



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480022727.4

[43] 公开日 2006年9月13日

[11] 公开号 CN 1832902A

[22] 申请日 2004.8.6

[21] 申请号 200480022727.4

[30] 优先权

[32] 2003.8.8 [33] DE [31] 10336522.2

[86] 国际申请 PCT/EP2004/008872 2004.8.6

[87] 国际公布 WO2005/014470 德 2005.2.17

[85] 进入国家阶段日期 2006.2.8

[71] 申请人 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

M·赛辛 O·梅特尔基纳

L·塞德曼 E·施特勒费尔

K·哈特

[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 1 页 说明书 8 页 附图 1 页

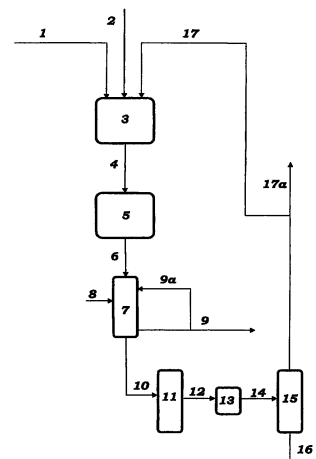
[54] 发明名称

制备氯气的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种通过催化气相氧化制备氯气的方法。所述方法包括以下步骤：a) 提供包含氯化氢的进料气流 I 和包含氧的进料气流 II；b) 在第一氧化阶段，将进料气流 I、进料气流 II、任选地含氯化氢的循环流 Ia 和任选地含氧循环流 IIa 送入第一氧化区，并使其与第一氧化催化剂接触，其中使第一分量的氯化氢氧化成氯气，并且得到包含氯气、未反应的氧气、未反应的氯化氢和水蒸汽的气流 III；c) 在第二氧化阶段，将气流 III 送入第二氧化区，并与至少一种其它氧化催化剂接触，其中使第二分量的氯化氢氧化成氯气，并且得到包含氯气、未反应的氧气、未反应的氯化氢和水蒸汽的产品气流 IV；d) 从产品气流 IV 中分离氯气、任选地循环流 Ia 和任选地循环流 IIa。本发明方法的特征在于在第一氧化区中使用的第一氧化催化剂位于流

化床中，在第二氧化区中使用的一种或多种其它氧化催化剂位于固定床中。



1、一种通过氯化氢的催化气相氧化制备氯气的方法，其包括以下步骤：

a) 提供包含氯化氢的进料气流 I 和包含氧的进料气流 II；

b) 在第一氧化阶段，将进料气流 I、进料气流 II、如果需要的包含氯化氢的循环流 I a 和如果需要的含氧循环流 II a 送入第一氧化区，并使其与第一氧化催化剂接触，使得第一部分量的氯化氢被氧化成氯气，并且得到包含氯气、未反应的氧气、未反应的氯化氢和水蒸汽的气流 III；

c) 在第二氧化阶段，将气流 III 送入第二氧化区，并使其与至少一种其方氧化催化剂接触，使得第二部分量的氯化氢被氧化成氯气，并且得到包含氯气、未反应的氧气、未反应的氯化氢和水蒸汽的产品气流 IV；

d) 从产品气流 IV 中分离氯气、如果需要的循环流 I a 和如果需要的循环流 II a，

其中在第一氧化区中的第一氧化催化剂存在于流化床中，在第二氧化区中的一种或多种其它氧化催化剂存在于固定床中。

2、如权利要求 1 的方法，其中第一氧化区的温度是 280-360℃，第二氧化区的温度是 220-320℃。

3、如权利要求 1 或 2 的方法，其中第二氧化区仅包括一个固定床反应器。

4、如权利要求 1-3 中任一项的方法，其中第二氧化区仅有一个温度区。

5、如权利要求 1-4 中任一项的方法，其中氧化催化剂包括在选自二氧化硅、氧化铝、二氧化钛和二氧化锆中的载体上的氧化钨。

6、如权利要求 1-5 中任一项的方法，其中步骤 d) 包括以下步骤：

d1) 从产品气流 IV 分离出氯化氢和水，产生包含氯气和氧气的气流 V；

d2) 干燥气流 V；

d3) 从气流 V 中分离出含氧流，如果需要的话将至少部分含氧流作为含氧循环流 II a 循环到第一氧化区，留下含氯产品流 VI；

d4) 在适当时，进一步纯化含氯产品流 VI。

制备氯气的方法

本发明涉及制备氯气的方法。

在 Deacon 于 1868 年开发的氯化氢的催化氧化方法中，氯化氢在放热平衡反应中借助于氧被氧化为氯气。氯化氢向氯气的转化使得氯气的生产能够从用氯碱电解生产氯化钠中分离出来。这样的分离是有吸引力的，因为世界对氯气的需求比对氯化钠的需求增长得更快。此外，氯化氢作为例如光气化反应、异氰酸酯生产的副产品大量获得。在异氰酸酯生产中形成的氯化氢主要用于将乙烯氧氯化为 1,2 - 二氯乙烷，1,2 - 二氯乙烷进一步加工成氯乙烯，并且最终成为 PVC。因而，Deacon 法可以也使氯气的生产从异氰酸酯生产和氯乙烯生产中分离出来。

EP-B 0 233 773 描述了在流化床法中氯化氢在粉状氧化铬催化剂上的催化氧化。

流化床法使得可以非常等温地操作该方法。这样能够很大程度地避免催化剂床中局部过热区域的形成，也就是“热点”的形成。然而，流化床法有缺点。这些缺点包括放大试验中的困难，在流化床反应器的操作过程中有时相当多的催化剂材料与反应气体一起排放，和催化剂颗粒粘合导致流化床不稳定的风险。在低的操作温度下催化剂颗粒粘合（“粘附”）的风险特别大。

固定床法没有上述缺点。它们一般使用带介质冷却的塔板反应器或管壳式反应器进行。在 EP-A 0936184 中，Deacon 反应在使用钨催化剂的固定催化剂床上进行。然而，在固定催化剂床上进行放热反应一般会导致“热点”的形成。这些热点对催化剂的寿命产生不利影响，因此在可能的场合应当避免。虽然已经知道一些降低热点形成风险的措施，例如使用惰性材料稀释的催化剂床和/或使用催化活性沿流动方向逐渐增加（由于用活性

成分对催化剂载体的不同浸渍或床的不同稀释)的结构化催化剂床,但至今未能完全抑制热点的形成。此外,催化剂床的稀释减少了该方法中可能的时空产率。

本发明的一个目的是提供一种从氯化氢制备氯气的改进方法,该方法弥补了现有技术的缺点。

我们已发现一种通过氯化氢的催化气相氧化制备氯气的方法能实现这一目的,该方法包括以下步骤:

a) 提供包含氯化氢的进料气流 I 和包含氧的进料气流 II;

b) 在第一氧化阶段,将进料气流 I、进料气流 II、如果需要的包含氯化氢的循环流 I a 和如果需要的含氧的循环流 II a 送入第一氧化区,并且将其与第一氧化催化剂接触,使得第一部分量的氯化氢被氧化成氯气,并且得到包含氯气、未反应的氧气、未反应的氯化氢和水蒸汽的气流 III;

c) 在第二氧化阶段,将气流 III 送入第二氧化区,并使其与至少一种其它(further)氧化催化剂接触,使得第二部分量的氯化氢被氧化成氯气,并得到包含氯气、未反应的氧气、未反应的氯化氢和水蒸汽的产品气流 IV;

d) 从产品气流 IV 中分离氯气、如果需要的循环流 I a 和如果需要的循环流 II a,

其中在第一氧化区中的第一氧化催化剂存在于流化床中,而在第二氧化区中的其它氧化催化剂存在于固定床中。

这样提供一种至少两阶段的方法,其中第一部分氯化氢的转化在流化床反应器阶段实现,而第二部分氯化氢的转化在一个或多个固定床反应器阶段实现。

由于 Deacon 反应是放热平衡反应,所以从热力学观点来看,在最低温度下进行是有利的,在该最低温度下催化剂仍然有足够的活性达到很高的转化率。然而,低温一般与低时空产率联系在一起。由于放出大量的热,高的时空产率一般与高温相配。

由于在流化床中没有形成热点的风险,所以在流化床反应器阶段 b) 中的第一部分量的氯化氢的反应能够在高温和高时空产率下进行。由于热

动力学上可实现的转化仅取决于第二氧化阶段 c)，即固定床反应器阶段，所以在流化床阶段，高温不会对本发明的方法中能够达到的最大总转化率产生不利影响。然而，这一阶段能够在明显较低的温度下操作以获得最佳的热动力学平衡点，不会过分降低必须达到的时空产率，因为转化的主要部分在流化床中提前完成，其中该平衡点远离产品一侧。由于部分转化发生在流化床阶段 b) 中，并且所生成的气流 III 用产品气体稀释，所以在固定床反应器阶段 c) 仅有微小的形成热点的风险，而通过其它措施如使用结构化催化剂床能够进一步减小该风险。由于流化床反应器阶段能够在较高温度下进行，所以同样降低了流化床中催化剂颗粒的粘合（也称为“催化剂粘附”）的风险。

在第一工艺步骤 a) 中，提供包含氯化氢的进料气流 I。氯化氢例如在由相应的聚胺和光气制备芳族聚异氰酸酯如甲苯二异氰酸酯 (TDI) 和二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI) 的过程中、在酰氯的制备中、在芳族化合物的氯化过程中、在氯乙烯的制备中和在聚碳酸酯的制备中获得。氯化氢可含有例如 100-3000ppm 作为杂质的烃或氯代烃。此外，还可存在其它气体成分，例如一氧化碳、二氧化碳、氮气和其它惰性气体，典型地以 0-1 体积% 的量存在。

杂质能够从进料气流中除去，例如通过进料气流中烃和氯代烃的催化燃烧或者在适当吸收剂上吸收烃和氯代烃。烃或氯代烃也可以在氧化阶段通过燃烧发生反应。在这种情况下，原则上存在形成二恶英的风险，特别是当存在氯代烃如一氯苯时。为避免二恶英的形成，一般需要如本发明的方法那样精确控制反应温度。

氯化氢优选作为气体加入。有利的是部分量的氯化氢作为液态盐酸进料，以便利用盐酸蒸发的热焓，并且因而节省反应器中的热交换器面积。

此外，提供包含氧的进料气流 II。进料气流 II 可以包含纯氧、工业级氧如浓度为 94% 或 98 体积% 的工业氧、空气或其它氧气/惰性气体混合物。由于惰性气体的比例高，空气不是优选的；由于成本因素，纯氧不是优选的。

在第一氧化阶段 b) 中, 将进料气流 I、进料气流 II、如果需要的包含氯化氢的循环流 I a 和如果需要的含氧的循环流 II a 送入第一氧化区, 并与在第一氧化区中以流化床状态存在的第一氧化催化剂接触。

以超过化学计量的量使用氧是有利的。例如, $\text{HCl}:\text{O}_2$ 的一般比率为 4:1.5 至 1:1。因为无需担心选择性降低, 所以在较高压力和相应比大气压力下更长的停留时间条件下操作在经济上是有利的。在纯固定床方法中, 由于相应的较低流速, 较高压力导致热点的风险增加, 本发明的方法避免了该风险。

第一工艺步骤在流化床反应器中进行。流化床反应器可以是圆锥形或者优选为圆柱形。

从进料气流形成的流化气体在底端通过分布器或喷嘴板引入。

可将热交换器装入流化床反应器。可将这些交换器设置为例如管壳式、U 形、盘管或板式热交换器。可将热交换器按照水平、垂直或沿一角度排列。

流化床反应器中位于流化床上方的分层区(催化剂颗粒/气体), 称为稀相区优选为圆柱状。因为固体的排放随着横截面的增加而减少, 所以经济的是使稀相区横截面比流化床的直径宽。

流化床的直径一般是 0.1-10m。稀相区的高度一般是流化床高度的 20-500%, 优选 50-250%。流化床中的空管气体速度一般是 0.05-20m/s, 优选 0.1-1.0m/s。稀相区中的空管气体速度一般是 0.01-2m/s, 优选 0.05-0.5m/s。流化床反应器中的压力一般是 1-15 巴。流化床中的温度一般是 250-450℃, 优选 280-360℃。流化床中从进料气流形成的流化气体的停留时间一般是 1-300s, 优选 1-30s。

适用于第一氧化阶段的氧化催化剂可以包括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。通过将氯化钨涂覆到载体上、然后干燥或干燥并煅烧, 能够得到合适的催化剂。合适的催化剂还可以包括除了钨化合物之外或替代钨化合物的其它贵金属例如金、钼、铂、钨、铌、银、铜或铈的化合物。合适的催化剂还可以包

括氧化铬(III)。

形成流化床的第一氧化催化剂的载体的体积密度是 0.1-10kg/l, 优选 0.50-2 kg/l。催化剂的孔体积是 0.01-2ml/g, 优选是 0.2-1.0ml/g, 平均粒径是 1-1000 μm , 优选是 10-200 μm 。

得到了包含氯、未反应的氧、未反应的氯化氢和水蒸汽的气流III。被气流III从流化床中带出的第一氧化催化剂颗粒在固体沉淀步骤中从气流III中分离出来。固体的沉淀可在旋风分离器中或由固体过滤器完成。

如果在旋风分离器中分离催化剂, 则分离粒径, 即留在旋风分离器中的催化剂颗粒的最小粒度, 一般是 0.1-100 μm , 优选 1-10 μm 。如果由固体过滤器分离催化剂, 则分离粒径, 即被固体过滤器留下的催化剂颗粒的最小粒度, 一般是 0.01-100 μm , 优选 0.01-10 μm 。固体过滤器可以在有或没有过滤器清洗的情况下操作。还可以串联连接旋风分离器和固体过滤器。此外, 为了避免在旋风分离器或固体过滤器的故障事故中排放固体或者损坏旋风分离器或过滤烛管, 可以在主要的过滤器的下游安装额外的“安全网”过滤器。

在第一氧化阶段 b) 中氯化氢的转化率一般是 40-80%。

在第二氧化阶段 c) 中, 将气流III送入第二氧化区, 并与至少一种的其它氧化催化剂接触, 使得第二部分量的氯化氢被氧化成氯气。一种或多种的其它氧化催化剂存在于固定床中。

合适的其它氧化催化剂可以包括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。例如通过将氯化钨涂覆在载体上, 然后干燥或干燥并煅烧, 能够得到合适的催化剂。合适的催化剂还可以包括除了钨化合物之外或替代钨化合物的其它贵金属例如金、钯、铂、钼、铀、银、铜或铱的化合物。合适的催化剂还可以包括氧化铬(III)。

第二氧化区可以包括一个或多个固定床反应器。在本发明的优选实施方案中, 第二氧化区正好包括一个固定床反应器, 该反应器可以使用结构化催化剂床来运行(见上)。

绝热或优选等温或近似等温地，优选在管壳式反应器中，在非均相催化剂上进行工艺步骤 c)，反应器温度是 180-400℃，优选是 200-350℃，特别优选是 220-320℃，并且压力是 1-25 巴，优选是 1.2-20 巴，特别优选是 1.5-17 巴，尤其是 2.20-15 巴。

在一个实施方案中，催化剂活性沿流动方向增加的结构化催化剂床用于第二氧化区。这种固定床有两个或多个不同活性的区域。催化剂床的结构化可以通过使用不同活性的催化剂实现，这些催化剂是通过用活性成分对催化剂载体的不同浸渍或用惰性材料对催化剂的不同稀释得到的。关于惰性材料，可以使用例如由二氧化钛、二氧化锆或其混合物、氧化铝、滑石、陶瓷、玻璃、石墨或不锈钢制成的环、圆柱或球。惰性材料优选具有与催化剂成型体的外形相似的外观形状。

在本发明的一个实施方案中，第二氧化区的固定床包括两个或更多个位于固定床不同区域中的其它氧化催化剂，氧化催化剂的活性沿流动方向降低。

在另一实施方案中，第二氧化区有两个或更多个温度区。

通过适当数量的两个或更多个独立的热交换回路，可以彼此独立地控制两个或更多个温度区的温度。每个固定床反应器可以有多个温度区。在本发明的一个实施方案中，第二氧化区仅包括一个具有两个或更多个温度区的固定床反应器。固定床反应器优选仅有一个温度区。

合适的催化剂成形体包括任意形状，优选丸状、环状、圆柱状、星形、车轮形或球形，特别优选环状、圆柱状或星形挤出物。

合适的多相催化剂特别是在载体材料上的钌化合物或铜化合物，这些化合物也可以掺杂；优选掺杂或未掺杂的钌催化剂。合适的载体材料是例如二氧化硅、石墨、具有金红石或锐钛矿型结构的二氧化钛、二氧化锆、氧化铝或其混合物，优选二氧化钛、二氧化锆、氧化铝或其混合物，特别优选 γ -或 δ -氧化铝或其混合物。

负载的铜催化剂或负载的钌催化剂可以例如通过用 CuCl_2 或 RuCl_3 的水溶液和如果需要的优选为其氯化物形式的掺杂促进剂浸渍载体材料获

得。可以在载体材料浸渍后或优选浸渍前进行催化剂的成形。

适于掺杂的促进剂是碱金属如锂、钠、钾、铷和铯，优选锂、钠和钾，特别优选钾；碱土金属如镁、钙、锶和钡，优选镁和钙，特别优选镁；稀土金属如铈、钇、镧、铈、镨和钕，优选铈、钇、镧和铈，特别优选镧和铈；或其混合物。

成形体可以在例如 100-400℃下，例如在氮气、氩气或空气气氛中干燥，如果适当的话进行煅烧。成形体优选先于 100-150℃干燥，然后在 300-400℃下煅烧，优选在空气气氛中进行。

基于总的转化率，氯化氢在第二氧化阶段 c) 中的转化率一般是 20-60%。氯化氢在第一和第二氧化阶段中的累积转化率一般是 70-95%。未反应的氯化氢可以被分离出来，并且部分或者全部返回第一氧化区。

得到包含氯、未反应的氧、未反应的氯化氢和水蒸汽的产品气流 IV。

在本方法的 d) 部分，氯气从产品气流 IV 中分离出来。为了这一目的，一般进行步骤 d1) 到 d4)：

d1) 从产品气流 IV 中分离氯化氢和水，产生包含氯气和氧气的气流 V；

d2) 干燥气流 V；

d3) 从气流 V 中分离出含氧流，和如果需要的话将其至少一部分作为含氧循环流 II a 回流到第一氧化区，留下含氯产品流 VI；

d4) 如果适当的话进一步纯化含氯产品流 VI。

可以通过冷却浓缩出盐酸水溶液，将未反应的氯化氢和水蒸汽从产品气流 IV 中分离出来。优选在稀盐酸或水中吸收氯化氢。

在本发明的一个实施方案中，分离步骤 d1) 按如下所述进行。在这种情况下，将产品气流 IV 在吸收区中与水或 c1 浓度的稀盐酸接触，并且氯化氢在此处被吸收，生成 c2 浓度的盐酸和包含氯气和氧气的气流 V。

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 c1 按氯化氢计一般可高达 25 重量%，例如约 15 重量%。吸收温度一般是 0-150℃，优选从 30-100℃；并且吸收压力一般是 0.5-20 巴，优选从 1-15 巴。

该步骤产生包含氯气和氧气或基本上由这些气体组成的气流 V。它一

般仍含有痕量的水分。因此，通常要进行干燥步骤 d2)，在该步骤中气流 V 与合适的干燥剂接触，从而除去痕量的水分。合适的干燥剂例如是浓硫酸、分子筛或吸湿剂。

在另一工艺步骤 d3) 中，含氧流从气流 V 中分离出来并且至少部分能够作为含氧循环流 II a 回流到氧化区。优选通过蒸馏分离氧，一般温度在从 -20 到 +50℃ 的范围内，并且压力在 1-20 巴的范围内，在具有 10-100 个理论塔板的蒸馏塔中蒸馏。含氧循环流 II a 经常处于高压下。

该步骤留下随后可以进一步纯化的含氯产品气流 VI。

下面借助于附图阐明本发明。

附图显示本发明方法的一个实施方案的工艺流程图。

将含氧进料气流 1、包含氯化氢的进料流 2 和含氧循环流 17 送入流化床反应器 3，在这里，部分氯化氢被氧化为氯气。将所得到的包含氧气、氯气、未反应的氯化氢和水蒸汽的料流 4 送入管壳式反应器 5。该反应器包括固定催化剂床。得到包含氯气、未反应的氧气、未反应的氯化氢和水蒸汽的产品气流 6。将产品气流 6 引入到可以设置为骤冷器的冷却器/冷凝器 7 中。盐酸 9 在冷却器 7 中冷凝出来。如果需要，可以将水 8 送入骤冷器 7 作为骤冷或吸收介质，而稀盐酸的支流 9a 可以回流到骤冷器作为骤冷介质。基本上不含氯化氢并包含氯气和氧气以及微量水蒸汽的气流 10 离开骤冷器 7 并通到干燥段 11。在干燥段 11，将气流 10 与合适的吸收介质例如硫酸、分子筛或其它吸湿剂接触，从而除去痕量的水。可以在干燥塔或多个并联的交替再生的干燥塔中进行干燥段 11。将包含氯气和氧气的干燥气流 12 或 14 (任选地设置压缩器 13) 送入冷凝器 15，在这里氧气被分离出来并作为循环流 17 回流到氯化氢氧化反应器。得到包含氯气的产品气流 16。液态粗氯产品优选通过蒸馏纯化。为了避免惰性气体成分的积聚，提供吹扫气流 17a。

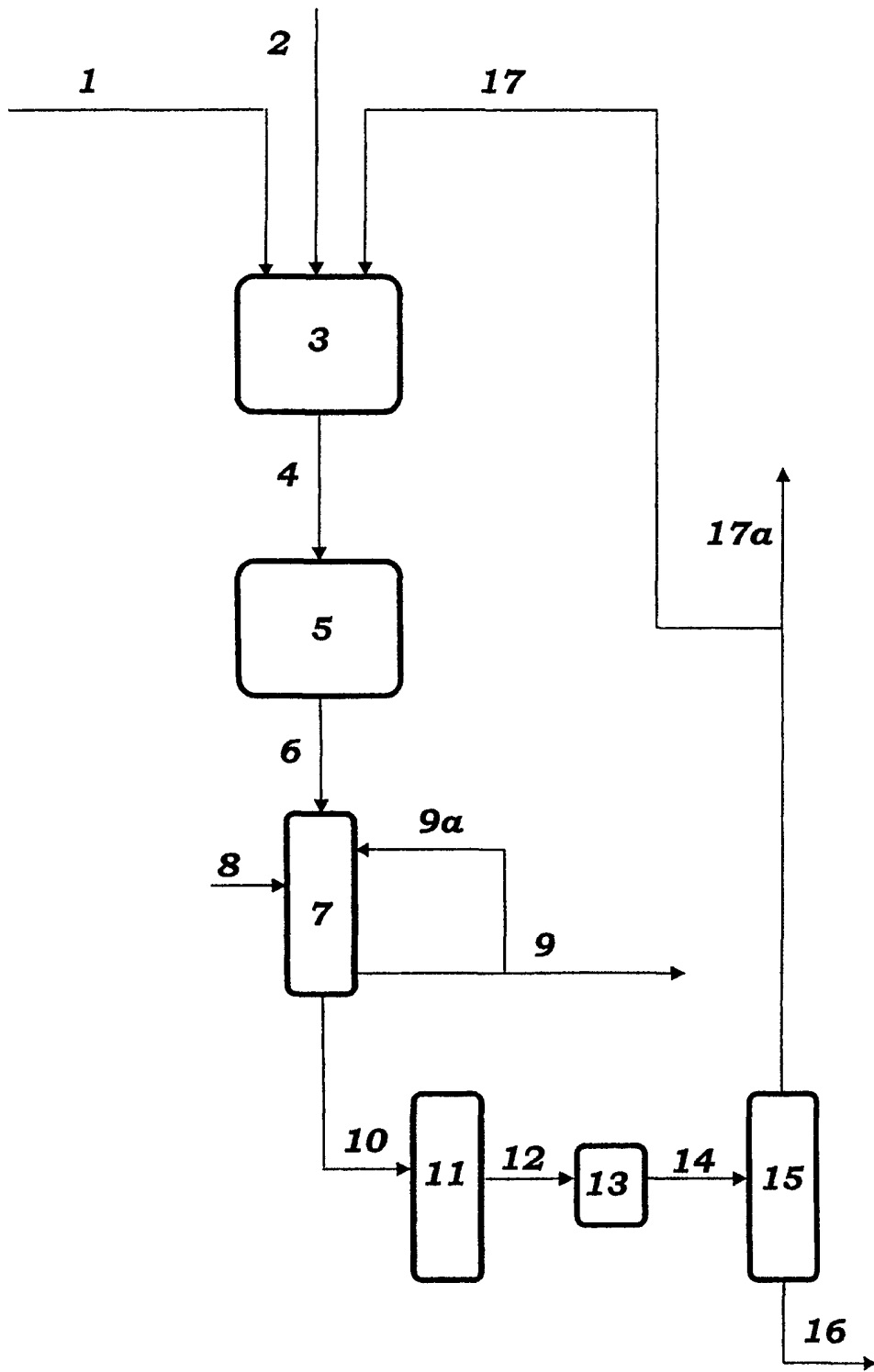


图1