

Deacon 工艺中氯气的液化提纯方案研究

1. 引言

现阶段我国新建和扩建的氯碱项目大多为离子膜法烧碱，此方法生产的氯气纯度较高，其缺点是流程长、电耗高、投资大、经济效益较差；随着社会和技术的发展 Deacon（氯化氢催化氧化制氯气）技术这一更为环保和经济的制氯技术将被大力发展。氯气液化工段是制氯工艺中的重要环节，对装置氯气生产起到平衡作用。同时液化工段也是高耗能工段，液化工段的能耗高低决定着整个工艺的节能降耗。

2. 氯气的直接液化工艺

氯气的临界温度为 $T_C=144\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $P_C=76.1\text{ atm}$ ，因此只需在 $144\text{ }^\circ\text{C}$ 以内提供一个对应的液化压力即可使氯气由气态转化为液态。在氯碱生产装置大型化生产中，氯气的加压过程常使用能力大、效率高的离心式氯气压缩机，通过压缩机氯气被加压至 $0.3\sim 1.2\text{ MPa}$ 。氯气的降温过程常采用以 R22 介质的螺杆冷冻机组，R-22 在换热器中直接气化产生低温，对氯气降温。氯气在液化器中直接降至 $-28\sim 5\text{ }^\circ\text{C}$ 转变成液态。在液化过程中氯气压缩机和冷冻机组的杆压缩机是能耗的主要关键设备。二者能耗有此消彼涨的关系。选择合适的压力和温度对液氯生产的节能有着重要意义。

2.1 氯气压力和温度的平衡关系

查相关手册可以得到 100% 的纯氯气温度和压力关系^[1]，如表 1 所示：

表 2.1 氯的物化性质

Tab. 2.1 The physic-chemical properties of chlorin

序号	温度 $^\circ\text{C}$	压力 bar	序号	温度 $^\circ\text{C}$	压力 bar
1	-40	0.79	7	-5	3.12
2	-35	0.99	8	0	3.69
3	-30	1.23	9	5	4.31
4	-25	1.51	10	10	5.03
5	-20	1.83	11	15	5.77
6	-10	2.63	12	20	6.66

目前氯碱工业生产中氯气来自电解工段，经洗涤、干燥后，存在有氧气、氢气等杂质气体，原料中氯气含量虽然达不到 100%，但含量也较高，基本在 98.5% 以上，因此可以通过选择合理的温度、压力和液化效率从而得到达标的液

氯产品。

2.2 Deacon 工艺中产品氯气的液化工艺

Deacon 工艺中生产的氯气经过水洗和干燥虽然可以去除水和氯化氢但部分未反应的 O₂ 循环回用导致产出氯气中带有部分的 O₂、N₂ 和 CO₂ 具体组成见下表所示：

表 2.2 Deacon 工艺中产出氯气的组成

Tab. 1.2 The composition of chlorine gas produced in Deacon process

组份 comp	MW	Wt%	Vol%
Cl ₂	70.91	58.5	39.9
O ₂	32	17.9	27.0
N ₂	28.01	11.7	20.1
CO ₂	44.01	11.9	13.0

由上表可知，Deacon 工艺中氯气纯度较低，如果直接通过加压冷冻液化来进行精制可能所需条件较为苛刻。用 Aspen 进行模拟计算，取 0.15、0.6 和 1.1MPa 三种液化压力，取相同的液化效率 90%，相同的液氯精制汽化率 20%，液化尾气回收大约 90%，进行了氯气液化和液氯精制的模拟，对比表请见下表所示

表 2.3 不同压力温度条件下液氯的组成：

Tab. 2.3 Composition of liquid chlorine under different pressure and temperature

液化压力 (MPa)	0.15	0.6	1.1
液氯组成 (vol%)			
Cl ₂	87.93579	89.31684	91.00005
O ₂	1.512289	0.939036	0.518554
N ₂	0.522083	0.309742	0.162209
CO ₂	10.00369	9.407674	8.29198
液化温度 (°C)	-29.2	-45.3	-62.7

经 ASPEN 模拟，可以看出直接加压降温液化，即便压力达到 1.1Mpa，液化温度达到-62.7°C，液氯纯度依然无法达到国标。

3. 氯气的加压液化精馏工艺

上节可得，单一的低温液化方式已不能对 Deacon 工艺产出的氯气进行很好的分离提纯，只能结合精馏装置采用多级分离装置的制冷系统^[2]。环系统中使用

精馏装置，完成了不同温区的制冷工质的部分分离，工质间的热交换都集中在精馏塔内，优化了整个系统的结构，提高了系统的热效率，同时精馏塔还能够起到对粗氯气分离的作用。

为了能提纯 Deacon 工艺所生产的氯气，同时又对收率进行保障，我们采取加压精馏液化的工艺。流程图如下图 3.1 所示：

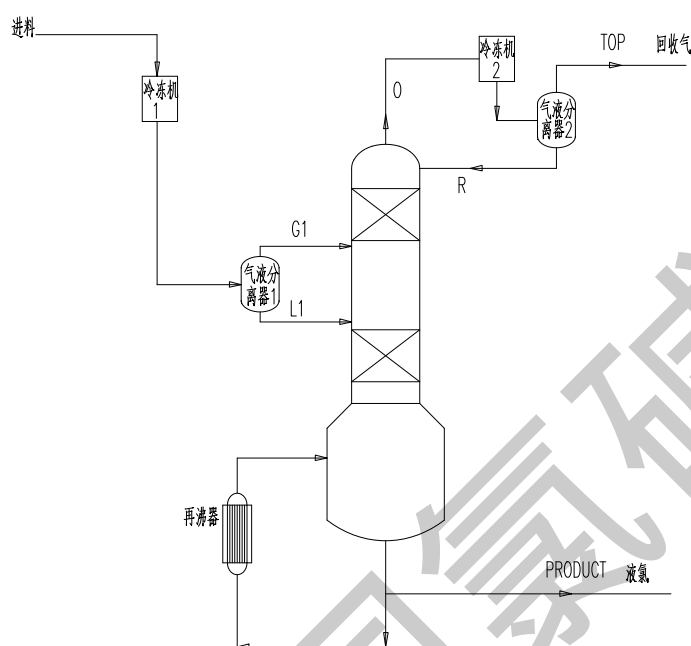


Chart.3.1 Process diagram of liquefied distillation of chlorine gas

系统的工作流程如下：Deacon 工艺生产的粗氯气（含有氯气、氧气、氮气、二氧化碳）经增压后进入一级冷冻机，被冷凝成气液相平衡的混合工质进入气液分离器，气液相分别进入精馏塔。精馏塔内液体流动由上向下，气体流动由下向上，经过了充分的热质交换，绝大部分较高沸点的氯气、少量的中间沸点组元以液态混合物进入釜底，通过塔底再沸器的作用，氯气和其他中低沸点的组元不断析出在精馏塔内上升。塔顶二级冷冻机冷却精馏塔内上升的气流，被冷凝的气液相混合工质进入塔顶气液分离器，气相富含氧气当做回收气经过处理后返回前端回用，液相则作为精馏塔的回流液，充分利用填料提供的较大的气、液接触面积和较长的接触时间条件，通过不断变换的接触表面，进行气液多次的逆流接触，可以使气相混合物中氯气含量越来越低，回流液中低沸点工质越来越少，经过这样的过程后，达标的液氯由塔釜流出。

通过 Aspen 对模型进行多次的模拟计算，择优出较佳的操作条件为：冷冻机 1 的液化温度为 -12°C ，冷冻机 2 的液化温度为 -45°C ，回流比为 0.27。具体数据

如下表 3.1 所示:

Tab. 3.1 Analog data table

组份 wt%	粗氯气	L1	G1	O	R	TOP	PRODUCT
O ₂	17.8700	0.4508	28.3207	26.4012	0.6216	38.9073	0.0000
Cl ₂	58.5400	94.5507	36.9352	33.5508	81.9227	10.0849	99.7000
N ₂	11.6700	0.1283	18.5945	17.1565	0.1463	25.4084	0.0000
CO ₂	11.9200	4.8702	16.1496	22.8915	17.3094	25.5995	0.3000

由上可知, 通过此模型对 Deacon 工艺生产的氯气进行液化精馏处理, 提高液氯收率的同时又可满足液氯纯度的要求。

4. 结论及问题

(1) 本文仅论证此模型下的氯气液化精馏问题, 通过模拟数据可以使得液氯的收率在 91%以上, 纯度大于 99.6%。

(2) 本文未对一二级冷冻机的冷量综合利用问题进行阐述, 是否能综合利用冷量降低工艺能耗有待进一步研究。

(3) 在此温度和物料环境下再沸器材质的选择也有待研究, 尤其是开停车和非正常条件下对材质的冲击有待进一步研究。