

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 03. 02. 78 (P. 204431)

Pierwszeństwo: 03. 02. 77 dla zastrz. 1—11;
12. 12. 77 dla zastrz. 12
Stany Zjednoczone Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 23. 10. 78

Opis patentowy opublikowano: 10. 09. 1981

Int. Cl.² C01F 7/60
B01D 53/34

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Aluminum Company of America, Pittsburgh
(Stany Zjednoczone Ameryki)

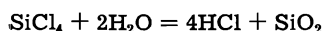
Sposób oczyszczania gazów odlotowych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania gazów odlotowych, a w szczególności sposób przerobu gazów odlotowych z procesu produkcji chlorku glinowego, zawierających małe ilości (15% lub mniej) chlorowodoru, fosgenu lub par chlorków metali dających się hydrolizować do chlorowodoru i odpowiednich tlenków metali.

Gazy i pary zawierające chlorowiec, takie jak fosgen, chlorowodór, czterochlorek krzemu, czterochlorek tytanu, chlorek żelaza lub chlorek glinu lub chlor gazowy, obecne w gazach odlotowych z reaktora, w którym wytwarza się chlorek glinowy, muszą być usuwane przed wyrzuceniem w atmosferę, nawet w przypadku niskiego stężenia, takiego jak 15% lub mniej. Wiadomo, że czterochlorek krzemu może reagować z wodą tworząc galaretowaty osad, nazywany zwykle żelem krzemionkowym, reakcja ta jest niepożądana i należy jej zapobiegać ze względu na zatykanie przewodów rurowych i zbiorników, co może mieć miejsce w wyniku powstawania powyższego galaretowatego osadu.

W opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 1451399, podano, że jeśli na chlorek krzemu działa się strumieniem pary w temperaturze powyżej temperatury odwodniania kwasu krzemowego, ulega on hydrolizie z wytworzeniem tlenku krzemu i chlorowodoru, według poniższej reakcji



2

W praktyce jednak stwierdzono, że konwersja taka w zwykłej temperaturze pary, wynoszącej około 100°C, zachodzi w małym stopniu.

R. F. Hudson w pracy pt. „The Vapor Phase Hydrolysis of Non-Metallic Chlorides”, opublikowanej w tomie 2 „International Congress of Pure Applied Chemistry London Proceedings”, w roku 1974, stwierdza, że reakcja ta musi być prowadzona w o wiele wyższej temperaturze. Podaje on, że według Daubree'go czterochlorek krzemu i para wodna reagują w temperaturze czerwonego żaru, w obecności tlenu, z wytworzeniem wysokokrystalicznego tlenku krzemu. Hudson stwierdza, że ponieważ tlen i czterochlorek krzemu reagują ze sobą dopiero w wyższych temperaturach, to hydroliza w fazie gazowej może zachodzić w temperaturze rzędu 700°C. Hudson potwierdził to doświadczalnie i opisuje doświadczenia prowadzone w temperaturze 25—100°C, w których nie zachodziła hydroliza czterochlorku krzemu w fazie gazowej, a przynajmniej nie obserwowano obecności nawet małej ilości osadu, który on określał jako „związek krzemowy”. Hudson następnie stwierdza, że obserwował reakcję wytwarzania wysoko krystalicznego tlenku krzemu w temperaturze 400°C.

Wiadomo także, że tlenki metali wytwarza się z halogenków metali w złożach fluidalnych. Np. w opisach patentowych St. Zjedn. Am. nr nr 3043657, 3043659 i 3043660 opisano sposób wytwarzania tlenków metali, takich jak dwutlenek

tytanu lub dwutlenek krzemu, w reakcji odpowiedniego chlorku z tlenem lub powietrzem, w złożu fluidalnym, w temperaturze 500°C lub wyższej. W opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 3642441 opisano reakcję chlorków metali z parą lub oparami wody w złożu fluidalnym. Jednak i w tym przypadku złoże pracuje w temperaturze podwyższonej do 600°C lub wyższej, osiąganej przez spalanie w złożu gazu, takiego jak propan.

Chociaż opisywane procesy rozwiązują oczywiście problem usuwania chlorków metali, takich jak chlorek krzemu, bez tworzenia niepożądanych galaretowanych produktów, to jednak temperatury proponowane dla przeprowadzenia reakcji czynią te procesy nieatrakcyjnymi ekonomicznie i dotyczą one raczej wytwarzania tlenków metali ze stężonych par chlorków niż oczyszczania gazów zawierających małe lub śladowe ilości tych chlorków. Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania gazów odlotowych zawierających gazowe związki chlorowcowe dające się hydrolizować z wytworzeniem tlenków metali, w procesie hydrolizy nie zużywającym nadmiernej ilości ciepła.

W sposobie według wynalazku, gazy odlotowe zawierające 15% wagowych lub mniej gazowych chlorowcowych związków, w tym chlorków metali, poddaje się obróbce mającej na celu konwersję tych dających się hydrolizować chlorków metali w tlenki i chlorowodór, poprzez zetknięcie gazów z parą wodną w temperaturze 100–150°C, podczas przepuszczania gazów przez złoże stałych cząstek, takich jak węgiel lub tlenki metali z grup IIA, IIIA, IVA, IVB albo ich mieszaniny, a następnie poddanie gazów działaniu wody w temperaturze 20–100°C, w celu usunięcia chlorowodoru.

W korzystnej postaci wykonania sposobu, gazy przepuszcza się najpierw przez filtr pyłowy a następnie przez złoże węgla aktywnego w celu usunięcia co najmniej części związków chlorowcowych. Przez złoże węgla aktywnego przepuszcza się wtedy gaz wymywający, w celu usunięcia osadzonych związków chlorowcowych. Gaz wymywający zawierający chlorki metali poddaje się zetknięciu z parą wodną, w obecności rozdrobnionego węgla albo tlenków metali z grup IIA, IIIA, IVA, IVB lub ich mieszanin, jak to zostało opisane uprzednio. Powstający chlorowodór absorbuje się w wodzie z wytworzeniem kwasu solnego.

Gazy następnie przechodzą przez złoże węgla aktywnego w obecności wody, co ma na celu hydrolizę obecnego w nich fosgeny do chlorowodoru i dwutlenku węgla. Następnie gazy przemyma się w celu usunięcia tlenków siarki i przepuszcza przez piec do spalań, w celu utlenienia tlenku węgla do dwutlenku węgla.

Załączony schemat ilustruje układ do obróbki gazów odlotowych sposobem według wynalazku.

Gazy odlotowe z punktu 2, mogące być gazami wychodzącymi z procesu chlorowania i wytwarzania chlorków metali, przechodzą najpierw linią 4 do filtra pyłowego 6, zawierającego odpowiedni wkład ceramiczny lub tkaninę filtracyjną, np. wełnianą, zdolną do zatrzymywania małych cząstek o wymiarach 10 mikronów. Gazy przechodzą na-

stępnie przez linię 10 lub linię 12 do absorbera z węglem aktywnym 20. Jeśli gazy zawierają więcej niż 1000 części na milion Cl_2 , przesyłane są linią 12 do konwertora chlorowego 14, który nie wchodzi w zakres wynalazku.

Adsorber węglowy 20 zawiera węgiel aktywny o wymiarach cząstek wynoszących korzystnie 2,38–4,76 mm. Gazy przepuszcza się przez adsorber 20 z szybkością 6–18 m/min, tak by czas ich przebywania w adsorberze wynosił około 3 sekund. W celu uzyskania maksymalnej adsorpcji chlorków metali, takich jak np. chlorek glinowy, chlorek krzemu lub chlorek tytanu, ze strumienia gazu, stosuje się szeregowo drugi adsorber 22 o podobnej wielkości i połączony z adsorberem 20 linią 16.

Linią 18 przesyła się gazy, z których usunięto chlorki metali, do absorbera chlorowodoru 30, w którym utrzymywana jest temperatura 20–100°C. Korzystnie, dla usunięcia chlorowodoru z gazu stosuje się szereg absorberów 30, 40 i 46, jak to zostało przedstawione na rysunku. Absorberem chlorowodoru 30 może być wieża załadowana złożem polipropylenowym, takim jak MAS-PAC (produkcji firmy Clarkson Controls and Equipment Company), lub może to być inne odpowiednie urządzenie, np. kolumna półkowa, ułatwiająca kontakt gazu z cieczą. Na szczyt absorbera 30 podaje się linią 32 wodę lub roztwór (0–20%) kwasu solnego, które przepływając przeciwnie do gazu wymywają z niego chlorowodór. Woda lub kwas solny wchodzący linią 32, przesyłany jest z absorberów chlorowodoru 40 lub 46 albo ze źródła zewnętrznego. Chlorowodór usuwa się linią 34 w postaci kwasu solnego o stężeniu około 32% wagowych. Chlorowodór można również usuwać z układu poprzez absorbery 40 lub 46.

Gazy zazwyczaj opuszczają absorber chlorowodoru 30 linią 36 prowadzącą do absorbera chlorowodoru 40. Alternatywnie, gazy mogą być bezpośrednio kierowane do absorbera 46 lub hydrolizera 50. Dodatkowe ilości chlorowodoru usuwa się z gazów jeśli wykorzystywane są absorbery 40 i 46.

Gazy opuszczające absorber chlorowodoru 46 linią 48, przechodzą do hydrolizera 50, w którym fosgen jest poddawany reakcji z wodą lub roztworzoną kwasem solnym, w obecności węgla aktywnego, w wyniku czego powstaje chlorowodór i dwutlenek węgla. Reaktor hydrolizy 50 zawiera węgiel aktywny w postaci cząstek o rozmiarach wynoszących korzystnie 2,38–4,76 mm. Chlorowodór w postaci kwasu solnego usuwa się linią 54, z której część kwasu może być zawracana do hydrolizera liniami 56 i 58, za pomocą pompy 60. Pozostały kwas solny może być zawracany do absorbera chlorowodoru 46, linią 52. Linią 52 może być połączona z absorberem 30 lub 40. Wodę do hydrolizera doprowadza się przewodem 62.

Gazy opuszczające hydrolizer 50 przepływają linią 64 do płuczki 80. Do płuczki 80 podaje się linią 66 odpowiednie ilości wodorotlenku sodowego lub węgla sodowego i wodę, tak by utrzymać

wartość pH 5,6, w celu selektywnego wymywania z gazów dwutlenku siarki ale pozostawienia dwutlenku węgla. Gazy opuszczające płuczkę 80 kierowane są linią 68 do pieca 84 spalającego CO, w którym tlenek węgla spala się w powietrzu lub tlenie dostarczonym linią 86, i otrzymuje dwutlenek węgla. Gazy opuszczające piec 84 linią 90 mogą być wypuszczane do atmosfery w dowolny odpowiedni sposób.

Chlorki metali, oznaczone na rysunku symbolem M_xCl_y i zdolne do hydrolizy z wytworzeniem chlorowodoru i odpowiednich tlenków metali, są wymywane z gazów w adsorberze 20 lub 22, a następnie usuwane ze złoża węgla aktywnego, które w ten sposób się regeneruje, za pomocą przepuszczenia gazu wymywającego w temperaturze 100–400°C, korzystnie około 250°C, z szybkością około 3–15 m/min, w ciągu 4–10 godzin, przez adsorber 24, identyczny i wymienny z adsorberami 20 i 22. Gaz wymywający, którym może być azot lub inny obojętny lub nie reagujący gaz, taki jak dwutlenek węgla, opuszcza adsorber 24 razem z porwanym chlorkiem metalu i linią 26 przechodzi do hydrolizera 70 zawierającego fluidalne złożo składające się z cząstek węgla lub tlenków metali z grup IIA, IIIA, IVA, IVB albo ich mieszanin, przy czym wielkość cząstek wynosi 0,044–0,30 mm. Przewodem 72 dochodzi do hydrolizera 70 para o temperaturze 100–150°C, mieszająca się z gazem w złożu i hydrolizująca chlorki metali do tlenków metali i chlorowodoru, np. z $SiCl_4$ otrzymuje się SiO_2 i HCl . Tlenki metali pozostają w złożu a gaz wymywający i chlorowódor opuszczają złożo linią 74, łączącą się z linią 18 tuż przed jej wejściem do absorbera chlorowodoru 30, z którego chlorowódor przesłany z hydrolizera chlorku metalu 70 jest usuwany w sposób opisany uprzednio.

Adsorbery 20, 22 i 24 są, jak uprzednio wspomniano, wzajemnie wymienne i, jak pokazano na rysunku, mogą być zestawione kaskadowo. W przykładowym rozwiązaniu adsorber 24 po zregenerowaniu może zastępować adsorber 22, który z kolei zastępuje adsorber 20. Adsorber 20, który zawiera najwięcej zaadsorbowanych chlorków metali, może być regenerowany, tak jak to uprzednio opisano dla adsorbera 24. W każdym przypadku, najbardziej czysty adsorber powinien być używany jako drugi z kolei w szeregu, w celu osiągnięcia całkowitej adsorpcji chlorków metali z gazu.

Woda wchodząca do hydrolizera 70 linią 72 jest dostarczana w temperaturze poniżej punktu rosy. Najlepiej jeśli jest to para pod ciśnieniem atmosferycznym. W hydrolizerze 70 utrzymywana jest odpowiednia temperatura, zazwyczaj około 100°C, tak by hydroliza chlorku metalu parą wodną prowadzona była powyżej punktu rosy zmieszanego strumienia gazu. Ma to na celu niedopuszczanie do tworzenia się galaretowatego materiału w złożu, który ponadto mógłby zapychać reaktor. Można to osiągnąć stosując zewnętrzne ogrzewanie, takie jak zewnętrzny płaszcz parowy lub podobne.

Stwierdzono, że konwersja chlorku krzemu jest w pewnym stopniu zależna od temperatury

i zmniejsza się przy jej wzroście znacznie ponad 100°C. Stwierdzono np., że dla danej objętości złoża, szybkości i stosunku molowego H_2O do $SiCl_4$, w temperaturze 100°C i pod ciśnieniem atmosferycznym uzyskuje się więcej niż 95% konwersji chlorku krzemu, podczas gdy w identycznych warunkach ale w temperaturze 125°C uzyskuje się tylko 70% konwersji, a w temperaturze 150°C i niezmiennych innych warunkach konwersja spada poniżej 25%. Dlatego korzystnie, temperatura w hydrolizerze 70 nie powinna wzrastać powyżej 110–115°C. Dla uzyskania pożądanej hydrolizy chlorku metalu do tlenku metalu, konieczny jest duży nadmiar pary wodnej. Stosunek molowy H_2O do M_xCl_y powinien wynosić co najmniej 10 a może dochodzić nawet do 75.

Stałym materiałem stosowanym jako złożo może być rozdrobniony węgiel lub tlenki metali z grup IIA, IIIA, IVA, IVB lub ich mieszaniny. Można również stosować zwykły piasek rzeczny. Jeśli stosuje się złożo fluidalne, stały materiał, np. piasek, powinien być rozdrobniony do wielkości ziaren 0,044–0,30 mm, korzystnie 0,074–0,149 mm. Jeśli jednak stosuje się taki materiał jak piasek rzeczny, konieczne jest wstępne jego oczyszczenie w celu zredukowania zawartości żelaza. Typowy piasek rzeczny może zawierać około 1–2% żelaza. Z powodów nie całkowicie zrozumiałych obecność żelaza wydaje się utrudniać proces. Dogodną metodą usuwania żelaza z piasku rzeczno jest ługowanie stężonym kwasem solnym. Ługowanie redukuje zawartość żelaza do 0,3% wagowych, co zmniejsza trudności w prowadzeniu procesu. Jeśli jako materiał złoża stosuje się tlenek krzemu, korzystnie jest nim piasek kwarcytowy stosowany do piaskowania. Taki piasek zawiera mniej niż około 0,03% wagowych żelaza. Stwierdzono także, że zamiast tlenku krzemu można stosować tlenek glinu. Jednak dodatkowy koszt tlenku glinu nie uzasadnia jego użycia z ekonomicznego punktu widzenia.

Czas przebywania gazów w hydrolizerze 70 może się zmieniać do 0,03, korzystnie 0,065 minuty do o wiele dłuższego okresu, np. jednej minuty lub więcej, w zależności od szybkości przepływających gazów, stosunku pary wodnej do M_xCl_y i wysokości złoża. Zależność czasu przebywania od wysokości złoża i szybkości może być wyrażona następującym równaniem.

$$\text{Czas przebywania} = \frac{\text{Wysokość złoża}}{\text{Szybkość}}$$

Hydrolizę można prowadzić w złożu statycznym, fluidalnym lub zalewanym. Korzystne jest złożo fluidalne. Szybkość gazów (całkowita szybkość pary wodnej i par chlorku metalu) przechodzących przez złożo fluidalne powinna wynosić co najmniej 0,1 cm/s, w celu zapewnienia minimum dla fluidyzacji cząstek o podanych uprzednio rozmiarach. Korzystna szybkość wynosi 1–200 cm/s dla cząstek o rozmiarach 0,074–0,149 mm.

Stwierdzono, że jeśli stosuje się złożo fluidalne o średnicy wewnętrznej większej niż 0,25 metra,

lub wymiarach równoważnych dla złożeń o kształcie niekolistym, to para powinna być wprowadzana od dołu złoża, natomiast pary chlorku metalu należy doprowadzać do złoża co najmniej 0,05 metra do 0,076 metra powyżej wejścia pary. Dalej, szybkość gazowych chlorków metali przy wejściu do złoża o powyższych lub większych wymiarach, powinna wynosić co najmniej 42,7 m/s, w celu zapobiegania tworzeniu się bryłek materiału złoża. Nie stwierdzono by dla złożeń fluidalnych mniejszych od 0,25 m, miejsce wprowadzania i szybkość par chlorku metalu były krytyczne. W typowych przypadkach, długość dyszy w złożu powinna być mniejsza od 1/5 średnicy wewnętrznej reaktora ze złożem fluidalnym. Do zatrzymywania cząstek złoża w reaktorze może być stosowany zwykły filtr rękawowy, np. ze spłśnionego teflonu.

Należy także zwrócić uwagę na fakt, że stosowanie złoża fluidalnego jest szczególnie skuteczne dla eliminowania par lub dymów, powstających podczas hydrolizy chlorków metali, zwłaszcza czterochlorku tytanu.

Wysokość złoża ma również istotne znaczenie i musi wynosić co najmniej około 10 cm, korzystnie 40–60 lub więcej centymetrów, dla zapewnienia odpowiedniego czasu przebywania gazów w złożu, przy podanych uprzednio wielkościach cząstek i szybkości gazu.

Poniższe przykłady hydrolizy chlorku krzemu ilustrują fragment procesu dotyczący hydrolizy chlorków metali.

Przykład I. Ługowany kwasem piasek rzeczny o wielkości cząstek 0,074–0,149 mm załadowuje się do wysokości około 26 cm, do reaktora rurowego o średnicy 2,54 cm. Reaktor ogrzewa się do temperatury około 100°C. Parę i gazowy chlorek krzemu doprowadza się od dołu reaktora z szybkością około 3,5–4,2 cm/s, pod ciśnieniem atmosferycznym powiększonym o ciśnienie zależne od wysokości złoża, tak by uzyskać całkowity czas przebywania w reaktorze wynoszący około 0,1 minuty. Tablica 1 ilustruje procent konwersji chlorku krzemu dla różnych doświadczeń, przy zmiennym stosunku molarnym wody i chlorku krzemu. W każdym przypadku, oznacza się ilość nieprzereagowanego chlorku krzemu, przepuszczając gazy z reaktora przez łapacz wodny, zawierający znaną ilość zdemineralizowanej wody. Po każdym doświadczeniu łapacz waży się i płyn z każdego łapacza miareczkuje 0,1 n roztworem wodorotlenku sodowego. Na tej podstawie można obliczyć ilość chlorowodoru w łapaczu. Na podstawie równania reakcji $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HCl} + \text{SiO}_2$ można obliczyć ilość zużytego chlorku krzemu podczas testu z ilości chlorowodoru odnalezionego w łapaczu wodnym. Oznaczenie to pozwala na porównanie z ilością chlorku krzemu oznaczonego przez zważenie kolby dozującej chlorek krzemu przed i po kolejnym teście. Łapacz wody i rurę podającą umieszcza się następnie w suszarce w temperaturze 120–150°C w celu odparowania wody i kwasu. Stałą pozostałość w łapaczu i rurze podającej waży się i oblicza ilość w przeliczeniu na 100% dwutlenku krzemu. Ta stała pozostałość pochodzi

z czterochlorku krzemu niezhydrolizowanego w złożu fluidalnym. Wykorzystując podane powyżej równanie reakcji i ciężar stałej pozostałości w łapaczu i rurze podającej, oblicza się ilość przereagowanego chlorku krzemu. Procent chlorku krzemu oblicza się z następującego równania.

$$\text{Procent konwersji chlorku krzemu} = 100 \times \left(1 - \frac{\text{Ilość gramów nieprzereagowanego SiCl}_4}{\text{Ilość gramów SiCl}_4 \text{ dostarczonego do reaktora}} \right)$$

Analiza substancji stałych znalezionych w wodzie i rurze podającej po przeprowadzeniu doświadczenia wykazała, że 92–94% materiału stanowi dwutlenek krzemu. Stąd też, przyjęcie, że stała pozostałości w łapaczu wodnym i rurze podającej po odparowaniu są 100% tlenkiem krzemu, pozwala w rezultacie na obliczenie procent konwersji chlorku krzemu.

Tablica 1

Zależność konwersji chlorku krzemu od stosunku molowego $\text{H}_2\text{O}/\text{SiCl}_4$

Stosunek molowy $\text{H}_2\text{O}/\text{SiCl}_4$	Procent konwersji SiCl_4 do tlenku krzemu
15	96
20	98
28	99
36	100
45	100
71	100

Uzyskane wyniki wykazują, że przy szybkości 3,5–4,2 cm/s i wysokości złoża, przy której czas przebywania wynosi około 0,1 minuty, uzyskuje się 95% lub więcej konwersji w szerokim zakresie stosunku $\text{H}_2\text{O}/\text{SiCl}_4$.

Przykład II. Powtarza się doświadczenie z przykładu I, zwiększając szybkość do 4,5–5 cm/s i zmniejszając wysokość złoża do około 20 cm, której to wysokości odpowiada czas przebywania około 0,065 minuty. Jak widać z tablicy 2, przy zmniejszonym czasie przebywania wymagany jest stosunek $\text{H}_2\text{O}/\text{SiCl}_4$ wynoszący co najmniej około 35–40.

Tablica 2

Stosunek molowy $\text{H}_2\text{O}/\text{SiCl}_4$	Procent konwersji SiCl_4 od tlenku krzemu
16	74
36	96
62	99
78	92

Przykład III. Powtarza się doświadczenie stosując pusty reaktor rurowy. Czas przebywania zwiększa się znacznie przez zmniejszenie całkowitej szybkości przepływu gazu przez reaktor. Wyniki zestawiono w tablicy 3.

Tablica 3.

Czas przebywania w min.	Stosunek molowy $H_2O/SiCl_4$	Procent konwersji $SiCl_4$ do tlenku krzemu
0,18	59,1	17,9
0,24	73	65,6
0,25	113	79
0,33	33	80,3
0,36	97	93
0,41	57	81,0

Porównując powyższe wyniki z wynikami przedstawionymi w tablicy 1, gdzie w takich samych warunkach przy czasie przebywania wynoszącym 0,1 minuty i stosunku molowym $H_2O/SiCl_4$ mniejszym niż 20 uzyskuje się stopień konwersji wyższy niż 95%, można stwierdzić, że obecność tlenku krzemu w złożu, zgodnie ze sposobem według wynalazku, znacznie redukuje czas przebywania potrzebny dla osiągnięcia wysokiego stopnia konwersji chlorku krzemu w tlenek krzemu.

Przykład IV. Powtarza się postępowanie z przykładu I, stosując stały stosunek $H_2O/SiCl_4$ wynoszący 63 ale zmieniając temperaturę złoża w granicach 100–150°C, oraz stosując szybkość 4,6 cm/s i czas przebywania 0,077 minuty.

Tablica 4

Procent konwersji $SiCl_4$ do tlenku krzemu	Temperatura złoża w 0°C
98	100
70	125
24	150

Wyniki wskazują, że przy danej szybkości, czasie przebywania i stosunku molowym, podwyższenie temperatury prowadzi do obniżenia procentu konwersji chlorku krzemu w tlenek krzemu.

Przykład V. Wykonuje się szereg serii doświadczeń podobnych do opisanych w przykładzie I, przy zmiennej wysokości złoża, w celu wykazania wpływu czasu przebywania na procent konwersji. W tym przypadku szybkość gazu wynosiła 6,6–7,6 cm/s. Jeśli wykonywano dwie serie doświadczeń, to w pierwszej stosunek $H_2O/SiCl_4$ wynosił około 34–36, a w drugiej około 50–70. W każdym przypadku złożo utrzymywane było w temperaturze około 100°C.

Uzyskane wyniki wykazują, że ze wzrostem czasu przebywania zwiększa się procent konwersji $SiCl_4$, oraz że potrzebny jest dłuższy czas przebywania jeśli stosunek molowy $H_2O/SiCl_4$ jest mniejszy niż 50.

Przykład VI. W kolejnym doświadczeniu prowadzonym tak jak w przykładzie I, stosuje się czas przebywania około 0,04–0,05 minuty, stosunek $H_2O/SiCl_4$ około 33–53, natomiast zmienia się szybkość dla zbadania wpływu szybkości gazu na procent konwersji chlorku krzemu.

Tablica 5

Stosunek molowy $H_2O/SiCl_4$	Wysokość złoża w cm	Procent konwersji $SiCl_4$ do tlenku krzemu
34–46	10	36
34–46	20	50
34–46	30	62
34–46	40	72
34–46	50	75
34–46	60	78
56–69	10	56
56–69	20	73
56–69	30	78
56–69	40	86
56–69	50	90
56–69	60	92

Tablica 6

Szybkość cm/sek	Procent konwersji $SiCl_4$ do tlenku krzemu
3,8	95
6,8	75
15	42
21	27
25,1	30

W tym przypadku wysokość złoża jest zwiększana wraz ze wzrostem szybkości w celu utrzymania w przybliżeniu stałego czasu przebywania. Jak widać z uzyskanych wyników, mimo utrzymywania takiego samego czasu przebywania, przy większej szybkości gazu obniża się procent konwersji. Dlatego też, czas przebywania powinien być zwiększany jeśli szybkość gazu jest większa niż około 6 cm/s dla złoża o rozmiarach cząstek 0,074–0,149 mm.

Przykład VII. Przez układ przepuszcza się 14,2–20,5 m³/min gazu odlotowego z reaktora o składzie: CO_2 — 34–49%, CO — 17,5–19,8%, HCl — 5,5–6,6%, $COCl_2$ — 0,20–0,26%, $SiCl_4$ — 0,14–0,15%, Cl_2 poniżej 0,1% i reszta N_2 . Otrzymuje się kwas solny o stężeniu 28–30%, nie zawierający galaretowatych materiałów. W gazach opuszczających hydrolizer fosfenu wykrywa się mniej niż 10 części na milion $COCl_2$ i nie wykrywa się CO lub Cl_2 w gazach kominowych. Zawartość $COCl_2$ w kominie jest mniejsza niż 0,05 części na milion. Po 30 godzinach pracy adsorber wstępny regeneruje się przepuszczając w temperaturze 90°C, z szybkością około 4,5 m³/min, strumień gazu zawierającego 75% N_2 , 11% Cl_2 i 14% CO , w ciągu 4 godzin. Adsorber następnie ogrzewa się w ciągu czterech godzin, w temperaturze 115–300°C, przepuszczając 3,2–5,6 m³/min azotu. Wymyte gazy przesyła się do hydrolizera chlorków metali, zawierającego złożo fluidalne składające się z 1/3 części wagowych Al_2O_3 i 2/3 części wagowych wysokiej czystości piasku (gatunek PGS Oklahoma 1,

suchy). Złoże ma około 2,44 m wysokości i średnicę 1,68 m.

Do hydrolizera chlorków doprowadza się około 7,6 kg/min pary. Temperaturę złoża fluidalnego utrzymuje się na poziomie około 104–115°C. Gaz regeneracyjny ma temperaturę około 180°C i przepuszczany jest przez dysze zasilające z szybkością 91,5–122 m/s. Gazy opuszczające hydrolizer chlorków ochładza się i wymywa z nich chlorowódor w jednym z absorbentów chlorowodoru. Nie wykrywa się w żadnej z wież absorpcyjnych galaretowatego osadu, jak również nie obserwuje się zbrylania złoża fluidalnego. Z adsorbera węglowego regeneruje się około 193 kg czterochloru krzemu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania gazów odlotowych zawierających do 15% wagowych chlorków metali dających się hydrolizować do chlorowodoru i odpowiednich tlenków metali, **znamienny tym**, że gazy te poddaje się zetknięciu z parą wodną w temperaturze 100–150°C, podczas przepuszczania przez złożo stałych cząstek węgla lub tlenków metali z grup IIA, IIIA, IVA, IVB albo ich mieszanin, w celu przekształcenia powyższych chlorków metali w chlorowódor i odpowiednie tlenki metali, po czym na gazy te działa się wodą w temperaturze 20–100°C, celem usunięcia gazowego chlorowodoru, a następnie gazy przepuszcza się przez złożo węgla aktywnego w obecności wody dla zhydrolizowania zawartego w nich fosgeny do chlorowodoru i dwutlenku węgla.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że gazy odlotowe przepuszcza się najpierw przez złożo węgla aktywnego, w celu usunięcia co najmniej części związków chlorowcowych, po czym przez złożo węglowe przepuszcza się gaz wymywający,

w celu usunięcia związków chlorowcowych osadzonych na nim, przed poddaniem gazów działaniu pary wodnej na złożo stałych cząstek.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wymyte gazy poddaje się zetknięciu z parą wodną, zachowując stosunek H_2O/M_xCl_y wynoszący co najmniej 10 do 75 dla uzyskania całkowitej hydrolizy chlorków metali.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że proces hydrolizy prowadzi się w temperaturze 100–115°C.

5. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że stosuje się złożo o wymiarach cząstek 0,044–0,149 mm.

6. Sposób według zastrz. 5, **znamienny tym**, że stosuje się cząstki złoża zawierające żelazo w ilości mniejszej niż 0,3% wagowego.

7. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że stosuje się czas przebywania gazów w złożu stałych cząstek wynoszący około 0,03–1 minut.

8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że szybkość przepływu gazu przez złożo wynosi 1–20 cm/s.

9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że stosuje się złożo o wysokości co najmniej 10 cm.

10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że gazy przemyna się w płucce przy wartości pH około 5,6, utrzymywanej przez dodawanie odpowiedniej ilości wodorotlenku sodowego lub węglanu sodowego i w ten sposób usuwa się selektywnie dwutlenek siarki po etapie hydrolizy fosgeny.

11. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że przemyte gazy spala się w celu utlenienia częściowo utlenionych związków węgla do dwutlenku węgla.

12. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako gazowe chlorki metali stosuje się czterochlorek krzemu, czterochlorek tytanu i chlorek żelaza.

