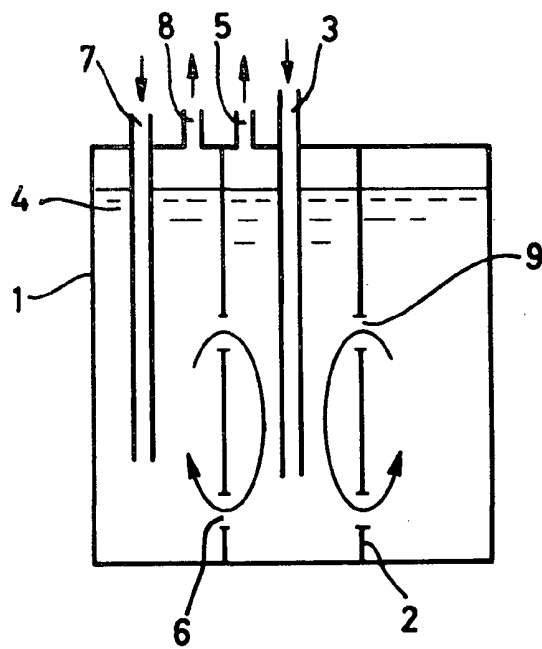
PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte til fremstilling av hydrogenklorid ved termisk spaltning av organiske, klorholdige stoffer, k a r a k t e r i s e r t ved at man i et første trinn fører det klorholdige stoff inn i en saltsmelte i fravær av oksygen, uttar hydrogenklorid fra reaksjonsblandingen, hvorefter smelten tilføres oksygen i et annet trinn, hvorved de organiske bestanddeler som er igjen i smelten, forbrennes.

2. Fremgangsmåte i følge krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at saltsmelten etter uttagning av forbrenningsproduktene føres tilbake til det første trinn.

134834

Fig.1



134834

Fig.2

