

# HCl 催化氧化制氯气工艺过程

陈智涛, 韩明汉, 魏飞, 金涌

(绿色反应工程与工艺北京市重点实验室, 清华大学化工系, 北京 100084)

**摘要:** 通过对 HCl 氧化制 Cl<sub>2</sub> 的 Deacon 过程的热力学和动力学分析以及实验研究, 得到了 HCl 催化氧化制 Cl<sub>2</sub> 过程的优化工艺条件, 即进料 HCl/O<sub>2</sub> 摩尔比为 4、HCl 质量空速为 0.45 h<sup>-1</sup>、反应温度为 450 °C、常压, 在此条件下 HCl 和 O<sub>2</sub> 的转化率均为 65%, 产物中 Cl<sub>2</sub> 干基含量为 78.8%, O<sub>2</sub> 干基含量为 21.2%。

**关键词:** Deacon 过程; HCl; 氯; 催化氧化

中图分类号: TQ032

文献标识码: A

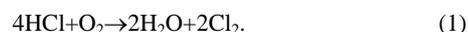
文章编号: 1009-606X(2008)05-0937-04

## 1 前言

氯气是需求旺盛的重要化工原料, 广泛应用于化学、冶金、造纸、纺织、医药、石油化工、饮水消毒和环保工业。我国的氯产品有 200 余种, 主要品种有 70 多个<sup>[1]</sup>。然而, 许多使用氯的过程会产生副产物 HCl。目前, 相关企业多采用水吸收法, 将副产 HCl 制成盐酸回用或低价出售。盐酸价格便宜、腐蚀性强、储存难、不易长途运输。当盐酸滞销时只能中和后排放, 既造成氯资源的浪费, 也带来了环境污染问题。陈献等<sup>[2]</sup>使用负载于 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的 Cu, Cr, K 氧化物作催化剂, 采用较高的 HCl/O<sub>2</sub> 摩尔比(8), 得到的氧气接近完全转化, 可直接使用产物混合气用于有机氯化过程, 成为另一种解决副产 HCl 的途径。但工业上对氯的需求不断增长, 人们迫切希望找到一种既经济又安全的生产过程, 从 HCl 中回收氯, 实现氯元素在体系中的闭路循环。

由 HCl 制氯主要有电解法<sup>[3,4]</sup>、直接氧化法<sup>[5,6]</sup>和催化氧化法<sup>[7-9]</sup>。电解法投资大、能耗高, 直接氧化法存在废液处理难、HCl 转化不完全等问题, 因此, 电解法和

直接氧化法难以令工业界满意。催化氧化方法最早在 1868 年由 Deacon<sup>[7]</sup>发明, 它的主要反应方程如下:



实现该反应的催化剂主要成分有 Cu, Cr, Ru 等, 通常添加碱金属和稀土金属化合物作为助催化剂。吕学举等<sup>[10]</sup>对 CuCl<sub>2</sub>-KCl-LaCl<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 用于乙烷氧氯化过程进行了研究。对于上述制氯气过程, 前人的研究目标主要是提高 HCl 转化率, 而氯气的回收通常采用压缩冷却法, 需要在高压和低温下才能获得较高的氯液化率<sup>[11]</sup>, 初始 Cl<sub>2</sub> 含量越低, 分离效果越差、能耗越高。为此, 本工作以提高产物中 Cl<sub>2</sub> 含量为目标, 通过优化反应工艺条件, 对在保持较高 HCl 转化率条件下如何降低产物中 O<sub>2</sub> 的浓度进行理论分析和实验研究, 为 HCl 催化氧化制氯技术的工业应用提供参考。

## 2 Deacon 过程的热力学分析

Deacon 过程副反应少, 采用 Arnold 等<sup>[12]</sup>的热力学平衡公式, 计算得到了不同 HCl/O<sub>2</sub> 摩尔比和不同反应

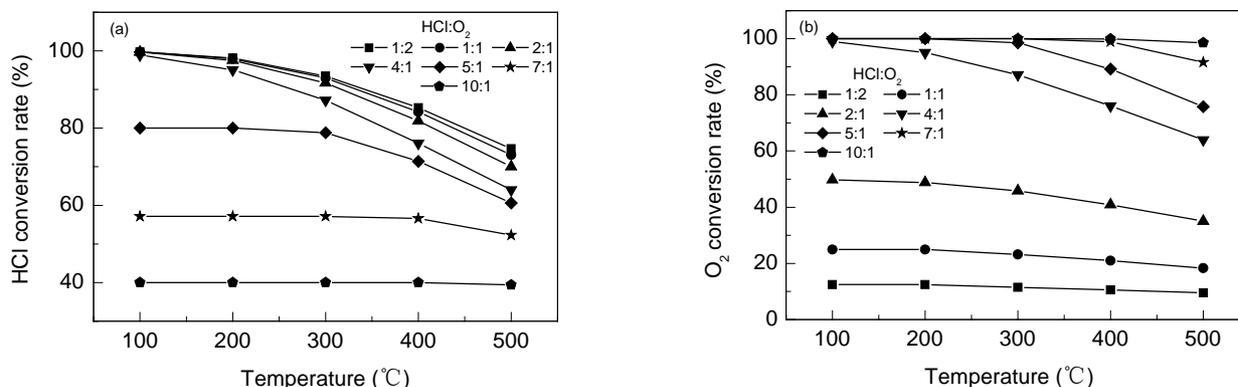


图 1 不同进料摩尔比和反应温度下的 HCl 和 O<sub>2</sub> 的热力学平衡转化率

Fig.1 Thermodynamic equilibrium of HCl and O<sub>2</sub> conversion at different molar ratios and reaction temperatures

收稿日期: 2008-06-02, 修回日期: 2008-08-21

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(编号: 20436050)

作者简介: 陈智涛(1976-), 男, 湖北省武汉市人, 博士研究生, 化学工程专业; 韩明汉, 通讯联系人, Tel: 010-62781469, E-mail: hanmh@tsinghua.edu.cn.

温度条件下的热力学平衡转化率,如图1所示。

图1的热力学计算表明,当HCl/O<sub>2</sub>摩尔比较低时,HCl热力学平衡转化率较高,而O<sub>2</sub>的转化率则较低。O<sub>2</sub>转化率不高使产物中氯含量也不高,从而增加了氯与氧分离的难度,因此过低的HCl/O<sub>2</sub>摩尔比是不适宜的。反之在较高的HCl/O<sub>2</sub>摩尔比条件下,O<sub>2</sub>在热力学上能够获得较高的转化率,但HCl的转化率则迅速下降。从热力学角度来看,HCl/O<sub>2</sub>摩尔比为反应计量比4时,有利于实现两种原料组分的同时高转化。从温度对反应的影响来看,HCl和O<sub>2</sub>均在较低的温度下显示出较高的热力学平衡转化率,因此,Deacon过程宜在较低的温度范围内操作。

### 3 实验

实验采用自制的氧氯化催化剂<sup>[13]</sup>,主要活性组分为分析纯原料。称取一定质量的CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O,KCl和CeCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O,用少量去离子水加热溶解,将载体γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>浸渍其中并搅拌均匀,烘干备用。其中Cu含量10%(ω)、Cu/K=1(mol/mol),Ce含量3%(ω),得到的催化剂颗粒直径分布较好,平均粒径约为50 μm。

催化剂活性评价在图2所示的装置上进行,采用石英管固定床反应器,内径为8.0 mm。称取2.0 g上述催化剂,加入石英管反应器并置于加热炉中升温至设定温度,从钢瓶流出的HCl和O<sub>2</sub>经过减压、干燥、计量后通入石英管反应器中,在催化剂作用下进行反应,得到的产物气体通过水洗、干燥后用KI吸收,采用碘量法滴定生成的氯气量,并计算HCl和O<sub>2</sub>的转化率。其中在讨论O<sub>2</sub>进料影响时使用O<sub>2</sub>空速,其余实验均为HCl的空速,即HCl的质量流量与催化剂用量的比值。

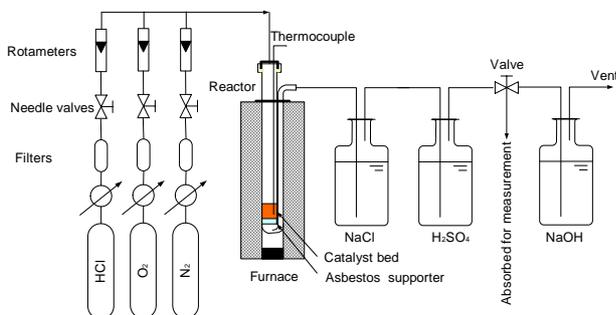


图2 催化剂的活性评价装置示意图

Fig.2 Schematic diagram of experimental apparatus for activity test of catalyst

## 4 结果与讨论

### 4.1 进料配比的影响

在400℃、常压条件下,O<sub>2</sub>空速为0.85 h<sup>-1</sup>,改变

原料气中O<sub>2</sub>/(HCl+O<sub>2</sub>)摩尔比,O<sub>2</sub>和HCl的热力学平衡转化率和实验得到的实际转化率变化如图2所示(实线代表热力学平衡转化率,点为实验得到的转化率,下同)。实验结果表明,当进料O<sub>2</sub>/(HCl+O<sub>2</sub>)摩尔比从0.51降至0.14时,HCl转化率从61.0%迅速下降到18.1%,而O<sub>2</sub>的转化率提高幅度却不大,仅从15.2%上升到27.4%,远低于热力学平衡转化率。显然,提高HCl/O<sub>2</sub>摩尔比未能有效提高O<sub>2</sub>的转化率,这是由于反应过程是受动力学控制的缘故。

从图3可以看出,HCl的转化率与O<sub>2</sub>分压近似呈线性关系,即反应速率与O<sub>2</sub>分压成正比,这与Ruthven等<sup>[14]</sup>对Deacon过程的动力学研究结果一致。显然,提高HCl/O<sub>2</sub>摩尔比,势必降低O<sub>2</sub>分压,使整个反应速度下降,从而得不到较高的O<sub>2</sub>转化率。

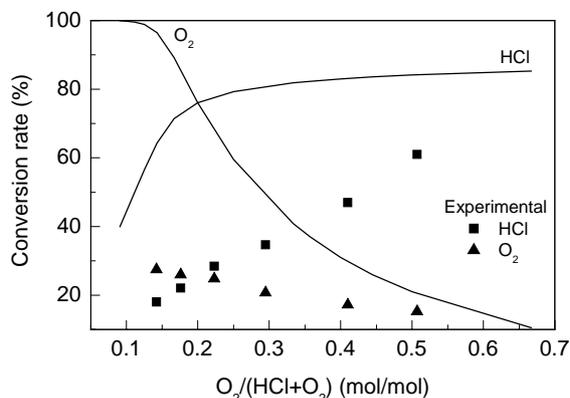


图3 不同进料O<sub>2</sub>分压下HCl和O<sub>2</sub>的实际和平衡转化率  
Fig.3 Conversion rates of HCl and O<sub>2</sub> at different O<sub>2</sub> pressures

### 4.2 反应温度的影响

HCl/O<sub>2</sub>摩尔比为1,常压下,HCl空速0.74 h<sup>-1</sup>时,温度对HCl和O<sub>2</sub>转化率影响的实验结果如图4所示。从图可看出,当温度低于300℃,HCl和O<sub>2</sub>的转化率都

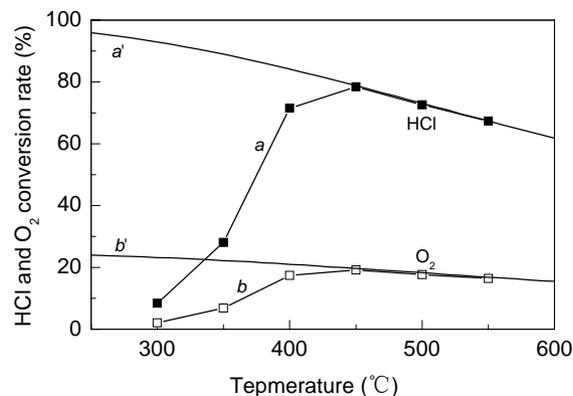


图4 温度对HCl和O<sub>2</sub>转化率的影响  
Fig.4 Influence of reaction temperature on HCl and O<sub>2</sub> conversion rates

低于 10% [图 4 曲线 a, b], 与热力学平衡转化率 [图 4 曲线 a', b'] 差距很大. 随着温度的升高, HCl 和 O<sub>2</sub> 的转化率迅速提高, 说明该反应具有较大的活化能, 只有温度足够高时才能获得高转化率. 但是当温度升至一定值时, 反应受到热力学平衡的限制, 转化率不能继续升高. 在温度低于 450 °C 时, 反应过程是动力学控制; 而温度超过 450 °C 后, 反应过程就变成热力学控制.

#### 4.3 进料配比的选择

热力学计算结果表明, 原料摩尔比只有在化学反应计量比附近, 才能获得高的 HCl 和 O<sub>2</sub> 转化率, 得到较高 Cl<sub>2</sub> 浓度的产物. 为了证实实际过程是否与热力学规律一致, 进行了实验研究, 结果如表 1 所示. 实验显示,

在较高的 HCl/O<sub>2</sub> 摩尔比时, 如 HCl/O<sub>2</sub>=6, 尽管 O<sub>2</sub> 的热力学平衡转化率有 96.5%, 但实际过程 O<sub>2</sub> 的转化率只有 27.4%, HCl 的转化率仅 18.1%, 此时产物 Cl<sub>2</sub> 的干基含量也只有 43.0%, 仅比相同空速、HCl/O<sub>2</sub>=4 时稍高, 但转化率却低; 在较低的 HCl/O<sub>2</sub> 摩尔比时, 如 HCl/O<sub>2</sub>=1 时, 尽管 HCl 的转化率达到 61.0%, 但 O<sub>2</sub> 的转化率只有 15.2%, 此时产物 Cl<sub>2</sub> 的干基含量也仅为 27.6%; 只有 HCl/O<sub>2</sub> 摩尔比为反应计量比 (HCl/O<sub>2</sub>=4) 时, HCl 转化率和 Cl<sub>2</sub> 的干基含量均较高, 而在较低的 O<sub>2</sub> 质量空速条件下, 能得到更高的 HCl 和 O<sub>2</sub> 转化率, 如当 O<sub>2</sub> 质量空速为 0.10 h<sup>-1</sup> 时, HCl 和 O<sub>2</sub> 转化率为 52.3%, 产物干基 Cl<sub>2</sub> 含量高达 68.7%.

表 1 400 °C 时不同原料摩尔比和不同空速下的 HCl 和 O<sub>2</sub> 平衡转化率和实际转化率

HCl:O <sub>2</sub> (mol/mol)	WHSV of O <sub>2</sub> (h <sup>-1</sup> )	Experimental conversion rate (%)			Equilibrium conversion rate (%)	
		O <sub>2</sub>	HCl	Cl <sub>2</sub> dry content (%)	O <sub>2</sub>	HCl
1:1	0.85	15.2	61.0	27.6	21.0	84.2
	0.10	52.3	52.3	68.7		
4:1	0.51	33.4	33.4	50.1	76.1	76.1
	0.85	25.4	25.4	40.5		
6:1	0.85	27.4	18.1	43.0	96.5	64.3

#### 4.4 反应温度的选择

为了得到最优的工艺条件, 以实现 HCl 和 O<sub>2</sub> 同时高转化, 提高产物中 Cl<sub>2</sub> 的干基含量, 在进料 HCl/O<sub>2</sub> 摩尔比为 4、不同空速和不同反应温度条件下进行了实验研究, 结果如图 5 所示. 结果表明, 在此进料配比下, HCl 和 O<sub>2</sub> 的转化率相同, 且当反应温度不超过 450 °C 时, HCl 和 O<sub>2</sub> 的转化率随温度的升高而升高; 继续提高反应温度, 在较低的 HCl 空速 (如 0.45 h<sup>-1</sup>) 时, HCl 和 O<sub>2</sub> 的转化率随温度的升高而降低. 这是由于 Deacon 过程是放热反应, 在较低的 HCl 空速时反应的转化率已经接近化学平衡转化率.

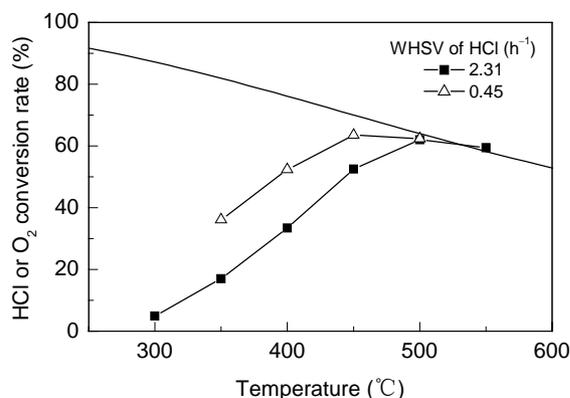


图 5 温度和空速对 HCl 或 O<sub>2</sub> 转化率的影响  
Fig.5 Effects of reaction temperature and HCl WHSV on HCl or O<sub>2</sub> conversion rate

综合上述研究, 对于采用 Cu 催化剂 HCl 催化氧化制 Cl<sub>2</sub> 过程, 进料 HCl/O<sub>2</sub> 摩尔比为 4、温度为 450 °C、常压下操作较为适宜, 空速降低有利于 HCl 的转化, 且当 HCl 质量空速为 0.45 h<sup>-1</sup> 时, HCl 和 O<sub>2</sub> 的转化率均可达到 65%, 产物干基 (不包括水和 HCl) 氯含量为 78.8%, 干基氧含量为 21.2%. 尽管 HCl 转化率低于 Bayer 公司采用进料 HCl/O<sub>2</sub> 摩尔比为 2、于 320 °C 下反应得到的 HCl 转化率 85% 的结果<sup>[15]</sup>, 但其产物中干基 Cl<sub>2</sub> 含量只有 53.9%, 分离难度大, 因此, 本研究大大降低了分离的难度和能耗, 对于该过程的推广应用具有重要意义.

#### 4.5 反应速率常数的回归

在消除内外扩散影响的条件下, 通过改变原料配比和反应温度进行动力学实验. 将实验得到的 HCl 和 O<sub>2</sub> 转化率随温度和时间变化的数据代入动力学方程  $-r = kP_{O_2}$ , 可以得到不同原料配比条件下的反应速率常数与温度的关系, 如图 6 所示. 由 Arrhenius 公式可回归得到不同原料配比条件下的指前因子和活化能, 数据列于表 2 中.

由表 2 可知, 不同反应原料配比时的活化能存在较大的差别, 这是由于催化剂中的活性组分 CuCl<sub>2</sub> 与 O<sub>2</sub> 会发生反应, 反应原料配比会影响催化剂中 CuCl<sub>2</sub> 与 CuO 的比例, 使催化剂的组成和性质发生变化, 从而导致反应的活化能随进料组成发生变化, 这是 Deacon 过程与其他催化过程的不同之处.

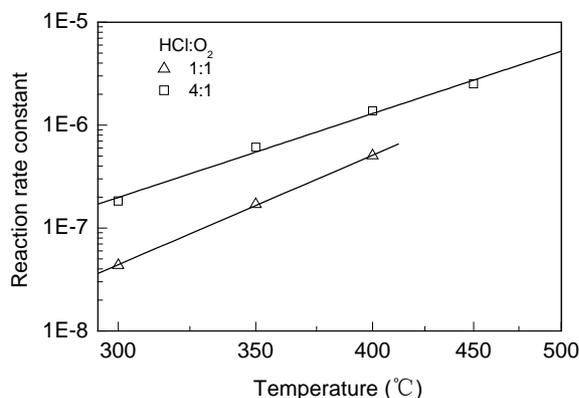


图6 不同反应条件下反应速率常数与温度的关系  
Fig.6 Relationship between reaction rate constant and temperature under different reaction conditions

表2 不同反应条件下反应速率常数

Table 2 Reaction rate constants under different reaction conditions

Rate constant	Equation	$k_0$	$E_a$ (kJ/mol)
$k_a$	$k_a=0.642e^{-7.89 \times 10^4/(RT)}$	0.642	78.9
$k_b$	$k_b=0.061e^{-6.03 \times 10^4/(RT)}$	0.061	60.3

## 5 结论

通过对 HCl 催化氧化制 Cl<sub>2</sub> 的 Deacon 过程的热力学计算和动力学分析及实验研究, 得出下述结论:

(1) 只有 HCl/O<sub>2</sub> 进料摩尔比为化学计量比(4)时, 才能获得较高 Cl<sub>2</sub> 浓度的产物, 从而降低 Cl<sub>2</sub> 与 O<sub>2</sub> 的分离能耗。

(2) 低温下反应受动力学控制, 高温下则为热力学控制, 因此当反应温度处在动力学控制向热力学控制转化阶段时, 反应速率快、产物中 Cl<sub>2</sub> 干基含量高, 是适宜的反应温度。

(3) 降低进料 HCl 空速也可以提高 HCl 和 O<sub>2</sub> 的转化率, 获得较高 Cl<sub>2</sub> 浓度的产物。

(4) 采用 Cu 催化剂 HCl 催化氧化制 Cl<sub>2</sub> 过程的适宜工艺条件为: 进料 HCl/O<sub>2</sub> 摩尔比 4, HCl 质量空速 0.45

h<sup>-1</sup>, 温度 450 °C, 常压. 在此条件下 HCl 和 O<sub>2</sub> 的转化率均可达到 65%, 产物干基氯含量为 78.8%, 干基氧含量为 21.2%。

### 参考文献:

- [1] 张爱华. 我国氯碱工业的现状和发展 [J]. 石油化工技术经济, 2004, 20(2): 40-49.
- [2] 陈献, 乔旭, 王永, 等. HCl 氧化反应-脱水耦合制氯工艺 [J]. 过程工程学报, 2007, 7(5): 939-943.
- [3] Hine F, Nozaki M, Kurate Y. Bench Scale Experiment of Recovery of Chlorine from Waste Gas [J]. J. Electrochem. Soc., 1984, 131: 2834-2839.
- [4] Trainham J A, Law C G, Newman J S, et al. Electrochemical Conversion of Anhydrous Hydrogen Halide to Halogen Gas Using a Cation-transporting Membrane [P]. US Pat.: 5411641, 1995-05-02.
- [5] Van Dijk C P, Schreiner W C. Hydrogen Chloride to Chlorine via the Kel-Chlor Process [J]. Chem. Eng. Prog., 1973, 69(4): 57-63.
- [6] Bostwick L E. Recovering Chlorine from HCl [J]. Chem. Eng., 1976, 83(11): 86-87.
- [7] Deacon H. Improvement in the Manufacture of Chlorine [P]. US Pat.: 85370, 1868-12-29.
- [8] Mortensen M, Minet R G, Tsotsis T T, et al. The Development of a Dual Fluidized-bed Reactor System for the Conversion of Hydrogen Chloride to Chlorine [J]. Chem. Eng. Sci., 1999, 54: 2131-2139.
- [9] 王伦伟, 韩明汉, 吴玉龙, 等. HCl 催化氧化制氯气工艺 [J]. 过程工程学报, 2003, 3(4): 340-345.
- [10] 吕学举, 刘杰, 周广栋, 等. CuCl<sub>2</sub>-KCl-LaCl<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对乙烷氯化反应的催化性能 [J]. 催化学报, 2005, 26(7): 587-590.
- [11] 向坊隆, 中岛一郎. 氯碱译文集, 第 2 集 [M]. 化学工业部化学工业设计院一室, 译. 北京: 中国工业出版社, 1964. 118-156.
- [12] Arnold C W, Kobe K. Thermodynamics of the Deacon Process [J]. Chem. Eng. Prog., 1952, 48(6): 293-296.
- [13] 韩明汉, 陈智涛, 魏飞, 等. 一种氧化氯化催化剂及其应用 [P]. 中国专利: 101125297, 2007-09-03.
- [14] Ruthven D M, Kenney C N. The Kinetics of the Oxidation of Hydrogen Chloride over Molten Salts Catalysts [J]. Chem. Eng. Sci., 1968, 23: 981-990.
- [15] Bulan A, Diekmann H, Ruffert G, et al. Process for Hydrogen Chloride Oxidation Using Oxygen [P]. US Pat.: 20070274896A1, 2007-11-29.

## Production Process of Chlorine from HCl by Catalytic Oxidation

CHEN Zhi-tao, HAN Ming-han, WEI Fei, JIN Yong

(Beijing Key Laboratory of Green Chemical Reaction Engineering and Technology,  
Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** In the production process of chlorine from HCl by catalytic oxidation, in order to decrease the energy consumption for separating HCl and O<sub>2</sub> and increase the yield of chlorine, the conversion rates of both HCl and O<sub>2</sub> must be high enough. According to thermodynamic and kinetic analysis and experiments, the optimal reaction conditions for the process are obtained, which are temperature 450 °C, pressure 0.11 MPa, molar ratio of HCl to O<sub>2</sub> 4, and WHSV of HCl 0.45 h<sup>-1</sup>. Under the reaction conditions, the conversion rates of both HCl and O<sub>2</sub> are 65%, and the dry contents of Cl<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> 78.8% and 21.2%, respectively.

**Key words:** Deacon process; HCl; chlorine; catalytic oxidation