[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C01B 7/07
B01D 53/14

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96122822.9

[45] 授权公告日 2004 年 7 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1158213C

[22] 申请日 1996.9.28 [21] 申请号 96122822.9

[30] 优先权

[32] 1995.10. 4 [33] DE [31] 19536976.9

[71] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 联邦德国路德维希港

[72] 发明人 O·怀特森伯格 J·普费菲格

审查员 周 荃

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

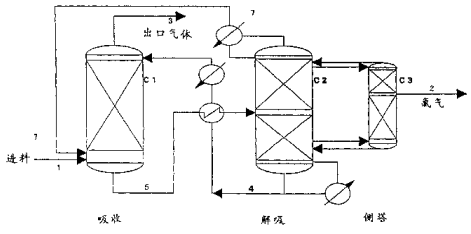
代理人 吴亦华

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 9 页

[54] 发明名称 从气体混合物中选择性分离和回收氯气的方法

[57] 摘要

一种从含氯进料气中分离高纯度氯气的方法，该方法是用惰性吸收剂吸收氯气，然后将吸收段排出的吸收剂/氯气混合物送入下游的解吸蒸馏塔，从混合物中解吸出氯气，该方法包括在解吸蒸馏塔中进行解吸蒸馏，该解吸蒸馏塔以下述方式与氯气分离塔连接，即氯气分离塔的顶部与解吸蒸馏塔的上段、解吸蒸馏塔的下段与氯气分离塔的底部在气体和液体端相互连接，将吸收剂/氯气混合物只送入解吸蒸馏塔，高纯度的氯气从氯气分离塔的中部取出。



ISSN1008-4274

1. 一种从含氯进料气中分离出高纯度氯气的方法，该方法是用惰性吸收剂吸收氯气，然后将吸收段排出的吸收剂/氯气混合物送入下游的解吸蒸馏塔，从混合物中解吸出氯气，该方法包括，在解吸蒸馏塔中进行解吸蒸馏，该解吸蒸馏塔以下述方式和氯气分离塔连接，即氯气分离塔的顶部和解吸蒸馏塔的上部、解吸蒸馏塔的下部与氯气分离塔的底部在气体和液体端相互连接，将吸收剂/氯气混合物只送入解吸蒸馏塔，高纯度的氯气从氯气分离塔的中部取出。

2. 根据权利要求1的方法，其中氯气分离塔是侧塔。

3. 根据权利要求1的方法，其中氯气分离塔是用一个在解吸蒸馏塔中垂直伸展的隔墙形成的。

4. 根据权利要求1的方法，其中氯气分离塔的有效部分的高度小于或等于解吸蒸馏塔的有效部分的高度。

5. 根据权利要求4的方法，其中氯气分离塔的有效部分的高度是解吸蒸馏塔的有效部分的高度的10－90％。

6. 根据权利要求5的方法，其中氯气分离塔的有效部分的高度是解吸蒸馏塔的有效部分的高度的60－70％。

7. 根据权利要求1的方法，其中蒸气从解吸蒸馏塔的下部进入氯气分离塔的底部，液体从解吸蒸馏塔的上部进入氯气分离塔的顶部，其中从氯气分离塔排出的蒸气在从解吸蒸馏塔取出液体的高度返回到解吸蒸馏塔，从氯气分离塔的底部排出的物流在蒸气取出的高度返回到解吸蒸馏塔。

8. 根据权利要求7的方法，其中解吸蒸馏塔的蒸气循环到氯气吸收段。

9. 根据权利要求1或7的方法，其中在洗涤段用惰性洗涤液洗涤从吸收段排出的并含有吸收剂的气体物流，且在解吸蒸馏塔中蒸馏以便再生负荷了的洗涤液，将这样再生的洗涤液循环到洗涤段，并将回收的吸收剂循环到氯气吸收段。

10. 根据权利要求 9 的方法，其中洗涤液的蒸汽压在室温下小于 10 毫巴。

11. 根据权利要求 10 的方法，其中洗涤液的蒸汽压在室温下小于 1 毫巴。

12. 根据权利要求 9 的方法，其中解吸蒸馏塔在 0.1－5 巴的压力下进行蒸馏。

13. 根据权利要求 12 的方法，其中解吸蒸馏塔在 1－2 巴的压力下进行蒸馏。

14. 根据权利要求 1 的方法，用于处理由氯化氢与氧气氧化得到的含氯气体物流。

15. 根据权利要求 14 的方法，其中氯化氢来自异氰酸酯的生产，分离出的高纯度氯气循环用于制备生产异氰酸酯的碳酰氯。

16. 根据权利要求 14 或 15 的方法，其中将来自氯气吸收段的出口气体在除去或不除去夹带的吸收剂时循环到用氧对氯化氢氧化的氧化段。

从气体混合物中选择性分离和回收氯气的方法

本发明涉及从气体混合物中分离和回收氯气的方法。

众所周知，在氯化有机化合物的过程中产生了大量的氯化氢。例如，每生产 1 吨作为泡沫材料和涂料的原料的异氰酸酯，伴随产生 0.5 至 1.0 吨的氯化氢。

人们采用了各种方法从这些加工过程或其他加工气体或洗涤气体中回收氯气。例如，在电解情况下，氯化氢首先转化成含水盐酸，然后电解成氯气和氢气，氯气以浓缩的形式得到。

在另一方面，如果在能量比电解方法更节省的方法中，用迪肯(Deacon)制氯法中的一种方法将氯化氢转化成氯气和水，仅能得到氯含量为 10－50％（体积）的稀的氯气物流。该稀的氯气物流然后必须经过后处理，这是因为化学生产要求纯度高于 99％的高纯度干氯气。

因此，为了从稀的氯气物流中尽可能多地分离氯气以得到高纯度的分离馏分，人们已进行了大量的尝试工作。

例如，可通过冷凝出干气物流来分离氯气（参看图 1，Ullmanns Enzyklopadie der techc. Chemie, Chlor [chlorine], Vol. A6 (1986), 399-481）. 由于氯气的冷凝温度取决于压力（参看图 2），所以从经济和安全角度考虑，冷凝应在压力不超过 5－10 巴下进行。

然而，在这个压力下，氯气不能通过低温冷凝从低氯气浓度的气体中有效地冷凝出，特别是在出口气体 3 的现行规定排放值得到遵守的情况下更如此。在这种情况下，气体物流必须冷却到低于－130℃，以便出口气体 3 中的氯气浓度不超过 5mg/m^3（相应于分压 0.16 帕）。这只能通过输入大量的制冷能量来实现，因此是不经济的。因此，对于大规模工业应用，冷凝法仅仅是一个用于从高氯含量（优选高于 95％）的氯气物流中分离氯气的分离或提纯方法。出口气体 3 中的残余氯气用现有技术方法除去，例如用洗涤法。

例如，EP－B 0406675 描述了这种用 NaOH 和/或 Na_2SO_3 除去残余氯气的洗涤方法。然而，用该化学洗涤法处理氯气，使得氯气无法再利用，并且还产生了相当量的盐，按照管理规定这些盐需要进行处理。

另一种方法是用吸收法来得到氯气（参看图 3）。在该吸收方法中，含氯气的进料气 1 用适当的方法通入到吸收塔 C2 中，该吸收塔 C2 装有填料（弧鞍形填料，拉西环等）或适当的塔盘。吸收剂例如 CCl_4、六氯丁二烯、各种部分氯代或全氯代丙烷或 S_2Cl_2（化学洗涤：$S_2Cl_2+Cl_2 \rightarrow 2SCl_2$），逆流通过含氯气的进料气并吸收气流中的氯气。吸收是在 0.5－1 巴或带压下优选在 5－10 巴的压力下进行。根据相应的吸收剂的功能选择吸收剂在塔顶的进料温度，以便出口气体 3 中的残余氯气的含量低于要求的限定值。如果选择的吸收塔的温度较高，那么就需要如上所述的残余氯气洗涤器来除去出口气体 3 中的残余氯气。

吸收有氯气的吸收剂 4 在吸收塔 C2 的底部取出并进入解吸塔 C3，在解吸塔 C3 中，吸收剂吸收的氯经加热和/或减压从吸收剂放出。将无氯的吸收剂 5 从解吸塔的底部排出，冷却并循环通过吸收塔。将解吸塔顶部排出的氯气 2 的一部分冷凝并作为回流返回到该解吸塔。

从解吸塔排出的氯气流 2 含有并非无足轻重的来自进料气体的不可冷凝气体组分，而且这取决于解吸塔顶部的压力和温度条件和相对大量的吸收剂，以致所达到的氯气纯度不适合大部分应用，因此，得到的氯气还需要另外的提纯。

典型的吸收－解吸方法描述在 US5308383 中。其特征是采用了实验式为 $C_7F_3H_{4-n}Cl_n$ 的特殊吸收剂，在实验式中，n = 1－3，例如 3，4－二氯苯并三氟化物。根据 US5308383，使用这种吸收剂的优点是吸收剂损失较少，仅为 88mg/kg 气体，并且与 CCl_4 相比，其对臭氧没有破坏的可能。此外，US5308383 还指出上述吸收剂与氯仿结合使用是特别适合的。然而，有必要设定吸收塔塔顶温度为－4℃，以便减少氯仿的损失，因为氯仿会破坏臭氧。

我们知道在常规吸收剂(例如 CCl_4)中吸收氯气是通过物理溶解进行的。因为该方法步骤的选择性比较差，因此进料气体中一些量的其他气体组分也

被吸收了。结果，得到的氯气虽然是浓缩的，但仍然掺杂有其他气体组分和吸收剂，所以必须进行进一步提纯，例如，进行低温蒸馏。

图 4 显示了具有下游低温蒸馏的吸收/解吸方法的流程图。在吸收塔 C2 中，用适合的吸收剂 5 定量洗涤含氯进料流 1 中的氯气，将负荷吸收剂 4 通入到解吸塔 C3 中，在解吸塔 C3 中通过加热吸收剂，放出氯气并在塔顶 6 蒸馏出氯气，冷却再生过的吸收剂 4 并循环到吸收塔 C2 中。

如上所述，从解吸塔 C3 的顶部排出的氯气 6 是低纯度的，所以必须对其提纯，例如，通过在低温蒸馏塔 C4 萃取冷凝来提纯。不可冷凝的气体 7 仍含有少量的氯气，因此，将其再返回到氯气吸收塔 C2 中。

该方法的缺点是，只有当解吸塔是这样操作的以致其顶部无吸收剂放出时才能排出高纯度的氯气 2，这是因为吸收剂将作为一个“高沸点物质”流入到低温蒸馏塔的底部，从而进入到氯气 2 中一起排出。

根据用于 HCl 氧化的 Shell-Deacon 方法（The Chemical Engineer，（1963）224－232），通过吸收/解吸方法用 CCl_4 作为吸收剂分离出氯气。在吸收塔中在约 1.5 巴和约 11℃的塔顶温度下，从氯气含量为 27－48%（在 N_2，O_2 和 CO_2（主要的）中）的进料气中洗涤出氯气。从吸收液中释放出氯气的过程是在塔顶温度为约 65.5℃、压力为约 11 巴的条件下在解吸塔中进行，释放出的氯气在加压下、在顶部安装的水冷凝器中通过部分冷凝而被提纯。未冷凝的氯气和仍然存在于其中的其他气体组分返回到吸收塔。另一种类似的方法描述在 US4394367 中。

US2271056 提出在吸收塔的上部安装一个活性炭层以防止 CCl_4 的放出。其缺点是活性炭仅有有限的吸收容量并且必须要替换。

EP－B 0329385 描述了另一种通过吸收和接着解吸来分离氯气的方法，该方法示于图 5 中。在该方法中，将含有约 10－30%（重量）氯气的初始含氯气体加到来自氯气解吸段的氯气 8（约 90%（重量）氯气）中，这样使进料流 9 中的氯气浓度明显高于 50%（重量），将该气体物流 9 压缩到 5－9 巴，然后经一段或多段冷却，以致存在的大部分氯气冷凝出。将冷凝出的氯气通入低温蒸馏塔 C4，以便分离出溶解的外来气体。以这种方法提出和分离的氯气 2 可再利用。从低温蒸馏塔 C4 排出的不可冷凝气体 9 仍含有氯气，因此将其与来自前面

冷凝段的不可冷凝气流10合并，然后进入吸收塔C2，在吸收塔C2中氯气通过吸收，与不可冷凝的气体组分分离。负荷吸收剂4在解吸塔C3中通过沸腾抽提出氯气被再生。在该段解吸出的氯气8是低纯度的（约90%（重量）的氯气），它仍含有相当大量的同样溶解在吸收剂中的不可冷凝气体，该氯气流8加到含氯进料气1中。

应用该方法仅能有利地回收具有氯含量明显地高于10%（体积）的含氯气体流1中的氯，因为在其他方面不实用的大量的氯气必须在吸收/解吸和冷凝段之间连续循环。

另一个缺点是该方法不适合得到高纯度氯气，因为来自解吸塔C3的富氯气体混合物8含有少量的吸收剂。将该气体混合物加入到进料气体1中，意味着吸收剂进入到冷凝段，并且经过该冷凝段进入低温蒸馏段，在低温蒸馏段，吸收剂作为高沸点组分与氯气一起从该塔的底部排出。另外，该方法在能量方面的缺点是，全部不冷凝气体组分必须冷却到低的氯气冷凝温度。

EP－A 0518553描述了用具有连续真空压力转换吸收（vacumm pressure swing adsorption）的低温蒸馏塔来分离氯气。

如图6所示，将进料气体1压缩并先用无氯出口气体3冷却，然后通入到冷凝或低温蒸馏塔C4，在该塔中部分氯气2可以纯液体的形式从塔的底部排出。剩余的含氯气体7经塔顶离开塔C4，然后进入真空压力转换吸收（VPSA）容器C5。在吸收容器C5a至C5c中，在约4－11巴和0－150℃、优选在室温下交替进行氯气与残余气体的吸收分离。通过连续应用1－60千帕的真空以及交替吸收，从吸收塔得到了高浓度的氯气2a。吸收的氯气解吸之后这些吸收容器可重新用于更换的进料。可使用的吸收剂是合成或天然沸石（X,Y,L,ZSM）或非沸石多孔氧化物，优选碳基吸收剂，例如活性炭和碳分子筛。

然而，该方法不适合从进料气体中得到全部是高纯度的氯气，因为吸收容器中存在的气相仍含有气体物流7的所有气体组分，因此，不但氯气被吸收，而且其他气体组分也同时被部分吸收。当采用真空时，这些组分与吸收的氯气一起进入从吸收容器排出的氯气物流2a中。

只有从冷凝/低温分离段得到的氯气2才是纯的。然而，由于在技术和经济上限制了冷却温度，所以氯气 2 的量仅仅是有限的一部分，这取决于进料气体中的氯气浓度。为了从VPSA得到全部是纯的氯气，分离出的氯气2a必须经过进一步提纯步骤。

因此，在VPSA 之前加入冷凝/低温蒸馏步骤的缺点是，得到的全部含氯进料气体物流必须压缩到高的氯气冷凝压力(5－20巴)，并且必须冷却到相应的氯气冷凝温度。

因此，本发明的目的是找到从含氯气体物流中除去氯气的方法，通过这些方法可完全地分离出高纯度的氯气，并且在能量方面是最优化的，本方法可用最少量的装置进行，并且氯气分离装置排出的出口气体中无吸收剂，同时实质上无氯气存在。

我们已经发现可用下述方法实现上述目的，该方法是通过用惰性吸收剂吸收氯气，然后将吸收段排出的吸收剂/氯气混合物送入下游解吸蒸馏塔，以便从混合物中解吸出氯气，从而从含氯进料气体中分离出高纯度的氯气。该方法包括在解吸蒸馏塔中进行解吸蒸馏，解吸蒸馏塔以下述方式与氯气分离塔连接，即氯气分离塔的顶部与解吸蒸馏塔的上段、解吸蒸馏塔的下段与氯气分离塔的底部在气体和液体端相互连接，将吸收剂/氯气混合物只送入解吸蒸馏塔，高纯度的氯气从氯气分离塔的中部取出。

本发明优选实施方案叙述如下并在附图中说明，其中:

图1 显示了氯气分离装置的示意图;

图2 显示了氯的露点曲线图;

图3 显示了用于氯气回收的吸收/解吸装置;

图4 显示了图3中带有氯气蒸馏提纯装置的示意图;

图5 显示了全过程的示意图;

图6 显示了带有压力转换吸收的氯气回收装置的示意图;

图7 显示了带有氯气侧塔的氯气回收装置的示意图;

图8 显示了带有分隔塔的氯气回收装置的示意图;

图9 显示了相应于图8的出口气体处理装置的示意图; 和

图 10 显示了压力转换吸收步骤的下游带有低温蒸馏步骤的氯气回收装置的示意图。

在本发明方法的一个优选实施方案中，解吸蒸馏是在带有侧塔作为氯气分离塔的解吸蒸馏塔中进行。

在本发明方法的另一个优选实施方案中，解吸蒸馏塔和氯气分离塔结合在一个塔中，其中有一个分隔设备，例如隔墙，该墙在纵向上起作用，它将塔的截面分成进料段和出料段，氯气/吸收剂混合物送入进料段而液态氯从出料段排出。

在本发明方法的一个特别优选实施方案中，用在室温下蒸汽压小于 10 毫巴，优选小于 1 毫巴的优选惰性洗涤液体洗涤从吸收段排出的气体物流，然后，为了再生洗涤液体，在 0.1－5 巴，优选 1－2 巴压力下，在蒸馏塔中蒸馏负荷的洗涤液体，从而将氯气吸收剂从氯气吸收段排出的出口气体中分离出来，洗涤液体从塔的底部排出并送回优选返回到洗涤段，在塔顶排出的尾气被送入氯气吸收段。根据本发明，也能采用适合的吸收方法（例如在活性炭上吸收氯气和 CCl_4），从吸收塔的出口气体中除去残余的氯气和/或残余的吸收剂。

用于从含氯气体物流中分离氯气的另一个发明方案包括：通过压力转换吸收，从气体物流中完全或几乎完全分离出氯气，将来自压力转换吸收的高含氯气体压缩至 1－20 巴，优选 5－10 巴，然后优选进行低温蒸馏，分离出作为蒸馏塔的塔底产物的纯氯气，并将蒸馏塔的塔顶产物返回到压力转换吸收的进料气体物流中。

根据本发明的方法可得到下述优点：

- 用最少的设备和最小的能量输入，从含氯气体物流完全分离出氯气。这特别适用于从高度稀释的氯气物流，如用迪肯（Deacon）方法用氧氧化 HCl 所产生的气体物流中回收氯气。
- 分离出的氯气是高纯度的并能循环到生产过程中，例如，该氯气可再用于制备碳酰氯，碳酰氯是在异氰酸酯生产中所需要的。
- 氯气吸收剂或是完全不需要的，如在真空压力转换吸收的情况下，或是保留在过程中而不损失在环境中。

用于得到高纯度氯气的本发明方法的一个优选方案示于图 7 中。进料气体 1 以适当的方式进入吸收塔 C2 的底部，吸收塔 C2 通常装有填料（弧鞍

形填料，拉西环等）或装有适当的塔盘。吸收剂 5 逆流通过含氯进料气体并吸收气体物流中的氯气，接着经吸收塔的顶部作为出口气体 3 排出装置。吸收有氯的吸收剂 4 进入解吸蒸馏塔 C3，在塔 C3 中氯气被重新蒸馏出，将不含氯的吸收剂 5 从解吸蒸馏塔的底部排出，冷却，并循环到吸收塔。从解吸蒸馏塔 C3 的下部排出蒸气，并进入侧塔，即氯气分离塔 C4 的底部。从解吸蒸馏塔 C3 的上部排出液体并送入侧塔 C4 的顶部。将侧塔 C4 排出的蒸气在液体取出点返回到解吸蒸馏塔 C3，同时将侧塔底部排出的物流在蒸气取出点返回到解吸蒸馏塔。高纯度的、无残余气体和吸收剂的液态氯 2 可从侧塔的中部取出。共溶在负荷的吸收剂 4 中的残余气体组分与少量氯气一起经塔顶 6 离开解吸蒸馏塔，并返回到吸收塔 C2。

用于得到高纯度氯气的本发明方法的一个特别优选的实施方案示于图 8 中。如图 7 所示，用吸收塔 C2 将氯气从进料气体中分离出，然后在解吸蒸馏塔 C3/C4 中，从吸收剂中重新蒸馏出氯气。使解吸蒸馏塔的形状成为一个分隔塔，这在原理上与图 7 中所述的整体的侧塔是一致的。在用隔墙隔开的塔的区域内构成了一个与侧塔中相似的浓度分布。在塔上可取出高纯度液态氯 6 的最佳高度是负荷的吸收剂的成分和塔的构型的函数。隔墙的高度应大于 5 个理论塔板，但不应大于塔的整个高度，优选为解吸蒸馏塔的有效部分高度的 10－90％，特别优选 60－70％。即使氯气分离塔是侧塔形式，这个计算方法也是适用的。在隔墙的上面和下面，两个塔在气体端和液体端相互连接。由于用分隔塔替代侧塔，分离装置减少为一个装置，因此在能量上大大节省了。

本发明另一个特别优选的实施方案示于图 9 中，其中不但得到根据图 8 方法分离的高纯度氯气，而且吸收塔的出口气体 3 经处理将不含任何在前方法仍存在的氯气吸收剂。

由吸收塔 C2 的顶部排出的出口气体 3 可能仍含有一些氯气吸收剂，如 CCl_4，在吸收塔 C7 中用适当的洗涤液体 13 例如顺－或反－萘烷或其他适合的高沸点物质，可完全洗涤出这些氯气吸收剂。由吸收塔 C7 排出的干净气体 14 可排放到环境中，或者返回到过程中，用于用氧对 HCl 的氧化。在下游的解吸塔 C6 中，从负荷的洗涤液体 12 中重新蒸馏出氯气吸收剂，将洗涤液体作为塔

底产物 13 取出，冷却并返回到吸收段 C7。得到的塔顶产物 11 是气体混合物，将该气体混合物与（例如）物流 6 一起通入吸收塔 C2。

如图 10 所示，根据另一个回收高纯度氯气的发明方法，采用真空压力转换吸收法（V－PSA），从含氯进料气中分离氯气。首先将进料气体 1 压缩，在容器 C5a 至 C5c 中，通过吸收，循环地进行氯气与残余气体的分离。通过施加反向的真空，从吸收塔得到了高浓度氯气 2。吸收的氯解吸之后，吸收塔可再次重新进料。吸收容器中的气相仍含有进料气体的所有气体组分。当采用真空时，这些组分与吸收的氯气一起进入从吸收容器排出的氯气物流 2a 中，将这些气体压缩、接着冷却之后，送入低温蒸馏塔 C4，在该段中通过蒸馏除去仍然存在的不需要的气体组分。高纯度的氯 2 可以以液体形式从塔的底部排出。从顶部排出的残余气体 6 仍含有氯气并将其返回到 V－PSA 段，然而，该残余气体物流仅是少量的。

实施例

对比实施例 C1:

吸收－解吸方法（根据图 3 的方法）

一种含氯气体物流，其组成为：17.1%（重量）Cl_2，0.5%（重量）HCl 和 82.4%（重量）N_2+O_2，将该含氯气体物流以体积流速为 100 升/小时、压力为 700 千帕和温度为 0℃（＝1.1 公斤气体 /小时；＝0.2 公斤 Cl_2 / h）加入到吸收塔中。吸收塔的内径为 40 毫米、总高度为 1.3 米，塔的内部装有 5×5 毫米的鲍尔环，其床层高度为 1.0 米。在塔的顶部，在温度为－20℃和流量为 2.7 公斤/小时的条件下加入液态 CCl_4。将吸收有氯的吸收剂送入解吸塔，该解吸塔的内径为 40 毫米、总高度为 1.5 米并装有 1.3 米的鲍尔环（5×5 毫米）床层。在压力为 700 千帕、塔底温度为 160℃和塔顶温度为 16℃的条件下，从解吸塔得到的塔顶产物是纯度为约 92%（重量）的氯气。气体和液体中的各个组分的浓度示于表 1 中。

表 1

在所有情况下，压力为 700 千帕时，在通过吸收/解吸来回收氯气的过程中的气体和液体浓度

	1 进料	3 出口气体	5 吸收剂 （负荷的）	4 吸收剂 （再生的）	2 氯气
公斤/小时	1.0	0.82	2.87	2.7	0.18
[%重量]					
氯气	17.1	0.40	5.80	0.00	92.2
CCl_4	0.00	1.00	93.7	100	0.00
残余气体	82.9	98.6	0.50	0.00	7.80

得到的氯气的纯度仅为约 92%（重量），因此接着必须将其送入进一步提纯段（蒸馏）。吸收塔的尾气除了含有 0.4%（重量）氯气外，仍含有 1.0%（重量）的 CCl_4 。

实施例 1:

吸收和在侧塔中进行氯气提纯蒸馏的解吸方法（根据图 7 的方法）

一种含氯气体物流，其组成为：17.1%（重量）Cl_2，0.5%（重量）HCl 和 82.4%（重量）N_2+O_2，将该含氯气体物流在体积流速为 100 升/小时、压力为 700 千帕和温度为 0℃（=1.0 公斤 /小时）的条件下，与来自解吸蒸馏塔的返回气体物流一起加入到吸收塔中。吸收塔的内径为 40 毫米、总高度为 1.3 米，塔的内部装有 5×5 毫米的鲍尔环， 其床层高度为 1.0 米。将温度为 -20℃的液态 CCl_4 以 3.0 公斤/小时的流量加入到塔的顶部 。将吸收有氯的吸收剂送入解吸蒸馏塔的中部，该解吸蒸馏塔的内径为 40 毫米、总高度为 1.5 米并装有 1.3 米的鲍尔环（5×5 毫米）床层。在压力为 700 千帕、塔底温度为 160℃和塔顶温度为 5℃的条件下，得到的塔顶产物是纯度为约 78%（重量）的氯气，将该氯气返回到吸收塔的进料气体流中。从解吸蒸馏塔的 0.35 米高度（从塔底算起）的地方取出蒸气，并从塔的 1.15 米高度（从塔底算起）的地方取出液体，将这两个物流送入侧塔，即氯气分离塔，该侧塔的内径为 40 毫米、总高

度为1.0米并装有0.8米的填料床(5×5毫米鲍尔环)。从该侧塔的中部取出液态氯，将侧塔 的塔底产物和塔顶产物在特定的取料塔盘处送入解吸蒸馏塔。气体和液体中的各个组分的浓度示于表2中。

表2

在所有情况下，压力为700千帕时，在通过吸收和在侧塔中进行氯气分离的解吸来回收氯气的过程中的气体和液体浓度

	1	3	5	4	7	2
	进料	出口气体	吸收剂（负荷的）	吸收剂（再生的）	返回气体	氯气
公斤/小时	1.0	0.84	3.2	2.95	0.07	0.17
[%重量]						
氯气	17.1	0.40	7.00	0.00	77.7	100
CCl_4	0.00	1.00	92.5	100	0.00	0.00
残余气体	82.9	98.6	0.50	0.00	22.3	0.00

实施例2:

吸收和在分隔塔中的解吸方法（根据图8的方法）

一种含氯气体物流，其组成为：17.1%（重量）Cl_2，0.5%（重量）HCl和82.4%（重量）N_2+O_2，将该含氯气体物流在体积流速为100升/小时、压力为700千帕和温度为0℃（=1.0公斤/小时）的条件下，与来自解吸蒸馏塔的返回气体物流一起加入到吸收塔中。吸收塔的内径为40毫米、总高度为1.3米，塔的内部装有5×5毫米的鲍尔环，其床层高度为1.0米。将温度为-20℃的液态CCl_4以3.0公斤/小时的流量加入到塔的顶部。将吸收有氯的吸收剂送入解吸蒸馏塔的中部，该解吸蒸馏塔的内径为40毫米、总高度为1.5米并装有1.3米的鲍尔环(5×5毫米)床层。该塔在0.35米-1.15米(每个高度从塔底算起)的填充高度处装有一个垂直的隔墙。在压力为700千帕、塔底温度为160℃和塔顶温度为5℃的条件下，得到的塔顶产物是纯度为约78%(重量)的氯气，将该氯气返回到吸收塔的进料气体流中。在进料点对面的隔墙一侧从解

吸蒸馏塔的中部取出液态氯。气体和液体中的各个组分的浓度示于表 3 中。

表 3

在所有情况下，压力为 700 千帕时，在通过吸收和在分隔塔中解吸来回收氯气的过程中的气体和液体浓度

	1 进料	3 出口气体	5 吸收剂 （负荷的）	4 吸收剂 （再生的）	7 返回气体	2 氯气
公斤/小时	1.0	0.84	3.2	2.95	0,07	0.17
[%重量]						
氯气	17.1	0.40	7.00	0.00	77.7	100
CCl_4	0.00	1.00	92.5	100	0.00	0.00
残余气体	82.9	98.6	0.50	0.00	22.3	0.00

实施例 3:

氯气吸收剂的吸收分离方法（根据图 9 的方法）

从氯气吸收塔排出的出口气体 3，其组成为：1.0%（重量）CCl_4，0.4%（重量）Cl_2和 98.6%（重量）残余气体（N_2+O_2，痕量 HCl），将该出口气体 3 在流量为 0.84 公斤/小时、温度为－15℃的条件下通入装有鲍尔环的吸收塔 C3 中。该塔的内径为 30 毫米、鲍尔环床层的高度为 1.0 米。将 20℃的冷顺－萘烷作为洗涤液，以 0.12 公斤/小时的流量加到塔的顶部，从而在 650 千帕的压力下洗涤出氯气吸收剂 CCl_4，使其残留量降至少于 1ppm。将负荷洗涤液送入含填料的蒸馏塔的中部。该蒸馏塔的内径为 50 毫米、总高度（填料的高度）为 1.5 米，所用的填料包括 5×5 毫米的鲍尔环。在压力为 100 千帕、塔底温度为 200℃和塔顶温度为－35℃的条件下，得到的塔底产物是纯度大于 99.9%（重量）的顺－萘烷，得到的塔顶产物是含有 2.6%（重量）Cl_2，93.8%（重量）CCl_4和 3.5%（重量）残余气体（N_2+O_2，HCl）的气体物流，将该气体物流通入吸收段。气体和液体中的各个组分的浓度示于表 4 中。

表 4

在每种情况下，压力为650千帕（吸收）和100千帕（蒸馏）时，在通过吸收和在分隔塔中蒸馏来提纯出口气体的过程中的气体和液体浓度

	3	6	8	10	9
	出口气体	干净气体	溶剂（负荷的）	尾气	溶剂（再生的）
公斤/小时	0.84	0.83	0.08	0.01	0.07
[%重量]					
氯气	0.40	0.40	0.30	2.6	0.00
CCl_4	1.00	0.00	10.7	93.8	0.00
萘烷		0.00	88.6	0.00	100
残余气体	98.6	96.6	0.40	3.5	0.00

实施例 4:

后接低温分离步骤的真空压力转换吸收（根据图 10 的方法）

在压力为 500 千帕下，将25℃的温含氯气体通过装有沸石基吸收剂的吸收剂床层，含氯气体的组成为：17%（重量）Cl_2和83%（重量）惰性气体（$N_2 + O_2$）。选择填充量（空速 = $120h^{-1}$）以便放出的气体不含氯气。装料的持续时间是 8 分钟，吸收剂床不完全负荷，以避免氯气穿透。装料结束后，将含氯气体物流切换到第二吸收剂床。接着将第一吸收剂床接入粗氯气管线，然后用真空泵抽空至压力为 2 千帕。保持抽空约 5 分钟，以便最大限度地解吸出存有的氯气。将吸收塔排出的粗氯气（80－90%重量）压缩至800千帕，冷却至25℃并通入到氯气冷凝塔，冷凝塔的塔顶温度为－50℃。在塔的底部取出氯含量大于99.0%（重量）的液态氯。将氯气冷凝塔的顶部排出的残余气体通入吸收剂床的进料物流中。

图 2

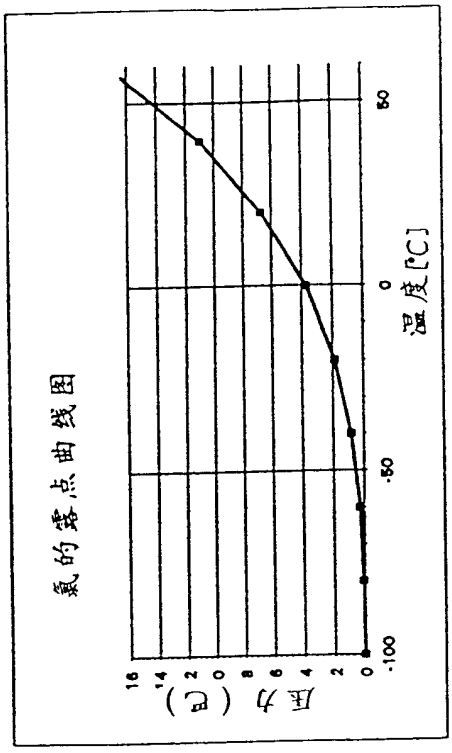


图 1

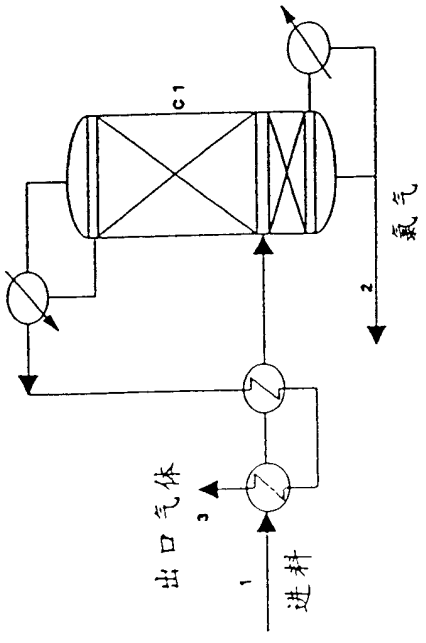
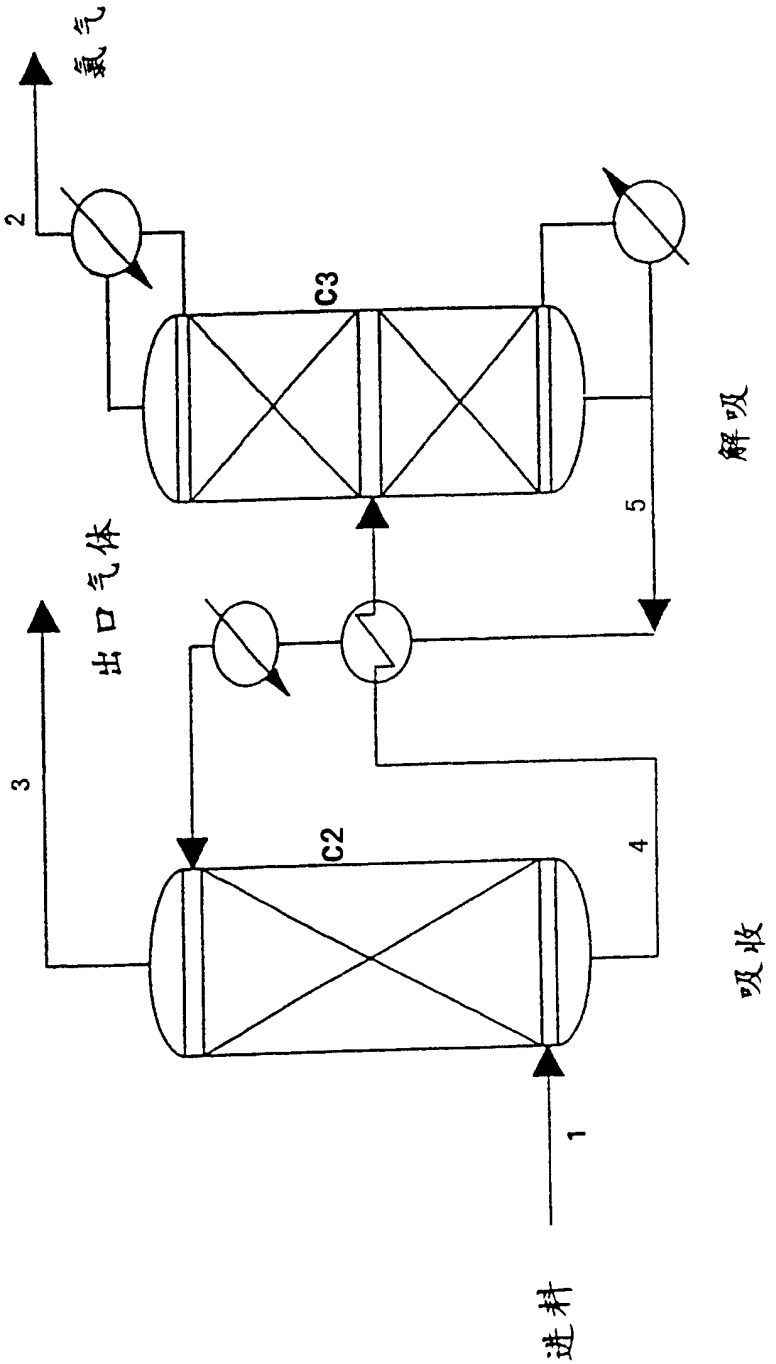


图 3



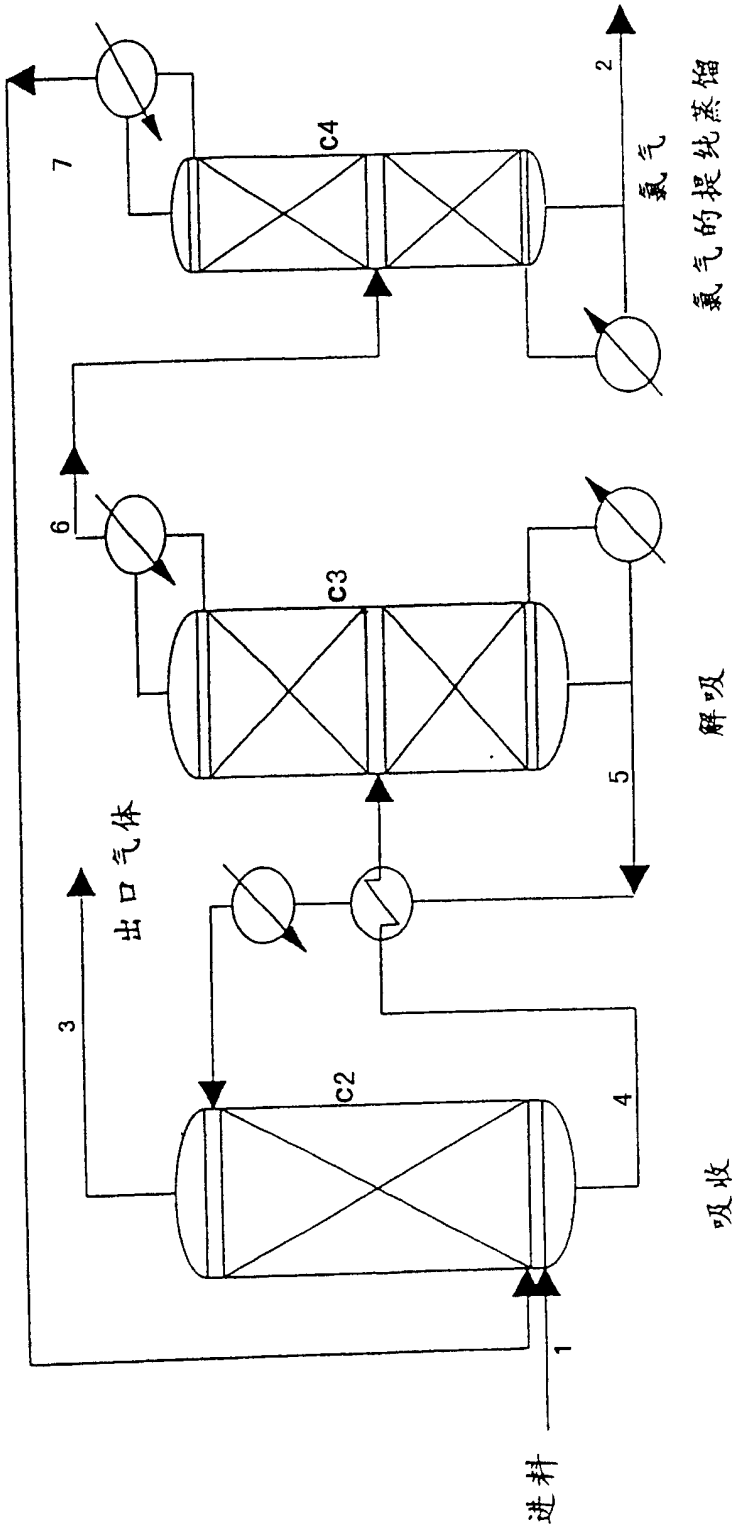
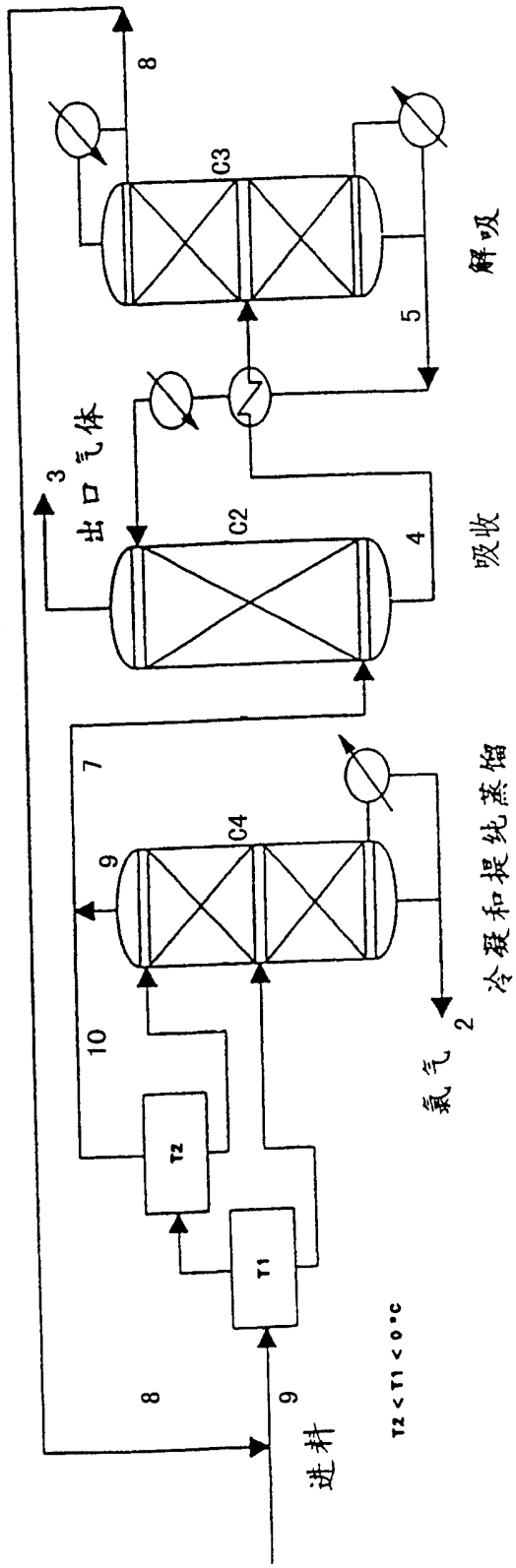


图 4

图 5



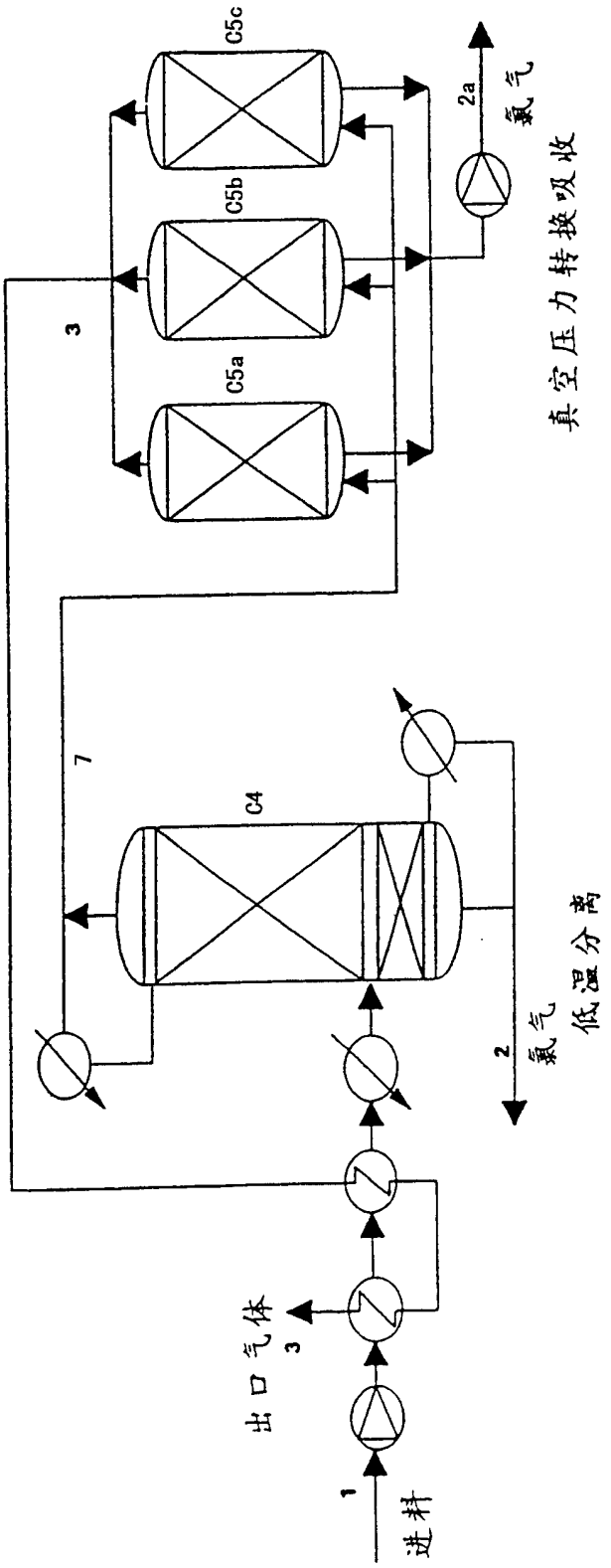


图 6

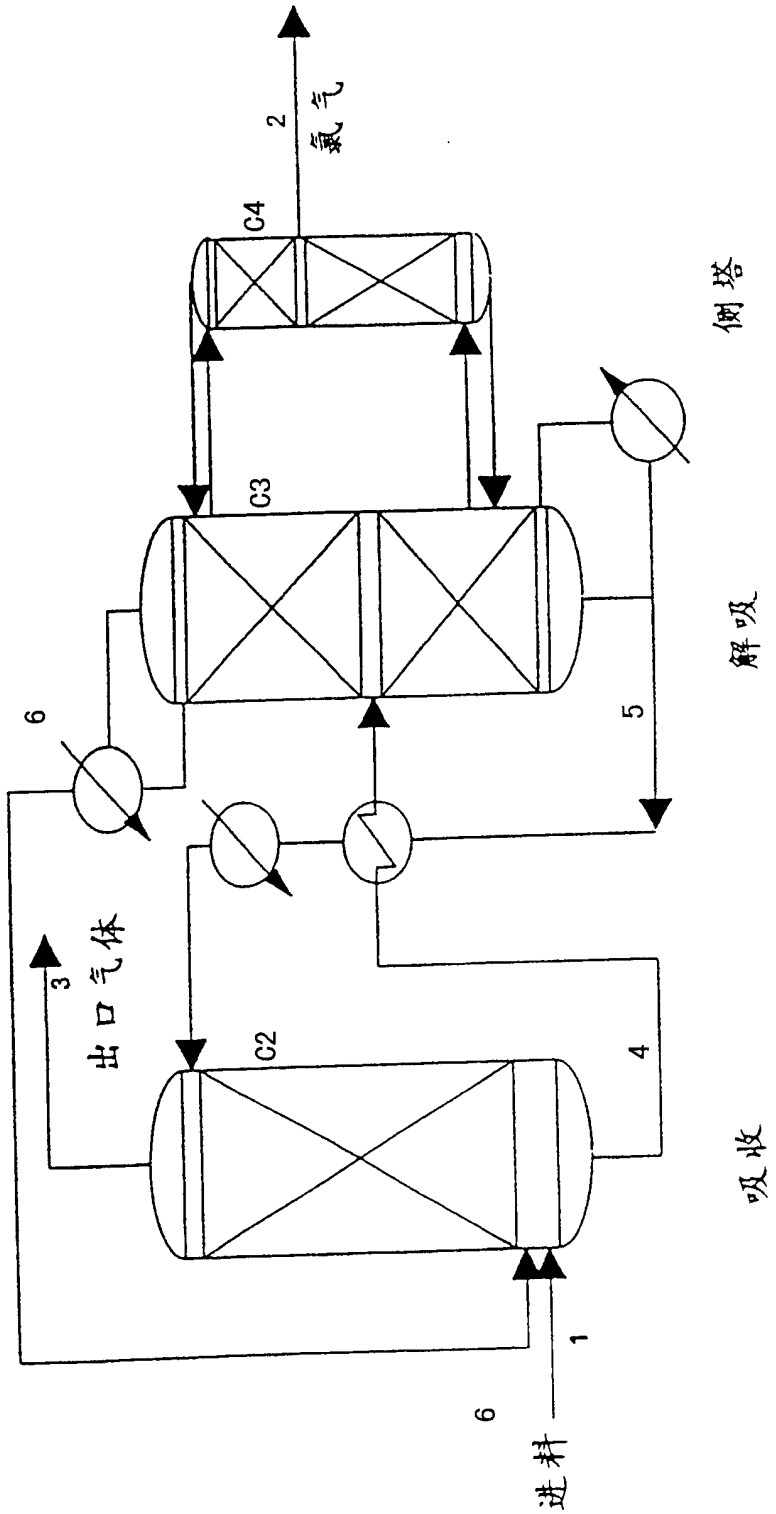


图 7

图 8

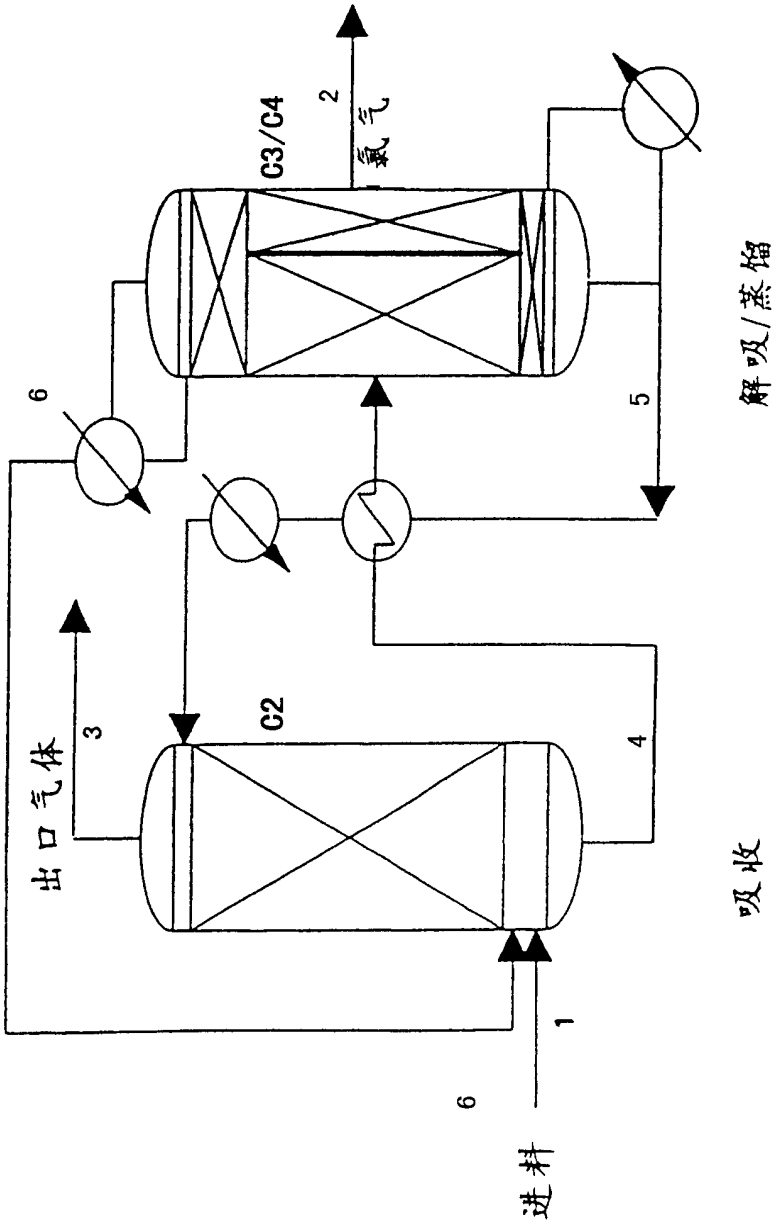


图 9

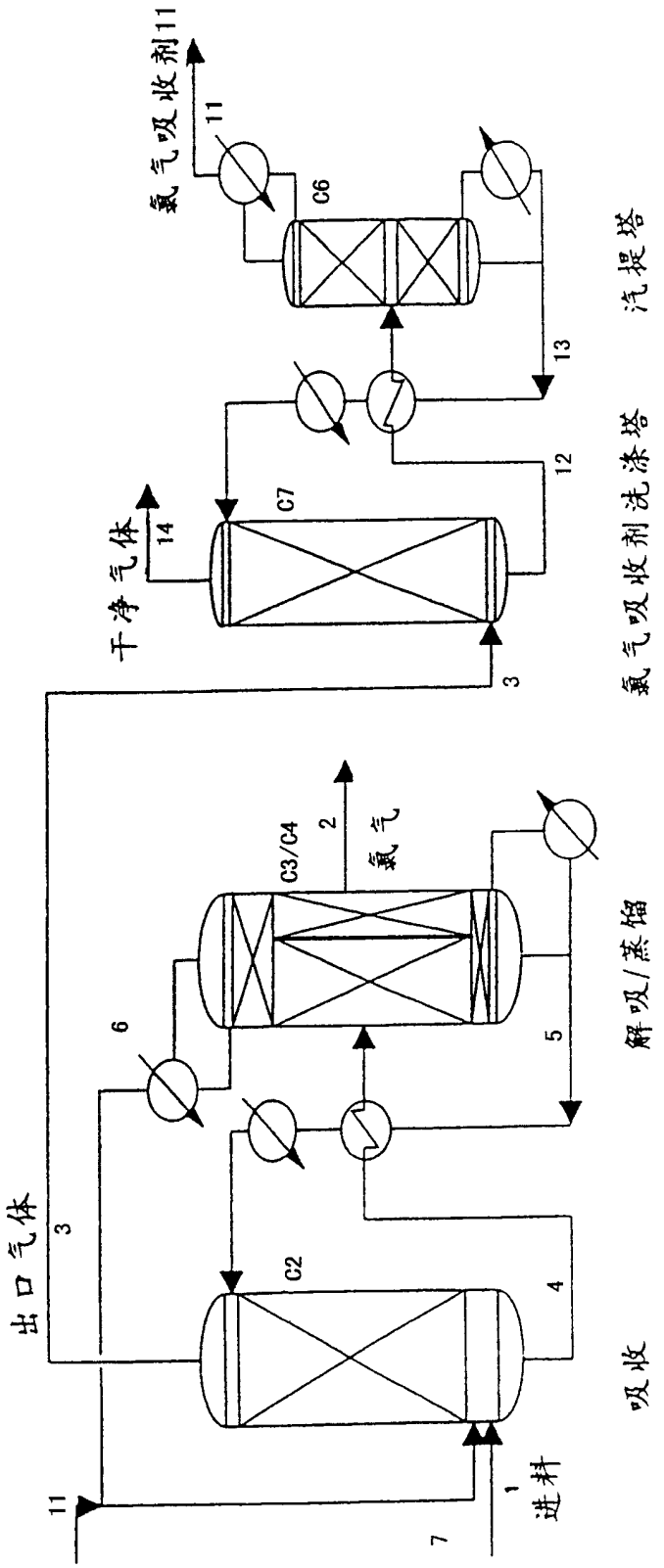

氯气吸收剂11
11
C6
13
干净气体
14
C7
12
3
出口气体
3
6
C3/C4
2
氯气
5
4
C2
11
7
1
进料
吸收
解吸/蒸馏
氯气吸收剂洗涤塔
汽提塔

图 10

