



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101128392 B

(45) 授权公告日 2011.04.20

(21) 申请号 200680005928.2

(22) 申请日 2006.02.20

(30) 优先权数据

102005008612.8 2005.02.23 DE

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.08.23

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2006/060105 2006.02.20

(87) PCT申请的公布数据

W02006/089877 DE 2006.08.31

(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 M·赛辛 A·迪芬巴赫尔 H·福斯

O·舒伯特 L·塞德曼 M·卡彻斯

T·格拉斯勒 E·施特勒费尔

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

C01B 7/04(2006.01)

(56) 对比文件

US 5861049 A, 1999.01.19, 说明书第1栏第11-14行, 第2栏第53行-第3栏第9行、附图1-2.

WO 2004/037718 A2, 2004.05.06, 权利要求1.

US 6387345 B1, 2002.05.14, 说明书第1栏第66行-第2栏第5行, 第4栏第57行-第6栏第17行、附图1-2.

审查员 付佳

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 3 页

(54) 发明名称

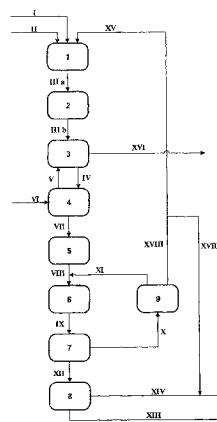
制备氯气的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种从氯化氢气体制备氯气的方法,该方法包括以下步骤:a)将包含氯化氢的料流(a1)和包含氧气的料流(a2)加入氧化区并进行氯化氢向氯气的催化氧化反应,得到包含氯气、水、氧气、二氧化碳和惰性气体的产物气体料流(a3);b)冷却产物气体料流(a3)并以盐酸水溶液的形式除去水和氯化氢,得到含有氯气、水、氧气、二氧化碳和惰性气体的气体料流(b);c)任选地干燥气体料流(b),得到基本不含水并含有氯气、氧气、二氧化碳和惰性气体的气体料流(c);d)通过压缩和冷却将气体料流(c)和包含氯气、氧气和二氧化碳的富含氯气的循环料流(f1)至少部分液化,得到至少部分液化的料流(d);e)料流(d)被气/液分离成含有氯气、氧气、二氧化碳和惰性气体的气体料流(e1)以及含有氯气、氧气和二氧化碳的液体料流(e2);f)将至少一部分气体料流(e1)加入膜分离装置,并通过膜分离来分级,得到富含氯气的循环料流(f1)以及氯含量低并且包含氯气、氧气和二氧化碳的气体料流

(f2),并将富含氯气的循环料流(f1)循环到步骤d);g)通过蒸馏将液体料流(e2)分离成氯气料流(g1)和基本上包含氧气和二氧化碳的料流(g2)。

CN 101128392 B



1. 一种从氯化氢制备氯气的方法，该方法包括以下步骤：

a) 将包含氯化氢的料流 a1 和包含氧气的料流 a2 加入氧化区并进行氯化氢向氯气的催化氧化反应，得到包含氯气、水、氧气、二氧化碳和惰性气体的产物气体料流 a3；

b) 冷却产物气体料流 a3 并以盐酸水溶液的形式除去水和氯化氢，得到含有氯气、水、氧气、二氧化碳和惰性气体的气体料流 b；

c) 任选地干燥气体料流 b)，得到基本不含水并含有氯气、氧气、二氧化碳和惰性气体的气体料流 c；

d) 通过压缩和冷却将气体料流 c 和包含氯气、氧气和二氧化碳的富含氯气的循环料流 f1 至少部分液化，得到至少部分液化的料流 d；

e) 料流 d 被气 / 液分离成含有氯气、氧气、二氧化碳和惰性气体的气体料流 e1 以及含有氯气、氧气和二氧化碳的液体料流 e2，其中至少部分气体料流 e1 和 / 或从步骤 f) 获得的气体料流 f2 被循环到步骤 a) 的氧化区，所述气 / 液分离如下进行：将经过压缩的料流 d 引入塔顶并将其部分循环，其中溶解在富含氯的液体料流中的氧气和任何溶解的惰性气体通过在塔中上升的气体料流而从下降的液体料流中汽提出去，并且在上升气体料流中存在的二氧化碳同时通过下降的液体料流而从气体料流中溶出；

f) 将至少一部分气体料流 e1 加入膜分离装置，并通过膜分离来分级，得到富含氯气的循环料流 f1 以及氯含量低并且包含氯气、氧气和二氧化碳的气体料流 f2，并将富含氯气的循环料流 f1 循环到步骤 d)；

g) 通过蒸馏将液体料流 e2 分离成氯气料流 g1 和基本上包含氧气和二氧化碳的料流 g2，其中至少部分气体料流 e1 和 / 或 f2 被循环到步骤 a) 的氧化区中。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中氯含量低的料流 f2 被至少部分地循环到步骤 a) 的氧化区。

3. 根据权利要求 2 的方法，其中部分氯含量低的料流 f2 从所述工艺中排出。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中部分料流 e1 被循环到步骤 a) 的氧化区。

制备氯气的方法

[0001] 本发明涉及一种通过氯化氢的催化氧化反应制备氯气的方法。

[0002] 在 Deacon 于 1968 年开发的氯化氢的催化氧化方法中，在放热平衡反应中用氧气将氯化氢氧化成氯气。氯化氢向氯气的转化使得氯气的生产能够从通过氯碱电解制备氢氧化钠中脱离出来。这种脱离是有吸引力的，因为世界上对于氯气的需求比对于氢氧化钠的需求增长得更快。另外，氯化氢大量作为副产物获得，例如在制备异氰酸酯时的光气反应中。在制备异氰酸酯中形成的氯化氢大多数用于将乙烯氧氯化成 1, 2-二氯乙烷，后者进一步加工成氯乙烯，并最终得到 PVC。

[0003] EP-A0 765 838 公开了一种处理在氯化氢的氧化反应中形成的含有氯气、氯化氢、氧气和水蒸气的反应气体的方法，其中离开氧化反应器的反应气体被冷却到致使反应水和氯化氢以浓盐酸的形式冷凝出来的程度，将浓盐酸从反应气体中分离出来并排出，已经基本脱除所有水和部分氯化氢的剩余反应气体进行干燥，干燥后的含有氯气、氧气和氯化氢的反应气体被压缩到 1-30 巴，压缩后的反应气体进行冷却并因此大多数液化，而不能冷凝出来的反应气体的组分被至少部分地循环到氧化反应器。

[0004] 为了分离出氯气，经过干燥和压缩的反应气体混合物在构造为膨胀冷却器的氯气同流换热器中液化，留下仅仅约 10-20% 的小残余比例。已经在氯气同流换热器中分离出来的主要的液氯料流随后进一步在蒸馏塔中提纯，在该蒸馏塔中使氯气脱除残余的溶解的氯化氢、氧气和惰性气体。从蒸馏塔顶部取出的含有基本上氯化氢、氯气、氧气和惰性气体的气体被再循环到压缩阶段。在氯气同流换热器中没有冷凝出来的气体组分（包括残余比例的氯气）在后冷却阶段中在显著更低的温度下被部分液化。含有未反应的氯化氢、氧气和惰性气体的其余废气被循环到氧化反应器。部分循环气体作为清洗料流 (purge stream) 分离出去，并从该工艺中排出以防止杂质的聚集。

[0005] 在 Deacon 反应中使用的氯化氢通常是在其它生产工艺中作为副产物获得的气态氯化氢，例如在异氰酸酯的生产中。

[0006] 现有技术的方法（其中完全通过冷凝从氯化氢氧化反应的含氯产物气流中分离出氯气）的缺点是需要非常低的温度以使产物气流脱除大部分的氯气。另外，含有不可冷凝的气体组分的残余气流仍然包含显著量的惰性气体（包括二氧化碳）。在将含氧气的残余气流循环到氯化氢氧化反应器的过程中，它们将聚集到不能容忍的高水平，使得清洗料流必须从所述残余气流中分离出去并在残余气流循环到氯化氢的氧化反应中之前从该工艺中排出。但是，这种清洗料流仍然含有明显量的氯气，这是因为氯气仅仅不完全地通过冷凝分离。因此，明显量的氯气在清洗料流中损失。

[0007] 本发明的目的是提供一种从氯化氢制备氯气的改进方法，并特别能弥补现有技术的缺点。

[0008] 该目的通过一种从氯化氢制备氯气的方法实现，该方法包括以下步骤：

[0009] a) 将包含氯化氢的料流 a1 和包含氧气的料流 a2 加入氧化区并进行氯化氢向氯气的催化氧化反应，得到包含氯气、水、氧气、二氧化碳和可能的惰性气体的产物气体料流 a3；

[0010] b) 冷却产物气体料流 a3 并以盐酸水溶液的形式除去水和氯化氢，得到含有氯气、水、氧气、二氧化碳和可能的惰性气体的气体料流 b；

[0011] c) 任选地干燥气体料流 b)，得到基本不含水并含有氯气、氧气、二氧化碳和可能的惰性气体的气体料流 c；

[0012] d) 通过压缩和冷却将气体料流 c 和包含氯气、氧气和二氧化碳的富含氯气的循环料流 f1 至少部分液化，得到至少部分液化的料流 d；

[0013] e) 料流 d 被气/液分离成含有氯气、氧气、二氧化碳和可能的惰性气体的气体料流 e1 以及含有氯气、氧气和二氧化碳的液体料流 e2；

[0014] f) 将至少一部分气体料流 e1 加入膜分离装置，并通过膜分离来分级，得到富含氯气的循环料流 f1 以及氯含量低并且包含氯气、氧气和二氧化碳的气体料流 f2，并将富含氯气的循环料流 f1 循环到步骤 d)；

[0015] g) 通过蒸馏将液体料流 e2 分离成氯气料流 g1 和基本上包含氧气和二氧化碳的料流 g2。

[0016] 在工艺步骤 a) 中使用的含有氯化氢的进料气体料流 a1 通常是含 HCl 的料流，作为侧馏分在其中氯化氢作为副产物形成的工艺中获得。所述工艺例如是：

[0017] (1) 从光气和胺生产异氰酸酯，

[0018] (2) 生产酰氯，

[0019] (3) 生产聚碳酸酯，

[0020] (4) 从二氯乙烯生产氯乙烯，

[0021] (5) 芳族化合物的氯化。

[0022] 含 HCl 的进料气体料流 a1 可以含有次要组分。所述次要组分通常包括不溶于水的杂质，其可以是有机或无机性质的。有机杂质例如是烃或氯化烃。在根据本发明使用的含 HCl 的进料气体料流中可以存在的烃通常包括芳族化合物，例如苯、甲苯、二甲苯，和 C₆-C₁₂ 脂族化合物。典型的氯化烃包括光气、四氯化碳、氯乙烯和二氯乙烷。烃和氯化烃的存在量可以是最多 20 体积%，通常最多 30000ppm，优选最多 10000ppm，特别是 100-3000ppm。可以存在的无机次要组分例如是一氧化碳、二氧化碳、氮气和其它惰性气体，存在量通常是最多 10 体积%，优选最多 1 体积%。

[0023] 含 HCl 的进料流 a1 优选在被引入氧化区之前通过经过提纯床并在提纯床上吸附该料流中存在的烃来预先提纯。提纯床包含合适的吸附剂，优选是物体例如球、挤出物或粒料的形式。可以用作吸附剂的合适材料是例如活性炭、氧化铝、氧化钛、二氧化硅、氧化铁、沸石和分子筛。合适的材料也可以包括金属氧化物或金属卤化物，例如铜或钨的氧化物或卤化物或其混合物，负载在包含耐火无机材料例如氧化铝、氧化钛或二氧化硅的载体上。优选的吸附剂是氧化铝、活性炭和粘土矿物。

[0024] 在氧化步骤 a 中，含有氯化氢的料流 a1 与含有氧气的料流 a2 一起加入氧化区中，并进行催化氧化。

[0025] 在公知为 Deacon 工艺的催化工艺中，在放热平衡反应中用氧气将氯化氢氧化成氯气，同时形成水蒸气。常规的反应温度是 150-500℃，常规的反应压力是 1-25 巴。也有利的是使用超化学计算量的氧气。例如，通常使用两倍至四倍过量的氧气。因为不用担心选择性降低，所以在经济上有利的是在较高压力和相应地在比大气压下所用时间更

长的停留时间下操作。

[0026] 合适的催化剂包括例如在作为载体的二氧化硅、氧化铝、二氧化钛或二氧化锆上的氧化钨、氯化钨或其它钨化合物。合适的催化剂可以例如通过将氯化钨施用到载体上、随后干燥或干燥并煅烧来获得。除了钨化合物之外或代替钨化合物，合适的催化剂可以含有其它贵金属的化合物，例如金、钯、铂、钨、铼、银、铜或铱。合适的催化剂可以进一步含有氧化铬(III)。

[0027] 也合适的是在载体上含有 0.001-30 重量%的金、0-3 重量%的一种或多种碱土金属、0-3 重量%的一种或多种碱金属、0-10 重量%的一种或多种稀土金属和 0-10 重量%的选自钨、钯、铂、钨、铼、银、铜和铱中的一种或多种其它金属的催化剂，在各种情况下基于催化剂的总重量计。

[0028] 这些含金的负载型催化剂在氯化氢的氧化反应中的活性比现有技术的含钨催化剂的活性更高，特别是在 $\leq 250^{\circ}\text{C}$ 的温度下。

[0029] 进行氯化氢催化氧化反应的常规反应装置是固定床或流化床反应器。氯化氢的氧化反应可以在多个阶段中进行。

[0030] 氯化氢的催化氧化反应可以以绝热方式或优选以等温方式或近似等温方式、间歇或优选连续地作为固定床或流化床工艺进行。优选在流化床反应器中在 $320-400^{\circ}\text{C}$ 的温度和 2-8 巴的压力下进行。

[0031] 在等温或近似等温的操作模式中，也可以使用多个反应器，即 2-10 个、优选 2-6 个、特别优选 2-5 个、特别是 2-3 个反应器，它们串联连接，可以具有额外的中间冷却。氧气可以全部与氯化氢一起在第一个反应器之前加入，或者氧气的添加可以在不同的反应器中分布。这种串联排布的各反应器也可以组合在一个装置中。

[0032] 一个实施方案包括使用结构化催化剂床，其中催化剂活性在固定床反应器中沿着流动方向增加。这种催化剂床的结构化可以通过用活性组合物不同地浸渍催化剂载体或通过用惰性材料不同地稀释催化剂来实现。作为惰性材料，可以使用例如二氧化钛、二氧化锆或其混合物、氧化铝、滑石、陶瓷、玻璃、石墨或不锈钢的环状物、圆柱体或球状物。在优选使用催化剂成型体的情况下，惰性材料应当优选具有相似的外部尺寸。

[0033] 任何形状作为催化剂成型体是合适的，优选粒料、环、圆柱体、星状、幅轮状或球状，特别优选环、圆柱体或星形挤出物。

[0034] 合适的多相催化剂特别是在载体材料上的钨化合物或铜化合物，它们也可以被掺杂，优选掺杂或未掺杂的钨催化剂。合适的载体材料例如是二氧化硅，石墨，具有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 α -氧化铝或它们的混合物。

[0035] 负载的铜或钨催化剂可以例如通过用 CuCl_2 或 RuCl_3 的水溶液和如果合适的话用于掺杂的促进剂（优选是它们的氯化物形式）浸渍载体材料获得。催化剂的成型可以在载体材料的浸渍之后或优选之前进行。

[0036] 适用于掺杂的促进剂是碱金属，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、镨和铈，优选钪、钇、镧和铈，特别优选镧和铈，或它们的混合物。

[0037] 成型体可以随后干燥，和如果合适的话煅烧，温度是 100–500 °C，优选 100–400 °C，例如在氮气、氩气或空气下进行。成型体优选先在 100–200 °C 下干燥，随后在 200–400 °C 煅烧。

[0038] 在单程中氯化氢的转化率可以限制为 15–90 %，优选 40–85 %，特别优选 50–80 %。未反应的氯化氢可以在已经分离出来之后部分或全部循环到氯化氢的催化氧化反应中。氯化氢与氧气在反应器入口处的体积比通常是 1:1 至 20:1，优选 2:1 至 8:1，特别优选 2:1 至 5:1。

[0039] 在步骤 b) (也可以称为骤冷和吸收步骤) 中，产物气体料流 a3 被冷却，并且水和氯化氢作为盐酸水溶液从产物气体料流 a3 中分离出来。热的产物气体料流 a3 通过与骤冷介质、通常是水或稀盐酸在合适的相接触设备中接触来冷却，相接触设备例如是填充塔或板式塔、喷射洗涤器或喷雾塔，其中部分氯化氢通常被骤冷介质吸收。已经以此方式冷却的产物气体料流随后与吸收介质接触。合适的吸收介质是水和任何没有被氯化氢饱和的稀盐酸。优选使用水作为吸收介质。吸收温度通常是 0–150 °C，优选 30–100 °C，吸收压力通常是 0.5–20 巴，优选 1–10 巴。所得的盐酸可以作为骤冷介质用于冷却产物气体料流 a3。

[0040] 离开骤冷和吸收区的气体料流 b 含有氯气、水、氧气、二氧化碳，并通常也包含惰性气体 (主要是氮气)。另外，气体料流 b 可以进一步含有特定量的氯化氢。其可以通过与合适的干燥剂在随后的干燥步骤 c) 中接触而脱除痕量水分。合适的干燥剂例如是浓硫酸、分子筛或吸湿性吸附剂。获得了气体料流 c，其基本不含水并含有氯气、氧气、二氧化碳和可能的惰性气体。

[0041] 在步骤 d) 中，气体料流 b 或 c 和富含氯气的循环料流 f1 通过压缩和冷却而被至少部分地液化，其中所述富含氯气的循环料流 f1 含有氯气、氧气和二氧化碳并且通过膜分离 (参见以下) 获得。通常，将这两种料流合并，并通过单阶段或多阶段压缩将其压缩到 5–50 巴的压力，并同时通过单阶段或多阶段冷却将其冷却到 0 至 –70 °C 的温度。这些料流也可以单独地进行压缩和冷却，在这种情况下获得一种或多种单独液化的料流 d。

[0042] 在随后的气 / 液分离 e) 中，料流 d 被分离成含有氯气、氧气、二氧化碳和可能的惰性气体的气体料流 e1 和含有氯气、氧气和二氧化碳的液体料流 e2。该步骤也称作“闪蒸”。相分离可以通过使气相与液相在简单的容器中分离来进行。在优选的实施方案中，气 / 液分离如下进行：将已压缩的料流 d 引入塔顶并使其按照与正在上升的气相逆流的方向通过该塔，并将离开塔底的部分富含氯气的液相返回到塔顶，如此实现了部分循环。优选从塔底取出的 0–80 重量% 的富含氯气的液体料流被循环，即优选返回到塔顶。在上升气流中存在的二氧化碳从气体料流中溶解出来，并可以随后从氯气中分离出来，不存在蒸馏的问题 (与剩余的氧气一起)。这得到了气体料流 e1，该料流中的二氧化碳含量低，并且可以至少部分循环到氧化区。因此，作为清洗料流从循环到氧化区的料流 e1 或 f1 中分离出来的并从该工艺中排出以防止二氧化碳聚集的这种支流可以保持相对较少，所以经由清洗料流损失的氯气也得到限制。

[0043] 严格地说，步骤 d) 和 g)，即气 / 液分离和液相 e2) 蒸馏得到纯氯气料流 g1，也可以一起在一个塔中进行。但是，优选首先在第一个塔中进行气 / 液分离，随后在另一个塔中通过蒸馏液相来回收氯气。这获得了总体上更好的分离效果和具有更高纯度的氯

气料流 g1。

[0044] 已分离出的气体料流 e1 通常包含 1-40 摩尔%的氯气、1-80 摩尔%的氧气、1-80 摩尔%的氮气、0-30 摩尔%的二氧化碳和 0-20 摩尔%的其它组分例如稀有气体、一氧化碳和氯化氢。

[0045] 液体料流 e2 通常包含 80-100 摩尔%的氯气、0-5 摩尔%的氧气、0-30 摩尔%的二氧化碳和 0-30 摩尔%的其它组分例如稀有气体、一氧化碳和氯化氢。

[0046] 在步骤 f) 中, 至少部分气体料流 e1 被加入膜分离装置中, 并通过膜分离而分级成富含氯气的料流 f1 和氯含量低的气体料流 f2, 气体料流 f2 含有氯气、氧气和二氧化碳。在一个实施方案中, 全部气体料流 e1 被加入膜分离装置中。在另一个实施方案中, 仅仅部分气体料流 e1 被加入膜分离装置中, 其它部分被直接循环到氧化区(步骤 a))。这些支流的比例可以变化。因此, 当流过膜的流量由于膜的老化而降低时, 可以增加被直接循环到氧化区的料流 e1 的支流。

[0047] 气体料流 e1 的温度通常是 <10°C, 优选 <-5°C, 特别优选 <-20°C。在膜分离装置的保留物一侧上的压力通常是 5-50 巴, 优选 15-35 巴。膜分离装置因此可以利用已经通过气/液分离的压缩气体料流 e1 处于高压下的事实。在膜分离装置的渗透物一侧上的压力通常是 1-15 巴, 优选 1-10 巴, 特别优选 1-5 巴。

[0048] 用于得到富含氯的支流和氯含量低的支流的分级操作可以通过具有对于氯气的渗透选择性(即允许氯气比其它气体组分更多地渗透)的膜进行, 或通过允许其它气体、特别是氮气和氧气比氯气更多地渗透的膜来进行。在多阶段膜分离中, 多个不同膜的组合也是可能的, 其中可以组合使用两种类型的膜。第一种膜描述在例如 US5,538,535 中, 后一种类型的膜描述在例如 WO2001/02290 中。

[0049] 膜的分离活性层可以包含聚合物或无机材料例如碳或陶瓷材料。在本发明的方法中, 特别优选使用这样的膜, 其中富含氯气的料流作为渗透物获得并且贫化氯气的料流作为保留物获得。这些膜的分离活性层通常包含聚合物。优选具有低结晶度或其玻璃化转变温度甚至低于膜分离装置的操作温度的那些聚合物。具有至少一个显示上述性能的相的嵌段共聚物也是合适的。

[0050] 合适聚合物的例子是有机硅橡胶, 优选聚二甲基硅氧烷 (PDMS), 特别优选交联的 PDMS。也合适的是全氟化聚合物以及它们的共聚物, 以及聚烯烃共聚物, 例如乙烯/丙烯/二烯三元共聚物 (EPD) 和乙烯/丙烯共聚物 (EPM), 它们对于氯气是足够稳定的。分离活性层可以是稠密层或微孔层。

[0051] 分离活性层通常被施用到对于氯气稳定的单层或多层载体上, 或位于多孔载体的孔中。这些载体可以包含稳定的聚合物, 例如聚四氟乙烯 (PTFE) 或聚偏二氟乙烯 (PVDF), 或无机材料, 例如金属、玻璃、碳或陶瓷。

[0052] 这些膜通常用于气密性外壳中, 其允许保留物空间与渗透物空间在所需要的压力条件下分离。这些膜可以具有平面形状、管状、多通道形状、毛细管形状或缠绕形状, 从而可以获得允许保留物和渗透物之间的分离的合适压力外壳。多个这些元件可以在一个外壳中组合, 形成组件。

[0053] 获得了富含氯气的料流 f1, 其通常含有 5-50 摩尔%、优选 15-30 摩尔%的氯气。氯含量低的料流 f2 通常仍然具有 0.1-5 摩尔%、优选 0.1-3 摩尔%、特别优选 0.1-1

摩尔%的氯含量。

[0054] 富含氯气的料流 f1 作为循环料流被再循环到冷却和压缩步骤 d)。

[0055] 氯含量低的料流 f2 可以作为废气流从工艺中排出，或者至少部分再循环到氧化区（步骤 a)）。氯含量低的料流 f2 可以全部或仅仅部分地再循环到氧化区，在后一种情况下另一个支流作为清洗料流从工艺中排出。

[0056] 在气/液分离中获得的液体料流 e2 随后进行分馏，得到氯气料流 g1 和基本包含氧气和二氧化碳的料流 g2。蒸馏通常在具有例如 5-30 个理论塔板的蒸馏塔中进行，温度是 -50°C 至 +90°C，压力是 4-40 巴。以此方式获得的氯气料流 g1 通常具有 95-100 摩尔%的氯含量。料流 g2 基本上包含氧气和二氧化碳，并且这两种组分通常以至少 50 摩尔%的量存在，该料流 g2 从工艺中作为废气流排出。

[0057] 下面参考附图说明本发明。

[0058] 图 1 是显示本发明工艺实施方案的示意图。

[0059] 将氯化氢料流 I 和含有工业级氧气的料流 II 加入氯化氢氧化区中，所述氯化氢氧化区包括作为流化床反应器构造的主反应器 1 和作为固定床反应器构造的后反应器 2。离开后反应器 2 的产物气体混合物 IIb 基本上包含氯气、水蒸气、氧气、氯化氢和二氧化碳，使所述产物气体混合物 IIb 与已冷却的稀盐酸 V 在相接触设备 3 例如填充塔、喷射洗涤器或喷雾塔中接触，得到浓度更高的盐酸料流 XVI (HCl 含量是 20-35 重量%)。侧馏分 IV 仍然含有 HCl，其与水 VI 在吸收塔 4 例如填充塔或板式塔中接触，得到稀盐酸料流 V (HCl 含量是 1-15 重量%)，将其冷却并作为骤冷介质输送到相接触设备 3 中。离开氯化氢吸收塔 4 的料流 VII 含有基本上氯气、氧气和二氧化碳，并仍然含有痕量的水。该料流与浓硫酸在板式塔或填充塔 5 中接触，从而除去痕量的水。所得的基本不含水的料流 VIII 随后在包括具有中间冷却（冷却剂：水）和后续换热器（用盐水冷却）的多阶段压缩器的压缩和冷却阶段 6 中被压缩到约 15-35 巴的压力，并冷却到约 -20°C 至 -50°C 的温度，使得主要部分的氯气被液化。所得的部分液化的料流 IX 被加入相分离设备 7。该设备优选是填充塔，其中料流 9 在塔顶引入，在塔底取出的部分富含氯气的液相被循环，即在塔顶再引入。已经分离出来的气相 X 基本上包含氯气、氧气和二氧化碳。该料流 X 被加入膜分离装置 9 中，并在那里分级得到基本包含氧气和二氧化碳的富含氯的料流 XI，和氯含量低并主要包含氧气和一些二氧化碳的料流 XV。富含氯的料流 XI 被循环到压缩和冷却阶段 6 的上游。从料流 XV 中分离出清洗料流 XVII，并从工艺中排出。但是，料流 XV 的主要部分被循环到主反应器 1。离开相分离装置底部的液氯料流 XII 仍然含有二氧化碳和氧气，将其加入蒸馏塔 8 中。蒸馏塔 8 例如是具有 10-20 个理论塔板并在 -50°C 至 +90°C 的温度和 4-40 巴压力下操作的板式塔。这得到作为底部取出料流的氯含量 >95 重量%的纯氯气料流 XIII，和包含二氧化碳和氧气以及仅仅非常少量氯（通常 <5 重量%）的侧料流 XIV，并从工艺中排出。

[0060] 图 2 是本发明方法的另一个实施方案的示意图。

[0061] 与图 1 所示的方法不同，支流 XXI 从由气/液分离获得的气相 X 中分离出去，并直接循环到主反应器 1。另一个支流 XX 被加入膜分离装置 9，其中所得的氯含量低的料流作为清洗料流 XVII 从工艺中排出。

[0062] 图 3 是本发明方法的另一个实施方案的示意图。

[0063] 与图 2 所示的方法不同，氯含量低且由膜分离获得的料流 XVIII 的第一个支流 XVII 作为清洗料流从工艺中排出，第二个支流 XIX 被循环到主反应器 1。

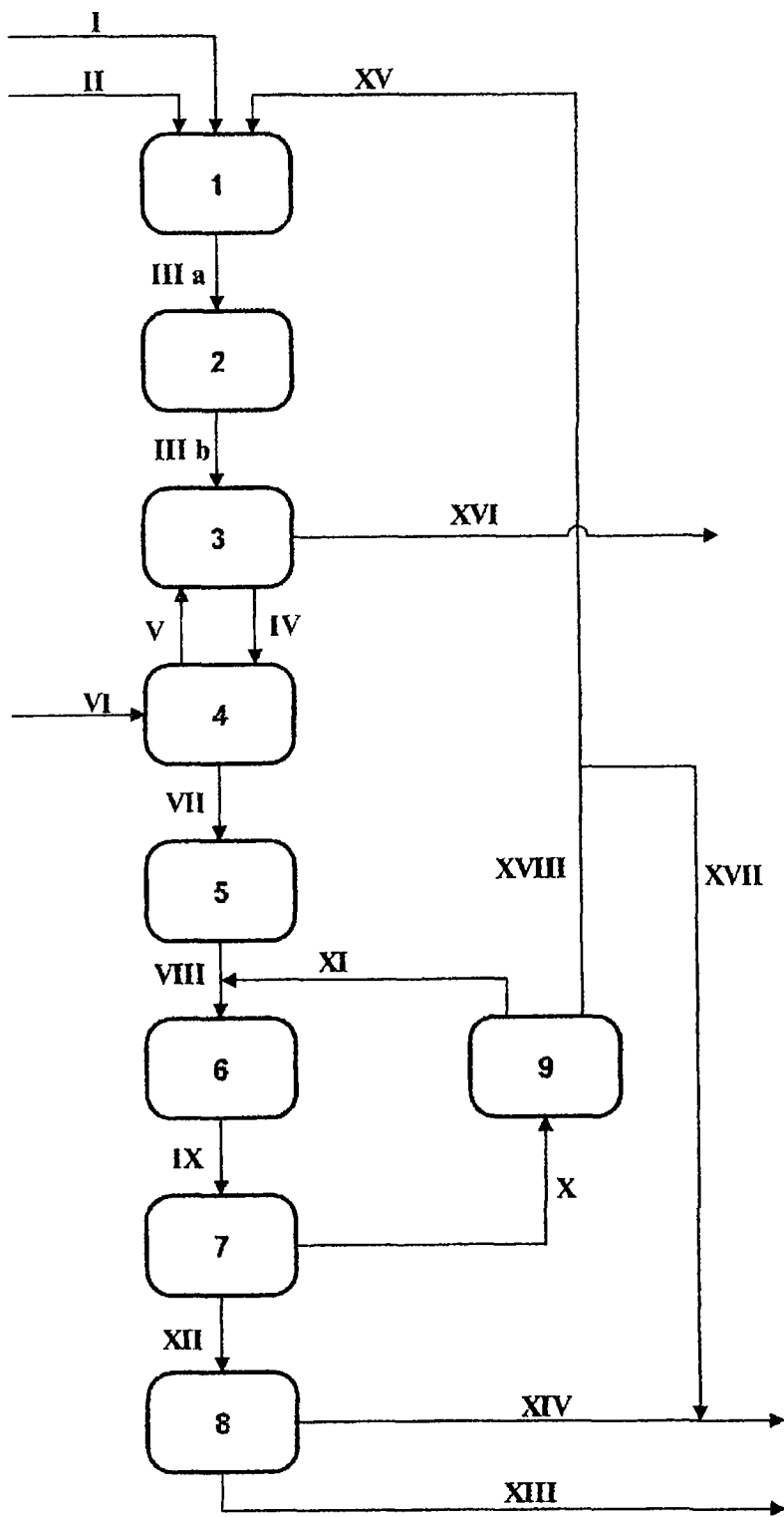


图 1

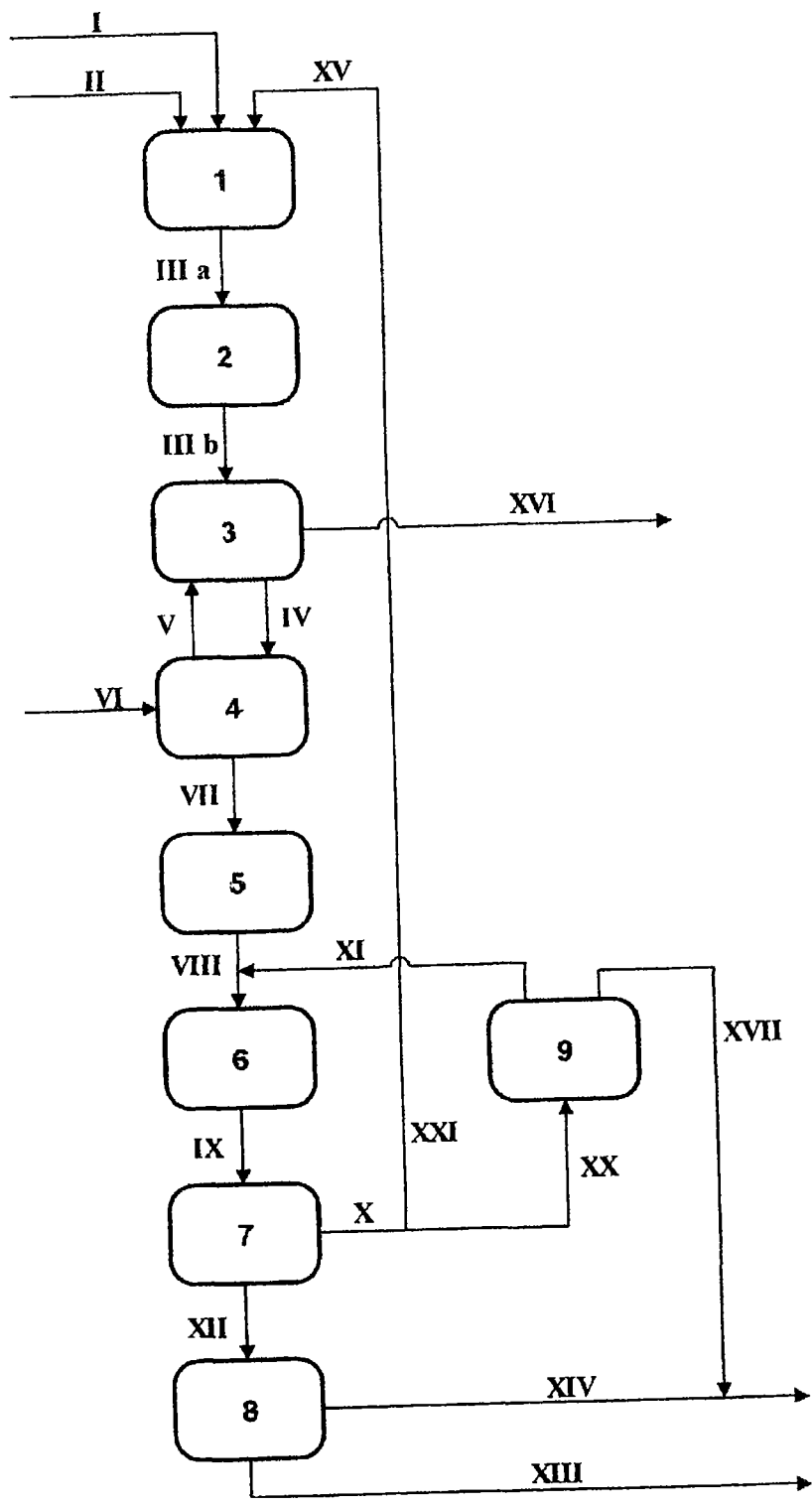


图 2

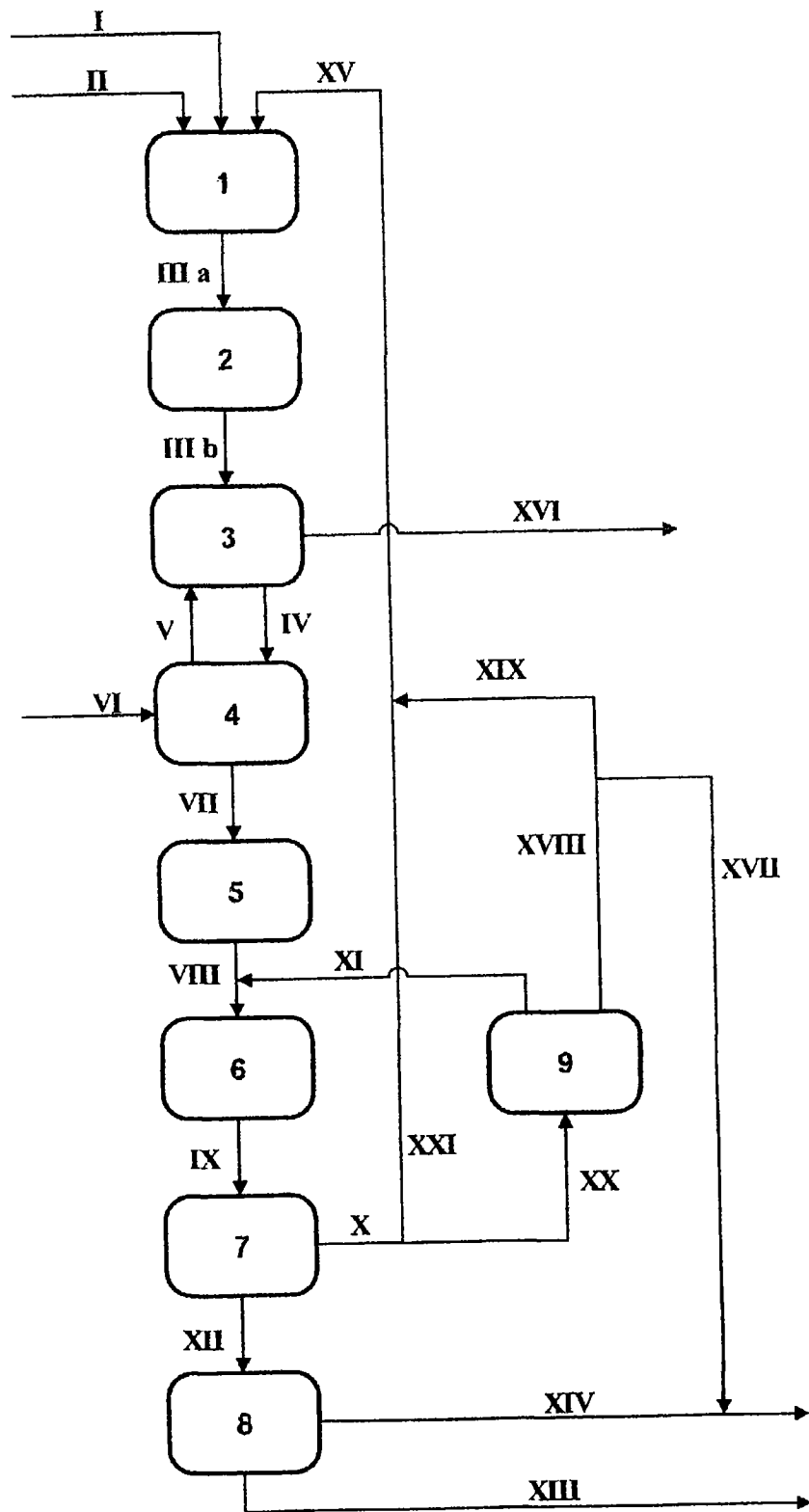


图 3