[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01B 7/00 (2006.01)
B01J 23/46 (2006.01)

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03821588.8

[45] 授权公告日 2007 年 1 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 1297471C

[22] 申请日 2003.9.12 [21] 申请号 03821588.8

[30] 优先权

[32] 2002.9.12 [33] DE [31] 10242400.4

[86] 国际申请 PCT/EP2003/010181 2003.9.12

[87] 国际公布 WO2004/026761 德 2004.4.1

[85] 进入国家阶段日期 2005.3.11

[73] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 C·瓦尔斯多夫 M·菲纳

C·阿达米 E·施特勒费尔

K·哈特

[56] 参考文献

CN 1344225A 2002.4.10 C01B 7/04

US 2002028173A1 2002.3.7 C01B 7/00

EP 0761593 A1 1997.3.12 C01B 7/04

CN 1344224A 2002.4.10 C01B 7/04

JP 10194705A 1998.7.28 C01B 7/04

审查员 董 刚

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

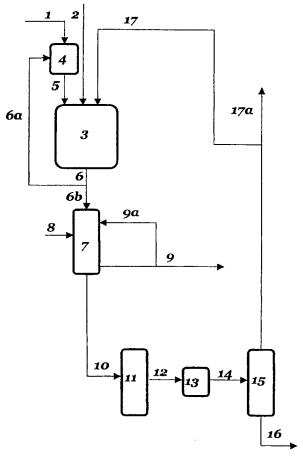
权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图 3 页

[54] 发明名称

通过氯化氢的催化气相氧化生产氯的固定床方法

[57] 摘要

本发明涉及通过在固定催化剂床上对氯化氢进行催化气相氧化而制备氯的方法，该方法包括以下步骤：a)制备含有氯化氢的原料气流(Ⅰ)和含氧的原料气流(Ⅱ)；b)将原料气流(Ⅰ)、原料气流(Ⅱ)、非必要的含有氯化氢的循环流(Ⅰa)、非必要的含氧循环流(Ⅱa)和循环流(Ⅲ)送入氧化区，并在存在于固定床上的催化剂的存在下将氯化氢氧化为氯，生成含有氯、未反应的氧、未反应的氯化氢和水蒸气的产物气流(Ⅳ)；c)从产物气流(Ⅱ)中取出循环流(Ⅲ)，并将其循环至氧化区，留下产物气流(Ⅳa)。气流(Ⅲ)与气流(Ⅳa)的比率(Ⅲ)/(Ⅳa)通常为0.005至3，优选0.2至1.5，更优选0.4至1。循环流(Ⅲ)由气流(Ⅰ)、(Ⅱ)和非必要的(Ⅱa)中的一种或多种借助喷嘴吸取。



1、通过在固定催化剂床上对氯化氢进行催化气相氧化制备氯的方法，该方法包括以下步骤:

a）准备好含有氯化氢的原料气流 I 和含氧的原料气流 II;

b）将原料气流 I、原料气流 II、需要时的含有氯化氢的循环流 Ia、需要时的含氧循环流 IIa 和循环流 III 送入氧化区，并在存在于固定床上的催化剂的存在下将氯化氢氧化为氯，生成含有氯、未反应的氧、未反应的氯化氢和水蒸气的产物气流 IV;

c）从产物气流 IV 中取出循环流 III，并将其循环至氧化区，留下产物气流 IVa。

2、如权利要求 1 所述的方法，其中气流 III 与气流 IVa 的比率 III/IVa 为 0.005 至 3。

3、如权利要求 2 所述的方法，其中气流 III 与气流 IVa 的比率 III/IVa 为 0.2 至 1.5。

4、如权利要求 2 所述的方法，其中气流 III 与气流 IVa 的比率 III/IVa 为 0.4 至 1。

5、如权利要求 1 至 4 任一项所述的方法，其中循环流 III 由气流 I、II 和 IIa 中的一种或多种借助喷嘴吸引入。

6、如权利要求 5 所述的方法，其中循环流 III 由原料气流 II 吸引入。

7、如权利要求 6 所述的方法，其中进料气流 II 含有通过空气的液化制得的工业级氧。

8、如权利要求 1 至 4 任一项所述的方法，其还包括以下步骤:

d）从产物气流 IVa 中分离出氯化氢和水，生成气流 V;

e）将气流 V 干燥;

f）从所述气流 V 中分离出含氧流，并在需要时将其中至少一部分作为含氧循环流 IIa 循环至氧化区，留下含氯的产物流 VI;

g）任选进一步提纯所述含氯的产物流 VI。

9、如权利要求1至4任一项所述的方法，其中在步骤b）中所用的催化剂含有载在选自二氧化硅、氧化铝、二氧化钛或二氧化锆的载体上的氧化钌。

通过氯化氢的催化气相氧化生产氯的固定床方法

本发明涉及通过氯化氢的催化气相氧化制备氯的固定床方法。

在 Deacon 1868 年开发的氯化氢的催化氧化方法中，借助氧在放热平衡反应中将氯化氢氧化为氯。由氯化氢转化为氯使得氯的生产与通过碱金属氯化物的电解进行的氢氧化钠的生产分离开。这一分离是有吸引力的，因为世界上对氯的需要远比对氢氧化钠的需要增长得快。另外，在例如光气化反应（如在异氰酸酯的生产中）中，获得了大量的作为副产物的氯化氢。在异氰酸酯生产中形成的氯化氢大部分用于将乙烯氧氯化为 1,2-二氯乙烷，1,2-二氯乙烷被进一步加工为氯乙烯，然后加工为 PVC。因此 Deacon 法也使氯的生产与异氰酸酯的生产和氯乙烯的生产的分离成为可能。

EP-B 0 233 773 描述了在流动床方法中氯化氢在粉末状氧化铬催化剂上的催化氧化。

流动床法使得该方法可以非常等温地进行。这样，可以大大地避免在催化剂床上形成局部过热区域，即形成“热点”。但流动床法存在着缺陷。它们包括难以按比例进行放大、在流动床反应器运行期间有时有相当多的催化剂材料与反应气体一起排出、以及因催化剂颗粒的聚集导致的流动床的不稳定。

固定床法不存在所述缺点。它们通常使用带有中间冷却的盘式反应器或使用壳-管式反应器进行。在 EP-A 0 936 184 中，Deacon 反应是在使用钌催化剂的固定催化剂床上进行的。但是，在固定催化剂床上进行放热反应通常会导致热点的形成。

本发明的目标是提供改进的由氯化氢制备氯的方法，该方法克服了现有技术的缺陷。

我们发现，通过氯化氢在固定催化剂床上的催化气相氧化制备氯的方法实现了该目标，该方法包括以下步骤：

a）准备好含有氯化氢的原料气流 I 和含氧的原料气流 II;

b）将原料气流 I、原料气流 II、需要时的含有氯化氢的循环流 Ia、需要时的含氧循环流 IIa 和循环流 III 送入氧化区，并在存在于固定床上的催化剂的存在下将氯化氢氧化为氯，生成含有氯、未反应的氧、未反应的氯化氢和水蒸气的产物气流 IV;

c）从产物气流 IV 中取出循环流 III，并将其循环至氧化区，留下产物气流 IVa。

在第一工序 a）中，准备好含有氯化氢的原料气 I。氯化氢可以在例如以下过程中获得：由相应的多胺和光气制备甲苯二异氰酸酯和二甲苯二异氰酸酯（MDI）之类的芳族多异氰酸酯、制备酰基氯、芳香烃的氯化、制备氯乙烯和制备聚碳酸酯。该氯化氢可以包含烃或氯化烃杂质，其量为例如 100 至 3000 ppm。另外，可以存在其它气体成分，例如一氧化碳、二氧化碳、氮和其它惰性气体，其量通常为 0 至 1 重量%。

可以通过将原料气流中的烃和氯化烃催化燃烧或通过在合适的吸收剂上将烃和氯化烃吸收，从而从原料气流中除去所述杂质。

此外，准备好含有氧的原料气流 II。原料气流 II 可以由纯氧、工业级氧（如氧含量为 94 体积%或 98 体积%的工业级氧）、空气或其它氧/惰性气体混合物构成。空气是次优选的，因为其惰性气体含量高，而由于成本的原因，纯氧也是次优选的。

在工序 b）中，至少将原料气流 I、原料气流 II 和循环流 III 送入氧化区，并在存在于固定床上的催化剂的存在下将氯化氢氧化为氯，生成含有氯、未反应的氧、未反应的氯化氢和水蒸气的产物气流 IV。所述循环流 III 取自在氯化氢的催化氧化中形成的产物气流 IV。

在工序 c）中，从产物气流 IV 中取出循环流 III，并将其循环至氧化区，留下产物气流 IVa。循环流 III 含有氯化氢催化氧化的产物，即氯和水蒸气。其用惰性成分（氯和水蒸气）稀释送至氯化氢催化氧化的原料气混合物。结果，反应中散发的热分布到较大的气体体积中。特别地，该稀释作用阻碍了热点的形成。由于其具有高热容，送至氯化氢催化氧化的原料

气混合物中存在水蒸气是特别有利的。

被循环的产物气流IV的比例通常为使得循环流III与剩余的产物气流IVa的比率为0.005至3，优选0.2至1.5，特别优选0.4至1。

循环流III的循环可以借助压缩机进行。如果固定床上的压力降较低，使用鼓风机就足够了。如果原料气流I、II和/或循环流IIa处于高于大气压的压力下，例如大于5 bar，可以使用喷嘴实现循环。借助该喷嘴，循环流III被气流I、II和IIa中的一种或多种吸引入。因此，循环流III可由多种气流组成。

优选这种方法：原料气流II含有通过空气的液化制得并因而处于高内在压力下的工业级氧，并且循环流III借助喷嘴被所述原料气流II吸引入。通过空气的液化制得的工业级氧可以处于30 bar或更高的内在压力下。

在又被称为Deacon方法的催化方法中，借助氧在放热平衡反应中将氯化氢氧化为氯。该反应还生成水蒸气。反应温度通常为150至500℃，反应压力通常为1至25 bar。由于该反应是平衡反应，因而在催化剂仍具有令人满意的活性的尽可能低的温度下进行反应是有利的。而且以过化学计量的量使用氧是有利的。通常使用例如二到四倍过量的氧。由于不用担心选择性降低，在相对高的压力下并因而采用比在大气压下更长的停留时间进行操作在经济上是有利的。

合适的催化剂包括在载体二氧化硅、氧化铝、二氧化钛或二氧化锆上的氧化钌、氯化钌或其它钌化合物。合适的催化剂可以通过例如将氯化钌施用到载体上并然后干燥或者干燥并煅烧而制得。合适的催化剂可以在钌化合物之外还含有其它贵金属如金、钯、铂、锇、铱、银、铜或铼的化合物，或用它们代替钌化合物。合适的催化剂可以还含有氧化铬（III）。

根据本发明的方法，氯化氢的催化氧化在一个或多个固定床反应器中进行。氯化氢的氧化可以在多个阶段进行。

氯化氢的催化氧化可以这样进行：绝热或者优选等温或大致等温地、分批或优选连续地以固定床法、优选在壳-管式反应器中、在异质催化剂上在180至500℃、优选200至400℃、特别优选220至350℃的温度下、及

1 至 25 bar、优选 1.2 至 20 bar、特别优选 1.5 至 17 bar、特别是 2.0 至 15 bar 的压力下进行。

在等温或大致等温的方法中，还可以使用 2 至 10 个、优选 2 至 6 个、特别优选 2 至 5 个、特别是 2 至 3 个串联的、另带有中间冷却的反应器。氧既可以在第一反应器的上游与氯化氢一起全部加入，也可以在分布在不同反应器的点上加入。这种单个反应器的串联设计也可以结合在一个设备中。

在优选实施方案中，使用催化剂活性沿着流动方向增大的结构化催化剂床。可以通过活性成分浸渍催化剂载体的差别或者通过惰性材料稀释催化剂的差别实现催化剂床的这种结构化。关于所述惰性材料，可以使用例如由二氧化钛、二氧化锆或它们的混合物、氧化铝、滑石、陶瓷、玻璃、石墨或不锈钢制成的环、圆柱体或球。在优选使用成形的催化剂体的情况下，惰性材料应优选具有相似的外部尺寸。

合适的成形催化剂体包括任何形状；优选丸形、环形、圆柱体、星形、车轮形或球形，特别优选环形、圆柱体或星形压出物。

合适的异质催化剂特别有载体材料上的钌化合物或铜化合物，它们还可以掺杂；优选掺杂或不掺杂的钌催化剂。合适的载体材料有例如二氧化硅、石墨、金红石或锐钛矿结构的二氧化钛、二氧化锆、氧化铝或它们的混合物，优选二氧化钛、二氧化锆、氧化铝或它们的混合物，特别优选 γ- 或 δ-氧化铝或它们的混合物。

受载铜催化剂或受载钌催化剂可以例如通过用 $CuCl_2$ 或 $RuCl_3$ 以及需要时的用于掺杂的助催化剂（优选其氯化物形式）的水溶液浸渍载体材料而制得。催化剂的成形可以在浸渍载体材料之后进行，或者优选在浸渍之前进行。

适于掺杂用的助催化剂有：碱金属，例如锂、钠、钾、铷和铯，优选锂、钠和钾，特别优选钾；碱土金属，例如镁、钙、锶和钡，优选镁和钙，特别优选镁；稀土金属，例如钪、钇、镧、铈、镨和钕，优选钪、钇、镧和铈，特别优选镧和铈；或它们的混合物。

可以随后例如在氮、氩或空气气氛中、在 100 至 400℃、优选 100 至 300℃的温度下，对成型体进行干燥和适宜时的煅烧。优选首先在 100 至 150℃对成形体进行干燥并随后在 200 至 400℃煅烧。

单程中氯化氢的转化率可以限制为 15 至 95%，优选 40 至 90%。未反应的氯化氢可分离出来，并部分或全部返回氯化氢的催化氧化。反应器入口处氯化氢与氧的体积比通常为 1:1 至 20:1，优选 2:1 至 8:1，特别优选 2:1 至 5:1。

本发明的方法优选包括涉及产物气体混合物的分馏和单个组分的提纯的进一步的工艺步骤。通常进行附加的步骤 d）到 g）：

d）从产物气流 IVa 中分离出氯化氢和水，生成气流 V;

e）将气流 V 干燥;

f）从所述气流 V 中分离出含氧流，并在需要时将其中的至少一部分作为含氧循环流 IIa 循环至氧化区，留下含氯的产物流 VI;

g）如果合适，进一步提纯所述含氯的产物流 VI。

在工艺步骤 d）中，从产物气流 IVa 中分离出未反应的氯化氢和水蒸气。这可以通过借助冷却从产物气流 IVa 中冷凝含水盐酸而实现。也可以将氯化氢吸收进稀盐酸或水中。

在本发明的一个实施方案中，如以下所述进行分离步骤 d）。在工艺步骤 d1）中，使产物气流 IVa 与浓度为 c1 的稀盐酸在吸收区接触，将氯化氢吸收进稀盐酸中，得到浓度为 c2 的盐酸和含有氯和氧的气流 V。在工艺步骤 d2）中，再在解吸区从浓度为 c2 的盐酸中将吸收的氯化氢释放出来。被释放的氯化氢可以至少部分、优选全部作为含氯化氢的循环流 Ia 循环至氧化区，在氧化区中，由循环的氯化氢进一步获得氯。浓度为 c1 的稀盐酸回收为吸收介质，并至少部分循环至吸收区。

关于吸收介质，可以使用任何未被氯化氢饱和的稀盐酸。其浓度 c3 最高通常可达 25 重量%的氯化氢，例如约 15 重量%。吸收温度通常为 0 至 150℃，优选 30 至 100℃，吸收压力通常为 0.5 至 20 bar，优选 1 至 10 bar。解吸优选在理论塔板为 3 至 10 的解吸塔中进行。解吸压力通常为 0.3 至 10

bar，优选 0.5 至 5 bar。

这产生了含有氯和氧或基本由这些气体组成的气流 V。它通常仍包含痕量的水分。因而，它通常经历干燥步骤 e），这该步骤中，使气流 V 与合适的干燥剂接触将水分从中除去。合适的干燥剂有，例如，浓硫酸、分子筛或吸湿吸附剂。

在工艺步骤 f）中，含氧流从气流 V 中分离出来，并可至少部分作为含氧循环流 IIa 循环至氧化区。优选通过蒸馏、通常在-20 至 + 50℃的温度范围和 1 至 20 bar 的压力范围、在理论塔板数为 10 至 100 的蒸馏塔中将氧分离出来。含氧循环流 IIa 通常处于高压之下。

这留下了可以随后进一步纯化的含氯的产物流 VI。

以下借助附图说明本发明。

图 1 显示的是本发明方法一个实施方案的工艺流程图。

将含氧原料气流 1、含有氯化氢的原料气流 2、含氧的循环流 17 和含有氯化氢的氧化产物的循环流 6a 送入氯化氢氧化反应器 3 中，在该反应器中，氯化氢被催化氧化为氯。循环流 6a 被含氧流 1 借助喷嘴 4 吸引入，而且这两种气体在一起作为气流 5 被送入反应器 3 中。所用原料气流 1 为，例如，由压力摇摆吸收制得的浓度为 94 体积％的氧（工业级氧），或由空气的液化制得的氧。其处于高压之下，例如 30 bar。获得了含有氯、未反应的氧、未反应的氯化氢和水蒸汽的产物气流 6。为进行进一步处理，将产物气流 6 分为循环流 6a 和产物气流 6b。将产物气流 6b 引入急冷器 7 中以冷凝出盐酸 9。如果需要，可以将水 8 作为骤冷剂送入急冷器中，并且可以将稀盐酸的支流 9a 作为骤冷剂循环至急冷器。基本上不含氯化氢、含有氯、氧和水蒸气的气流 10 离开急冷器 7，并通过干燥阶段 11。在干燥阶段 11 中，使气流 10 与合适的吸收剂例如硫酸、分子筛或其它吸湿吸附剂接触，并因而除去痕量的水。除雾器 13 非必要地安装在干燥阶段 11 的下游，以从干燥过的气流 12 中除去夹带的液体颗粒。如果干燥阶段 11 包括了在硫酸上的吸收，则优选提供除雾器。将已经过干燥和合适时除去液体颗粒的、并含有氯和氧的气流 14 送入蒸馏阶段 15，在该阶段，氧被分离

出来并作为循环流 17 循环至氯化氢氧化器。得到了含有氯的产物流 16。为了避免惰性气体组分例如氮、氩（如果不使用纯氧，可能来自含氧的原料气流 4）的累积，提供了吹扫流 17a。

图 2 显示了在图 1 中概述的方法的一种变化方案，其中使用含氧循环流 17、借助第二喷嘴 4b 吸引入又一循环流 6c。

图 3 显示了在图 1 中概述的方法的又一变化方案。这里，产物气流 6b 被引入相接触装置 7 中，并在那里与稀盐酸 20a 和需要时的水接触。物流 9 载有已被分离出来的氯化氢，并含有浓度较高的盐酸。物流 9 被送入解吸塔 18 中，在该塔中，已吸收的氯化氢重新被释放，并作为循环流 19 送至氯化氢氧化反应器 5。在解吸中获得的稀盐酸 20 部分循环至相接触装置 7，部分送入蒸馏塔 21。在蒸馏塔 21 中于减压下对其蒸馏，从而打破共沸物。这产生了水 22 和浓盐酸 23。浓盐酸 23 循环至解吸塔 18，以进一步释放氯化氢。

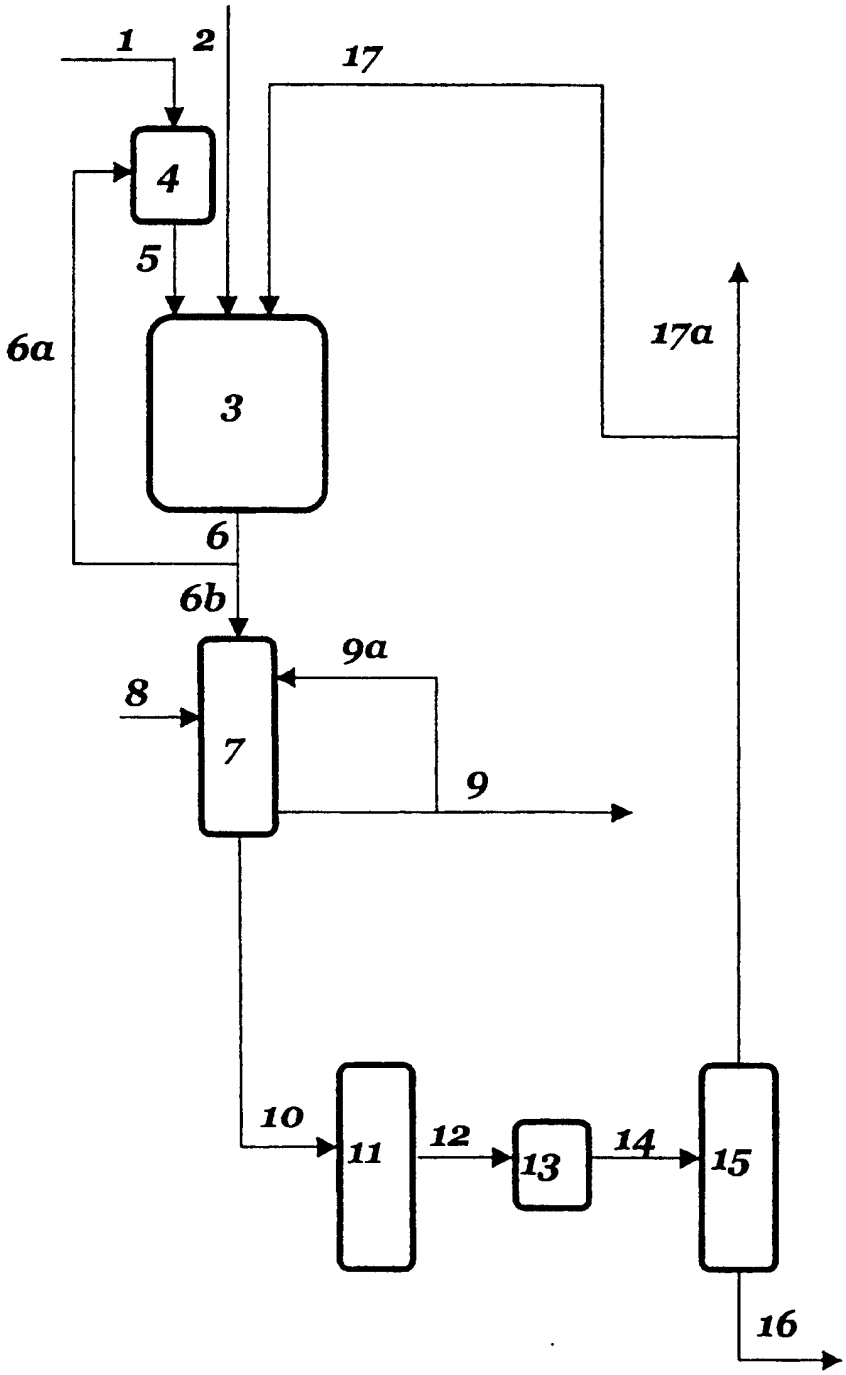


图 1

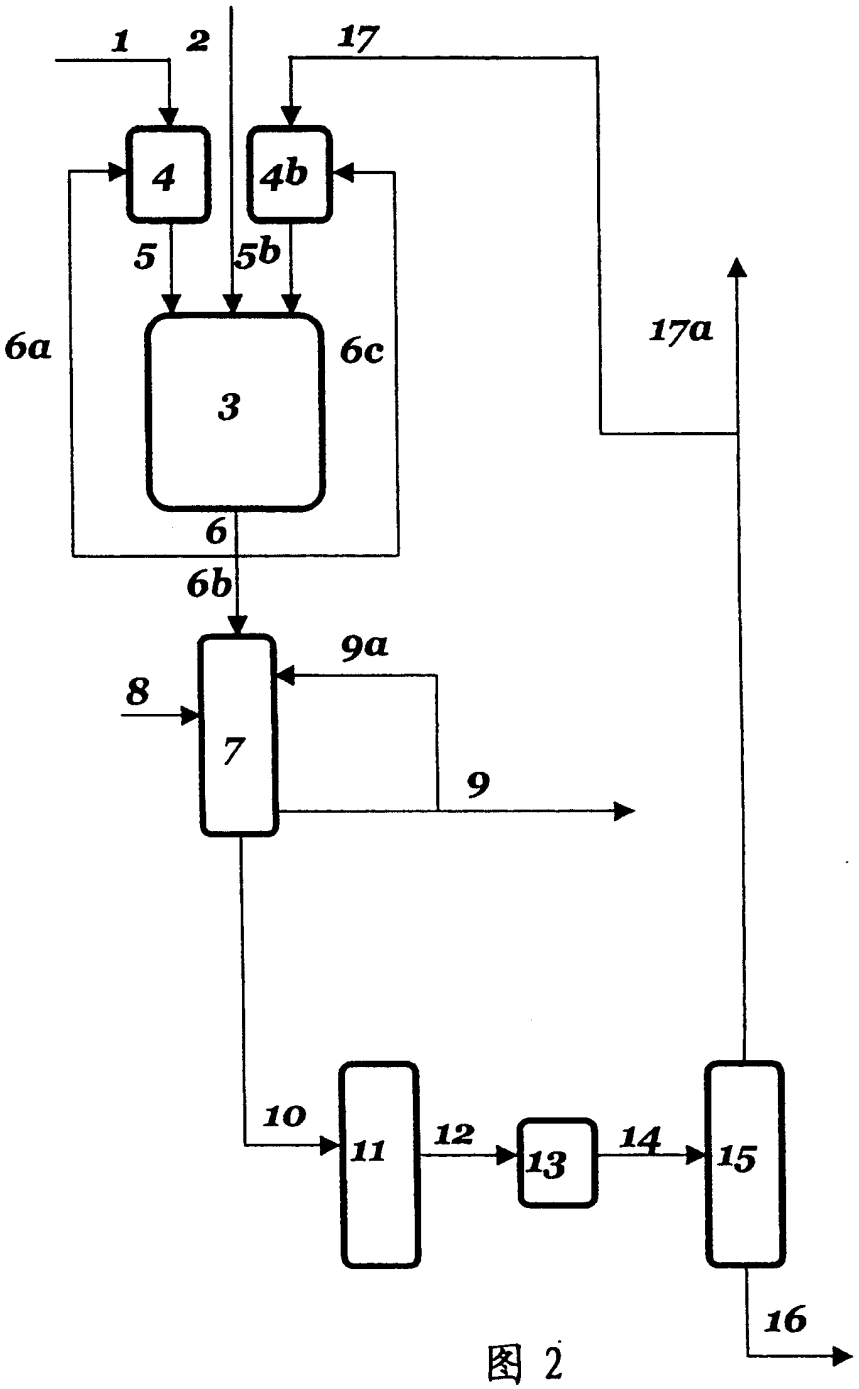


图 2

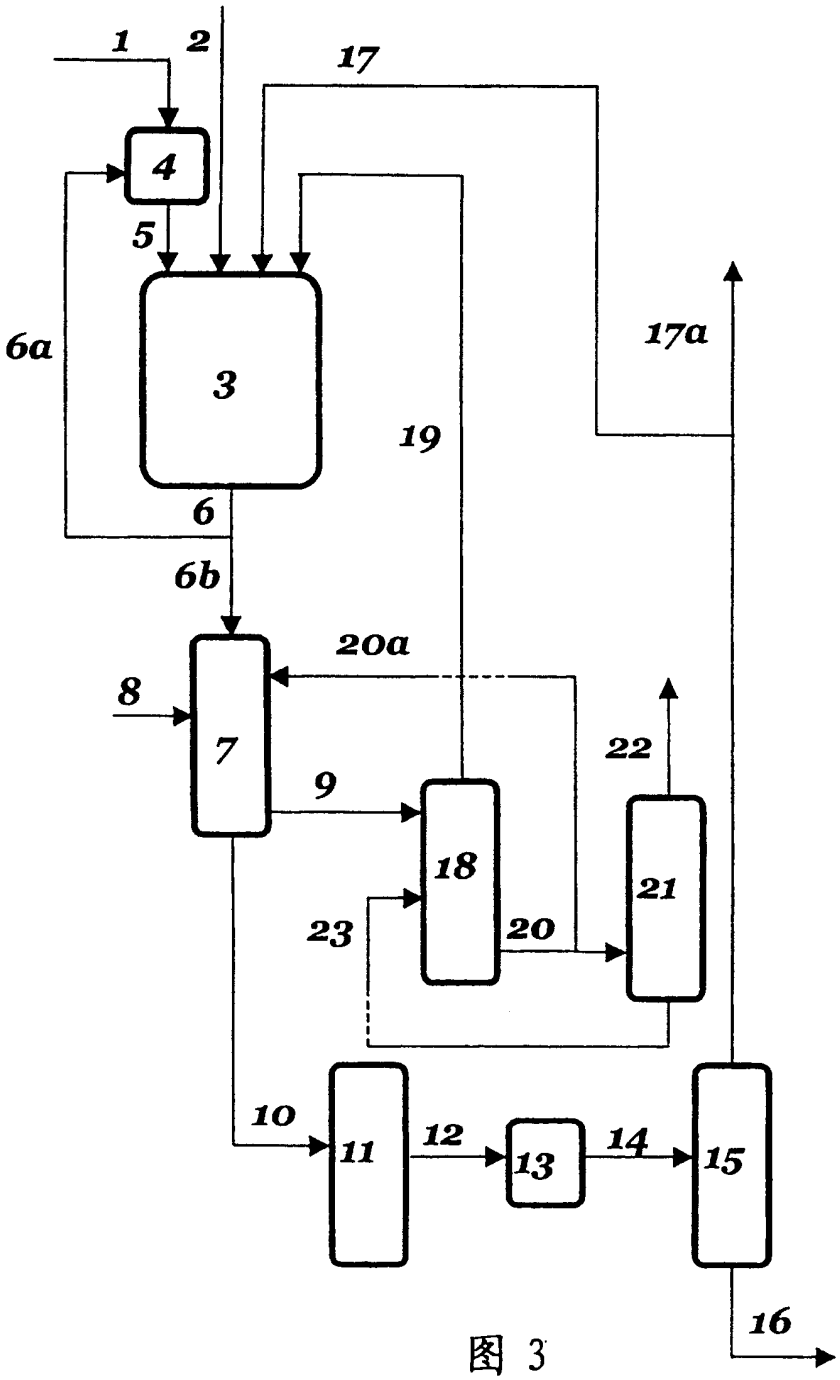


图 3