

# 氯化铵分解制氨气和氯化氢工艺

翟广伟, 韩明汉, 梁耀彰, 高光华

(清华大学化工系, 北京 100084)

**摘要:** 对  $\text{NH}_4\text{Cl}$  分解的硫酸氢铵法和镁氧化物法分别进行了验证性实验研究, 结果表明,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  工艺  $\text{NH}_4\text{Cl}$  转化率很低, 不具有可行性; 镁氧化物转化率较高, 具有深入研究的价值. 对镁氧化物法的  $\text{MgO}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  和  $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$  三种工艺路线进行了系统研究, 结果表明, 这 3 种工艺的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  转化率均可达到 90% 以上. 与  $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$  和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  工艺相比,  $\text{MgO}$  工艺具有流程简单、生产周期短、能耗小等优点. 当  $\text{MgO}:\text{NH}_4\text{Cl}$  及  $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_4\text{Cl}$  的摩尔比分别为 0.76:1 和 8.3:1 时, 在 110 °C 反应 4 h, 氨气收率可达 95%.

**关键词:** 氯化铵分解; 氨; 氯化氢; 氧化镁; 硫酸氢铵

**中图分类号:** TQ110.6

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1009-606X(2009)01-0059-04

## 1 前言

近年来, 纯碱的需求量快速增长, 而其副产品  $\text{NH}_4\text{Cl}$  由于在化肥应用方面的限制, 迟迟找不到合适出路而大量富余, 已成为纯碱工业的瓶颈, 亟需找到合适的利用方式<sup>[1]</sup>. 如果将  $\text{NH}_4\text{Cl}$  分解成经济价值较高的  $\text{NH}_3$  和  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_3$  可在纯碱工业中循环利用,  $\text{HCl}$  也可以在有机氯化工等诸多领域得到应用. 因此  $\text{NH}_4\text{Cl}$  分解制  $\text{NH}_3$  和  $\text{HCl}$  是解决纯碱工业瓶颈问题的一个很好的途径<sup>[2]</sup>.

目前,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  分解技术在世界上还没有大规模工业化应用, 只有少量专利和文献对分解  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的工艺提出了一些设想并进行了初步探索, Kessler<sup>[3]</sup>早在 1929 年就提出将  $\text{NH}_4\text{Cl}$  气体通过熔融态的  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , 分步得到  $\text{HCl}$  和  $\text{NH}_3$  的方法; 还有一些专利<sup>[4-6]</sup>对  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  共混熔融后分步反应的方法进行了初步实验研究; Fuchsman 等<sup>[7]</sup>和张智新<sup>[8]</sup>均提出利用  $\text{MgO}$  分解  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的方法; Coenen 等<sup>[9]</sup>提出利用有机胺在有机溶剂中分解  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . 这些方法可按照采用反应物的不同分为两类, 即硫酸氢铵法和镁氧化物法.

上述文献大多数只是对分解  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的方法进行简单的描述或进行有限的实验验证, 缺乏详细的工艺和理论研究, 各种分解方法的技术和经济可行性均有待证实. 针对上述背景, 本工作对硫酸氢铵法和镁氧化物法进行了验证性研究, 并对镁氧化物法延伸出的  $\text{MgO}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  和  $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$  三种工艺路线进行了系统的实验研究, 得到优化的工艺条件, 通过理论计算对 3 条工艺路线的能耗进行了比较, 为  $\text{NH}_4\text{Cl}$  分解工艺的深入研究提供依据.

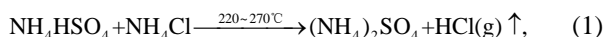
## 2 氯化铵分解原理

$\text{NH}_4\text{Cl}$  受热可分解成  $\text{NH}_3$  和  $\text{HCl}$ , 但同时有大量的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  升华, 而且生成的  $\text{NH}_3$  和  $\text{HCl}$  难以分离, 极易重新生成很小的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  颗粒. 为了得到  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的分解产物  $\text{NH}_3$  和  $\text{HCl}$ , 一种可行的方法是在反应物  $\text{NH}_4\text{Cl}$  中加入可重复使用的酸性(或碱性)物质, 加热后使  $\text{HCl}$ (或  $\text{NH}_3$ )先释放出来, 然后在更高的温度下使  $\text{NH}_3$ (或  $\text{HCl}$ )释放出来.

酸性物质可以是  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , 碱性物质可以是  $\text{MgO}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  和  $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$  等镁氧化物. 本工作根据这些物质的名称, 将它们所对应的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  分解工艺称之为硫酸氢铵法和镁氧化物法, 镁氧化物法包括氧化镁法、氢氧化镁法和碱式氯化镁法.

### 2.1 硫酸氢铵法

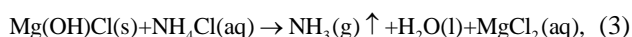
在  $\text{NH}_4\text{Cl}$  中混入酸性物质  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ , 加热并控制温度在 220~270 °C, 释放出  $\text{HCl}$  气体; 继续升温至 330 °C 以上,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  分解成  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  和  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  循环使用. 化学反应式为

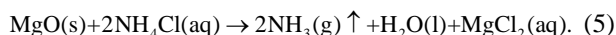
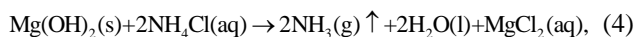


### 2.2 镁氧化物法

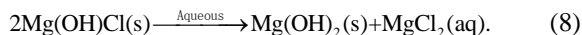
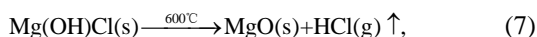
采用镁氧化物 [ $\text{MgO}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  和  $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ ] 的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  分解工艺有 2 个主要阶段: 蒸氨过程和水解、分解过程. 蒸氨过程有  $\text{NH}_3$  放出, 水解、分解过程有  $\text{HCl}$  放出, 它们的化学反应式如下:

(1) 蒸氨过程





## (2) 水解、分解过程



碱式氯化镁工艺是在  $\text{NH}_4\text{Cl}$  中加入  $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ , 经反应(3)释放出  $\text{NH}_3$ , 并得到  $\text{MgCl}_2$ ;  $\text{MgCl}_2$  经反应(6)释放出  $\text{HCl}$ , 并得到  $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$  循环使用. 氢氧化镁路线是在  $\text{NH}_4\text{Cl}$  中加入  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , 经反应(4)释放出  $\text{NH}_3$ , 并得到  $\text{MgCl}_2$ ;  $\text{MgCl}_2$  经反应(6)释放出  $\text{HCl}$ , 并得到  $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ ;  $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$  经反应(8)得到  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  循环使用. 氧化镁路线是在  $\text{NH}_4\text{Cl}$  中加入  $\text{MgO}$ , 经反应(5)释放出  $\text{NH}_3$ , 并得到  $\text{MgCl}_2$ ;  $\text{MgCl}_2$  经反应(6)和(7)释放出  $\text{HCl}$ , 同时得到  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgO}$  再循环使用.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  分解<sup>[10]</sup>及  $\text{MgCl}_2$  水解、热分解<sup>[11-13]</sup>已有详细研究, 本工作主要研究  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  与  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的反应及蒸氨过程.

## 3 实验

### 3.1 试剂

实验中使用的  $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$  由实验室制备, 方法如下: 将  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  加热到  $400\sim 420^\circ\text{C}$  进行热分解, 3 h 后可得到含  $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$  的粉状固体,  $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$  含量为 72% (w), 其余大部分为  $\text{MgCl}_2$ , 只有极少量的  $\text{MgO}$ . 所用  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (北京现代东方精细化学品有限公司)、 $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  (北京中联特化工有限公司)、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (北京化学试剂公司)、 $\text{MgO}$  (广东汕头市西陇化工厂) 均为分析纯级.

### 3.2 实验设备

实验中采用的设备主要有 DF I 型集热式磁力搅拌器、TLJ 2 型定时增力电动搅拌器、管式加热炉、四口烧瓶、自制管式反应器、冷凝管等. 进行蒸氨反应的实验装置如图 1 所示.

### 3.3 实验方法

#### 3.3.1 硫酸氢铵法

在自制的管式反应器中加入  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 加热使物料呈熔融状态, 通过导管向其中通入  $\text{N}_2$ , 在  $220\sim 270^\circ\text{C}$  反应 1.5 h.  $\text{N}_2$  带出的产物  $\text{HCl}$  用  $\text{NaOH}$  溶液吸收.

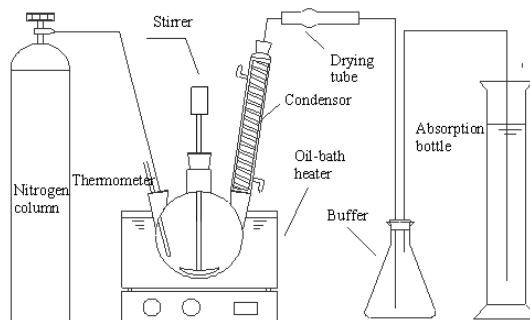


图 1 实验装置图

Fig.1 Scheme of experimental apparatus

#### 3.3.2 镁氧化物法

在带回流冷凝管的三口烧瓶中加入  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $\text{MgO}$  [ $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ], 搅拌加热, 控制反应温度  $110\sim 120^\circ\text{C}$ , 放出的  $\text{NH}_3$  用稀硫酸吸收.

### 3.4 产物分析

$\text{HCl}$  和  $\text{NH}_3$  产量测定采用酸碱滴定法,  $\text{Mg}^{2+}$  测定采用 EDTA 法,  $\text{Cl}^-$  测定采用莫尔法(硝酸银法),  $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgO}$  共存体系的测定采用文献[14]的方法.

## 4 结果与讨论

### 4.1 硫酸氢铵法

对反应(1)进行了实验研究, 结果如表 1 所示.

表 1  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  与  $\text{NH}_4\text{Cl}$  反应的实验结果

No.	Molar ratio of $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ to $\text{NH}_4\text{Cl}$	Temperature ( $^\circ\text{C}$ )	Reaction time (h)	Conversion rate (%)
1	1	220	1.5	14.0
2	1	250	1.5	18.6
3	3	235	1.5	18.7

从表 1 可看出,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  转化率不到 20%. 同时实验过程可观察到烧瓶上部出口附近有部分白色晶体, 即为挥发出来的  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . 经定量分析, 在  $250^\circ\text{C}$  反应 2 h, 挥发损失的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  约 30%. 可见  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  直接反应存在 2 个问题: 过程中  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的升华对反应产率影响很大, 且难以避免; 反应速度很小, 反应进行 1.5 h 只能回收不到 20%  $\text{HCl}$ .

按文献[6]的反应物配比, 对  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  与  $\text{NH}_4\text{Cl}$  加热反应进行了实验, 结果如表 2 所示, 可知反应体系加入  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  后并不能提高反应的转化率, 而且随着  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  在反应物中比例的增加, 反应物产率有明显下降. 对比实验 2 和, 可以看出, 反应速率很小, 反应时间从 2 h 增加到 6 h, 转化率仅提高了 0.7%, 这与文献[6]中高达 99% 的收率相距甚远, 而在其他有关硫酸氢铵法的专利中几乎没有具体的实验结果. 由于反

应率低, 反应速度小, 反应条件对设备要求较高, 且 基础研究缺乏, 硫酸氢铵法与工业应用的距离尚远.

表 2  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  与  $\text{NH}_4\text{Cl}$  反应的实验结果

No.	$\text{NH}_4\text{Cl}$ (mol)	$\text{NH}_4\text{HSO}_4$ (mol)	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (mol)	Temperature ( $^\circ\text{C}$ )	Reaction time (h)	Conversion rate (%)
1	0.046	0.17	0.03	240	3	7.41
2	0.046	0.17	0.06	240	2	1.3
3	0.046	0.17	0.06	240	6	2

## 4.2 镁氧化物法

### 4.2.1 水量的影响

在反应体系中加入水, 不但可避免蒸氨过程中  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的挥发, 还有利于反应物的混合( $\text{NH}_4\text{Cl}$  易溶于水). 水量对  $\text{Cl}_2$  收率影响的实验结果如图 2 所示.

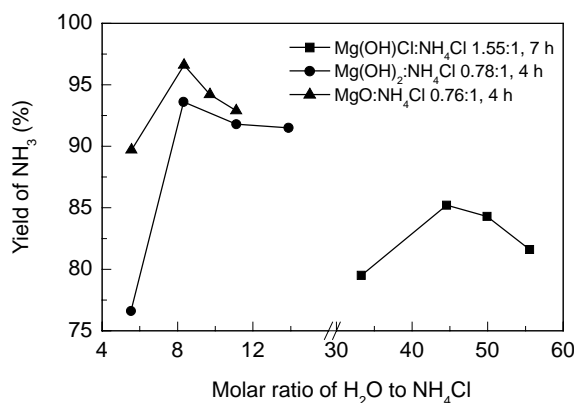


图 2 氨气收率随水量的变化

Fig.2 Yield of ammonia at different water quantities

由图 2 和观察到的实验现象可知, 当反应体系中水量较少时, 物料中固体多, 粘稠, 反应物混合不均匀,  $\text{NH}_3$  收率较低. 随着水量的增加, 物料混合均匀,  $\text{NH}_3$  收率逐渐增加, 此时水中溶解的产物  $\text{NH}_3$  也逐渐增加, 对反应有抑制作用. 当水量超过一定值时,  $\text{NH}_3$  的收率开始有小幅下降. 从能耗来看, 反应体系中加入的水在后续工序需要蒸发, 因此不宜过量. 综合氨收率和能耗等因素,  $\text{Mg(OH)Cl}$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$  和  $\text{MgO}$  工艺适宜的  $\text{H}_2\text{O:NH}_4\text{Cl}$  摩尔比分别为 44.6:1, 8.3:1 和 8.3:1.

与  $\text{Mg(OH)}_2$  和  $\text{MgO}$  工艺相比,  $\text{Mg(OH)Cl}$  工艺需要更多的水, 反应时间更长.

### 4.2.2 反应物配比的影响

在各自最优的水量条件下, 3 种工艺的镁氧化物与  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的摩尔比对  $\text{NH}_3$  收率影响的实验结果如图 3 所示. 由图可以发现, 随着镁氧化物与  $\text{NH}_4\text{Cl}$  摩尔比增加, 氨的收率增加. 当摩尔比达到一定值后, 继续增加镁氧化物, 收率反而降低. 这是由于反应在水相中进行, 大量难溶于水的镁氧化物会造成反应物混合不均匀, 使反应效果不佳, 收率下降.  $\text{Mg(OH)Cl}$ ,  $\text{Mg(OH)}_2$  和  $\text{MgO}$  与  $\text{NH}_4\text{Cl}$  适宜的摩尔比分别为 1.89:1, 0.78:1 和 0.76:1.

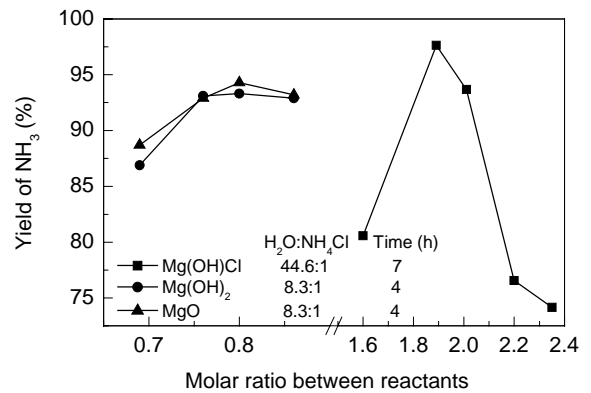


图 3 蒸氨反应收率随反应物配比的变化

Fig.3 Yield of ammonia at different reactant ratios

### 4.2.3 反应时间的影响

在上述适宜的镁氧化物与  $\text{NH}_4\text{Cl}$  摩尔比和水含量条件下, 反应时间对收率影响的实验结果如图 4 所示. 显然, 随着反应时间的增加,  $\text{NH}_3$  的收率也逐渐增加, 但增加幅度逐渐减缓. 碱式氯化镁、氢氧化镁和氧化镁工艺适宜的反应时间分别为 7, 4 和 4 h, 对应的  $\text{NH}_3$  收率分别为 93%, 93% 和 95%.

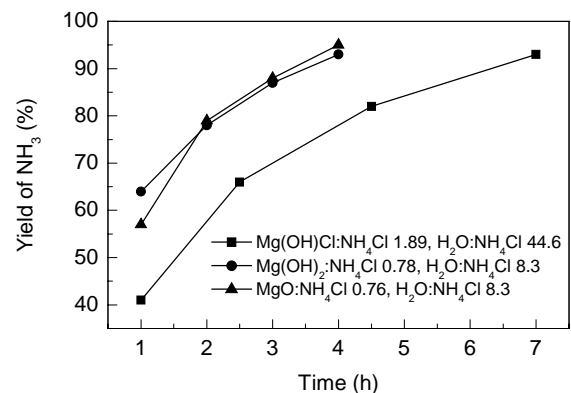


图 4 氨气收率随时间的变化关系

Fig.4 Yield of ammonia with time under different optimized ratios of reactants

### 4.2.4 三种工艺的能耗比较

根据物质的摩尔生成焓、热容和汽化潜热等基础热力学数据, 可计算上述 3 种工艺的理论能耗. 由于在文献中未查到水溶液中  $\text{MgCl}_2$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的热容数据, 本工作按照 Criss 和 Cobble 方法<sup>[14]</sup>计算它们在本研究的温度范围内的平均热容.

上述3种工艺过程的能耗主要由3部分组成,即蒸氨过程的反应热 $Q_1$ 、水蒸发能耗 $Q_2$ 、水解和热分解反应热 $Q_3$ 。以分解1t  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 为基准计,3种工艺的能耗如表3所示。从表可以看出,上述3种工艺能耗最低的是氧化镁工艺。

表3 不同工艺能耗比较

Table 3 Energy consumption of three routes

Technique	Energy consumption ( $\times 10^7$ kJ/mol)	$Q_1$ (%)	$Q_2$ (%)	$Q_3$ (%)
Mg(OH)Cl	3.82	1.4	78.8	19.8
MgO	1.03	2.9	46.6	50.5
Mg(OH) <sub>2</sub>	4.9	2	10	88

Note:  $Q_1$  is the reaction heat of ammonia evaporation stage,  $Q_2$  the heat of evaporating water, and  $Q_3$  the heat of hydrolysis reaction and thermal decomposition reaction.

## 5 结论

通过对氯化铵分解制氨和氯化氢工艺进行比较研究,可得出如下结论:

(1) 从最大收率、生产周期、流程复杂度、能耗方面比较评价,氧化镁法是最优工艺路线。

(2) 硫酸氢铵工艺在理论上是可行的,但转化率很低,工业应用价值不大。

(3) 氧化镁、氢氧化镁和碱式氯化镁工艺路线在适当的工艺条件下,均可达到90%以上的氨产率。

(4) 与碱式氯化镁工艺和氢氧化镁工艺相比,氧化镁工艺具有流程简单、生产周期短、能耗低等多方面优势,是最具有工业应用价值的工艺路线。

(5) 氧化镁工艺的蒸氨过程的最佳工艺条件为: $\text{MgO}:\text{NH}_4\text{Cl}$ (摩尔比)=0.76:1,  $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_4\text{Cl}$ (摩尔比)=

8.3:1, 反应温度110℃, 反应时间4h, 在此条件下,氨产率可达95%。

### 参考文献:

- [1] 尚建壮. 我国纯碱工业现状分析 [J]. 现代化工, 2007, 27(3): 63-65.
- [2] 李正明. 氯化铵的合理使用与发展前景 [J]. 化肥工业, 1997, 25(1): 11-16.
- [3] Kessler J. Process of Converting Ammonium Chloride into Ammonia and Hydrochloric Acid [P]. US Pat.: 1718420, 1929-06-25.
- [4] Claflin C H. Continuous Cycle Process for Dissociation of Ammonium Chloride to Recover Ammonia and Hydrogen Chloride Therefrom [P]. US Pat.: 2787524, 1957-04-02.
- [5] Sasaki H, Takahara Y. Process for Producing Hydrogen Chloride and Ammonia [P]. US Pat.: 4293532, 1981-10-06.
- [6] 平贺要一. 塩アンモニウムより塩化水素とアンモニアを製造する方法 [P]. JP Pat.: 58-161902, 1983-09-26.
- [7] Fuchsman H C, Christi C. Method of Recovering Ammonia from Ammonium Chloride [P]. US Pat.: 2823981, 1958-12-18.
- [8] 张智新. 氯化铵分解方法 [P]. 中国专利: 1032418C, 1996-07-31.
- [9] Coenen A, Kosswig K, Balzer D. Method for Preparing Ammonia and Hydrogen Chloride from Ammonium Chloride [P]. US Pat.: 4305917, 1981-12-15.
- [10] 刘科伟. 硫酸铵的热分解 [J]. 化学研究与应用, 2002, 14(6): 737-738, 765.
- [11] 黄小芳, 吴玉龙, 杨德明, 等. 水氯镁石的热解机理及动力学 [J]. 过程工程学报, 2006, 6(5): 729-733.
- [12] 宋明礼, 刘振才. 热解法由察尔汗盐湖水氯镁石制取氧化镁及盐酸 [J]. 盐湖研究, 1981, Z1: 91-97.
- [13] 夏树屏. 水氯镁石及碱式氯化镁热解过程中某些行为的研究 [J]. 盐湖研究, 1981, Z1: 136-148.
- [14] Zenautus J F. Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics: Theory and Application [M]. New York: American Institute of Chemical Engineers, 1986. 20-43.

## Decomposition of Ammonium Chloride for Production of Ammonia and Hydrogen Chloride

ZHAI Guang-wei, HAN Ming-han, LIANG Yao-zhang, GAO Guang-hua

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** Experimental verification was done on the techniques of ammonium bisulfate and magnesium oxidizers, which were used to decompose ammonium chloride into ammonia and hydrogen chloride. The results showed that ammonium hydrosulfate technique was infeasible due to its low conversion rate, whereas magnesium oxidizers technique was wealthy of further research. The techniques of magnesium oxide, magnesium hydroxide and basic magnesium chloride, which belong to the category of magnesium oxidizer technique, were systematically studied. The yield of  $\text{NH}_3$  could exceed 90% in all the three techniques. In addition, compared with the techniques of basic magnesium and magnesium hydroxide, magnesium oxide technique had many advantages such as simple process flow, short production cycle and low energy consumption. The yield of  $\text{NH}_3$  could achieve 95% under the reaction conditions of  $\text{MgO}:\text{NH}_4\text{Cl}$  (mol/mol)=0.76:1,  $\text{H}_2\text{O}:\text{NH}_4\text{Cl}$ (mol/mol)=8.3:1, temperature 110℃, and  $t=4$  h.

**Key words:** decomposition of ammonium chloride; ammonia; hydrogen chloride; magnesium oxide; ammonium hydrosulfate