

回收利用副产氯化氢制氯气的研究进展

吴玉龙^{1,2}, 魏飞¹, 韩明汉¹, 金涌¹

(1. 清华大学化工系, 北京 100084; 2. 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084)

摘要: 综述了氯化氢制备氯气的研究与开发进展状况, 重点介绍了催化氧化法的 Deacon 过程和由此改进的两阶段 Benson 过程。

关键词: 氯化氢; 氯气; 催化氧化; Deacon 过程

中图分类号: O625 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2004)03-0269-07

1 前言

氯气和氯化氢是氯元素的重要存在形态, 也是非常重要的化工产品和原料。氯气主要用于生产 PVC、聚氨酯环氧树脂、有机硅、合成橡胶、氟氯化烃、TiO₂ 涂料及一些农用化学品、建筑材料和一些医药制剂^[1]。现在美国和欧洲每年消耗氯 2500 万吨(1998 年), 我国每年消耗量达 576 万吨, 居世界第二位^[2]。

在氯气参与的反应过程如氯化、冶金和 CH₄ 直接转化为 C₂H₄、C₂H₂ 及高级烃的过程中, 大量消耗氯气的同时, 通常产生等摩尔的氯化氢气体, 因此氯化氢是工业上一种常见的副产物。据统计, 每年有超过 1000 万吨的 HCl 产生(1998 年)。氯气的价格大约为\$(200~240)/t, 而 HCl 却是一种价格便宜、需求量小、很难处理的化学品, 过去常采用水吸收法制成盐酸出售或用碱液中和后排放, 但两种处理方法都难以令人满意: 盐酸需求量小、价格低廉, 而排放不仅造成氯资源的大量浪费, 同时又污染环境^[3]。如果能将副产的 HCl 直接转化成 Cl₂ 加以利用, 实现氯元素在工业体系中的循环利用和反应过程的零排放, 这样不仅能解决 HCl 污染问题, 同时还会在一定程度上满足工业上对 Cl₂ 不断增长的需求, 带来巨大的经济效益, 符合当代资源循环型社会发展的总体要求。

2 氯化氢转化为氯气的几种传统方法

从废气中回收氯化氢制备氯气有很好的经济价值和环境效益, 因此人们很早就开始了这方面的研究。目前用的方法大致分为 3 类: 电解法、无机氧化剂直接氧化法和空气或氧气催化氧化法。

2.1 电解法

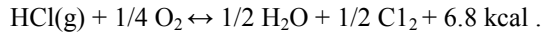
电解法将副产 HCl 通过电解转化为 Cl₂ 和 H₂, 属于比较传统的方法。该方法的能耗太大, 再加上我国电价较高, 所以经济成本上不具优势; 另外电解过程对 HCl 废气中含有的杂质很敏感, 而在副产物中通常含有一定量的杂质气体^[4,5]。近年来很多文献^[6,7]报道了电解法中电解液组成、电极材料的选择等方面的研究, 但上述不足之处仍未得到很好解决, 因此电解法不是主要发展方向。

2.2 直接氧化法

直接氧化法是利用 NO₂、SO₃、NOHSO₄ 和混合酸 HNO₃/H₂SO₄ 等无机氧化剂直接氧化 HCl 制备 Cl₂ 的一种方法, 反应在液相进行, 典型的有 Weldson 法^[8]、KCl-Chlor 过程^[9]等。这些方法比较突出的缺点是设备复杂, 反应过程中产生腐蚀性物质, 产物分离困难, 同时能耗也较大, 因而不能得到广泛应用。

2.3 催化氧化法

催化氧化法是在催化剂存在下以空气或氧气作为氧化剂氧化 HCl 生成 Cl_2 的方法,其化学计量式可以表示为



这是一个放热的可逆过程,具有能耗低、操作简单等优点,因而一直得到研究者的关注,目前是最容易实现工业化的方法^[2]. 具有代表性的催化氧化法主要有 Deacon 过程、MT-Chlor 过程和 Shell-Chlor 过程等.

2.3.1 Deacon 过程

Deacon 过程是最早也是最具代表性的催化氧化方法,由 Deacon 在 1875 年首先提出,所以称为 Deacon 过程^[10]. 传统 Deacon 过程在一段反应器中进行,以 CuCl_2 为催化剂,反应温度为 430~475°C. 在实际应用中该方法存在以下工程问题^[11]: (1) 受反应平衡的限制, HCl 的转化率较低,不到 80%. 升高温度有利于提高反应速率,但会降低转化率;降低温度虽然可以提高反应的转化率,但是减小了反应速度. (2) 因转化率不高,未反应的 HCl 与可能凝结的 H_2O 结合生成盐酸,带来严重的设备腐蚀问题,同时凝结的 H_2O 使催化剂粘度增加,降低了催化剂的流化性. (3) 高温过程中活性组份 CuCl_2 容易挥发,导致催化剂流失. 上述种种问题使早期的 Deacon 过程一度被电解法所取代. 事实上这 3 个问题是所有传统催化氧化法都普遍存在的问题.

2.3.2 MT-Chlor 过程^[12,13]

此过程由日本三井东压公司(Mitsui Toatsu Chemicals)提出,以负载在 SiO_2 或硅胶(其中含有少量矾土、 TiO_2)上的 Cr_2O_3 为催化剂,反应器可用固定床或流化床.

载体中 Cr_2O_3 含量占总量的 20%~90%,催化剂载体要求孔径范围 2~30 nm,含 Na, Fe 等不高于 0.5%(w). 催化剂通过将载体浸渍在含有 Cr_2O_3 、无机铬盐或有机铬盐的溶液中,然后在 450~700°C 温度范围内热处理制备得到. 反应温度为 350~430°C. MT-Chlor 过程的不足是:催化剂 Cr_2O_3 的造价较高,而且它对 Fe(或少量 Ni 和 Ti)的存在很敏感,所以载体和反应器壁中 Fe 的含量受到限制(必须用含 Fe 低于 1%的材料制作),设备制造费用过高.

2.3.3 Shell-Chlor 过程^[14]

Shell-Chlor 过程由 Quant 等提出,所用催化剂为在 SiO_2 载体上等分子浸润的 CuCl_2 和 KCl,催化剂中还含有稀土金属盐. 据报道,较好的商用 Shell 催化剂成份中含 Cu 5%, Di 5%, SiO_2 86.9%, K 3.1%,其中 Di 是从独居石砂(Monazite)中分离 Ce 后得到的一种相对便宜的稀土金属混合物. Shell 过程使用流化床反应器,反应温度为 350~365°C,压力为 0.1~0.2 MPa. 在此条件下,催化剂活性较好,能使反应进行到接近平衡.

3 催化氧化法的新进展

综合看来,与电解法、直接氧化法相比,催化氧化法尤其是 Deacon 过程最具工业化潜力^[2]. 因此研究者们对该过程进行了广泛而深入的研究,提出了很多改进方案,以期解决制约该方法实际应用的 3 个问题,即平衡制约问题、腐蚀问题和催化剂流失问题.

3.1 催化剂的改进

催化剂在反应温度下挥发流失是传统催化氧化法的一大问题. 从 20 世纪早期起,人们就努力改进该过程的催化剂,力图提高其热稳定性. 研究^[15]结果表明,可以在不同的铜盐中加入少量低挥发性金属元素(如 V, Be, Mg, Bi, Sb 等)的氯化物或氧化物作为助催化剂. Benson 过程的催化

剂是在 CuCl_2 中加入 NaCl 或 KCl 形成复盐,这两种复盐的挥发性都低于 CuCl_2 ,使改进的催化剂热稳定性得到明显提高^[16]。另外, Cr_2O_3 和 V_2O_5 也被证明是有效的催化剂^[17]。

Abegawa 等^[18]将 Ru 的氧氯化物烧结在 Cr 氧化物载体上开发出新的 Ru 系催化剂,实验证明该催化剂用于 HCl 氧化反应时具有高活性,并能降低反应过程的温度。Hagemeyer 等^[19]开发出的催化剂由铋的氧化物、起稳定作用的碱盐、一些稀土或碱土金属组成,比较典型的是由 BaCO_3 或 BaO_2 与 Bi_2O_3 混合烧结而成。Dummersdorf 等^[20]开发的相关催化剂活性组份是 Cu , Fe , Ru , Ce , Bi , Ni , Co , Ga 和 LiCl , NaCl , KCl 等的混合物,占 0~30%(ω),载体是陶瓷颗粒、硅石等,占 40%~98%(ω)。

Grosvenor 等^[21]研究了 Cr , Co , Cu , Mn , Mg , Ni 和 Fe 等多价金属盐在反应过程中的催化活性,结果表明 Fe 的催化效果最好。Pye 等^[22]研究了 Fe 催化剂的催化氧化作用,在特别设计的流化床反应器中,该催化剂能使 HCl 的转化率得到很大提高。

3.2 两段法 Deacon 过程的开发

催化剂的改进有利于提高反应温度,减少催化剂的流失,但整个过程的平衡限制没有得到解决,仍会有大量 HCl 不能转化,这些 HCl 会与体系中的 H_2O 结合,因此腐蚀问题也仍然存在。为了打破过程平衡限制,研究者们在对 Deacon 过程反应机理深入研究的基础上,对其进行重大改进,发展了两阶段法。

3.2.1 两段法 Deacon 过程的提出和原理

研究者对 Deacon 过程进行重大改进,将整个过程分为相对独立的两个反应步骤,可以简化地描述如下^[23]:



由式(1)和(2)可以看出,氯化反应(1)即金属氯化物的生成步骤为放热反应,低温下有利于提高氯化氢转化率,而氧化反应(2)即目的产物氯气的生成步骤为吸热反应,高温下有利于提高氯气的产率。两段法将上述过程分别在两个不同温度下进行,高温下进行氧化反应,低温下进行氯化反应。可以看出两段法过程实际上是通过载体上 CuO 氯化与 CuCl_2 氧化两个反应的耦合来实现 HCl 到 Cl_2 的转化,或者说是通过铜的氧化物和氯化物的循环互变完成氯元素从 HCl 形态到单质形态的迁移,催化剂实际起了物质元素的储备迁移作用,这种作用有利于克服 HCl 氧化平衡的能障,使 HCl 转化率接近 100%。

另外,由于 HCl 转化完全,不存在过剩 HCl 与冷凝水结合生成盐酸腐蚀设备的问题。最后,由于离开氯化段反应器的气体中基本上无 HCl ,主要是 Cl_2 、水蒸汽以及原料气体中的惰性气体,使后续的分选过程变得十分简单,有关后续分选过程的研究也有相关文献报道^[24,25]。

两段法中最具代表性的是由 Benson 研究小组提出的 Benson 过程^[26],目前该工艺已在巴塞罗那进行了中试。

3.2.2 实现两段法的反应器形式

研究者尝试用不同的反应器形式来实现两段法 Deacon 过程。可选用固定床反应器,但大多以流化床为主。采用流化床反应器时,两个反应段可包含于同一流化床中,也可用两个流化床。

用单一反应器进行整个过程有两种方法,一是从时间上分成氧化段和氯化段,不同的时间段给反应器加不同的温度,交替进行氧化反应和氯化反应,任何时刻反应器本身温度及浓度均一^[27]。另一种方法是空间上将同一反应器分为不同的反应区,氯化反应和氧化反应在相应的反应区中进行,Py e 等^[22]开发的 Fe 催化剂催化氧化 HCl 新工艺即是如此。该工艺将流化床从上向下依次分为

加热区、氯化区和氧化区,从而用一段流化床实现全过程.反应过程中,催化剂(含有 Fe_2O_3 的晶状颗粒)从顶部沿重力方向先通过加热区,再通过氯化区(顶部温度 300°C ,底部温度 500°C),在氯化区中 Fe_2O_3 变为 FeCl_3 ,然后进入氧化区(顶部温度 500°C ,底部温度 550°C),在该区 FeCl_3 又被氧化为 Fe_2O_3 ,释放出 Cl_2 .最后经气固分离后催化剂颗粒循环回到反应器顶部,冷却后继续使用.

目前研究最多的两段法一般采用两个独立的流化床反应器,一个为高温氧化反应器,另一个为低温氯化反应器,两个反应器之间设有固体催化剂循环装置,使催化剂能够在不同的反应器间交互传递.这类工艺最成熟的是 Benson 开发的双流化床两段法技术^[28](即 Benson 过程).为了进一步减少能耗,Benson 过程将高温下进行的氧化反应改为氧氯化反应(即传统的 Deacon 过程,氧化和氯化反应同时进行).这样,氧化反应的吸热可由氯化反应的放热提供,使高温反应也成为放热反应.由于氧氯化和氯化过程均为放热反应,因此,无需对这两个不同的反应过程供热.图 1 为 Benson 过程的反应流程示意图.如图所示, HCl 和 O_2 从氧化反应器底部通入,在该反应器中同时发生氯化 and 氧化反应,近 80% 的 HCl 被转化为 Cl_2 ,流出气体(主要是 H_2O 和未反应完的 HCl)经反应器顶部进行气固分离后从底部进入氯化反应器,在该反应器中未反应的 HCl 继续发生氯化反应并完全转化,最后在顶部进行气固分离后得到产品氯气.两反应器间加有固体催化剂循环装置,由氧化反应器分离出的 CuO (含少量 CuCl_2)颗粒导入氯化反应器,由氯化器分离出的 CuCl_2 (含少量 CuO)颗粒转入氧化反应器.

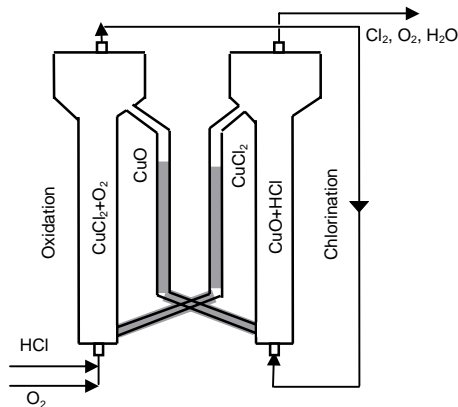


图 1 Benson 过程双流化床反应实验流程示意图
Fig.1 Schematic of the dual fluidized-bed reactor in Benson process

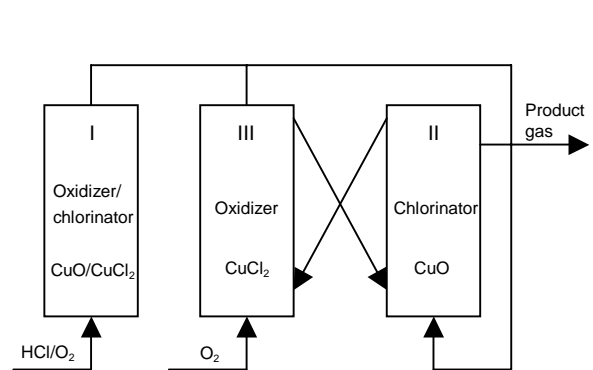


图 2 Benson 过程三流化床反应实验流程示意图
Fig.2 Schematic of the tri-fluidized bed in Benson process

同样是 Benson 小组,在两段流化床工艺的基础上加以改进,引入第三反应器,形成三段流化床工艺^[29],如图 2 所示.反应器 I 是联合段,催化剂为 CuO 与 CuCl_2 的混合物,通入一定比例的 HCl 与 O_2 ,进行氧氯化反应(传统 Deacon 过程).II 段与 III 段分别是单独的氯化段和氧化段,向 III 段通入 O_2 ,II 和 III 两反应器之间有催化剂循环传送.I 和 III 的反应产物气由底部通入 II,最终产物 Cl_2 , O_2 及 H_2O 等由 II 引出.可以看出,联合段 I 不参与催化剂循环,在此区域内发生放热反应,通过热交换系统为 III 的吸热氧化反应供热,提高了整个系统的能量利用率,使过程更易实现.

Benson 小组工艺中气体连续通过不同的流化床,使流化床的压力不同,催化剂颗粒的循环流动不易稳定控制.清华大学反应工程实验室在 Benson 小组的基础上对 Deacon 过程进行了进一步改进,开发出挡板流化床新工艺^[30,31],反应器形式见图 3.该工艺是在流化床提升管中设置气固分布板形成二段流化床反应器,上段为进行氯化反应的氯化反应器,下段为发生氧氯化反应的氧化

反应器. 采用该工艺及装置, 使反应器轴向高度上存在两个密相, 为需要温度分布或浓度分布的过程创造了条件, 并且由于限制了气体的轴向返混, 对提高气体的转化率有较好的效果. 新工艺具有工艺流程短、转化率高(接近 100%)、选择性好(>99.5%)、能耗低、设备及仪表投资少、容易平稳操作和控制等优点. 实验小试获得成功, 目前正在巨化集团进行中试.

该工艺的催化剂循环流动过程如下: 催化剂从催化剂入口由气固分离室进入反应器主体, 同时氧气或空气由底部气体入口通入. 流速较小时, 大部分催化剂颗粒停留在氧化段内, 随流速增加催化剂逐渐经中间挡板向氯化段迁移, 当氯化段中的密相高度等于或超过氯化段顶部时, 催化剂经溢流装置进入氧化段. 催化剂流动稳定后, 启动调温装置使各段反应温度达到设定值, 通入氯化氢气体, 开始反应. 氧化段中发生氧氯化反应, 产物夹带催化剂进入氯化段; 氯化段中发生氯化反应, 产物氯气、水及过量氧气与催化剂进入气固分离室进行气固分离, 重力作用使大部分催化剂返回氯化段; 气固混合物经旋风分离器进一步分离后, 产物气体从顶部流出, 催化剂经旋风分离器料管进入氧化段; 失活催化剂经出口排出.

4 展望

将工业上大量副产而又难以处理的 HCl 制成 Cl_2 , 不仅实现了氯元素的深层次循环利用, 同时减少了对环境的污染, 具有环境、经济双重效益. 目前开发的两段床改进 Benson 过程新技术解决了传统 Deacon 过程的不足, 具有很好的应用前景. 要完全实现工业化的经济可行性, 还应该考虑以下几个方面:

(1) 后续气体产品分离工序. HCl 催化氧化的产品气包括 Cl_2 , N_2 , O_2 和水蒸汽等, 需要从中分离出目的产物 Cl_2 , 因此有必要通过工艺优化提高产品混合气中 Cl_2 的含量, 从而减少分离成本, 减少惰性气体循环量. 此外, 也应该研究和开发适合该工艺的气体分离方法.

(2) 催化剂寿命. 催化剂的费用是总成本的重要部分, 有必要继续通过相关成份改进, 进一步提高催化剂的热稳定性, 增加其运行寿命.

(3) 催化反应机理. 对 Deacon 过程具体反应机理的认识目前仍存在分歧, 进一步加强对其机理的研究, 有助于建立更合适的反应动力学, 从而为反应器设计提供更有针对性的指导.

最后需要指出的是, 对副产 HCl 制 Cl_2 这样一个具有很强工业背景和重要环境社会效益的新工艺, 有关部门应该积极支持和提供政策优惠, 鼓励相关企业进行技术改造.

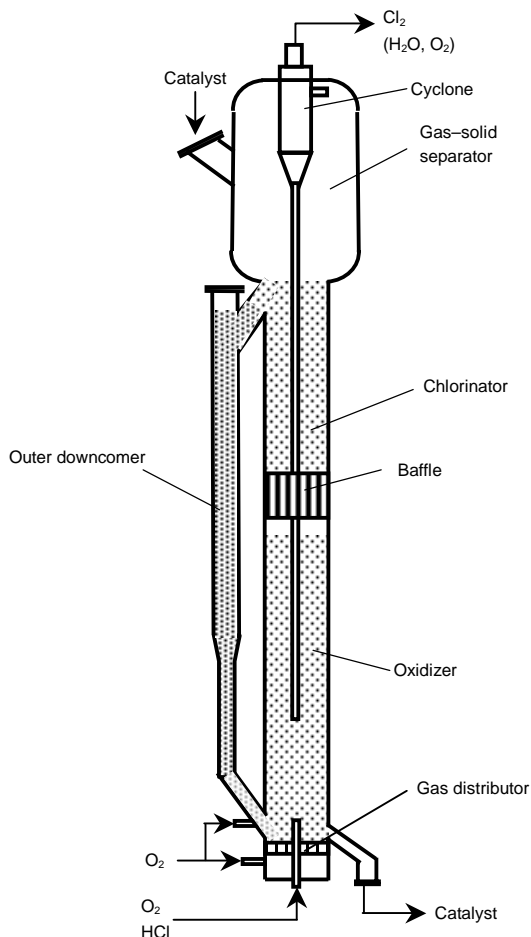


图3 清华大学双层床新工艺反应器形式
Fig.3 Schematic of the two-stage fluidized-bed reactor of Tsinghua University

参考文献：

- [1] Committee on Medical and Biologic Effects of Environmental Pollutants. Chlorine and Hydrogen Chloride [M]. Washington: National Academy of Sciences, 1976. 282.
- [2] 张泗文. 世界氯碱产业动向及其对我国市场的影响 [J]. 氯碱工业, 2002, 3: 1-11.
- [3] Pan H Y, Tsotsis T T, Benson S, et al. Process for Converting Hydrogen Chloride to Chlorine [J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1994, 33(12): 2996-3003.
- [4] Motupally, Sathya, Mah, et al. Recycling Chlorine from Hydrogen Chloride: A New and Economical Electrolytic Process [J]. Electrochem. Soc. Interf., 1998, 7(3): 32-36.
- [5] Hine F, Nozaki M, Kurate Y. Bench Scale Experiment of Recovery of Chlorine from Waste Gas [J]. J. Electrochem. Soc., 1984, 131(12): 2834-2839.
- [6] Ding Y, Winnick J. Electrolytic Recovery of Chlorine from Hydrogen Chloride Gas with Fused Molten Salt Electrolyte LiCl/KCl [J]. J. Appl. Electrochem., 1996, 26(2): 143-146.
- [7] Trainham J A, Law J C G, Newman John S. Electrochemical Conversion of Anhydrous Hydrogen Halide to Halogen Gas Using a Cation Transporting Membrane [P]. US Patent: 5411641, 1995-05-02.
- [8] Bostwick L E. Recovering Chlorine from Hydrogen Chloride [J]. Chem. Eng., 1976, 10: 1986-1994.
- [9] Van Kijk C P, Schreiner W C. Hydrogen Chloride to Chlorine via the Kel. Chlor Process [J]. Chem. Eng. Prog., 1973, 69: 57-61.
- [10] Deacon H. Improvement in Manufacture of Chlorine [P]. US Patent: 165802, 1875-07-20.
- [11] Furusaki, Shintaro. Catalytic Oxidation of Hydrogen Chloride in a Fluid Bed Reactor [J]. AIChE J., 1973, 19(5): 1009-1016.
- [12] Tadamitsu K K, Yasuo K Y, Tokio N Y, et al. Manufacturing Process of Chlorine [P]. US Patent: 4822589, 1989-04-18.
- [13] Kiyoura T, Ajioka M. Recovery of Chlorine from Hydrogen Chloride: Mt-chlor Process Development [A]. Proceedings of Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology [C]. New York: Kodansha Int, 1991. 343-347.
- [14] Wattimena F, Sachtler W M H. Catalyst Research for the Shell Chlorine Process [A]. Proceedings 7th International Congress on Catalysis [C]. New York: Elsevier Science, 1980. 816-819.
- [15] Katsuharu Miyata, Jyoji Morisaki, Teruo Hirayama, et al. Catalyst for Preparing Chlorine from Hydrogen Chloride [P]. US Patent: 5707919, 1998-01-13.
- [16] Hisham M W, Benson S W. Thermochemistry of the Deacon Process [J]. J. Phys. Chem., 1995, 99(16): 6194-6198.
- [17] Aglulin A G. Kinetics and Possible Mechanism of HCl Oxidation on Chromium-containing Catalysts [J]. Kinet. Catal., 1998, 39(4): 521-529.
- [18] Abegawa Hiroaki, Ito Yoshiaki. Production of Chlorine by Oxidation of Hydrogen Chloride with Oxygen [P]. JP Patent: 96-210086, 1996-06-17.
- [19] Hagemeyer Alfred, Wuensch Martin, Rieker Christopher, et al. Oxidation Catalysts for Chlorine Manufacture from Gaseous Hydrogen Chloride in Cyclic Process [P]. DE Patent: 19533659, 1997-03-12.
- [20] Dummersdorf, Hans-Ulrich, Waldmann, et al. Oxidation of Hydrogen Chloride from Chlorination of Organic Compounds to Chlorine in Presence of Molten Salt Catalyst [P]. DE Patent: 4440646, 1996-05-15.
- [21] Grosvenor J W M, Isador M. Production of Substantially Pure Chlorine from Gases Containing Hydrochloric Acid [P]. US Patent: 2206299, 1940-07-02.
- [22] Pye D J, Joseph W J. Production of Chlorine [P]. US Patent: 2577808, 1947-02-12.
- [23] Minet R G, Tsotsis T T, Benson S W. Recovery of Chlorine from Hydrogen Chloride by Carrier Catalyst Process [P]. US Patent: 4994256, 1991-02-19.
- [24] Johnson, Jessica, Winnick, et al. Electrochemical Membrane Separation of Chlorine from Gaseous Hydrogen Chloride Waste [J]. Separ. Purif. Technol., 1999, 15(3): 223-229.
- [25] 化学工业部化学工业设计院一室. 氯碱译文集, 第二集 [M]. 北京: 中国工业出版社, 1964. 118.
- [26] Mohamed W M Hisham, Sidney Wbenson. Thermochemistry of the Deacon Process [J]. J. Phys. Chem., 1995, 99(16): 6194-6198.
- [27] Tadamitsu K, Yasuo K, Tokio N, et al. Manufacturing Process of Chlorine [P]. US Patent: 4822589, 1989-04-18.
- [28] Mortensen M, Minet R G, Tsotsis T T, et al. A Two-stage Fluidized Bed Process for Converting Hydrogen Chloride to Chlorine [J]. Chem. Eng. Sci., 1996, 51(10): 2031-2039.
- [29] Mortensen M, Minet R G, Tsotsis T T, et al. The Development of a Dual Fluidised-bed Reactor System for the Conversion of Hydrogen Chloride to Chlorine [J]. Chem. Eng. Sci., 1999, (54): 2131-2139.

[30] 王伦伟, 韩明汉, 吴玉龙, 等. 氯化氢催化氧化制氯气工艺 [J]. 过程工程学报, 2003, 3(4): 340-345.

[31] 韩明汉, 魏飞, 金涌, 等. 氯化氢催化氧化生产氯气的工艺方法及装置 [P]. 中国专利: 02146784.6, 2002-11-12.

Research Progress of Recycling Chlorine from Hydrogen Chloride

WU Yu-long^{1,2}, WEI Fei¹, HAN Ming-han¹, JIN Yong¹

(1. Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Recycling chlorine from hydrogen chloride is very useful in industry and environment protection. In this paper, the research progress of transfer of HCl to Cl₂ in recent years was reviewed, and the main trends were pointed out, with main emphasis focused on the Deacon process, especially the newly developed two-stage Benson process.

Key words: hydrogen chloride; chlorine; catalytic oxidation; Deacon process