



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 290 858 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 01 B 7/01
B 01 D 53/14

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 01 B / 335 059 3	(22)	16.02.89	(44)	13.06.91
(31)	31792/1988	(32)	16.02.88	(33)	JP
	32837/1988		17.02.88		
	59428/1988		15.03.88		

(71) siehe (73)
(72) Itoh, Hiroyuki; Kono, Yoshitsugu; Kikuchi, Isao; Takenaka, Shinji; Ajioka, Masanobu; Kudoh, Mitsuo, JP
(73) Mitsui Toatsu Chemicals, Incorporated, Tokyo, JP

(54) Industrielles Verfahren zur Abtrennung und Rückgewinnung von Chlor

(55) Chlor-Entfernung; Chlorgas/Kohlendioxidgas; Chlor allein entfernt

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Entfernung von Chlor aus einem gasförmigen Gemisch, das Chlorgas und Kohlendioxidgas umfaßt. Das erfindungsgemäße Verfahren umfaßt das Zuführen einer wäßrigen Lösung oder Suspension, die ein Alkalimetallsulfit und/oder ein Erdalkalimetallsulfit enthält, und Waschen des gasförmigen Gemisches mit der Lösung oder Suspension, während der pH der Lösung oder Suspension innerhalb eines Bereiches von 1,9 bis 6,3 gesteuert gehalten wird, wodurch Chlor allein von dem gasförmigen Gemisch entfernt wird.

Patentanspruch:

1. Verfahren zur Entfernung von Chlor aus einem gasförmigen Gemisch, das Chlorgas und Kohlendioxidgas umfaßt, **dadurch gekennzeichnet**, daß es das Zuführen einer wäßrigen Lösung oder Suspension, die ein Alkalimetallsulfit und/oder ein Erdalkalimetallsulfit enthält, und Waschen des gasförmigen Gemisches mit der Lösung oder Suspension, während der pH der Lösung oder Suspension innerhalb eines Bereiches von 1,9 bis 6,3 gesteuert gehalten wird, umfaßt, wodurch Chlor allein von dem gasförmigen Gemisch entfernt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die wäßrige Lösung oder Suspension ein Alkalimetallhydroxid und/oder ein Erdalkalimetallhydroxid in einem Verhältnis enthält, das nicht größer als das zweifache im molaren Verhältnis des Alkalimetallsulfits und/oder Erdalkalimetallsulfits ist.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß das gasförmige Gemisch ein Abgas von einem Verfahren ist, das i) das Komprimieren eines Gases, das Kohlendioxid, nicht kondensierbares Gas und 10 bis 60 Volumenanteile in % Chlor enthält, und nachfolgendes Kühlen und Verflüssigen desselben, um es dadurch in ein Restgas, das hauptsächlich aus einem großen Anteil des nicht kondensierbaren Gases gebildet wird, und ein Kondensat, das hauptsächlich aus Chlor gebildet wird, zu trennen, ii) das Einführen des Kondensats allein in eine Abtreibkolonne, um Kohlendioxid und einen kleinen Anteil des in dem Kondensat gelösten nicht kondensierbaren Gases zu desorbieren, um dadurch Chlor abzutrennen und zurückzugewinnen, iii) das Mischen eines abgetriebenen Gases, das von dem oberen Teil der Abtreibkolonne ausgeströmt ist und hauptsächlich aus Chlor und Kohlendioxid gebildet wird, mit dem Restgas von Stufe i), iv) das Einführen wenigstens eines Teiles des gemischten Gases in eine Absorptionskolonne, bei der ein halogenierter Kohlenwasserstoff als ein Lösungsmittel verwendet wird, wodurch ein großer Anteil des verbliebenen Chlors absorbiert wird, um den Chlorgehalt auf 1 Volumenanteil in % oder niedriger zu senken, und das Abgas, das aus Kohlendioxid und dem nicht kondensierbaren Gas besteht, abgetrennt wird, und v) das Einführen des Lösungsmittels mit dem in ihm absorbierten Chlor in eine Destillationskolonne, um Chlor von dem halogenierten Kohlenwasserstoff zu trennen, umfaßt.

Hierzu 4 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung und Rückgewinnung von Chlor aus einem gasförmigen Gemisch, das Chlor, Kohlendioxid und nicht kondensierbares Gas enthält. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Entfernen von Chlor aus einem derartigen gasförmigen Gemisch.

Spezieller bezieht sich die Erfindung auf ein Verfahren zum Abtrennen und Rückgewinnen von Chlor aus einem gasförmigen Gemisch, das Chlor, Kohlendioxid und nicht kondensierbares Gas in hohen Konzentrationen enthält. Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Rückgewinnen von Chlor aus einem gasförmigen Gemisch, das Chlor, Kohlendioxid und wenigstens 50% in Volumenanteilen nicht kondensierbares Gas enthält. Weiterhin betrifft die Erfindung auch ein Verfahren zum Absorbieren und Entfernen von Chlorgas, das in Kohlendioxidgas enthalten ist, welches bei der Herstellung oder Verwendung von Chlor gebildet wird.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bereits eine Vielzahl von Verfahren für die Rückgewinnung von Chlor aus einem chlorhaltigen gasförmigen Gemisch vorgeschlagen worden, und zwar beispielsweise in den folgenden Patentveröffentlichungen:

- (1) In dem US-Patent Nr. 3,972,691 wird ein Verfahren zur Rückgewinnung von flüssigem Chlor aus einem gasförmigen Gemisch beschrieben, das 20–90% in Volumenanteilen Chlor, 10–80% in Volumenanteilen Kohlendioxid, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenmonoxid umfaßt. Das Verfahren umfaßt das Verdichten des gasförmigen Gemisches auf 4 bis 8 Atm, das Kühlen und Verflüssigen des komprimierten gasförmigen Gemisches in einer Rektifikationssäule vom Gesamtrückflußtyp und das nachfolgende Einstellen der Temperatur von flüssigem Chlor, das sich in einem Bodenteil der Rektifikationssäule angesammelt hat, um Verdampfung von Kohlendioxid zu bewirken, das in dem flüssigen Chlor gelöst ist.
- (2) In dem US-Patent Nr. 2,199,797 wird angegeben, daß eine organische Verunreinigung, die in einer Konzentration von 1% in Massenanteilen oder niedriger in Chlorgas enthalten ist, mit flüssigem Chlor entfernt werden kann, indem das Chlorgas mit flüssigem Chlor in einer Waschkolonne im Gegenstrom in Kontakt gebracht wird.
- (3) In dem Britischen Patent Nr. 938,073 wird ein Verfahren zum Abtrennen einer nicht kondensierbaren Verunreinigung, die einen niedrigeren Siedepunkt als Chlor besitzt und ein exklusives Gemisch mit Chlor bildet, von gasförmigem Chlor, das diese Verunreinigung enthält, beschrieben. Das Verfahren umfaßt das stufenweise Senken der Temperatur des gasförmigen Chlors und das Inkontaktbringen des endgültigen gasförmigen Rückstands im Gegenstrom mit flüssigem Chlor, dessen Temperatur auf

die Kondensationstemperatur von gasförmigem Chlor oder niedriger gesenkt worden ist, in einer Verflüssigungskolonnen, um gasförmiges Chlor zu verflüssigen, wodurch Chlor von der Verunreinigung mit dem niedrigen Siedepunkt abgetrennt wird.

(4) In dem US-Patent Nr. 3,443,902 wird ein Verfahren beschrieben zum Komprimieren von Chlorgas, das dadurch erhalten worden ist, daß ein Verunreinigungen enthaltendes Chlorgas im Gegenstrom mit flüssigem Chlor in einer Waschkolonnen in Kontakt gebracht worden ist und die Verunreinigung von da an von dem flüssigen Chlor absorbiert und entfernt worden ist, um dadurch einen Teil des Chlorgases durch seinen Wärmeaustausch mit dem flüssigen Chlor in der Waschkolonnen zu verflüssigen und dann das so verflüssigte Chlor für den gleichen Zweck wie das vorstehend genannte flüssige Chlor zu verwenden.

(5) In dem Britischen Patent Nr. 1,164,069 wird beschrieben, daß ein gasförmiges Gemisch, das aus nicht kondensierbarem Gas, einschließlich Stickstoff und Chlor, besteht, in flüssiges Chlor und das nicht kondensierbare Gas getrennt werden kann, indem das gasförmige Gemisch auf 6 bis 10 Atm komprimiert wird, das komprimierte gasförmige Gemisch in zwei Stufen abgekühlt wird und dann das abgekühlte gasförmige Gemisch weiter auf -120°F ($-84,4^{\circ}\text{C}$) bis -150°F (-101°C) durch Wärmeaustausch abgekühlt wird.

(6) In dem US-Patent Nr. 2,540,905 wird ein Verfahren zum Rückgewinnen von Chlor in einer von Kohlendioxid freien Form beschrieben. Das Verfahren umfaßt das Absorbieren von Chlor von einem Verflüssigungsrestgas, das nach Elektrolyse von Lauge erhalten worden ist und 5–10% in Massenanteilen Chlor zusammen mit Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und anderen gasförmigen Bestandteilen enthält, mit einem chlorierten Lösungsmittel, woraufhin dann bewirkt wird, daß Kohlendioxid, das zur gleichen Zeit absorbiert worden ist, bei einer Temperatur, die höher als die Absorptionstemperatur ist, durch ein Verfahren wie Erhitzen eines unteren Teiles einer Absorptionskolonne verdampft.

(7) In dem US-Patent Nr. 2,765,873 wird ein Verfahren zum Rückgewinnen von Chlor in einer Form, die im wesentlichen frei von nicht kondensierbarem Gas ist, beschrieben. Bei dem Verfahren wird bewirkt, daß ein Lösungsmittel ein gasförmiges Gemisch, das aus 30–50% in Massenanteilen Chlor und Luft besteht, unter einem Druck von 2,0 bis 14,3 Atm bei einer Kolonnenoberfläche oberhalb von $-22,8^{\circ}\text{C}$ bis $32,2^{\circ}\text{C}$ und einer Kolonnen-Bodentemperatur, die um $27,8^{\circ}\text{C}$ bis $52,8^{\circ}\text{C}$ höher als die Kolonnenoberfläche oberhalb ist, absorbiert.

(8) In dem DE-Patent Nr. 2413358 wird ein Verfahren beschrieben zum Absorbieren von Chlor allein aus einem Gemisch von Chlor und Kohlendioxidgas als das Hydrochlorid von einem Alkalimetall und/oder Erdalkalimetall unter Verwendung einer mehrstufigen Gegenstrom-Absorptionsapparatur, wobei von einem Alkalimetallhydroxid und/oder einem Erdalkalimetallhydroxid Gebrauch gemacht wird und die Apparatur betrieben wird, während der pH der Endstufe der flüssigen Seite auf etwa 7,5 geregelt wird.

Die in den Veröffentlichungen (1), (2), (3) und (4) beschriebenen Verfahren werden jeweils angewendet, wenn Chlor oder Chlor und Kohlendioxid als eine oder mehrere kondensierbare Bestandteile bei relativ hohen Konzentrationen enthalten sind. Für die Rückgewinnung von Chlor aus einem chlorhaltigen gasförmigen Gemisch, in dem die Konzentration von nicht kondensierbarem Gas etwa 50% in Volumenanteilen oder sogar höher ist, sind diese Verfahren von Nachteilen begleitet, was auf das übermäßige Vorhandensein von nicht kondensierbarem Gas zurückzuführen ist.

Bei all diesen Verfahren wird Gegenstromkontakt zwischen dem absteigenden flüssigen Chlor und dem aufsteigenden rohen Chlorgas in einer Kolonne angewendet, obgleich ihre Zweckbestimmungen Verflüssigung, Waschen bzw. Destillation sind und deshalb voneinander verschieden sind. Wenn nicht kondensierbare Bestandteile in hohem Niveau in einem aufsteigenden rohen Chlorgas enthalten sind, ist es auf diese Weise unmöglich, Mitführen aufgrund des aufsteigenden Gases und eine Reduzierung im Wirkungsgrad des Gas-Flüssigkeits-Kontaktes aufgrund von Kanalbildung in der absteigenden Flüssigkeit oder eines ähnlichen Grundes zu vermeiden, wodurch es schwierig wird, ihre Abtrennung im gewünschten Maße zu erreichen.

Wenn die Menge der absteigenden Flüssigkeit im Hinblick auf die Aufrechterhaltung des Wirkungsgrades erhöht wird, steigen sowohl die Kühlleistung als auch die Heizleistung der Destillationskolonne an und zusätzlich müssen größere Einheiten größerer Anlagen – wie Kolonnenhaupteörper, Kondensator und Rückkühler – eingesetzt werden. Diese technische Lösung ist deshalb nicht wirtschaftlich. Im Falle des Verfahrens (4) wird die Zirkulationsbelastung des nicht kondensierbaren Gases außerordentlich groß und der Taupunkt des komprimierten Gases sinkt. Wenn der Kompressionsdruck niedrig ist, besteht das potentielle Problem, daß Chlor bei seinem Wärmeaustausch mit der Waschkolonnen nicht verflüssigt werden kann. Selbst wenn Verflüssigung durchführbar ist, steigen die Energiekosten wegen eines erhöhten Kompressionsverhältnisses des Kompressors und einer erhöhten Zirkulationsbelastung, so daß der Vorteil dieses Verfahrens verlorengeht.

Weiterhin sind die Verfahren (1) und (5) grundsätzlich für Chlorgas mit einer hohen Konzentration bestimmt. Ein chlorhaltiges gasförmiges Gemisch, das behandelt werden soll, wird komprimiert und abgekühlt, um Chlor für seine Abtrennung zu verflüssigen. Diese Verfahren sind jedoch bestimmt zur Rückgewinnung von Chlor mit hoher Reinheit. Ein Abgas, das von Chlor abgetrennt ist und hauptsächlich aus nicht kondensierbarem Gas besteht, enthält deshalb Chlor in einer hohen Konzentration von 5–9% in Volumenanteilen bei dem Verfahren (1) und 10% in Volumenanteilen sogar bei dem Verfahren (5).

Die industrielle Rückgewinnung von Chlor erzeugt ein atmosphärisches Verunreinigungsproblem durch das Ablassen eines Abgases, das Chlor in so hohen Konzentrationen enthält. Damit ein Gas in einem Zustand zum Ablassen als Abgas ist, muß es frei von Chlor sein. Dies erfordert jedoch wenigstens eine Chemikalie in einer immensen Menge für die Entfernung von Chlor, ganz zu schweigen von Einrichtungen, und darüber hinaus führt dies zu einem Verlust von Chlor. Diese Verfahren sind deshalb nicht wirtschaftlich. Um den Chlorgehalt in einem Abgas auf solch ein niedriges Niveau zu reduzieren, daß das Chlor vernachlässigt werden kann, ist es unerläßlich, den Kompressionsdruck weiter zu erhöhen und gleichzeitig die Kühlungs- und Verflüssigungstemperatur weiter zu senken. Dies wiederum führt zu erhöhten Energiekosten und auch zu erhöhten Kühlkosten. Darüber hinaus ist es nicht vorteilhaft, aus Gründen der Sicherheit der Anlagen, ein chlorhaltiges-gasförmiges Gemisch auf einen hohen Druck zu komprimieren. Darüber hinaus ist es nicht zulässig, die Kühl- und Verflüssigungstemperatur auf die Gefrieretemperatur von Kohlendioxid ($-56,6^{\circ}\text{C}$ bei 5,2 Atm) oder niedriger zu senken, und zwar um Verstopfen von Anlagen aufgrund des Auftretens von Trockeneis zu vermeiden. Solch ein Verflüssigungsverfahren kann deshalb nicht den Einschluß von Chlor bei einer bestimmten Konzentration in einem Abgas vermeiden.

Die Verfahren (6) und (7) benutzen beide ein Lösungsmittel, durch das eine Verunreinigung absorbiert wird und dann desorbiert wird, um Chlor zurückzugewinnen. Hiervon schließt das Verfahren (6) das Erhitzen eines unteren Teiles einer Absorptionskolonne ein, um zu bewirken, daß ein Teil sowohl von dem Chlor als auch der Hauptteil von dem Kohlendioxid, das in dem Lösungsmittel absorbiert ist, verdampft, so daß Chlorgas, das in einer Verdampfungskolonnen erhalten wird, eine höhere Reinheit haben kann. Es ist deshalb unvermeidbar, daß Chlor ein Abgas von dem oberen Teil der Absorptionskolonne begleitet.

Insbesondere, wenn Kohlendioxid mit einem hohen Niveau enthalten ist, ist es notwendig, das Erhitzen des unteren Teiles der Absorptionskolonne dementsprechend zu intensivieren. Als Ergebnis steigt die Chlorkonzentration in dem Abgas, und der Verlust an Chlor und dem Lösungsmittel steigt signifikant an.

Das Verfahren (7) macht erforderlich, daß Verdampfung unter einem besonders hohen Druck in einer Verdampfungskolonnen durchgeführt wird, weil von einem Lösungsmittel freigesetztes Chlor durch Verflüssigung dort rückgewonnen wird. Wenn das Lösungsmittel mehr Luft als nötig in der Absorptionskolonne absorbiert, wird Chlor mit einer verringerten Reinheit zurückgewonnen. Es ist deshalb notwendig, die Menge des Absorptionslösungsmittels zu reduzieren. Aufgrund dieses Erfordernisses kann die Absorption von Chlor, wenn Kohlendioxid und nicht kondensierbares Gas mit einem hohen Niveau enthalten sind, nicht ausreichend durchgeführt werden und die Niveaus von Chlor und des Lösungsmittels, die das Abgas begleiten, steigen abrupt an.

Um die Chlorkonzentration in einem Abgas durch das Lösungsmittel-Absorptionsverfahren zu senken, umfassen die Möglichkeiten das weitere Erhöhen der Menge eines Lösungsmittels, das weitere Senken der Temperatur des Lösungsmittels oder das weitere Erhöhen des Druckes einer Absorptionskolonne. Es ist jedoch schwierig, Chlor mit einer hohen Reinheit zurückzugewinnen, weil die Absorption von Kohlendioxid und nicht kondensierbarem Gas fortschreitet, welches Verfahren auch immer gewählt wird.

Chlor ist ein brauchbares Rohmaterial, das industriell in einem großen Maßstab primär durch Laugenanalyse erzeugt wird und wird in weitem Maße gebraucht. Gasförmige Bestandteile werden als Nebenprodukte bei der Herstellung von Chlor gebildet. Diese Bestandteile werden von Chlor begleitet, so daß aufgrund der Toxizität von Chlor diese nicht in die Atmosphäre ohne weitere Behandlung freigesetzt werden können.

Dementsprechend wird in einem derartigen Gas enthaltenes Chlor üblicherweise durch seine Absorption mit einer alkalischen Substanz entfernt. Wenn jedoch ein anderes Gas außer Chlor enthalten ist und dieses andere Gas sauer ist (wie Kohlendioxidgas), wird nicht nur Chlor, sondern auch Kohlendioxid in einer alkalischen Lösung absorbiert. Als Folgeerscheinung hiervon ist Alkali in einer Menge erforderlich, die gleich der Summe an Kohlendioxid und Chlor ist. Insbesondere, wenn ein Gas Kohlendioxid mit einem hohen Niveau und Chlor mit einem Spurenniveau enthält, besteht die nachteilige Situation, daß eine große Menge an Alkali für die Entfernung solcher Spurenmenge Chlor erforderlich ist. Es ist demzufolge wünschenswert, ein Verfahren für die selektive Absorption und Entfernung von Chlor, das in Kohlendioxid enthalten ist, zu entwickeln.

Das Verfahren (8) ist bereits schon als ein Verfahren zum Entfernen von Chlor aus einem Gemisch von Kohlendioxidgas und Chlor vorgeschlagen worden. Bei diesem Verfahren ist pH 7,5 jedoch ein Wert, der viel höher als 6,35 ist, welches die erste Dissoziationskonstante (pKa) von Kohlensäure ist, wie in Figur 4 gezeigt ist, und fällt in den Bereich, wo Kohlendioxidgas mit einem Alkalimetallhydroxid und/oder Erdalkalimetallhydroxid reagiert, um das entsprechende Bicarbonat zu bilden.

Um Chlor allein von dem Gemisch aus Kohlendioxid und Chlor in dem obigen Bereich zu absorbieren, ist es notwendig, ein Alkali genau in einer äquimolaren Menge wie Chlor zu verwenden. Wenn die Konzentration von Chlor variiert, ist es schwierig, die Menge von Alkali mit der Menge von Chlor im Gleichgewicht zu halten.

Zusätzlich ist pH 7,5 nahe der Dissoziationskonstanten von unterchloriger Säure (hydrochlorous acid). Wenn der pH niedriger als das oben angegebene Niveau wird, nimmt unterchlorige Säure die Form einer freien Säure an, so daß sie anfängt, zur Zersetzung zu neigen. Präzise Kontrolle des pH ist deshalb erforderlich. Selbst wenn Chlor erfolgreich entfernt wird, hat die entstehende Hydrochlorit-Lösung starke oxidative Wirkung und widerwärtigen Geruch und kann deshalb nicht so weggeworfen werden, wie sie ist. Es ist ein zusätzlicher Verfahrensschritt erforderlich für ihren Abbau oder Reduktion.

Ziel der Erfindung

Ziel dieser Erfindung ist es, ein Verfahren zum Abtrennen und Rückgewinnen von Chlor von einem gasförmigen Gemisch, das Chlor, Kohlendioxid und nicht kondensierbares Gas umfaßt, zu schaffen, und zwar soll speziell das Chlor im wesentlichen vollständig aus dem gasförmigen Gemisch zurückgewonnen werden und gegebenenfalls vorhandenes Chlor, das in dem Restgas verblieben ist, soll so weit entfernt werden, daß das Restgas in die Atmosphäre freigesetzt werden kann.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist die Abtrennung von Chlor von einem gasförmigen Gemisch, das außerdem Kohlendioxid und andere nicht kondensierbare Gase enthält, wobei in dem zu behandelnden Gasgemisch einerseits die Konzentration von Chlor so hoch sein kann, daß so viel Chlor zurückgewonnen wird, daß eine industrielle Herstellung von Chlor möglich wird, und andererseits die Konzentration von Chlor relativ klein sein kann, jedoch zu hoch, um das Gasgemisch in die freie Atmosphäre abzulassen, wobei der Restchlorgehalt so weit gesenkt wird, daß das entstehende Restgas freigelassen werden kann. Weiterhin soll mit kombinierten Verfahrensschritten gleichzeitig Erzeugung von Chlor und Reinigung von Abgas bis zu tolerierbaren Restgehalten möglich sein.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gemäß einem ersten Aspekt der Erfindung durch ein Verfahren zur Abtrennung und Rückgewinnung von Chlor von einem gasförmigen Gemisch, das Chlor, Kohlendioxid und nicht kondensierbares Gas enthält, gelöst, wobei das Verfahren das Komprimieren und Kühlen des gasförmigen Gemisches, um dadurch das gasförmige Gemisch in ein Restgas, das prinzipiell von einem großen Teil des nicht kondensierbaren Gases gebildet wird, und ein Kondensat, das hauptsächlich aus Chlor gebildet wird, zu trennen, und das Einbringen des Kondensats in eine Abtreibkolonne, um Kohlendioxid und einen kleinen Teil des in dem Kondensat gelösten nicht kondensierbaren Gases zu desorbieren, umfaßt.

Gemäß einem zweiten Aspekt dieser Erfindung wird auch ein Verfahren für die Abtrennung und Rückgewinnung von Chlor von einem gasförmigen Gemisch, das Chlor, Kohlendioxid und nicht kondensierbares Gas umfaßt, in einem Abtrenn- und Rückgewinnungssystem geschaffen. Dieses Verfahren umfaßt i) das Komprimieren des gasförmigen Gemisches und nachfolgendes Abkühlen und Verflüssigen desselben, um es dadurch in ein Restgas, das hauptsächlich aus einem großen Teil des nicht kondensierbaren Gases gebildet ist, und ein Kondensat, das hauptsächlich aus Chlor gebildet wird, zu trennen, ii) das Einführen des Kondensats allein in eine Abtreibkolonne, um Kohlendioxid und einen kleinen Teil des in dem Kondensat gelösten

nicht kondensierbaren Gases zu desorbieren, um dadurch Chlor abzutrennen und zurückzugewinnen, iii) Mischen eines abgetriebenen Gases, das von dem oberen Teil der Abtreibkolonne ausgeströmt ist und hauptsächlich aus Chlor und Kohlendioxid gebildet wird, mit dem Restgas von Stufe i), iv) Einführen wenigstens eines Teiles des gemischten Gases in eine Absorptionskolonne, bei der ein halogenierter Kohlenwasserstoff als ein Lösungsmittel verwendet wird, wodurch der Hauptteil des verbliebenen Chlors absorbiert wird, um den Chlorgehalt zu senken, vorzugsweise auf 1 % in Volumenanteilen oder niedriger, und ein aus Kohlendioxid und dem nicht kondensierbaren Gas bestehendes Abgas abgetrennt und aus dem System freigelassen wird, und v) Einführen des Lösungsmittels mit dem in ihm absorbierten Chlor in eine Destillationskolonne, um Chlor von dem halogenierten Kohlenwasserstoff abzutrennen.

Gemäß einem dritten Aspekt dieser Erfindung wird auch ein Verfahren für die Entfernung von Chlor aus einem gasförmigen Gemisch, das Chlorgas und Kohlendioxidgas enthält, zum Beispiel aus dem Abgas, das in Stufe iv) des Verfahrens gemäß dem zweiten Aspekt dieser Erfindung freigelassen worden ist, geschaffen. Dieses Verfahren umfaßt das Zuführen einer wäßrigen Lösung oder Suspension, die ein Alkalimetallsulfit und/oder ein Erdalkalimetallsulfit enthält, und Waschen des gasförmigen Gemisches mit der Lösung oder Suspension, während der pH der Lösung oder Suspension innerhalb eines Bereiches von 1,9 bis 6,3 gesteuert gehalten wird, wodurch Chlor alleine von dem gasförmigen Gemisch entfernt wird.

Bei dem ersten Aspekt dieser Erfindung wird ein gasförmiges Gemisch, das Chlor, Kohlendioxid und nicht kondensierbares Gas enthält, abgekühlt und verflüssigt, um das nicht kondensierbare Gas im voraus abzutrennen. Nach dem Einführen des Kondensats allein in eine Abtreibkolonne wird es destilliert, um Chlor zurückzugewinnen. Das Verfahren gemäß dem ersten Aspekt dieser Erfindung gestattet, die Belastung oder Leistung der Abtreibkolonne zu reduzieren, wodurch es möglich gemacht wird, den Durchmesser der Abtreibkolonne signifikant im Vergleich zu der Abtreibkolonne, die bei dem US-Patent Nr. 2,765,873 verwendet wird, zu reduzieren. Die Anfangskosten für die Abtreibkolonne können deshalb gesenkt werden. Das Verfahren gemäß dem ersten Aspekt dieser Erfindung besitzt deshalb einen signifikanten Wert vom industriellen Standpunkt aus.

Bei dem zweiten Aspekt dieser Erfindung wird ein Chlorrückgewinnungsschritt, bei dem ein Lösungsmittel aus halogeniertem Kohlenwasserstoff verwendet wird, mit dem Verfahren gemäß dem ersten Aspekt kombiniert, wodurch das Chlor, das in einem für die Behandlung zugeführten Gas enthalten ist, im wesentlichen vollständig als hochreines Chlor zurückgewonnen werden kann. Der zweite Aspekt liefert deshalb ein Verfahren für die Abtrennung und Rückgewinnung von Chlor, das sehr vorteilhaft vom industriellen Standpunkt aus ist.

Der dritte Aspekt dieser Erfindung gestattet das Entfernen von Chlor aus einem Gas, das Kohlendioxidgas und Chlor enthält. Wenn ein Abgas, das bei dem Verfahren gemäß dem zweiten Aspekt entstanden ist und das aus Kohlendioxid und nicht kondensierbarem Gas besteht und Chlor mit einer Konzentration von 1 % in Massenanteilen oder weniger enthält, durch das Verfahren gemäß dem dritten Aspekt behandelt wird, kann das Chlor, das in solch einem Spurenniveau enthalten ist, so daß es durch das Verfahren gemäß dem zweiten Aspekt nicht entfernt werden kann, hier fast vollständig entfernt werden. Es ist deshalb möglich, eine Anlage zu vervollständigen, die praktisch frei vom Problem der Verschmutzung ist.

Wie eingangs bereits angegeben wurde, zeigt sich somit, daß die vorliegende Erfindung vom praktischen Standpunkt bei der industriellen Herstellung von Chlor äußerst wertvoll ist.

Ausführungsbeispiel

Im folgenden wird die Erfindung durch Ausführungsbeispiele näher erläutert, wobei auch auf die beigelegten Zeichnungen Bezug genommen wird.

In den Zeichnungen zeigen

Fig. 1: ein Fließdiagramm, das als Beispiel eine Vorrichtung zur praktischen Durchführung eines Verfahrens zeigt, in der Chlor von einem gasförmigen Gemisch, das Chlor, Kohlendioxid und nicht kondensierbares Gas umfaßt, abgetrennt und zurückgewonnen wird, indem (1) das gasförmige Gemisch komprimiert und abgekühlt wird, (2) das entstehende gasförmige Gemisch in ein Restgas, das hauptsächlich aus einem größeren Teil des nicht kondensierbaren Gases gebildet wird, und ein Kondensat, das hauptsächlich aus Chlor gebildet wird, getrennt wird und dann (3) das Kondensat allein in einer Abtreibkolonne zugeführt wird, um Kohlendioxid und einen kleineren Anteil des nicht kondensierbaren Gases, das in dem Kondensat gelöst ist, zu desorbieren;

Fig. 2: ein Fließdiagramm, das eine Vorrichtung zeigt, die in einem Vergleichsbeispiel verwendet wird, in dem ein herkömmliches Verfahren entsprechend dem Verfahren der Figur 1 praktisch durchgeführt wurde;

Fig. 3: ein Fließdiagramm, das als Beispiel eine Anlage zur praktischen Durchführung eines industriellen Verfahrens für die Abtrennung und Rückgewinnung von Chlor zeigt, das i) Komprimieren eines gasförmigen Gemisches, das 10–60 % in Volumenanteilen Chlor, Kohlendioxid und nicht kondensierbares Gas enthält, und nachfolgendes Kühlen und Verflüssigen desselben, ii) Trennen desselben in ein Restgas, das hauptsächlich aus einem großen Anteil des nicht kondensierbaren Gases gebildet wird, und ein Kondensat, das hauptsächlich aus Chlor gebildet ist, iii) Einführen des Kondensats allein in eine Abtreibkolonne, um Kohlendioxid und einen kleinen Anteil des nicht kondensierbaren Gases, das in dem Kondensat gelöst ist, zu desorbieren, um dadurch Chlor abzutrennen und zurückzugewinnen, iv) Mischen eines abgetriebenen Gases, das aus dem oberen Teil der Abtreibkolonne ausgeströmt ist und hauptsächlich aus Chlor und Kohlendioxid gebildet wird, mit dem Restgas von Stufe i), v) Einführen wenigstens eines Teiles des gemischten Gases in eine Absorptionskolonne, um einen großen Teil des verbliebenen Chlors mit einem halogenierten Kohlenwasserstoff zu absorbieren, vi) Abtrennen eines Abgases, das aus Kohlendioxid und dem nicht kondensierbaren Gas zusammengesetzt ist und nicht mehr als 1 % in Volumenanteilen Chlor enthält, und Ablassen des Abgases aus dem System, vii) Einführen des mit absorbiertem Chlor behafteten Lösungsmittels in eine Destillationskolonne, um das Lösungsmittel in ein zurückgewonnenes Gas, das hauptsächlich aus Chlor besteht, und den halogenierten Kohlenwasserstoff zu trennen, viii) Zurückführen des Lösungsmittels, um es als ein Absorptionsmittel in der Absorptionskolonne wiederzuverwenden, und ix) Zurückführen des zurückgewonnenen Gases zu der Kompressionsstufe umfaßt;

Fig. 4: ionische Formen von Absorptionsmitteln, die bei der praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung brauchbar sind, bei verschiedenen pH-Niveaus in ihren wäßrigen Lösungen;

Fig. 5: ein Fließdiagramm, das die Absorption von Chlor in Beispiel 8 zeigt, und

Fig. 6: ein Fließdiagramm einer Anlage, die für die Verwendung bei der praktischen Durchführung der Verfahren gemäß dem ersten, zweiten und dritten Aspekt dieser Erfindung in Kombination einsetzbar ist.

Es folgen nun Beschreibungen bevorzugter Ausführungsformen der Erfindung.

Bei jedem der drei Aspekte dieser Erfindung wird das Verfahren auf ein gasförmiges Gemisch angewendet, das aus Kohlendioxid und nicht kondensierbarem Gas zusammengesetzt ist und Chlor enthält, oder auf Kohlendioxid, das Chlor enthält, angewendet. Die folgenden Gase können als Beispiele für Gase genannt werden, auf die das Verfahren anwendbar ist:

- a) ein gasförmiges Gemisch, das in der Stufe der Herstellung von Chlor durch Oxidation von Hydrogenchlorid entsteht und Chlor, Kohlendioxid und nicht kondensierbares Gas enthält;
- b) ein gasförmiges Gemisch, das durch Entfernen von Chlor bis zu einem bestimmten Ausmaß von dem gasförmigen Gemisch a) erhalten wird und einen noch verbliebenen Anteil des Chlors zusammen mit dem Kohlendioxid und nicht kondensierbarem Gas enthält, und
- c) ein Gemisch, das Chlorgas und Kohlendioxid enthält.

Bei Chlorieren oder Phosgenieren von organischen Verbindungen wird ein großer Teil Hydrogenchlorid als Nebenprodukt gebildet. Da seine Menge viel größer als der Bedarf nach Chlorwasserstoffsäure ist, ist eine große Menge Hydrogenchlorid nicht weiter verwendet worden und wurde als Abfall beseitigt. Erhebliche Kosten sind damit auch für seine Beseitigung entstanden. Demzufolge war es wünschenswert, ein Verfahren zum effizienten Entfernen von Chlor von Hydrogenchlorid, das in großer Menge, wie vorstehend angegeben, als Abfall beseitigt wurde, und zur industriellen Erzeugung von Chlor zu entwickeln. Es ist seit vielen Jahren bekannt, Chlor durch Oxidieren von Hydrogenchlorid herzustellen. Es ist jedoch kein industrielles Herstellungsverfahren fertiggestellt worden.

In jüngster Zeit ist gefunden worden, daß ein Chromoxidkatalysator, der durch Calcinieren von Chromhydroxid erhalten wird, insbesondere hohe Aktivität selbst bei relativ niedrigen Temperaturen besitzt, was zum Schaffen eines industriellen Verfahrens zum Herstellen von Chlor durch Oxidieren von Hydrogenchlorid führte.

Bei dem Verfahren gemäß dem ersten, zweiten und dritten Aspekt dieser Erfindung kann das gasförmige Gemisch, das Chlor, Kohlendioxid und nicht kondensierbares Gas umfaßt und auf das das Verfahren angewendet wird, ein gasförmiges Gemisch sein, das in einem derartigen Verfahren gebildet worden ist, wie es in jüngster Zeit für die Herstellung von Chlor entwickelt worden ist. Und zwar ist diese Erfindung brauchbar als ein effektives Verfahren für die Rückgewinnung von Chlor oder als ein Verfahren für die Entfernung von Chlor von einem Abgas in dem vorgenannten industriellen Herstellungsverfahren für Chlor. Nachfolgend werden bestimmte Verfahren, die von der vorliegenden Erfindung umfaßt werden, im einzelnen beschrieben.

In Figur 1 sind ein Kompressor 101, eine Abtreibkolonne 102, die eine herkömmliche Bodenkolonne oder eine gepackte Kolonne sein kann, ein Wärmeaustauscher 103, eine Trennanlage 104 und ein Destillationsgefäß oder Verdampfungssofen 105 dargestellt.

Ein gasförmiges Gemisch, das ganz allgemein 10–60% in Volumenanteilen Chlor und 40–90% in Volumenanteilen Kohlendioxid und nicht kondensierbares Gas enthält, wird durch eine Leitung 106 zugeführt und wird dann auf einen vorherbestimmten Druck durch den Kompressor 101 komprimiert.

Als das nicht kondensierbare Gas können Stickstoff, Sauerstoff oder Kohlenmonoxid als Beispiele genannt werden.

Das komprimierte gasförmige Gemisch wird auf eine vorgegebene Temperatur durch den Wärmeaustauscher 103 abgekühlt, wobei ein Anteil des Chlors verflüssigt wird. Die entstehende Flüssigkeits-Gas-Mischung wird dann durch eine Leitung 112 der Trennanlage 104 zugeführt, wo die Mischung in ein Restgas, das hauptsächlich aus einem großen Anteil des nicht kondensierbaren Gases besteht, und ein Kondensat, das hauptsächlich aus Chlor besteht, getrennt wird.

Das Kondensat wird durch eine Leitung 107 einem oberen Teil der Abtreibkolonne 102 zugeführt, und während es durch die Kolonne nach unten fällt bzw. sich nach unten bewegt, wird das Kondensat mit Chlordampf, der durch den Verdampfungssofen 105 hochgekocht wird, in Kontakt gebracht. Infolge davon wird bewirkt, daß Kohlendioxid und nicht kondensierbares Gas, das in dem Kondensat gelöst ist, verdampft werden, so daß das Kondensat als flüssiges Chlor mit einer hohen Reinheit in dem Bodenteil der Abtreibkolonne sich ansammelt und danach als Chlorprodukt durch eine Leitung 111 abgezogen werden kann.

Wenn ein gasförmiges Gemisch, das Chlor, Kohlendioxid und nicht kondensierbares Gas umfaßt, komprimiert wird und dann, wie es ist, in eine Abtreibkolonne eingebracht wird, um Verflüssigung und Destillation dort durchzuführen, muß die Abtreibkolonne einen größeren Durchmesser aufweisen, so lange eine übliche Oberflächengeschwindigkeit verwendet wird. Wenn jedoch das nicht kondensierbare Gas daraus abgetrennt wird und das Kondensat allein in eine Abtreibkolonne eingebracht wird, wie es bei der vorliegenden Erfindung der Fall ist, ist es möglich, das Abtreiben in einer Kolonne mit einem kleinen Durchmesser von nur etwa 30% von demjenigen, der bei der vorgenannten Abtreibkolonne verwendet wird, durchzuführen. Kohlendioxid und nicht kondensierbares Gas, die von dem Kondensat angetrieben worden sind, werden aus der Abtreibkolonne an deren oberen Ende ausströmen gelassen, wobei sie durch eine Leitung 109 strömen und sich dann mit dem Restgas verbinden, das von der Trennanlage durch eine Leitung 108 zugeführt wird. Danach werden sie als Abgas aus dem System abgelassen.

Um so viel Chlor wie möglich von dem gasförmigen Gemisch zurückzugewinnen, ist es wünschenswert, daß der Kompressionsdruck des Kompressors so hoch wie möglich eingestellt wird und die Kühltemperatur des Wärmeaustauschers so niedrig wie möglich gewählt wird. Vom Standpunkt der Sicherheit ist es jedoch nicht empfehlenswert, den Kompressionsdruck für ein chlorhaltiges Gas wahllos und kritiklos zu erhöhen. Darüber hinaus gibt es eine weitere Beschränkung der Art, daß die Kühltemperatur für die Verflüssigung eines Gemisches, das Kohlendioxid enthält, höher sein sollte als der Schmelzpunkt von Kohlendioxid (–56,6°C bei einem CO₂-Partialdruck von 5,2 Atm). Dementsprechend ist die Kühltemperatur so begrenzt, daß Verstopfen oder Verschließen von Anlagenteilen aufgrund von Bildung von Trockeneis verhindert wird. Der Kompressionsdruck an dem Kompressor und die Kühlungs- und Verflüssigungstemperatur an dem Wärmeaustauscher sollte in geeigneter Weise im

Hinblick auf wirtschaftliche Faktoren bestimmt werden, z. B. im Hinblick auf die von dem Kompressor benötigte Energie, die Kühlleistung am Wärmeaustauscher, die Heizleistung an dem Destillationsgefäß oder dem Verdampferofen und die Kosten für die Beseitigung von Abgas, wobei diese vorstehenden Faktoren gleichzeitig in Betracht gezogen werden müssen. Im allgemeinen ist es vorzuziehen, den Kompressionsdruck des gasförmigen Gemisches auf 3 bis 15 kg/cm² Überdruck und die Kühlungs- und Verflüssigungstemperatur auf –10°C bis –50°C einzustellen und die Abtreibkolonne bei einem Druck von 3 bis 15 kg/cm² Überdruck und einer Bodentemperatur von 20 bis 45°C zu betreiben.

Die Reinheit des durch solch einen Betrieb erhaltenen Chlors ist üblicherweise 99% in Volumenanteilen oder höher.

In Figur 3 ist ein Kompressor 301, ein Kühler 302, ein Kondensator 303, eine Gas-/Flüssigkeits-Trennanlage 304, eine Abtreibkolonne 305, ein Destillationsgefäß oder Verdampferofen 306, eine Absorptionskolonne 307, ein Wärmeaustauscher 308, ein Druckreduzierventil 309, eine Destillationskolonne 310, ein Kondensator 311, eine Gas-/Flüssigkeits-Trennanlage 312, ein Destillationsgefäß oder Verdampferofen 313, ein Kühler 314 und Pumpen 315 und 316 dargestellt. Es sei nebenbei bemerkt, daß jede der Kolonnen 305, 307 und 310 ganz allgemein eine bepakte oder eine Bodenkolonne sein kann.

Ein gasförmiges Gemisch 317, das Chlor, Kohlendioxid und nicht kondensierbares Gas umfaßt, wird mit einem von der Gas-/Flüssigkeits-Trennanlage 312 zurückgewonnenen Gas 326 gemischt und wird dann auf einen vorherbestimmten Kompressionsdruck durch den Kompressor 301 komprimiert.

Auf diese Weise kann ein gasförmiges Gemisch, das Chlor in einem Bereich von 10–60% in Volumenanteilen enthält, behandelt werden. Da gasförmige Gemische mit einem derartigen Chlorgehalt auch bei der Erzeugung von Chlor durch Oxidation von Hydrogenchlorid in Anwesenheit eines spezifischen Chromoxidkatalysators gebildet wird, können diese gasförmigen Gemische durch dieses Verfahren behandelt werden.

Als das nicht kondensierbare Gas in dem gasförmigen Gemisch können beispielsweise Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenmonoxid und/oder dergleichen erwähnt werden.

Der Kompressionsdruck kann 3 bis 15 kg/cm² Überdruck sein, wobei 5 bis 12 kg/cm² Überdruck bevorzugt werden. Das gasförmige Gemisch wird durch den Kühler 302 gekühlt, woraufhin Verflüssigung durch den Kondensator 303 folgt. Wenigstens zwei Drittel des in dem gasförmigen Gemisch enthaltenen Chlors werden hier verflüssigt.

Die Kühlungs- und Verflüssigungstemperatur kann von –10°C bis –50°C reichen, wobei –20°C bis –40°C bevorzugt werden.

Nachdem die entstehende Gas-Flüssigkeits-Mischung durch die Trennanlage 304 in ein Restgas 319, das hauptsächlich aus einem größeren Anteil des nicht kondensierbaren Gases gebildet wird, und ein Kondensat 318, das hauptsächlich aus Chlor besteht, getrennt worden ist, wird das letztere der Abtreibkolonne 305 zugeführt.

Die Abtreibkolonne 305 kann bei 3 bis 15 kg/cm² Überdruck, vorzugsweise 5 bis 12 kg/cm², betrieben werden.

Das Kondensat, das dem oberen Teil der Kolonne zugeführt worden ist, fällt durch die Kolonne nach unten. Während dieser Bewegung werden Kohlendioxid und nicht kondensierbares Gas, die in dem Kondensat gelöst sind, von dem Kondensat verdampft, und zwar durch aufsteigenden Dampf, der hauptsächlich aus Chlor besteht, das durch den Verdampferofen 306 mit einer Bodentemperatur von 20 bis 45°C hochgekocht wird. Deshalb sammelt sich das Kondensat als flüssiges Chlor in dem Boden der Säule an und wird als Chlorprodukt 321 erhalten. Das Kohlendioxid und das nicht kondensierbare Gas, die von dem Kondensat verdampft worden sind, werden zusammen mit Chlor als ein abgetriebenes Gas 320 von dem oberen Teil der Abtreibkolonne 305 ausströmen gelassen und werden mit dem Restgas 319 gemischt. Wenigstens ein Anteil des gemischten Gases wird der Absorptionskolonne 307 zugeführt. Es ist vorzuziehen, die Absorptionskolonne unter dem gleichen Druck wie die Abtreibkolonne zu betreiben, weil die Wirkung der Absorption größer wird, wenn der Druck der Absorptionskolonne steigt, vorausgesetzt, daß die Temperatur des Absorptions-Lösungsmittels konstant ist.

Von einem Gas 323, das in die Absorptionskolonne 307 eingebracht wird, werden fast das gesamte Chlor und Teile des Kohlendioxids und nicht kondensierbaren Gases in einem Lösungsmittel 330 absorbiert, das von dem oberen Teil der Kolonne herabfällt. Das Gas 323 wird deshalb aus dem System als ein Abgas 324 freigegeben, das aus Kohlendioxid und nicht kondensierbarem Gas zusammengesetzt ist und nicht mehr als 1% in Volumenanteilen Chlor enthält. Das bei dem vorstehend genannten Verfahren verwendete Lösungsmittel ist ein halogenierter Kohlenwasserstoff wie Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform. Das Lösungsmittel kann in einer Menge des 2- bis 100fachen, vorzugsweise 3- bis 30fachen, gewichtsmäßig gesehen, von dem Gas, das in die Absorptionskolonne eingebracht wird, verwendet werden.

Ein Lösungsmittel 325, in dem Chlor, Kohlendioxid und nicht kondensierbares Gas absorbiert sind, wird von dem Boden abgezogen und wird durch die Pumpe 315 dem Wärmeaustauscher 308 zugeführt. Nachdem das Lösungsmittel durch den Wärmeaustauscher 308 vorerhitzt worden ist, wird es der Destillationskolonne 310 zugeführt.

Die Destillationskolonne 310 kann bei einem Druck von 0,1 bis 15 kg/cm² Überdruck, vorzugsweise 1 bis 10 kg/cm² Überdruck, betrieben werden.

Das in die Destillationskolonne 310 eingebrachte Lösungsmittel wird durch den Verdampferofen hochgekocht, durch den Kondensator kondensiert und durch einen Rückfluß oder Reflux 327 zu der Destillationskolonne destilliert, so daß die absorbierten Gase gezwungen werden zu verdampfen, um ein rückgewonnenes Gas, das hauptsächlich aus Chlor besteht, abzutrennen.

Ein Lösungsmittel 328 mit einer Chlorkonzentration, die nicht höher als 5000 ppm in Masseanteilen, vorzugsweise nicht höher als 500 ppm in Masseanteilen, ist, wird durch den Boden der Kolonne abgezogen und wird dann dem Wärmeaustauscher 308 zugeführt. Nachdem Wärme von dem Lösungsmittel durch den Wärmeaustauscher 308 abgeführt worden ist, wird eine frische Lösungsmittelzufuhr 329 hinzugegeben, um gegebenenfalls aufgetretene Verluste zu ersetzen. Das Lösungsmittel wird danach durch den Kühler 314 gekühlt und wird dann zu der Absorptionskolonne 307 zurückgeführt. Obgleich die Absorptionsfähigkeit der Absorptionskolonne größer wird, wenn die Temperatur an dem Einlaß der Absorptionskolonne niedriger wird, ist es unmöglich, die Temperatur unterhalb dem Schmelzpunkt des Lösungsmittels (z. B. –22,6°C in dem Fall von Tetrachlorkohlenstoff [Kohlenstofftetrachlorid]) zu senken. Es ist wünschenswert, die Temperatur des Kondensators der Destillationskolonne in solch einem Ausmaß zu senken, daß das Lösungsmittel nicht verdampft und nicht herumspritzt. Eine unangemessen niedrige Temperatur verursacht jedoch Verflüssigung von Chlor, so daß mehr Chlor das Lösungsmittel begleitet und die Absorptionsfähigkeit des umlaufenden Lösungsmittels in der Absorptionskolonne senkt. Solch eine unangemessen niedrige Temperatur ist deshalb nicht vorteilhaft.

Es ist deshalb notwendig, die optimalen Bedingungen für die Temperatur des Lösungsmittels an dem Einlaß der Absorptionskolonne und der Temperatur des Kondensators der Destillationskolonne in geeigneter Weise zu bestimmen, wobei die vorstehend angegebenen Fakten in Betracht gezogen werden müssen. Vorzugsweise kann die Temperatur des Lösungsmittels an dem Einlaß der Absorptionskolonne von -20°C bis 0°C reichen und die Temperatur des Kondensators der Destillationskolonne kann von -20°C bis -10°C reichen.

Als nächstes folgt eine Beschreibung des Verfahrens zur Entfernung von Chlor von einem gasförmigen Gemisch, das Chlorgas und Kohlendioxidgas enthält, und dieses Verfahren umfaßt das Zuführen einer wäßrigen Lösung oder Suspension, die ein Alkalimetallsulfit und/oder ein Erdalkalimetallsulfit enthält oder ein Alkalimetallsulfit und/oder ein Erdalkalimetallsulfit zusammen mit einem Alkalimetallhydroxid und/oder einem Erdalkalimetallhydroxid in einem Verhältnis enthält, das nicht größer als das zweifache in molarem Verhältnis des Alkalimetallsulfits und/oder Erdalkalimetallsulfits ist, und das Waschen des gasförmigen Gemisches mit der Lösung oder Suspension, während der pH der Lösung oder Suspension innerhalb eines Bereiches von 1,9 bis 6,3 gesteuert gehalten wird, wodurch Chlor von dem gasförmigen Gemisch entfernt wird.

Beispiele für das Alkalimetallhydroxid, das bei der praktischen Durchführung des vorstehend beschriebenen Verfahrens brauchbar ist, umfassen die Hydroxide von Alkalimetallen wie Lithium, Natrium und Kalium, während beispielsweise Erdalkalimetallhydroxide Hydroxide von Magnesium, Calcium, Barium und dergleichen sein können.

Andererseits kann das Metall in der Form des Sulfits ein Erdalkalimetall wie Magnesium, Calcium oder Barium sein. Ein Alkalimetall mit einer hohen Löslichkeit in Wasser wird jedoch bevorzugt.

Wenn ein Alkalimetallsulfit und/oder ein Erdalkalimetallsulfit zusammen mit einem Alkalimetallhydroxid und/oder einem Erdalkalimetallhydroxid bei dem vorstehend beschriebenen Verfahren verwendet wird, ist es wesentlich, daß das Hydroxid in einem Verhältnis eingesetzt wird, das nicht größer als das zweifache im molaren Verhältnis von dem Sulfit verwendet wird. Da dieses Verfahren ein Alkali für die Neutralisierung von Chlor und auch ein Sulfit für die Reduzierung von Chlor erforderlich macht, ist wenigstens ein Äquivalent eines reduzierenden Sulfits pro zwei Äquivalenten eines für die Neutralisation notwendigen Alkali erforderlich.

Wenn das Verhältnis des Alkali das zweifache im molaren Verhältnis des Sulfits überschreitet, wird das reduzierende Sulfit rar und Chlor kann nicht absorbiert werden, selbst wenn der pH innerhalb des Bereiches von 1,9 bis 6,3 gehalten wird.

Wenn das Verhältnis des Alkali nicht größer als das zweifache im molaren Verhältnis des Sulfits ist, wirkt das Sulfit als ein Substituent für das Hydroxid. Weiterhin gilt, je größer das Sulfit ist, desto mehr Bisulfit-Ionen gibt es in der absorbierenden Lösung. Die pH-Steuerung wird so erleichtert, was auf ihre Pufferwirkung zurückzuführen ist.

Demzufolge kann die Waschlösung solch eine sein, die weder Alkalimetallhydroxid noch Erdalkalimetallhydroxid enthält. Chlor in einem Abgas kann mit einer wäßrigen Lösung oder Suspension von einem Alkalimetall und/oder einem Erdalkalimetallsulfit allein absorbiert werden.

Der für die Chlor-Absorptions-Reaktion geeignete pH-Bereich ist 1,9 bis 6,3. Ein pH, der höher als 6,3 ist, wandelt Kohlendioxidgas in Bicarbonat-Ionen um, wie es in Figur 4 gezeigt ist, so daß das Alkali verbraucht wird. Es wird deshalb mehr Alkali verbraucht, um das Verfahren unökonomisch zu machen.

Wenn der pH niedriger als 1,9 wird, wird freie schweflige Säure gebildet und zersetzt, wodurch die Neigung besteht, daß Schwefeldioxidgas leichter auftritt. Solch ein niedriger pH ist dementsprechend nicht vorteilhaft.

Diese pH-Steuerung oder -Regelung der wäßrigen Lösung innerhalb des Bereiches von 1,9 bis 6,3 kann erzielt werden, indem die Menge des Alkalimetallsulfits und/oder Erdalkalimetallsulfits, das hinzugegeben werden soll, so wie die Menge des Alkalimetallhydroxids und/oder des Erdalkalimetallhydroxids, das hinzugegeben werden soll, in einem Verhältnis eingestellt wird, das nicht größer als das zweifache im molaren Verhältnis des Sulfits ist.

In diesem Falle kann das Hydroxid und das Sulfit jeweils in einer festen Form oder als eine wäßrige Lösung zugegeben werden, wobei das letztere bevorzugt wird. Sie können zusammen als eine einzige Lösung eingebracht werden. Es muß nicht extra bemerkt werden, daß sie auch als getrennte wäßrige Lösungen zugegeben werden können.

Die Konzentration von jeder wäßrigen Lösung kann vorzugsweise in einem Bereich liegen, so daß im Falle eines Alkalimetallsalzes oder Erdalkalimetallsalzes die Ausgangsmaterialien und das resultierende Salz und Sulfat gelöst sind. Der Betrieb ist jedoch auch durchführbar, selbst wenn sie jede in der Form einer Aufschlämmung hinzugegeben werden.

Wenn der Betrieb in einem homogenen System bei einer Konzentration nahe der Löslichkeit des Salzes durchgeführt wird, sollte die Reaktionstemperatur so bestimmt werden, daß die Löslichkeit parallel in Betracht gezogen wird. Da die Löslichkeiten von Alkalimetall- und Erdalkalimetallsulfiten und -Chloriden alle nicht zu sehr von der Temperatur abhängig sind, kann die Verwendung einer höheren Temperatur nicht irgendeine wesentliche Wirkung zur Erhöhung ihrer Konzentrationen liefern.

Die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Chlor und einem Sulfit steigt, wenn die Temperatur höher wird. Eine Reaktionstemperatur von 0°C bis 70°C wird jedoch im Hinblick auf die potentiellen Probleme der Korrosion und Verschlechterung oder Zerstörung des Materials des Reaktors bevorzugt.

Betrachtet man die Art der Reaktion, so kann das Gas absorbiert werden, indem es in einem Rührtank perlen gelassen wird oder indem es in einer Waschkolonne behandelt wird.

Obgleich die Stufenanzahl in Abhängigkeit von dem tolerierbaren Niveau an Chlor in dem behandelten Gas variiert, ist es nicht notwendig, die Stufenanzahl zu sehr zu erhöhen, weil die Reaktions- oder Absorptionsgeschwindigkeit hoch ist.

Die vorstehend beschriebene Ausführungsform der Erfindung wird im folgenden unter Bezugnahme auf Figur 5 beschrieben. Ein gasförmiges Gemisch 401, das Kohlendioxidgas und Chlorgas enthält und auch Stickstoff, Sauerstoff und dergleichen in einigen Fällen enthalten kann, wird in einen unteren Teil einer Absorptionskolonne 407 eingeleitet, wodurch das gasförmige Gemisch 401 mit einer Waschflüssigkeit 402 gewaschen wird, die von einem oberen Teil der Kolonne zurückgeführt wird. Die Waschflüssigkeit 402 ist eine wäßrige Lösung oder Suspension, die, wie oben beschrieben, ein Alkalimetallsulfit und/oder Erdalkalimetallsulfit oder ein Alkalimetallsulfit und/oder Erdalkalimetallsulfit zusammen mit einem Alkalimetallhydroxid und/oder Erdalkalimetallhydroxid enthält und hat einen pH, der innerhalb des Bereiches von 1,9 bis 6,3 gesteuert gehalten wird. Die Waschflüssigkeit ist mit Wasser auf eine gewünschte Konzentration verdünnt und wird umlaufen gelassen, während ihr pH gesteuert wird und ihre Strömungsrate mittels eines Überlaufs 404 konstant gehalten wird.

Nach der Behandlung wird ein Abgas 406, von dem Chlorgas allein mit der Waschflüssigkeit entfernt worden ist, aus dem System abgelassen.

Die Verfahren gemäß dem ersten bis dritten Aspekt der vorliegenden Erfindung bilden, wenn sie in der Praxis kombiniert werden, einen wichtigen Teil eines industriellen Herstellungsverfahrens für Chlor.

Und zwar ist es möglich, ein kombiniertes Verfahren durchzuführen, indem die Verfahren gemäß dem ersten, zweiten und dritten Aspekt der Erfindung kombiniert werden, wie es in Figur 6 dargestellt ist. Das kombinierte Verfahren gestattet hoch-effiziente Rückgewinnung von Chlor von einem gasförmigen Gemisch, das aus Kohlendioxid und nicht kondensierbarem Gas zusammengesetzt ist und Chlor enthält, und außerdem fast vollständige Entfernung von Chlor aus einem Abgas, das aus dem System abgelassen werden soll, so daß das Verunreinigungsproblem gelöst werden kann.

Im folgenden wird das kombinierte Verfahren unter Bezugnahme auf die Figur 6 beschrieben.

Wie bei den oben beschriebenen Ausführungsformen wird ein gasförmiges Gemisch, das aus Kohlendioxid und einem nicht kondensierbaren Gas besteht und Chlor enthält, durch eine Leitung 531 einem Kompressor 501 zugeführt, wo es auf einen vorherbestimmten Druck komprimiert wird. Das gasförmige Gemisch wird durch einen Kühler 502 auf eine vorherbestimmte Temperatur gekühlt und dann durch einen Kondensator 503 verflüssigt, so daß ein Anteil des Chlors verflüssigt ist. Das entstehende Gas-Flüssigkeits-Gemisch wird einer Trennanlage 504 zugeführt, wo es in ein Restgas, das hauptsächlich aus einem großen Anteil des nicht kondensierbaren Gases besteht, und ein Kondensat, das hauptsächlich aus Chlor besteht, getrennt wird. Das Kondensat wird einem oberen Teil einer Abtreibkolonne 505 zugeführt. Während das Kondensat durch die Kolonne 505 nach unten fällt oder sich bewegt, wird es mit Chlordampf in Kontakt gebracht, der durch ein Destillationsgefäß oder Verdampfungssofen 506 hochgekocht wird, so daß Kohlendioxid und nicht kondensierbares Gas, das in dem Kondensat gelöst ist, zum Verdampfer gebracht werden. Chlor sammelt sich in dem Boden der Abtreibkolonne als flüssiges Chlor mit einer hohen Reinheit an und wird dann als das Produkt Chlor durch eine Leitung 511 abgezogen. Die Reinheit des durch diesen Betrieb erhaltenen Chlors ist üblicherweise 99% in Volumenanteilen oder höher.

Das Kohlendioxid und das nicht kondensierbare Gas, die von dem Kondensat verdampft worden sind, werden von dem oberen Teil der Abtreibkolonne und dann durch eine Leitung 509 abströmen gelassen und verbinden sich mit dem Restgas, das von der Trennanlage durch eine Leitung 508 zugeführt wird.

Wenigstens ein Teil des so kombinierten gemischten Gases wird einer Absorptionskolonne 512 zugeführt. Von dem in die Absorptionskolonne eingebrachten gemischten Gas werden fast das gesamte Chlor und Teile des Kohlendioxids und des nicht kondensierbaren Gases in einem Lösungsmittel 513 absorbiert, das von dem oberen Teil der Kolonne nach unten fällt.

Dementsprechend kann das gemischte Gas in ein Abgas 514 umgewandelt werden, das aus Kohlendioxid und nicht kondensierbarem Gas zusammengesetzt ist und nicht mehr als 1% in Volumenanteilen Chlor enthält.

Ein Lösungsmittel 515, in dem Chlor, Kohlendioxid und nicht kondensierbares Gas absorbiert enthalten sind, wird von dem Boden abgezogen und durch eine Pumpe 516 einem Wärmeaustauscher 517 zugeführt. Nachdem das Lösungsmittel durch den Wärmeaustauscher 517 vorerhitzt worden ist, wird es einer Destillationskolonne 518 zugeführt.

Das in die Destillationskolonne 518 eingebrachte Lösungsmittel wird durch ein Destillationsgefäß oder Verdampfungssofen 519 aufgekocht, durch einen Kondensator 533 kondensiert und durch einen Rückfluß oder Reflux 520 zu der Destillationskolonne destilliert, so daß die absorbierten Gase gezwungen werden zu verdampfen, um ein rückgewonnenes Gas abzutrennen, das hauptsächlich aus Chlor besteht.

Ein Lösungsmittel 521 mit einer Chlorkonzentration, die nicht höher als 5000 ppm in Masseanteilen, vorzugsweise nicht höher als 500 ppm in Masseanteilen, ist, wird durch den Boden der Kolonne abgezogen und wird dann durch eine Pumpe 522 dem Wärmeaustauscher 517 zugeführt. Nachdem Wärme von dem Lösungsmittel durch den Wärmeaustauscher 517 abgeführt worden ist, wird eine frische Lösungsmittelzufuhr 523 hinzugegeben, um gegebenenfalls aufgetretene Verluste zu ersetzen. Das Lösungsmittel wird danach durch einen Kühler 524 abgekühlt und wird dann zu der Absorptionskolonne 512 zurückgeführt.

Ein Abgas 514, das aus Kohlendioxid und nicht kondensierbarem Gas besteht und nicht mehr als 1% in Volumenanteilen Chlor enthält, wird in einen unteren Teil einer Absorptionskolonne 525 eingeführt, in der das Abgas 514 mit einer Waschflüssigkeit 526 gewaschen wird, die von einem oberen Teil der Kolonne zurückgeführt wird. Die Waschflüssigkeit ist eine wäßrige Lösung oder Suspension, die, wie oben beschrieben, ein Alkalimetallsulfit und/oder Erdalkalimetallsulfit oder ein Alkalimetallsulfit und/oder ein Erdalkalimetallsulfit zusammen mit einem Alkalimetallhydroxid und/oder einem Erdalkalimetallhydroxid enthält und einen pH aufweist, der innerhalb des Bereiches von 1,9 bis 6,3 gehalten wird. Die Waschflüssigkeit wird mit Wasser auf eine gewünschte Konzentration verdünnt und wird wieder zurückgeführt, während ihr pH geregelt wird und ihre Strömungsrate mittels eines Überlaufs 527 konstant gehalten wird.

Nach der Behandlung wird ein Abgas 528, von dem Chlorgas allein mit der Waschflüssigkeit entfernt worden ist, aus dem System abgelassen.

Die Waschflüssigkeit wird von Wasser 530 und einer wäßrigen Lösung von Natriumsulfit hergestellt.

Beispiele

Die Erfindung wird im folgenden noch näher durch die folgenden Beispiele beschrieben.

Beispiel 1

Es wurde eine Vorrichtung nach dem Fließdiagramm der Figur 1 vorgesehen.

Die Spezifikationen der Abtreibkolonne, des Wärmeaustauschers und der Trennanlage waren die folgenden:

Abtreibkolonne:

Material: SUS 316 L
 Abmessungen der Kolonne: 50 mm im Querschnitt x 1 000 mm hoch
 Abmessung des bepackten Teiles: 50 mm Querschnitt x 385 mm hoch
 Eingepacktes Material: „Sulzer Labopack“
 (Handelsmarke; Produkt von Sumitomo Heavy Industries, Ltd.)
 Verdampfungssofenteil: Elektrischer Heizer, 1,0 kW max.

Wärmeaustauscher:

Material: SUS 316 L
 Wärmeübergangsfläche: 1,5 m²

Trennanlage:

Material: SUS 316 L
 Kapazität: 3,5 l

Ein gasförmiges Gemisch, das aus 50% in Volumenanteilen Chlor, 15% in Volumenanteilen Kohlendioxid, 10% in Volumenanteilen Stickstoff und 25% in Volumenanteilen Sauerstoff bestand, wurde durch den Kompressor auf 7 kg/cm² Überdruck komprimiert und dann mit einer Strömungsrate von 1,050 kg Mol/h durch den Wärmeaustauscher strömen gelassen, wobei das gasförmige Gemisch auf -24°C abgekühlt wurde. Nachdem das gasförmige Gemisch durch den Wärmeaustauscher abgekühlt worden war, wurde es der Trennanlage zugeführt, so daß es in ein Gas und eine Flüssigkeit getrennt wurde. Es wurde nur die Flüssigkeit allein durch die Abtreibkolonne nach unten fallen gelassen. Die Menge der dem elektrischen Heizer zugeführten Leistung wurde auf solch eine Weise geregelt, daß der Verdampfungssofenteil der Abtreibkolonne durch den elektrischen Heizer auf 25°C gehalten wurde. Flüssiges Chlor wurde kontinuierlich abgezogen, um das Niveau des flüssigen Chlors in dem Verdampfungssofen konstant zu halten.

Als die Anlage einen stationären Zustand erreicht hatte, betrug die Temperatur des oberen Teils der Abtreibkolonne -8°C, die Temperatur an dem Destillationsgefäß oder Verdampfungssofen war 25°C und der Druck an dem oberen Teil betrug 7,0 kg/cm² Überdruck. Zu dieser Zeit wurde Chlor mit einer Rate von 0,30 kg Mol/h von dem Boden der Abtreibkolonne erhalten und abgenommen und seine Reinheit betrug 99,2% in Volumenanteilen.

Beispiel 2

Unter Verwendung der Anlage, die in Beispiel 1 verwendet worden war, wurde ein gasförmiges Gemisch, das aus 39% in Volumenanteilen Chlor, 13% in Volumenanteilen Kohlendioxid, 9% in Volumenanteilen Stickstoff und 39% in Volumenanteilen Sauerstoff bestand, auf 10 kg/cm² Überdruck durch den Kompressor komprimiert und wurde dann mit einer Strömungsrate von 1,050 kg Mol/h durch den Wärmeaustauscher strömen gelassen, wobei das gasförmige Gemisch auf -40°C abgekühlt wurde. Nachdem das gasförmige Gemisch durch den Wärmeaustauscher abgekühlt worden war, wurde es der Trennanlage zugeführt, so daß es in ein Gas und eine Flüssigkeit getrennt wurde. Nur die Flüssigkeit allein wurde durch die Abtreibkolonne fallen gelassen. Die Menge der Leistung, die dem elektrischen Heizer zugeführt wurde, wurde auf solch eine Weise geregelt, daß das Verdampfungssofen der Abtreibkolonne bei 37°C durch den elektrischen Heizer gehalten wurde. Flüssiges Chlor wurde kontinuierlich abgezogen, um das Niveau des flüssigen Chlors in dem Destillationsgefäß oder Verdampfungssofen konstant zu halten.

Als die Anlage einen stationären Zustand erreicht hatte, betrug die Temperatur des oberen Teiles der Abtreibkolonne -12°C, die Temperatur des Verdampfungssofens war 37°C und der Druck an dem oberen Teil betrug 10 kg/cm² Überdruck. Zu dieser Zeit wurde Chlor mit einer Rate von 0,35 kg Mol/h von dem Boden der Abtreibkolonne erhalten und abgenommen und seine Reinheit betrug 99,2% in Volumenanteilen.

Beispiel 3

Unter Verwendung der in Beispiel 1 verwendeten Anlage wurde ein gasförmiges Gemisch, das aus 10% in Volumenanteilen Chlor, 17% in Volumenanteilen Kohlendioxid, 30% in Volumenanteilen Stickstoff und 43% in Volumenanteilen Sauerstoff bestand, durch den Kompressor auf 12 kg/cm² Überdruck komprimiert und wurde dann mit einer Strömungsrate von 1,050 kg Mol/h durch den Wärmeaustauscher strömen gelassen, wobei das gasförmige Gemisch auf -40°C abgekühlt wurde. Nachdem das gasförmige Gemisch durch den Wärmeaustauscher abgekühlt worden war, wurde es der Trennanlage zugeführt, so daß es in ein Gas und eine Flüssigkeit getrennt wurde. Nur die Flüssigkeit wurde durch die Abtreibkolonne nach unten fallen gelassen. Die Menge der Leistung, die dem elektrischen Heizer zugeführt wurde, wurde auf solch eine Weise geregelt, daß der Verdampfungssofenteil der Abtreibkolonne durch den elektrischen Heizer auf 45°C gehalten wurde. Flüssiges Chlor wurde kontinuierlich abgezogen, um das Niveau des flüssigen Chlors in dem Destillationsgefäß oder Verdampfungssofen konstant zu halten.

Als die Anlage einen stationären Zustand erreicht hatte, betrug die Temperatur des oberen Teils der Abtreibkolonne -8°C, die Temperatur des Destillationsgefäßes oder Verdampfungssofens betrug 45°C und der Druck an dem oberen Teil war 12 kg/cm² Überdruck. Zu dieser Zeit wurde Chlor mit einer Rate von 0,04 kg Mol/h von dem Boden der Abtreibkolonne erhalten und abgezogen und seine Reinheit betrug 99,2% in Volumenanteilen.

Vergleichsbeispiel 1

Entsprechend dem in Figur 2 dargestellten Fließdiagramm wurde ein Betrieb durchgeführt, bei dem die Abtreibkolonne und der Wärmeaustauscher, die in Beispiel 1 verwendet worden waren, verwendet wurden. Es sollte angemerkt werden, daß die Abtreibkolonne so modifiziert worden war, daß ein gasförmiges Gemisch von dem Boden anstatt von dem oberen Teil eingeführt wurde. Ein gasförmiges Gemisch, das aus 50% in Volumenanteilen Chlor, 15% in Volumenanteilen Kohlendioxid, 10% in Volumenanteilen Stickstoff und 25% in Volumenanteilen Sauerstoff bestand, wurde durch einen Kompressor 201 auf 7 kg/cm²

Überdruck komprimiert und dann mit einer Strömungsrate von 0,24 kg Mol/h dem Boden der Abtreibkolonne 202 zugeführt. Die Auslaßgastemperatur wurde auf -24°C durch einen Wärmeaustauscher 203 geregelt. Die Menge der Leistung, die dem elektrischen Heizer zugeführt wurde, wurde auf solche Weise geregelt, daß der Verdampferofenteil der Abtreibkolonne auf 18°C durch den elektrischen Heizer gehalten wurde. Flüssiges Chlor wurde kontinuierlich abgezogen, um das Niveau des flüssigen Chlors in dem Destillationsgefäß oder Verdampfungssofen 205 konstant zu halten.

Als die Anlage einen stationären Zustand erreicht hatte, betrug die Temperatur an dem Gasauslaß des Wärmeaustauschers 203 -24°C , die Temperatur des Verdampfungssofens 205 betrug $18,4^{\circ}\text{C}$ und der Druck an dem oberen Teil war 7 kg/cm^2 Überdruck. Zu dieser Zeit wurde Chlor mit einer Rate von 0,09 kg Mol/h von dem Boden der Abtreibkolonne erhalten und abgezogen und seine Reinheit betrug 99,0 Vol.-%. Es ist klar, daß die Behandlungskapazität eines gasförmigen Gemisches durch ein Verfahren, bei dem ein Kondensat allein wie in Beispiel 1 dem Abtreiben unterworfen wird, wenigstens etwa das 4fache des herkömmlichen Verfahrens von Vergleichsbeispiel 1 ist.

Vergleichsbeispiel 2

Unter Verwendung einer Anlage, die in Vergleichsbeispiel 1 verwendet worden war, wurde ein ähnlicher Test mit der Ausnahme durchgeführt, daß die Zuführungsrate des Gases zu dem Boden der Abtreibkolonne auf 0,60 kg Mol/h geändert wurde. Es war jedoch unmöglich, die Anlage in einem stationären Zustand zu betreiben, weil die Temperaturen des Gases an dem Einlaß und dem Auslaß des Wärmeaustauschers variierten und instabil waren. Es ist verständlich, daß der Betrieb undurchführbar wird, wenn die Behandlungskapazität in dem herkömmlichen Verfahren erhöht wird.

Beispiel 4

Es wurde eine Anlage gemäß dem Fließdiagramm von Figur 3 vorgesehen.

Ein gasförmiges Gemisch, das aus 38,9% in Volumenanteilen Chlor, 12,9% in Volumenanteilen Kohlendioxid und 48,2% in Volumenanteilen Stickstoff plus Sauerstoff bestand, wurde der Anlage zugeführt. Als der Kompressionsdruck des Kompressors auf 7 kg/cm^2 Überdruck und die Kühlungs- und Verflüssigungstemperatur des Kondensators auf -24°C eingestellt wurde, wurden 27,3% des gasförmigen Gemisches, und zwar 57,5% des Chlors in dem gasförmigen Gemisch kondensiert. Das Kondensat wurde dem oberen Teil der Abtreibkolonne zugeführt. Die Abtreibkolonne wurde betrieben, indem ihr Druck oben auf 7 kg/cm^2 Überdruck und ihre Bodentemperatur auf $25,4^{\circ}\text{C}$ geregelt wurden, wobei flüssiges Chlor erhalten wurde, das 99,5% Chlor enthielt.

Ein destilliertes Gas von dem oberen Teil der Abtreibkolonne enthielt 18,6% in Volumenanteilen Chlor, 17,1% in Volumenanteilen Kohlendioxid und 64,3% in Volumenanteilen Stickstoff plus Sauerstoff. Tetrachlorkohlenstoff (Kohlenstofftetrachlorid) in einer Menge des gewichtsmäßig 3,6fachen des Beschickungsgases zu der Absorptionskolonne wurde auf -15°C gekühlt und als ein absorbierendes Lösungsmittel verwendet. Die Absorptionskolonne wurde so betrieben, daß der obere Druck auf 7 kg/cm^2 Überdruck gehalten wurde. Die Zusammensetzung eines Abgases von dem oberen Teil der Absorptionskolonne war 47 ppm in Volumenanteilen Chlor, 19,7% in Volumenanteilen Kohlendioxid, 80,1% in Volumenanteilen Stickstoff plus Sauerstoff, 0,2% in Volumenanteilen Tetrachlorkohlenstoff.

Tetrachlorkohlenstoff mit in ihm absorbiertem Chlor wurde durch die Pumpe von dem Boden zu der Destillationskolonne geleitet. Die Destillationskolonne wurde bei einem oberen Druck von $1,3\text{ kg/cm}^2$ Überdruck, bei einer Kondensatortemperatur von -15°C und bei einer Bodentemperatur von $105,6^{\circ}\text{C}$ betrieben. Die Zusammensetzung eines Gases, das vom oberen Teil der Destillationskolonne zurückgewonnen wurde, betrug 89,4% in Volumenanteilen Chlor, 7,3% in Volumenanteilen Kohlendioxid, 3,3% in Volumenanteilen Stickstoff plus Sauerstoff und 500 ppm in Volumenanteilen Tetrachlorkohlenstoff. Die Chlorkonzentration in dem Lösungsmittel betrug 5 ppm in Masseanteilen. Die Rückgewinnungsrate von Chlor war 99,99%.

Beispiel 5

Der in Beispiel 4 verwendete Anlage wurde ein gasförmiges Gemisch zugeführt, das aus 25% in Volumenanteilen Chlor, 11% in Volumenanteilen Kohlendioxid und 64% in Volumenanteilen Stickstoff plus Sauerstoff bestand. Als der Kompressionsdruck auf 9 kg/cm^2 Überdruck und die Kühlungs- und Verflüssigungstemperatur auf -37°C eingestellt wurden, wurden 20% des gasförmigen Gemisches, und zwar 71% des Chlors in dem gasförmigen Gemisch, kondensiert.

Als nächstes wurde das Kondensat allein der Abtreibkolonne zugeführt. Die Abtreibkolonne wurde betrieben, indem ihr oberer Druck auf 9 kg/cm^2 Überdruck und ihre Bodentemperatur auf $28,9^{\circ}\text{C}$ geregelt wurde, wodurch flüssiges Chlor erhalten wurde, das 96,3% Chlor enthielt. Hier bestand das Gas an dem Einlaß der Absorptionskolonne aus 9,9% in Volumenanteilen Chlor, 12,9% in Volumenanteilen Kohlendioxid und 77,2% in Volumenanteilen Stickstoff plus Sauerstoff. Tetrachlorkohlenstoff in einer Menge, die gewichtsmäßig das 4,1fache des Beschickungsgases zu der Absorptionskolonne betrug, wurde auf -17°C gekühlt und als ein absorbierendes Lösungsmittel verwendet. Die Absorptionskolonne wurde so betrieben, daß ihr oberer Druck auf 9 kg/cm^2 Überdruck gehalten wurde. Die Zusammensetzung eines Abgases von dem oberen Teil der Absorptionskolonne betrug 16 ppm in Volumenanteilen Chlor, 12,4% in Volumenanteilen Kohlendioxid, 87,4% in Volumenanteilen Stickstoff plus Sauerstoff, 0,2% in Volumenanteilen Tetrachlorkohlenstoff. Andererseits wurde das Absorptionslösungsmittel durch die Pumpe von dem Boden der Absorptionskolonne der Destillationskolonne zugeführt. Die Destillationskolonne wurde bei einem oberen Druck von $3,5\text{ kg/cm}^2$ Überdruck, einer Kondensatortemperatur von 2°C und einer Bodentemperatur von $132,9^{\circ}\text{C}$ betrieben. Die Zusammensetzung eines Gases, das von dem oberen Teil der Destillationskolonne abdestilliert wurde, betrug 75,7% in Volumenanteilen Chlor, 15,8% in Volumenanteilen Kohlendioxid, 8,5% in Volumenanteilen Stickstoff plus Sauerstoff und 480 ppm in Volumenanteilen Tetrachlorkohlenstoff. Die Chlorkonzentration in dem Lösungsmittel betrug 36 ppm in Masseanteilen. Die Rückgewinnungsrate für Chlor betrug 99,99%.

Beispiel 6

In einem Kolben, der mit 1 Liter einer wäßrigen Lösung von Natriumsulfit mit einem Masseanteil von 10% beschickt worden war und mit einer Überlaufrohröffnung an seinem unteren Ende ausgestattet war, wurde ein Gemisch von 1 l/min Kohlendioxidgas und 100 ml/min Chlorgas sprudeln gelassen, während pH-Schwankungen aufgezeichnet wurden. Zu Beginn wurde das durchgeblasene Gas vollständig absorbiert. Der pH sank, als das Blasen fortgesetzt wurde. Als der pH auf 6 und

niedriger gesunken war, begann ein Teil des Gases hindurchzuströmen. Als der pH 4 erreicht hatte, wurde das Zuführen einer 10%igen wäßrigen Lösung von Natriumsulfit mit einer Rate von 15,7 cm³/min begonnen, um den pH bei 4 zu halten. In dem obigen Zustand strömte das Gas durch, ohne daß Absorption in der Lösung verursacht wurde, um durch eine Falle aus einer N/2-Lösung von Kaliumjodid und dann durch eine andere Falle mit einer N/2-Lösung von Kaustischer Soda zu strömen. Jene Lösungen wurden mit N/10-Natriumthiosulfat titriert, während eine wäßrige Lösung von Stärke als ein Indikator verwendet wurde, wobei die Chlor-Niveaus in den Fällen durch Titrieren bestimmt wurden. Es wurde gefunden, daß die Konzentration von Chlor in dem Abgas nicht höher als 1 ppm in Volumenanteilen war. Zusätzlich wurden Kohlensäure, die in der N/2-Lösung von Kaliumjodid absorbiert war, und die Kohlensäure, die in der N/2-Lösung von Kaustischer Soda absorbiert war, jeweils entsprechend mit N/10 NaOH bzw. N/10 HCl titriert, wobei Methylorange als ein Indikator verwendet wurde. Als Ergebnis wurde bestätigt, daß das hindurchgeblasene Kohlendioxidgas nicht vollständig absorbiert war und wurde zu einem gewissen Ausmaß durch den Kolben strömen gelassen.

Beispiel 7

Ein ähnlicher Reaktor wie in Beispiel 6 wurde mit einer wäßrigen Lösung beschickt, die 8,6% in Masseanteilen Natriumsulfit und 1,4% in Masseanteilen Kaustische Soda enthielt. In ähnlicher Weise wurde 1 l/min Kohlendioxidgas und 100 cm³/min Chlorgas gemischt und strömen gelassen. Als der pH 4 erreichte, wurde das Zuführen einer wäßrigen Lösung mit der gleichen Zusammensetzung wie die Beschickungslösung mit einer Rate von 12,1 ml/min begonnen, um den pH auf 4 zu halten. Ein durch den Kolben strömendes Gas in dem obigen Zustand wurde durch ein ähnliches Verfahren wie in Beispiel 6 analysiert. Als Ergebnis wurde bestätigt, daß das Chlor-Niveau nicht höher als 1 ppm in Volumenanteilen war und das Kohlendioxid vollständig hindurchgeströmt war.

Beispiel 8

In Übereinstimmung mit dem in Figur 5 gezeigten Fließdiagramm wurde ein gasförmiges Gemisch 401, das 30% in Volumenanteilen Kohlendioxidgas, 70% in Volumenanteilen Stickstoff plus Sauerstoff, und 1000 ppm in Volumenanteilen Chlorgas enthielt, mit einer Rate von 500 Nm³/h von einem unteren Teil der Absorptionskolonne 407 eingeführt. Die Absorptionskolonne besaß einen Durchmesser von 0,8 m und war mit 1 Zoll großen Raschig-Ringen bis zu einer Höhe von 2,2 m bepackt. Das gasförmige Gemisch 401 wurde mit einer Wasch- oder Absorptionsflüssigkeit 402 gewaschen, die mit 10 m³/h von dem oberen Teil der Kolonne zurückzirkulieren gelassen wurde. In der Kolonne wurde der pH auf 4,0 mit etwa 94,5 kg/h einer wäßrigen Lösung 403, die 10% in Masseanteilen Natriumsulfit enthielt, gehalten, während Wasser 405 mit einer Rate von 278 kg/h hinzugegeben wurde. Gleichzeitig wurde das Flüssigkeitsniveau mittels einer Überlaufleitung 404 konstant gehalten. Ein behandeltes Gas 406, das aus der Kolonne durch einen oberen Teil derselben ausströmte, wurde aufgesammelt. Als Ergebnis seiner Absorption und Analyse mit N/10 wäßriger Lösung von Kaliumjodid wurde gefunden, daß das Chlor-Niveau 1 ppm in Volumenanteilen oder niedriger war.

Beispiel 9

Das Fließdiagramm einer Anlage, die in dem vorliegenden Beispiel verwendet wurde, ist in Figur 6 dargestellt. Der Anlage wurde ein gasförmiges Gemisch zugeführt, das aus 38,9% in Volumenanteilen Chlor, 12,9% in Volumenanteilen Kohlendioxid und 48,2% in Volumenanteilen Stickstoff plus Sauerstoff bestand. Als der Kompressionsdruck des Kompressors auf 7 kg/cm² Überdruck und die Kühlungs- und Verflüssigungstemperatur des Kondensators auf –24°C eingestellt wurde, wurden 27,3% des gasförmigen Gemisches, und zwar 67,5% des Chlors in dem gasförmigen Gemisch, kondensiert. Nur das Kondensat wurde dem oberen Teil der Abtreibkolonne zugeführt. Die Abtreibkolonne wurde betrieben, indem ihr oberer Druck auf 7 kg/cm² Überdruck und ihre Bodentemperatur auf 25,4°C eingestellt wurden, wobei flüssiges Chlor erhalten wurde, das 99,5% Chlor enthielt.

Ein destilliertes Gas von dem oberen Teil der Abtreibkolonne enthielt 18,6% in Volumenanteilen Chlor, 17,1% in Volumenanteilen Kohlendioxid und 64,3% in Volumenanteilen Stickstoff plus Sauerstoff. Tetrachlorkohlenstoff in einer Menge des gewichtsmäßig 3,6fachen des Beschickungsgases zu der Absorptionskolonne wurde auf –15°C gekühlt und als ein Absorptionslösungsmittel verwendet. Die Absorptionskolonne wurde so betrieben, daß ihr Druck am oberen Teil auf 7 kg/cm² Überdruck gehalten wurde. Die Zusammensetzung eines Abgases von dem oberen Teil der Absorptionskolonne betrug 47 ppm in Volumenanteilen Chlor, 19,7% in Volumenanteilen Kohlendioxid, 80,1% in Volumenanteilen Stickstoff plus Sauerstoff, 0,2% in Volumenanteilen Tetrachlorkohlenstoff. Tetrachlorkohlenstoff mit in ihm absorbiertem Chlor wurde durch die Pumpe von dem Boden zu der Destillationskolonne übergeführt. Die Destillationskolonne wurde bei einem Druck oben von 1,3 kg/cm² Überdruck, einer Kondensatortemperatur von –15°C und einer Bodentemperatur von 105,6°C betrieben. Die Zusammensetzung eines Gases, das von dem oberen Teil der Destillationskolonne zurückgewonnen wurde, war 89,4% in Volumenanteilen Chlor, 7,3% in Volumenanteilen Kohlendioxid, 3,3% in Volumenanteilen Stickstoff plus Sauerstoff und 500 ppm in Volumenanteilen Tetrachlorkohlenstoff. Die Chlorkonzentration in dem Lösungsmittel war 5 ppm in Masseanteilen. Die Rückgewinnungsrate von Chlor betrug 99,99%. Ein gasförmiges Gemisch, das von dem oberen Teil der Absorptionskolonne abgeblasen wurde und aus 47 ppm in Volumenanteilen Chlor, 19,7% in Volumenanteilen Kohlendioxid, 80,1% in Volumenanteilen Stickstoff plus Sauerstoff und 0,2% in Volumenanteilen Tetrachlorkohlenstoff bestand, wurde in die Abgas-Waschkolonne eingeleitet, um Chlor zu entfernen. Das gasförmige Gemisch wurde von dem Boden her eingeleitet, während die zurückgeführte Absorptionsflüssigkeit von dem oberen Teil herunterfallen gelassen wurde. Demzufolge wurde das Chlor in dem gasförmigen Gemisch absorbiert. Als die Absorptionsflüssigkeit, eine wäßrige Lösung, die 10% in Masseanteilen Natriumsulfit enthielt, nach unten fließen gelassen wurde, wurde ihr pH auf 4,2 geregelt. Die Absorptionsflüssigkeit wurde mit dem gasförmigen Gemisch in Kontakt gebracht, damit sie Chlor absorbiert. Die Chlorkonzentration in dem von dem oberen Teil freigelassenen Gas war nicht höher als 1 ppm in Volumenanteilen.

FIG. 1

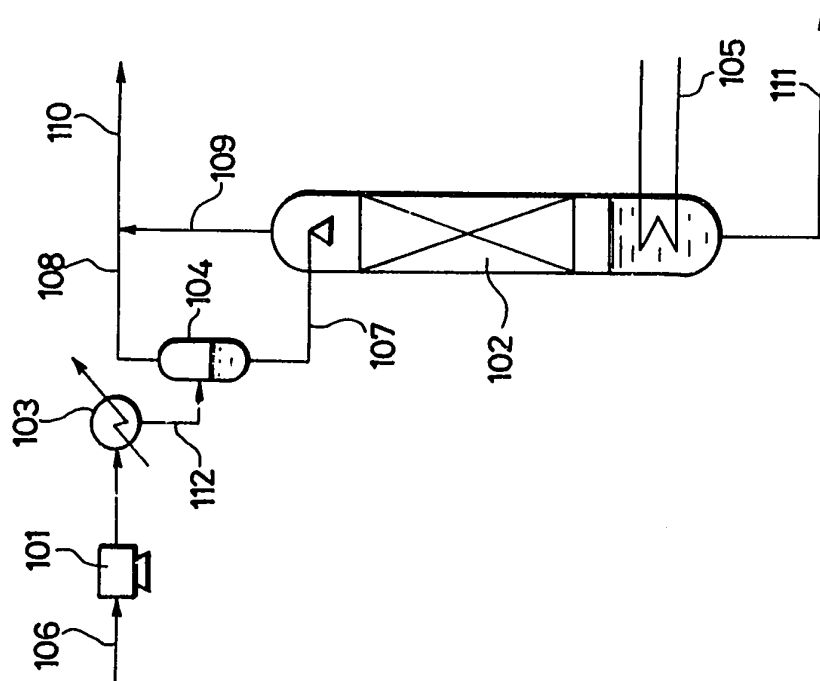


FIG. 2

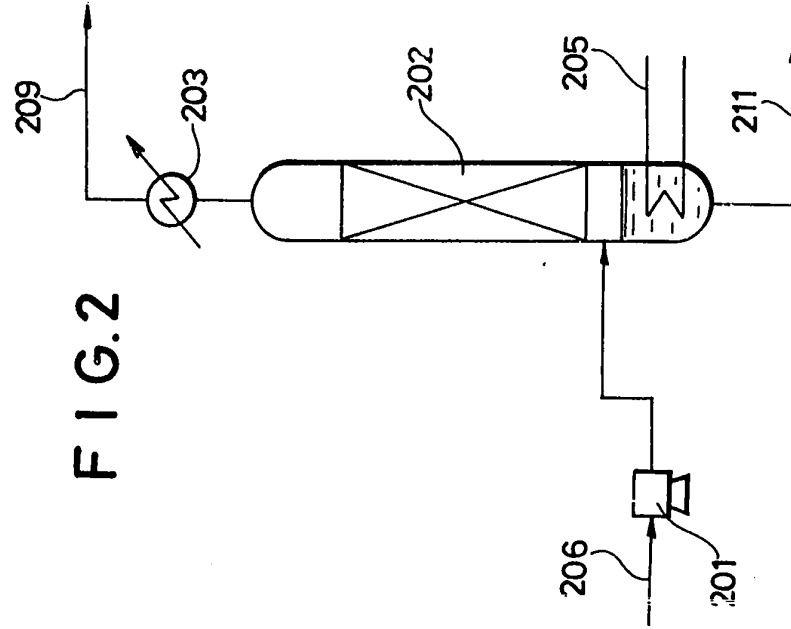


FIG. 4

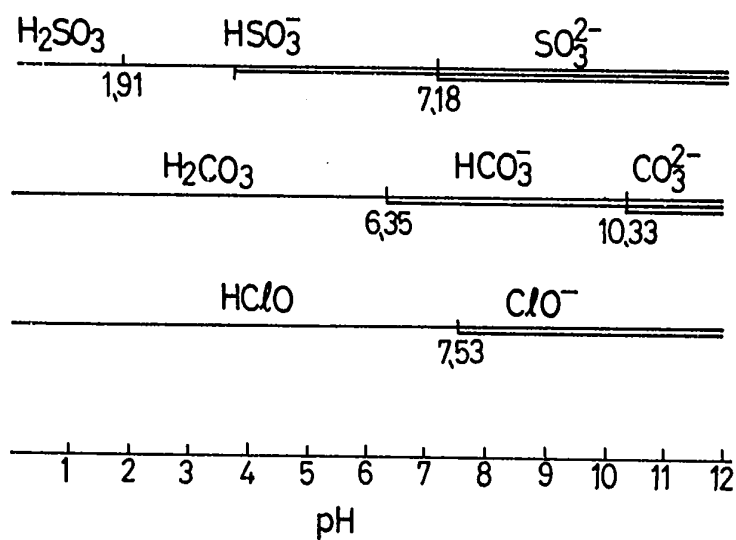


FIG. 5

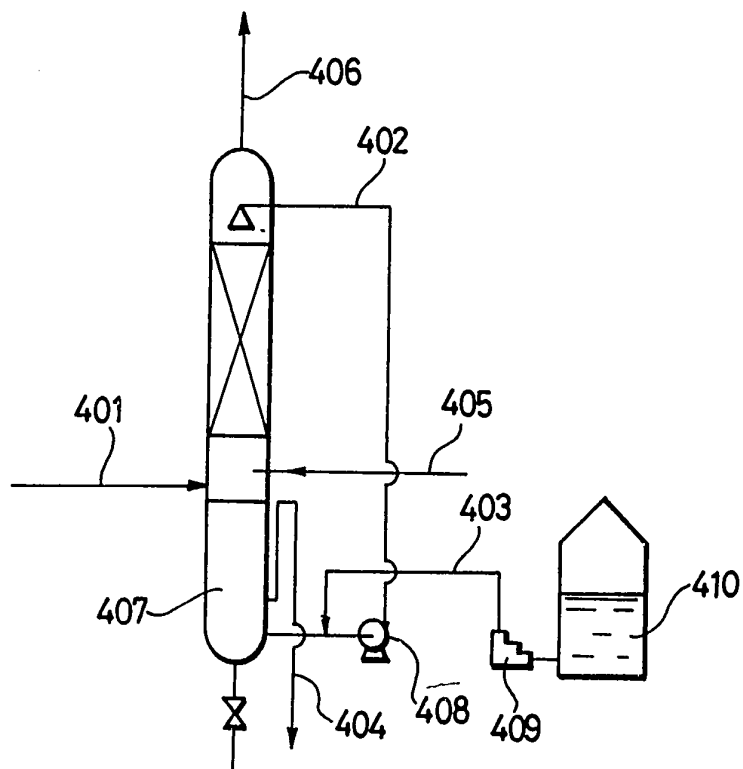


FIG. 6

