



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102502500 A

(43) 申请公布日 2012. 06. 20

(21) 申请号 201110346033. 8

(22) 申请日 2011. 11. 07

(71) 申请人 韩扶军

地址 100091 北京市海淀区红山口甲 3 号
240 楼 4 单元 202 室

(72) 发明人 韩扶军

(51) Int. Cl.

C01B 7/07(2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种盐酸解析生产氯化氢的装置

(57) 摘要

本发明涉及一种废盐酸解析生产氯化氢的装置,是一种连续操作的塔式萃取精馏装置。塔的下半段是一段填料或板式塔,萃取剂溶液用一台循环泵从塔釜打循环打入塔中部,废盐酸在塔中部进料。萃取剂溶液和废盐酸在塔的中下部混合解析,充分解析后进入塔釜,再沸器顶部出来的汽液混合物进行汽液分离后液体溢流到一个搪瓷蒸发釜,搪瓷釜加热溶液蒸出多余的废水,搪瓷釜底和再沸器底接一个联通管将料液返回再沸器,实现萃取剂的闭路循环。塔上段采用一个降膜冷却器和一小段填料塔实现了它们之间的分离,热蒸汽通过填料塔后进入降膜冷却器底部,边上升边被冷却,其中饱和共沸物的绝大部分被冷却回流下来,未被冷却下来气体则是合格的氯化氢气体。

1. 一种盐酸解析生产氯化氢的装置,是一种连续操作的塔式萃取精馏装置,使用的萃取剂是指氯化钙或氯化镁。

2. 根据权利要求 1 所述的装置采用一台循环泵将塔釜的萃取剂溶液打入塔中部,加大萃取剂溶液的循环量,使萃取剂和酸的比例从一般装置的 1 : 1 达到 2 : 1 — 5 : 1 之间,强化了解析的效果。

3. 根据权利要求 1 所述的装置的塔底再沸器顶部出来的液体溢流到一个搪瓷蒸发釜,该蒸发釜用蒸汽加热到 140 — 160℃左右,将该部分液体浓缩到萃取剂含量在 50% 左右,搪瓷釜顶气相出口接冷凝器将这部分水收集下来作为体系废水出口,搪瓷釜底和再沸器底接一个联通管将料液返回再沸器,实现萃取剂的闭路循环,解决了该方法在萃取剂浓缩阶段的堵管问题。

4. 根据权利要求 1 所述的装置的解析塔的上段采用一个降膜冷却器和一小段填料塔实现氯化氢气体的纯化,热蒸汽通过填料塔后进入降膜冷却器底部,边上升边被冷却,其中饱和共沸物的绝大部分被冷却回流下来,未被冷却下来气体是合格的氯化氢气体加压输送到使用工段。

一种盐酸解析生产氯化氢的装置

[0001] 本发明涉及一种盐酸解析生产氯化氢的装置,是一种连续操作的精馏装置,该装置通过萃取精馏的方法,向塔中的合适位置加入萃取剂,然后从塔顶得到 99% 的氯化氢气体,从塔底得到残酸在 1 — 3% 的解析废水。

背景技术

[0002] 在化学工业中的硅化工、精细化工等领域,经常需要用到纯度较高的氯化氢气体,得到氯化氢气体的途径一般有以下几种方法,第一种是使用氢气和氯气的直接合成法,也就是氢气和氯气直接燃烧反应的方法。第二种方法是曼海姆炉法,可以联产硫酸钾(钠),第三种方法是盐酸解析法,就是使用氯碱企业或其他行业产生的盐酸来解析得到氯化氢气体。由于前 2 种方法适用于大规模生产的企业,比如氯碱单套装置一般都在万吨以上,因此第三种方法由于其具有明显的灵活机动性而存在大量的市场。

[0003] 就盐酸解析法而言,也因为解析条件不同,使用萃取剂不同、使用装备不同而存在多种方法,这些方法之间也良莠不齐,从投资、效率、使用稳定性而言也有很大的改进空间。

[0004] CN 101289233A 公开了一种盐酸全脱析的方法,这是一种利用变压精馏的方式来实现盐酸脱析的方式,变压精馏是基于不同压力下盐酸的共沸点的差异,通过改变精馏压力达到进一步脱吸 HCl 的目的。1 MPa 压力下达到共沸点的盐酸中 HCl 的质量分数可降到 ~ 11%, 而在 1 kPa 压力下 HCl 的质量分数为 25%, 因此可以在不同压力下进行精馏,达到氯化氢解吸的目的。真空系统的盐酸再沸器充分利用高压系统蒸发的 HCl 气体来加热塔底稀酸,降低了系统能耗。该专利的工作流程是:稀酸罐内的稀酸和来自高压系统的稀酸进入真空系统,与来自再沸器的混合气进行热传质,由于真空状况下,盐酸共沸点较高,因此塔内热质交换中,水蒸汽通过塔顶冷凝器成废水后处理排放,塔底的浓酸冷却后进入储罐,经过换热器加热,由浓酸泵打入脱吸塔(即第二填料塔)进入高压系统,和脱吸塔底部的被蒸发的氯化氢和水的混合气充分接触,气液混合物在塔内完成传热和传质,浓酸中的氯化氢得到热量被解吸出来,经塔顶冷却器冷却后,得到干燥的氯化氢。脱吸塔底部的稀酸经过换热器后,进入稀酸罐再循环。该传统方法技术成熟,但其设备数量多、流程复杂、操作控制也比较复杂,能耗最高,很多中小企业在实际应用中存在投入产出较高的情况,是其得到充分利用的限制性条件。

[0005] 在盐酸中加入萃取剂破坏共沸也可解析盐酸,浓硫酸是萃取剂之一浓硫酸有很强的吸水性,浓硫酸的加入也可显著改变 HCl 的相对挥发性,国外如英国 QVF 工艺系统有限公司、西格里碳素集团(SGL Carbon Group)等都有成熟的硫酸萃取精馏技术。CN 1562732A 中上海交通大学唐涌濂发明一种稀废盐酸半连续萃取蒸馏制取浓盐酸的方法,在蒸馏釜中加入摩尔分数为 25.0% ~ 32.3% 的硫酸作萃取剂,加热沸腾,稀废盐酸半连续加入,硫酸水溶液始终处于沸腾状态进行常压或减压萃取蒸馏,釜温为 155 ~ 165 °C 时馏出物为气态氯化氢,相应蒸馏温度为 95 ~ 110 °C。稀盐酸的回收率在 93% 以上,适于含 HCl 的质量分数 3.0% ~ 27% 的各类稀废盐酸的回收。萃取剂不出蒸馏釜重复使用,稀废盐酸的加入不能使萃取剂的摩尔分数低于 25.0%。该装置涉及到一个问题,即盐酸(尤

其是高温浓盐酸) 腐蚀性极强, 加入硫酸后腐蚀性加倍, 绝大多数金属材料都不耐该体系腐蚀, 含钼高硅铁也仅可用于 50 °C, 质量分数 30% 以下盐酸, 只有金属钼等少数材料可耐高温盐酸腐蚀。和金属材料相反, 绝大多数非金属材料对盐酸都有良好的耐腐蚀性, 如有机高分子材料、陶瓷、石英材料、石墨、珐琅和玻璃都能耐高温盐酸的腐蚀。但在本身腐蚀性极强的盐酸中加入硫酸, 使操作温度变的更高, 导致体系腐蚀性更强, 石墨设备的应用都受到限制, 导致该工艺的设备投资巨大, 且高温下的硫酸在操作中危险性很大, 不利于安全生产。

[0006] 使用氯化钙(镁) 等萃取剂进行加盐萃取精馏也可以达到提纯氯化氢的目的, 加入氯化钙后能显著提高 HCl 的挥发性, 脱水再生操作简单, 因此目前工业化应用的加盐萃取精馏主要是氯化钙(氯化镁) 法。由于氯化钙易结晶, 设备易结垢, 所以氯化钙法对温度等操作条件要求较高, 需要进行保温, 密封需进行特殊处理。清华大学化工分离教研室开发了加盐萃取精馏制取试剂盐酸的技术; 东洋工程株式会社采用在盐酸中加入有盐析效应的盐蒸馏生产无水氯化氢。CN 101440015A, 专利名称为一种用稀盐酸生产一氯甲烷的方法, 其中介绍了一种方法, 质量比为 15% -22% 的稀盐酸和 40% -52% 的氯化钙溶液经混合器混合后进入盐酸解析塔, 在氯化钙的破沸作用下, 盐酸溶液打破共沸点, 氯化氢气体从解析塔塔顶逸出, 氯化钙溶液从塔底进入氯化钙浓缩罐。稀氯化钙溶液在 125 -145°C 和 0.02 -0.1MPa 下脱除水分, 含酸量为 1-3% 的水经冷却后进入废水罐, 浓缩后的氯化钙溶液循环使用。

[0007] CN 101525121A 一种从盐酸中解析氯化氢的方法提供了盐酸中解析氯化氢的方法, 包括以下步骤(1) 稀盐酸在高温解析塔内与氯化钙溶液混合, 经过再沸器将混合液加热至 120°C - 130°C, 在塔顶得到含饱和水的氯化氢气体, 经冷却干燥得到氯化氢气体, 塔底得到稀盐酸和氯化钙混合液; (2) 将塔底得到的稀盐酸和氯化钙混合液用泵打到浓缩釜中, 并在浓缩釜中加入氢氧化钙溶液, 调 pH=7 - 10, 加热到 130 - 150°C 进行浓缩, 蒸发出水, 浓缩后的氯化钙溶液返回到稀盐酸解析塔中作为稀盐酸解析的破沸剂, 进行盐酸深解析; (3) 将系统产生的过量氯化钙经过结晶过滤, 得到副产品氯化钙, 从而保持氯化钙系统平衡。该方法实现了清洁生产, 不产生废液。使用碳钢设备, 降低了成本, 同时减少了事故的发生。

发明内容

[0008] 本发明是综合现有技术和方法, 取长补短, 并根据投资最小化、操作简单化、能耗最小化三大宗旨设计的一套装置, 该装置核心是仍是采用共沸剂破沸的方法, 将该方法所有必须单元整合在一套相对简单的设备当中, 该设备的原理如下。使用一个单独的盐酸解析塔来解析盐酸, 并将塔釜的氯化钙溶液用一台循环泵打循环打入塔中部, 加大氯化钙溶液的循环量, 使盐和酸的比例从一般装置的 1 : 1 达到 2 : 1 - 5 : 1 之间, 强化了解析的效果, 塔内基本没有 50% 的氯化钙溶液出现, 操作全部在较低的氯化钙浓度之下, 所以完全避免了堵管的情况, 废盐酸根据含量高低设计了 2 个加料口, 分别在塔中上部和中部, 含量高于 20% 的废盐酸从塔上部加料进入, 含量低于 20% 的盐酸和氯化钙溶液一起进入, 氯化钙溶液和废盐酸在塔的中下部混合脱析, 充分反应后进入塔釜, 进入塔釜的是酸量很少的氯化钙水溶液, 该水溶液通过再沸器加热到 120 - 140°C 之间。再沸器顶出来的汽液混合物

中的气体进入塔釜加热塔内物料并完成传质,再沸器顶部出来的液体溢流到一个搪瓷蒸发釜,该蒸发釜用蒸汽加热到 140 — 160℃左右,将该部分液体浓缩到 50%,搪瓷釜顶气相出口接冷凝器将这部分水收集下来作为体系废水出口,搪瓷釜底和再沸器底接一个联通管将料液返回再沸器,实现氯化钙的闭路循环,这个设计采用简单方式直接脱水,避免单设回路,使体系易于操作。

[0009] 在解析塔的上段,因为氯化钙的水溶液未加入系统中,所以体系当中进行的平衡是氯化氢气体和常压下含氯化氢 20.8% 的饱和共沸物之间的平衡,这两种组分沸点相差约 200 度,较易分离,本发明装置采用一个降膜冷却器和一小段填料塔实现了它们之间的分离,热蒸汽通过填料塔后进入降膜冷却器底部,边上升边被冷却,其中饱和共沸物的绝大部分被冷却回流下来,未被冷却下来气体是合格的氯化氢气体加压输送到使用工段,液体共沸物即进入塔节后和蒸汽汽液交换后直接和泵入塔中部的氯化钙水溶液接触,在塔的下段,大部分盐酸气体和溶液分离进入塔上段。

附图说明

[0010] 图 1 是本设备的示意图。

[0011] 如图 1 所示,1、缓冲罐, 2、冷凝器,3、搪瓷蒸发釜,4、再沸器, 5、缓冲罐,6、循环泵,7、下塔节, 8、上塔节,9、降膜冷却器,10、塔帽。

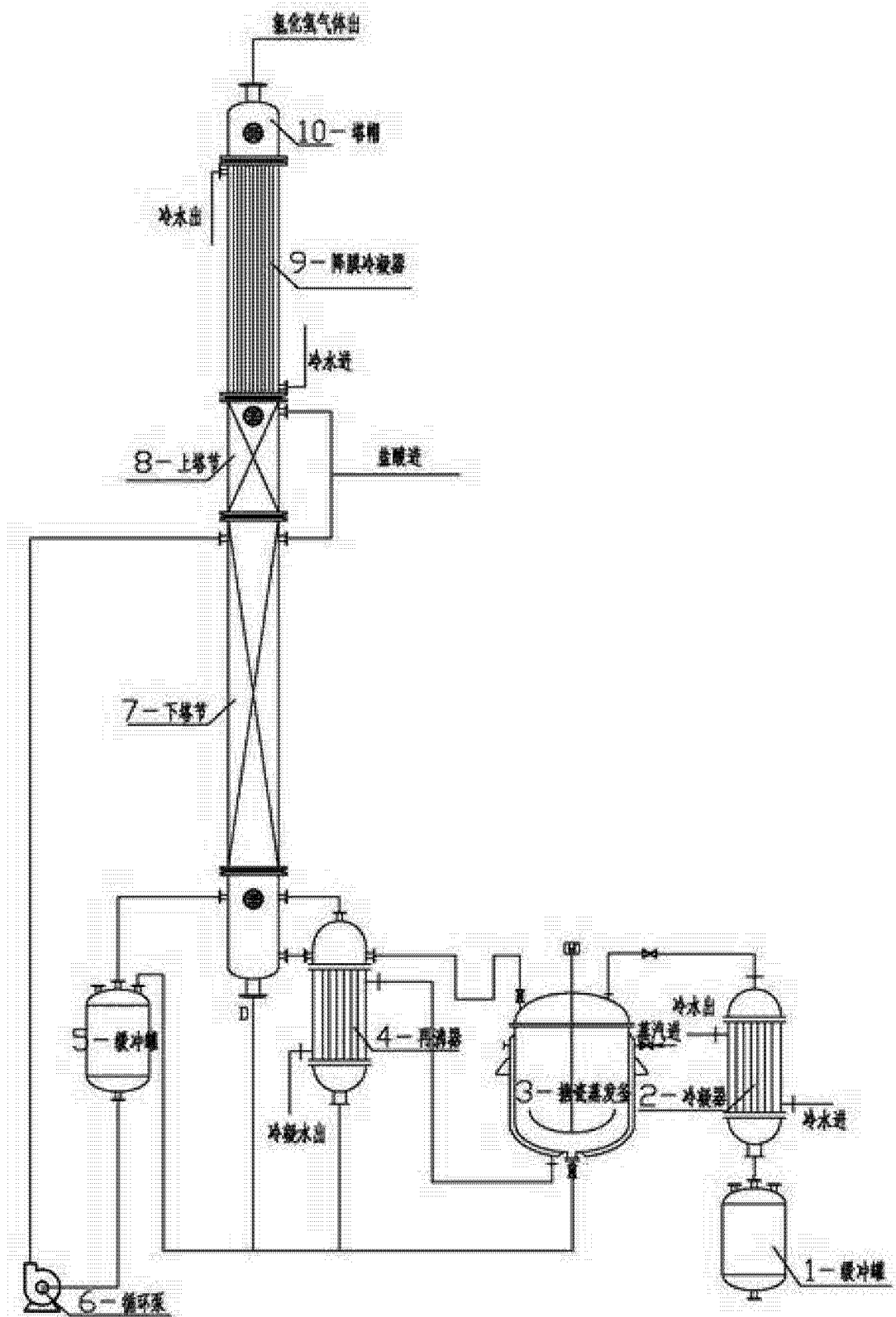


图 1