

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C01B 7/04 (2006.01)

B01J 23/46 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00805377.4

[45] 授权公告日 2006年7月5日

[11] 授权公告号 CN 1262472C

[22] 申请日 2000.1.19 [21] 申请号 00805377.4

[30] 优先权

[32] 1999.1.22 [33] JP [31] 14236/99

[86] 国际申请 PCT/JP2000/000210 2000.1.19

[87] 国际公布 WO2000/043313 日 2000.7.27

[85] 进入国家阶段日期 2001.9.21

[71] 专利权人 住友化学工业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 岩永清司 铃田哲也 森康彦

吉井政之

审查员 李明霞

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 曹雯 杨丽琴

权利要求书 2 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

氯的制造方法

[57] 摘要

氯的制造方法，该方法是在催化剂的存在下，通过用含氧气体把含氯化氢气体中的氯化氢氧化来制造氯，其中，氯化氢的氧化反应在由至少两个串联排列的催化剂填充层构成的反应段中进行，而且在该反应段中至少有一个反应段的温度控制按热交换方式进行。按照该制造方法，能够抑制催化剂填充层的过热的热点，并能有效地利用催化剂填充层，因此，不但能维持催化剂的稳定活性，并且能稳定地以高收率制得氯。

1. 氯的制造方法，该方法是在催化剂的存在下，通过用含氧气体把含氯化氢气体中的氯化氢氧化来制造氯，其中，氯化氢的氧化在由至少两个串联排列的催化剂填充层构成的反应段中进行，而且，将具有由串联排列的催化剂填充层构成的反应段的反应管进行并列排列、使用在外侧具有夹套的多管式热交换器型的固定床多管式反应器，在该反应段中至少有一个反应段的温度控制通过热交换方式进行。

2. 如权利要求 1 所述的氯的制造方法，其中，由至少两个串联排列的催化剂填充层构成的反应段通过将至少两种催化剂填充到反应管内来形成。

3. 如权利要求 1 所述的氯的制造方法，其中，由至少两个串联排列的催化剂填充层构成的反应段通过对至少两个反应段的温度进行独立控制的方法来形成。

4. 如权利要求 1 所述的氯的制造方法，其中，该反应段中至少有两个反应段的温度控制通过热交换方式进行。

5. 如权利要求 1 所述的氯的制造方法，其中，全部反应段的温度控制按热交换方式进行。

6. 如权利要求 1 所述的氯的制造方法，其中，在由至少两个串联排列的催化剂填充层构成的反应段中，作为最初导入原料的反应段的第 1 反应段在全部反应段中所占的比例在 70 体积%以下。

7. 如权利要求 1 所述的氯的制造方法，其中，只实质性填充催化剂、实质性填充催化剂和惰性物质、实质性填充催化剂和载体，或者同时实质性填充催化剂、惰性物质和载体，使第 1 反应段的热导率最高。

8. 如权利要求 1 所述的氯的制造方法，其中，从第 1 反应段向最终反应段，只实质性填充催化剂、实质性填充催化剂和惰性物质、实质性填充催化剂和载体，或者同时实质性填充催化剂、惰性物质和载体，使反应段的热导率沿着气体的流动方向顺次降低。

9. 如权利要求 1 所述的氯的制造方法，其中，从第 1 反应段向最终反应段，在该反应段中，只实质性填充催化剂、实质性填充催化剂和惰性物质、实质性填充催化剂和载体，或者同时实质性填充催化剂、惰性物质和载体，使反应段的活性沿着气体的流动方向顺次升高。

10. 如权利要求 1 所述的氯的制造方法，其中，最终反应段的出口的

气体温度为 200~350℃。

11. 如权利要求 1 所述的氯的制造方法, 其中, 空塔基准的气体线速度为 0.2~10 m/s。

12. 如权利要求 1 所述的氯的制造方法, 其中, 将含氧气体分隔开地导入反应段中。

## 氯的制造方法

5

### 技术领域

本发明涉及氯的制造方法。更详细地说，本发明涉及通过使用含氧气体把含氯化氢气体中的氯化氢氧化来制造氯的方法。

### 背景技术

众所周知，氯可作为氯乙烯和光气等的原料使用，它可通过将氯化氢氧化来制得。例如已知的方法有，在催化剂的存在下使氯化氢与分子状态的氧接触来将其氧化，从而制得氯，但是在该方法中要使用一种被称为 Deacon 催化剂的铜系催化剂，为使这种铜系催化剂具有优良的活性，有许多方案提出向氯化铜和氯化钾中添加作为第三成分的各种不同的化合物。另外，除了使用 Deacon 催化剂的方法之外，还有人提出了使用氧化铬或其化合物作为催化剂的方法，使用氧化钨或其化合物作为催化剂的方法等。

然而，氯化氢的氧化反应是一种放热反应，其放热量达到 59 kJ/mol 氯，因此，从减轻催化剂的热劣化和确保工艺运转的稳定性和容易性的观点考虑，很重要的一点是要抑制在催化剂填充层中过度的热点。另外，在最坏的情况下，过度的热点还会引起反应的失控，并且氯化氢和/或氯还会引起设备材料的高温气体腐蚀的问题。

在杂志“触媒”（Vol.33, No.1 (1991)）中记载，对于使用氧化铬作为催化剂来使纯氯化氢与纯氧反应的方法来说，如果采用固定床形式的反应器就很难消除热点，因此在实际的装置中必须采用流化床反应器。

### 发明内容

鉴于上述的情况，本发明的目的是提供一种氯的制造方法，该方法是通过使用含氧气体把含氯化氢的气体中的氯化氢氧化来制造氯，由于该方法能够抑制催化剂填充层过度的热点，并能有效地利用催化剂填充层，所以该方法不但能维持催化剂的稳定活性，而且能够稳定地以高收率制得氯，因此，从催化剂成本、设备成本、运行成本、工艺运转的稳定性和容易性等观点考虑都十分有利。

5 为了达到上述目的，可以按本发明的方法来制造氯，即：在催化剂的存在下，使用含氧气体把含氯化氢的气体中的氯化氢氧化来制造氯，氯化氢的氧化反应在由至少两段串联排列的催化剂填充层构成的反应段中进行，而且该反应的中的至少一个反应段用热交换方式进行温度控制。

### 发明的实施方案

作为本发明方法中的含氯化氢的气体，可以使用通过氯化化合物的热分解反应、燃烧反应、有机化合物的光气化反应、脱氯化氢反应或氯化反应、焚烧炉的燃烧等产生的含氯化氢的任何气体。

10 在含氯化氢气体中的氯化氢浓度通常在 10 体积%以上，优选在 50 体积%以上，更优选在 80 体积%以上。在氯化氢的浓度低于 10 体积%的情况下，在把生成的氯分离回收和/或把未反应的氧再循环使用时都会使再循环操作变得很麻烦。

15 在含氯化氢的气体中，作为氯化氢以外的成分，可以举出：邻二氯苯、一氯代苯等的氯代芳烃；甲苯、苯等的芳烃；氯乙烯、1,2-二氯乙烷、甲基氯、乙基氯、丙基氯、烯丙基氯等的氯代脂烃；甲烷、乙炔、乙烯、丙烯等的脂烃；氮、氩、二氧化碳、一氧化碳、光气、氢、硫化羰、硫化氢等的无机气体。在氯化氢与氧的反应中，氯代芳烃和氯代脂烃被氧化成二氧化碳、水和氯，芳烃和脂烃被氧化成二氧  
20 化碳和水，一氧化碳被氧化成二氧化碳，光气被氧化成二氧化碳和氯。

作为含氧的气体，可以使用氧或空气。氧可以通过空气的压力交替变化法或低冷分离等通常的工业方法来制得。

25 为了将 1 mol 氯化氢氧化所需的氧的理论摩尔量为 0.25 mol，但优选是供给理论量以上的氧，更优选是对每 1 mol 的氯化氢供给 0.25 ~ 2 mol 的氧。氧的使用量过小会使氯化氢的转化率降低，另一方面，氧的使用量过大会导致氯与未反应的氧的分离发生困难。

30 在本发明中，优选将含氧气体分隔地导入到由至少两个串联排列的催化剂填充层构成的反应段中。作为将含氧气体分隔地导入的方法，可以举出下述的方法，即：把含氯化氢气体的全部与含氧气体中的一部分导入第 1 反应段，然后把含有该反应生成物和剩余氧的气体导入第 2 反应段及其后面的反应段。此处，第 1 反应段是指最初导入原料气的反应段，第 2 反应段是指紧接于第 1 反应段之后导入原料气的反

应段。导入第 1 反应段中的含氧气体所占的百分数应为含氧气体总量的 5~90%，优选为 10~80%，更优选为 30~60%。如果该百分数过少，则会使第 2 反应段及其以后的反应段对温度的控制发生困难。

5 在本发明中，将反应段中的至少一个反应段的温度控制用热交换方式进行是必要的。按照该方法，可以抑制反应段中过度的热点，同时能够有效地利用反应段，因此不但能维持催化剂的稳定活性，而且能够稳定地以高收率制得氯，从而能够确保催化剂成本、设备成本、运行成本、工艺运转的稳定性和容易性。

10 由至少两段串联排列的催化剂填充层构成的反应段可按下述方法形成，即：在反应管内填充至少两种催化剂，和/或对至少两个反应段进行独立的温度控制。此处，由催化剂填充层构成的反应段是用于形成固定床反应器的反应段而不是用于形成流化床反应器和移动床反应器的反应段。作为填充至少两种催化剂的方法，可以举出下列方法：  
15 把反应管内的催化剂填充层沿管轴方向分隔成至少两个反应段，在这些反应段中填充入活性、组成和/或粒径各异的催化剂的方法；或者，使用仅由惰性物质和/或载体成型而获得的填充物来改变对催化剂的稀释率的填充方法；或者同时填充催化剂和由惰性物质和/或载体成型而获得的填充物稀释催化剂而成的稀释物的方法。在用由惰性物质和/或载体成型的填充物稀释催化剂的情况下，填充的催化剂与由惰性物质  
20 和/或载体成型的填充物的总和就是指由催化剂填充层构成的反应段。

通常，可以采用连续反应段使其成为直接连接的状态，也可以在反应段之间填充入惰性物质。但是，只由惰性物质构成的填充层不能看成催化剂填充层。

25 作为对由催化剂填充层构成的至少两个反应段进行独立温度控制的方法，可以举出采用至少两种独立方式进行温度控制的方法。在此情况下，对其中至少一种方式的温度控制必须按热交换方式进行。

本发明的热交换方式是指，在填充有催化剂的反应管的外侧设置夹套，在反应中生成的反应热被夹套内的热介质带走的热交换方式。按照这种热交换方式，在反应管内由催化剂填充层构成的反应段的温  
30 度受夹套内的热介质控制。在工业上可以使用一种多管式热交换器型的固定床多管式反应器，在这种热交换器中，将一些反应管并联地排列，在反应管内具有由串联排列的催化剂填充层构成的反应段，在反

应管的外侧具有夹套。作为热交换方式以外的方法，可以举出用电炉加热的方法，但是这种方法存在反应段温度难以控制的问题。

在本发明中，优选对反应段中的至少两个反应段按热交换方式进行温度控制。作为这种方法，可以举出：使热介质在至少两个独立的夹套中独立地进行循环以分别对这两个反应段进行温度控制的方法；  
5 和/或用隔板将夹套部分至少分隔成两部分，通过使热介质在分隔开的夹套中独立地循环来对该反应段进行温度控制的方法。可以通过焊接等方法将隔板直接固定在反应管中，但是为了防止隔板或反应管发生热变形，也可以在能使热介质保持实质性独立循环的范围内，在隔板  
10 与反应管之间形成适当的间隔。为了使热介质不在夹套内生成空隙，例如，优选使热介质从下方向上方流动。

在本发明中，为了能将反应热很好地除去和确保运转的稳定性和容易性，优选采用对全反应段按热交换方式进行稳定控制的方法。

作为热介质，可以举出：熔融盐、水蒸汽、有机化合物或熔融金属，但是从热稳定性和操作容易等观点考虑，优选是熔融盐或水蒸汽，  
15 而从更好的热稳定性的观点考虑，更优选是熔融盐。熔融金属存在成本高和操作困难的问题。作为熔融盐的组成，可以举出：由硝酸钾 50 重量%和亚硝酸钠 50 重量%形成的混合物，由硝酸钾 53 重量%、亚硝酸钠 40 重量%和硝酸钠 7 重量%形成的混合物。作为有机化合物，  
20 可以举出导热姆 A (Doutherm A) (联苯氧化物和联苯的混合物)。

反应段的数目越多，就越能有效地利用该反应段，但是在工业上通常采用 2~20 个反应段，优选 2~8 个反应段，更优选 2~4 个反应段。如果该反应段的数目过多，则会导致填充催化剂的种类过多，和/或用于温度控制的设备增多，因此在经济上是不利的。

在本发明中，反应段由至少两个串联排列的催化剂填充层构成，其中，第 1 反应段的比例优选为全部反应段总量的 70 体积%以下，更优选在 30 体积%以下。另外，更优选的方案是，第 1 反应段的比例在 70 体积%以下，优选在 30 体积%以下，而且第 2 反应段的温度通常比第 1 反应段至少高 5℃，优选至少高 10℃；或者，第 1 反应段的比例  
25 在 70 体积%以下，优选在 30 体积%以下，而且第 2 反应段的活性通常是第 1 反应段活性的至少 1.1 倍，优选至少 1.5 倍；或者，第 1 反应段的比例在 70 体积%以下，优选在 30 体积%以下，而且第 2 反应段  
30 的比例在 70 体积%以下，优选在 30 体积%以下，而且第 2 反应段

的温度通常比第 1 反应段至少高 5℃，优选至少高 10℃，并且第 2 反应段的活性通常是第 1 反应段的至少 1.1 倍，优选至少 1.5 倍，根据上述条件决定只实质性填充催化剂、实质性填充催化剂和惰性物质、实质性填充催化剂和载体、或者同时实质性填充催化剂、惰性物质和载体。此处，反应段的活性 (mol-HCl/ml-反应段·min) 是指，每单位催化剂重量和每单位时间的氯化氢反应活性 (mol-HCl/g-催化剂·min) 与催化剂的填充量 (g) 之乘积除以反应段的体积 (ml) 所获的计算值。每单位催化剂重量和每单位时间的氯化氢的反应活性是按下述方法计算获得的数值，也就是按照催化剂的体积与标准状态 (0℃, 0.1 MPa) 下的氯化氢供给速度之比在 4400 ~ 4800 h<sup>-1</sup> 范围内，并且按照每 1 mol 氯化氢配合 0.5 mol 氧的比例供给氯化氢和氧，在反应压力 0.1 MPa 和反应温度 280℃ 的条件下反应，然后根据这时生成的氯的量计算出来的数值即为每单位催化剂重量和每单位时间的氯化氢反应活性。

在第 1 反应段中，由于作为反应物质的氯化氢和氧的浓度都较高，所以反应速度较快，因此在该第 1 反应段的入口侧会生成热点。另一方面，该第 1 反应段的出口侧的温度接近于夹套内的热介质的温度。当第 1 反应段的比例大于 70 体积% 时，在该反应段中，催化剂填充层的温度接近于夹套内热介质温度的部分增多，因此不能有效地利用催化剂。

作为本发明氧化反应的催化剂，可以使用那些在通过将氯化氢氧化来制造氯的工艺中使用的已知催化剂。作为这类催化剂的例子，可以举出：向氯化铜和氯化钾中添加作为第三成分的各种化合物而形成的催化剂、以氧化铬作为主成分的催化剂、含有氧化钨的催化剂等。其中，优选是含有氧化钨的催化剂，更优选是同时含有氧化钨和氧化钛的催化剂。含有氧化钨的催化剂例如在特开平 10-182104 号公报、欧洲专利第 936184 号公报中有记载。同时含有氧化钨和氧化钛的催化剂例如在特开平 10-194705 号公报、特开平 10-338502 号公报中有记载。在催化剂中的氧化钨含量优选为 0.1 ~ 20 重量%。如果氧化钨的含量过少，则会导致催化剂的活性降低并因此导致氯化氢的转化率降低，另一方面，如果氧化钨的含量过多，则会导致催化剂的价格过高。

催化剂的形状可以是球形粒状、圆柱形颗粒状、挤出的形状、环状、蜂窝状或在成型后经粉碎分级而具有适宜大小的颗粒状等传统使



用的催化剂的形状。这时，催化剂的大小（粒径）优选在 10 mm 以下。催化剂的粒径如果超过 10 mm，则会使其活性降低。对催化剂粒径的下限虽然没有特别限制，但是如果粒径过小，则会使催化剂填充层的压力损失增大，因此通常使用粒径在 0.1 mm 以上的催化剂。应予说明，  
5 此处所谓催化剂的大小，在球形粒状时指球的直径，在圆柱形颗粒时指断面的直径，在其他形状时指断面的最大尺寸。

在本发明中，优选按照能使第 1 反应段的热导率最高的条件来决定只实质性填充催化剂、实质性填充催化剂和惰性物质、实质性填充催化剂和载体、或者同时实质性填充催化剂、惰性物质和载体，更优  
10 选是按照气体从第 1 反应段朝着最终反应段流动的方向，各反应段的热导率顺次降低的条件来填充上述物质。此处，最终反应段是指最后导入原料气的反应段。反应段的热导率是指填充在反应段内的填充物的热导率。在原料入口侧的反应段中，由于作为反应物质的氯化氢与氧的浓度均较高，故其反应速度较快，由氧化反应产生的热量也较大。  
15 因此，通过在入口侧的反应段中填充热导率较高的催化剂，就可以抑制过度的热点。

在本发明中，优选按照气体从第 1 反应段朝着最终反应段流动的方向，各反应段的活性顺次升高的条件来决定只实质性填充催化剂、实质性填充催化剂和惰性物质、实质性填充催化剂和载体、或者同时  
20 实质性填充催化剂、惰性物质和载体，这样可以减小连续反应段的温度差，因此可以使运转稳定和容易进行。

在本发明中，优选按照最终反应段的活性高于紧接在其前方的反应段活性的条件来决定只实质性填充催化剂、实质性填充催化剂和惰性物质、实质性填充催化剂和载体、或者同时实质性填充催化剂、惰  
25 性物质和载体，并且使最终反应段的热点低于紧接在其前方的反应段的热点。当最终反应段的活性低于紧接在其前面的反应段的活性，而且最终反应段的热点高于紧接在其前面的反应段的热点时，由于氯化氢被氧氧化而转变成氯和水的反应是平衡反应，因此，受化学平衡组成支配的氯化氢的转化率就会降低。

30 催化剂的使用量（体积）以标准状态下（0℃，0.1 MPa）与氯化氢的供给速度之比（GHSV）来表示，通常选择在 10~20000 h<sup>-1</sup> 的范围内。原料在反应段中的流动方向没有特殊限定，可以向上流动，也可

以向下流动。反应压力通常为 0.1~5 MPa。反应温度优选为 200~500 °C，更优选为 200~380 °C。如果反应温度过低，则会导致氯化氢的转化率降低，另一方面，如果反应温度过高，则会导致催化剂成分挥发。

在本发明中，最终反应段出口的气体温度优选保持 200~350 °C，更优选保持 200~320 °C。当最终反应段出口的气体温度高于 350 °C 时，由于氯化氢被氧化而转变成氯和水的反应是平衡反应，因此，受化学平衡组成支配的氯化氢的转化率就会降低。

在本发明中，空塔基准的气体线速度优选为 0.2~10 m/s，更优选为 0.2~5 m/sec。如果气体线速度过低，则在用工业反应装置处理氯化氢时为了获得满意的处理量，就必须使用过剩数量的反应管，因此不合算。如果气体线速度过高，则会使催化剂填充层的压力损失过大。应予说明，本发明的空塔基准气体线速度是指，在标准状态下（0 °C，0.1 MPa），含氯化氢气体和含氧气体二者供给速度的合计量与反应管的截面积之比。

反应管的内径通常为 10~50 mm，优选为 10~40 mm，更优选为 10~30 mm。反应管的内径如果过小，则在使用工业反应装置来处理氯化氢时，为了获得满意的处理量就必须使用过剩数量的反应管，这样就不合算，反应管的内径如果过大，则会在催化剂填充层中产生过度的热点。

反应管的内径（D）与催化剂的粒径（d）之比（D/d）通常为 5/1~100/1，优选为 5/1~50/1，更优选为 5/1~20/1。该比值如果过小，则会在催化剂填充层中产生过度的热点，该比值如果过大，则会导致催化剂填充层的压力损失增大。

### 实施例

下面通过实施例来说明本发明。

#### 实施例 1

使用一种固定床反应器作为反应器，它由具有夹套的内径 18 mm 和长 1 m 的反应管（外径 5 mm 的温度测定用套管）构成，该夹套以熔融盐（硝酸钾/亚硝酸钠 = 1/1 重量比）作为热介质。

在反应管的上部填充有直径 1.5 mm 的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载持 6.6 重量% 氧化钨挤出成型的催化剂 80.2 g（60.0 ml），将其作为第 1 反应段。应予说明，把那些氯化氢的氧化反应中使用了约 260 小时的催化剂再次作

为催化剂使用。

在第 1 反应段的下部，均匀混合地填充有由直径 1~2 mm 的锐钛矿型结晶态  $\text{TiO}_2$  载带 6.6 重量% 氧化钨的球形粒状催化剂 35.9 g (35.6 ml) 和直径 2 mm 的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  球 (ニッパト (株) 制, SSA995) 37.6 g  
5 (17.8 ml)，将其作为第 2 反应段。

关于催化剂的填充长度，第 1 反应段为 0.280 m，第 2 反应段为 0.235 m。关于催化剂的填充体积，第 1 反应段为 66 ml，第 2 反应段为 55 ml，据此求得第 1 反应段的比例为 54 体积%。

由直径 1.5 mm 的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  载持 6.6 重量% 氧化钨的挤出成型催化剂按下述方法制得。即：把市售的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉末 (住友化学 (株) 制, AES-12)、氯化钨、纯水和氧化铝溶胶 (日产化学) (株) 制, 氧化铝溶胶 200) 充分混合。将所获的混合物在室温下用干燥的空气吹，以使该混合物干燥至适当的粘度。将该混合物挤出成型为直径 1.5 mm 的颗粒。然后将其置于空气中在  $60^\circ\text{C}$  下干燥 4 小时。将所获固体在 1 小  
10 内从室温升温至  $350^\circ\text{C}$ ，再在该温度下烧结 3 小时，获得了由直径 1.5 mm 的  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  载持 6.6 重量% 氧化钨的挤出成型催化剂。由直径 1~2 mm 的锐钛矿型结晶态  $\text{TiO}_2$  载持 6.6 重量% 氧化钨的球形粒状催化剂按照特开平 10-338502 号公报记载的方法制得。  
15

另外，在本实施例中使用的由  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  载持 6.6 重量% 氧化钨的挤出成型催化剂，其单位催化剂重量和单位时间的氯化氢反应活性为  $1.3 \times 10^{-4} \text{ mol-HCl/g-催化剂} \cdot \text{min}$ ，该数值按下述方法测定。将 4.0 g (3.3 mol) 催化剂填充入一个内径 14 mm 的派瑞克斯玻璃制的反应管 (外径 4 mm 的温度测定用套管) 中，将此反应管置于温度  $280^\circ\text{C}$  的熔融盐浴中，将氯化氢 0.26 L/min (标准状态)、氧 0.13 L/min (标准状态) 从  
20 上向下通入该反应管中，过 1.5 小时后，用碘化钾水溶液从出口气体中取样，使生成的氯、未反应的氯化氢和生成的水皆吸收到该溶液中，然后用碘滴定法和中和滴定法分别测定氯的生成量和未反应的氯化氢量。除了由锐钛矿型结晶态  $\text{TiO}_2$  载持 6.6 重量% 氧化钨的球状催化剂的单位催化剂重量和单位时间的氯化氢反应活性为  $4.8 \times 10^{-4} \text{ mol-HCl/g-催化剂} \cdot \text{min}$ 、催化剂的使用量为 1.9 g (2.0 mol)、氯化氢为 0.16 L/min  
25 (标准状态)、氧为 0.08 L/min (标准状态) 之外，其余按照  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  载持 6.6 重量% 氧化钨挤出成型催化剂的制备方法进行。结果算得第 1  
30

反应段的活性为  $1.6 \times 10^{-4}$  mol-HCl/ml - 反应段 · min, 第 2 反应段的活性为  $3.1 \times 10^{-4}$  mol-HCl/ml - 反应段 · min。

把含氯化氢的气体 6.1 L/min (标准状态, 氯化氢: 99 体积%以上)、氧 3.05 L/min (标准状态, 氧: 99 体积%以上) 从上往下地通入一个 Ni 制的反应管中, 在夹套内熔融盐温度为 326°C 的条件下进行反应。计算的空塔基准的气体线速度为 0.65 m/sec。关于第 1 反应段的反应温度, 入口处为 332°C, 出口处为 335°C, 热点为 347°C。关于第 2 反应段的反应温度, 入口处为 335°C, 出口处 2 为 338°C, 热点为 344°C。用碘化钾水溶液从第 2 反应段出口气体中取样, 使生成的氯、未反应的氯化氢和生成的水皆吸收到该溶液中, 然后用碘滴定法和中和滴定法分别测定氯的生成量和未反应的氯化氢量。据此求得氯化氢转变成氯的转化率为 30.6%。

### 实施例 2

使用一种由 3 支反应管串联连接构成的固定床反应器作为反应器, 其中一支反应管为内径 26 mm 和长度 2.0 m 的 Ni 制反应管 (外径 6 mm 的温度测定用套管), 该反应管带有电炉, 其余两支反应管皆为内径 18 mm 和长度 2.5 m 的反应管 (外径 6 mm 的温度测定用套管), 具有以熔融盐 (硝酸钾/亚硝酸钠 = 1/1 重量比) 作为热介质的夹套。在内径 26 mm 的反应管中均匀混合地填充有由直径 1.5 mm 的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载持 6.6 重量% 氧化钨挤出成型的催化剂 69 g (60 ml) 和直径 2 mm 的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 球 132 g (60 ml), 将其作为第 1 反应段。在内径 18 mm 的第 1 支反应管内均匀混合地填充有由直径 1~2 mm 的锐钛矿型结晶态 TiO<sub>2</sub> 载持 6.6 重量% 氧化钨的球形粒状催化剂 300 g (300 ml) 和直径 2 mm 的  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 球 340 g (150 ml), 将其作为第 2 反应段。在内径 18 mm 的第 2 支反应管内填充有由直径 1~2 mm 的锐钛矿型结晶态 TiO<sub>2</sub> 载持 6.6 重量% 氧化钨的球形粒状催化剂 297 g (294 ml), 将其作为第 3 反应段。

关于催化剂的填充长度, 第 1 反应段为 0.21 m, 第 2 反应段为 1.98 m, 第 3 反应段为 1.37 m。关于催化剂的填充体积, 第 1 反应段为 103 ml, 第 2 反应段为 447 ml, 第 3 反应段为 309 ml, 据此算出第 1 反应段的比例为 12 体积%。

应予说明, 由  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载持 6.6 重量% 氧化钨的挤出成型催化剂按

实施例1的方法制备，并且除了催化剂的使用量为4.0 g (3.5 ml) 之外其余按实施例1测得的单位催化剂重量和单位时间的氯化氢反应活性为  $2.5 \times 10^{-4}$  mol-HCl/g-催化剂·min。据此计算出：第1反应段的活性为  $1.7 \times 10^{-4}$  mol-HCl/ml-反应段·min，第2反应段的活性为  $3.2 \times 10^{-4}$  mol-HCl/ml-反应段·min，第3反应段的活性为  $4.6 \times 10^{-4}$  mol-HCl/ml-反应段·min。

把含氯化氢的气体6 L/min (标准状态，氯化氢：99 体积%以上)、氧1.13 L/min (标准状态，氧：99 体积%以上) 和分离氯后获得的以未反应的氧为主成分的气体2.15 L/min (标准状态，氧：86.0 体积%、氯：8.9 体积% (计算值)、氮：2.3 体积%、氩：2.7 体积%、二氧化碳：0.1 体积%) 从上向下通入Ni制的反应管种，反应器的入口压力为  $1.19 \text{ kg/cm}^2\text{-G}$  (相当于0.22 MPa)，电炉的温度为342℃，夹套内的熔融盐温度分别为345℃和332℃，在上述条件下进行反应。关于空塔基准的气体线速度，计算出在内径26 mm的反应管中为0.31 m/sec，在内径18 mm的反应管中为0.68 m/sec。关于第1反应段的反应温度，入口处为322℃，出口处为343℃，热点为344℃。关于第2反应段的反应温度，入口处为336℃，出口处为348℃，热点为362℃。关于第3反应段的反应温度，入口处为325℃，出口处为338℃，热点为350℃。

将反应获得的气体冷却，进而将其送入吸收塔内。在吸收塔中设置有：纯水贮槽、纯水进料泵、20 重量% 盐酸进料泵和塔内盐酸循环泵。使用纯水进料泵按0.15 kg/h (29℃) 的速度将纯水打入纯水贮槽中，纯水在进入吸收塔之前先在纯水贮槽内与来自吸收塔顶部的气体接触，然后由纯水槽内溢流进入吸收塔的底部。使用20 重量% 盐酸进料泵把20 重量% 盐酸按0.355 kg/h (29℃) 的速度供给到吸收塔的上部，然后与气体逆流式接触。用循环泵把以氯化氢和水作为主成分的塔内的盐酸溶液 (氯化氢：24.7 重量%，氯：0.39 重量%) 循环到吸收塔的上部，然后与气体逆流式接触。另外，用循环泵将该溶液按0.736 kg/h 的流量从循环泵出口排出。从塔顶部获得了温度为28℃的常压气体。

把来自吸收塔顶部的气体送入硫酸干燥塔中。在硫酸干燥塔内设置有硫酸进料泵。用硫酸进料泵把98 重量% 的硫酸按0.145 kg/h 的速

度供给到硫酸干燥塔中，并让塔内的硫酸以溢流方式按 0.172 kg/h 的速度排出。用除雾分离器除去所获干燥气体（水：0.05 mg/L 以下）中的雾滴之后，将其送入压缩机中，在压缩机中升压至 9.25 kg/cm<sup>2</sup>-G（相当于 1.01 MPa），接着将其冷却至 -20℃，从而将其分离成以氯作为主成分的液体和以未反应的氧作为主成分的气体。所获氯产品的组成为：氯：98.6 体积%（计算值）、氧：1.1 体积、氮：0.17 体积%、氩：0.07 体积%、二氧化碳：0.09 体积%。把以未反应的氧作为主成分的气体再循环到反应系统中。

#### 发明的效果

10 综上所述，本发明是一种利用含氧气体把含氯化氢气体中的氯化氢氧化来制造氯的方法，按照本发明，可以抑制催化剂填充层中过度的热点，并能有效地利用催化剂填充层，因此不但能维持催化剂的稳定活性，并且能稳定地以高收率制得氯，因此，从催化剂成本、设备成本、运行成本、工艺运转的稳定性和容易性的观点考虑，本发明的  
15 方法是一种十分有利的制造氯的方法。