

工艺条件对含氟氯化氢催化氧化制氯气的影响

于蒙*, 胥亚琨, 李育桥, 郑佳, 王昊
(山东东岳高分子材料有限公司, 山东淄博256401)

摘要:采用等体积浸渍法制备了耐氟铜基催化剂,在99.9% HCl+0.1% HF混合气氛下制氯气,通过正交实验考察了反应温度、HCl和O₂体积比、质量空速对HCl单程转化率的影响。结果表明,在反应温度为390℃、HCl和O₂体积比为2:1、质量空速为1 h⁻¹的最佳反应条件下,氯化氢单程转化率可达92.5%;为进一步验证催化剂稳定性,运行1500 h后HCl单程转化率稳定在91%~93%之间。通过ICP分析,催化剂中活性组分Cu元素流失率为1.175×10⁻⁵ g/h,初步估算稳定运行10000 h后,Cu流失仅为催化剂Cu元素添加量的1.68%,说明该催化剂具有较好的活性、稳定性和耐氟能力。

关键词:含氟氯化氢;催化氧化;耐氟铜基催化剂;氯气;正交实验

中图分类号:TQ426

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)S2-0265-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S2.047

Influence of process conditions on catalytic oxidation of fluorinated hydrogen chloride to chlorine gas

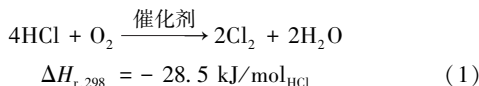
YU Meng*, XU Ya-kun, LI Yu-qiao, ZHENG Jia, WANG Hao
(Shandong Dongyue Polymer Material Company Limited, Zibo 256401, China)

Abstract: The effects of reaction temperature, volume ratio of HCl to O₂ and mass space velocity on the conversion rate of HCl were investigated by orthogonal experiment in a mixture atmosphere of 99.9% HCl+0.1% HF. The results show that under the optimum reaction conditions of 390℃, 2:1 volume ratio of HCl to O₂ and 1 h⁻¹ mass space velocity, the conversion rate of hydrogen chloride can reach 92.5%. To further verify the stability of the catalyst, the one-way conversion rate of hydrogen chloride remained stable between 91% and 93% after running for 1500 hours. Through ICP analysis, the loss rate of the active component Cu element in the catalyst is 1.175×10⁻⁵ g/h, it is preliminarily estimated that after stable operation for 10000 hours, the loss of Cu is only 1.68% of the amount of Cu element added to the catalyst, indicating that the catalyst has good activity, stability, and fluorine resistance.

Key words: fluorinated hydrogen chloride; catalytic oxidation; fluorine-resistant copper based catalyst; chlorine gas; orthogonal experiment

氟化工生产过程往往伴随着氟化和脱氯等工艺,一部分氯原子转化成为氯化氢。据统计,每吨四氯乙烯产品副产约0.75 t HCl。目前,副产HCl的主要处理方法为:①纯度较高的HCl经水吸收制成盐酸外售;杂质较多的HCl经纯化后用作生产PVC、CaCl₂等产品^[1];②采用催化氧化方法制备Cl₂等。然而,氟化工企业副产的盐酸通常含有少量的原料(R22、R23)、副反应产物(氟烷烃)、HF等杂质,在一定程度上大大限制了副产盐酸的下游应用。

氯化氢制氯气的方法主要包括直接氧化法、电解法和催化氧化法。其中,催化氧化法具有绿色环保、能耗低、副产物少、操作简单等优点,是目前公认的绿色发展的最佳方法^[2-6],其反应方程为:



氟化工行业副产的HCl有别于氯碱、聚氨酯等行业,其中最大的区别是含有部分HF杂质。HF对目前市面上主流催化剂都具有很大毒害作用,进而导致催化剂失活。催化剂是氯化氢催化氧化过程的核心,因此开展耐氟化氢的催化剂研究将是未来氟化工行业重点研究的方向。

笔者采用自制的耐氟铜基催化剂,在99.9% HCl+0.1% HF混合气氛下,通过正交实验考察了反应温度、HCl和O₂体积比、质量空速对HCl单程转化率的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

氯化铜(CuCl₂·2H₂O)、氯化钾(KCl)、稀土金属盐类、γ-Al₂O₃(小球,φ 2~3 mm),以上试剂均为

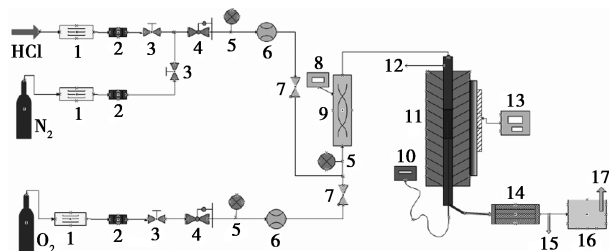
分析纯 (AR 级); O_2 , 质量分数 $\geq 99.99\%$; N_2 , 质量分数 $\geq 99.99\%$; 含氟氯化氢混合气体 (99.9% HCl + 0.1% HF)。

1.2 催化剂的制备

催化剂制备所用载体为 $\varphi 2\sim 3$ mm 的商用 $\gamma-Al_2O_3$ 小球, 将 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ 、KCl、稀土金属盐溶解在去离子水中配成所需的水溶液, 采用等体积浸渍法均匀加入载体中。密闭静止 16 h 后, 置于鼓风干燥箱中 $120^\circ C$ 干燥 12 h, 马弗炉中 $500^\circ C$ 下焙烧 4 h, 得到耐氟铜系催化剂。催化剂活性组分要求: Cu 质量分数为 14%、 $n(Cu):n(k)=1.2$ 、稀土金属质量分数为 5%、催化剂强度大于 60 N/颗。

1.3 催化剂评价装置

氯化氢氧化制氯气实验室评价装置如图 1 所示。其中列管式反应器的尺寸为 $910\text{ mm} \times 26\text{ mm} \times 6\text{ mm}$, 材质为哈氏合金; 固定床加热炉为三段式电加热; 从反应器出口至冷凝器的管线应考虑耐盐酸和氢氟酸腐蚀, 选用聚四氟材质。



1—干燥器; 2—过滤器; 3—开关阀; 4—稳压阀; 5—压力表;
6—HCl、 O_2 质量流量计; 7—单向阀; 8—控温仪;
9—混合预热器; 10—温度显示仪; 11—反应炉;
12—反应器; 13—程序升温控制仪; 14—冷凝器;
15—分析取样口; 16—HCl、 Cl_2 尾气吸收装置; 17—尾气

图 1 氯化氢氧化制氯气实验室评价装置

评价方法: 将直径 $2\sim 3$ mm 的颗粒状催化剂装入固定管式反应器, 催化剂两端为惰性填料。设置三段加热炉温度并加热至设定温度, 待固定床温度稳定后, 开启钢瓶, 氯化氢和氧气通过减压阀和流量计后进入固定列管式反应器, 反应器出口气体组分主要为 Cl_2 、HCl、 O_2 和 H_2O , 反应 12 h 后取样, 采用碘量法分析 HCl 的单程转化率^[7]。

1.4 工艺参数

设置反应温度为 $360\sim 390^\circ C$; 氯化氢与氧气体积比为 $1\sim 4$; 系统压力为常压; 含氟氯化氢质量空速为 $0.7\sim 1.6\text{ h}^{-1}$; 催化剂质量为 50 g; HCl 进料流量为 $375\sim 900\text{ mL/min}$; O_2 进料流量为 $90\sim 900\text{ mL/min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 反应温度的影响

HCl 催化氧化反应为可逆放热反应, Cu 系催化剂受限于化学平衡常数和平衡转化率的影响, Cl_2 产品的收率一直不是很高。然而当温度大于 $400^\circ C$ 时, $CuCl_2$ 很容易分解, 生成易挥发 $CuCl$, 进而导致主要活性组分 Cu 元素在反应过程中大量流失, 催化剂活性大幅降低^[8]。因此, 为保证催化剂有较长的寿命, 尽可能在小于 $400^\circ C$ 的温度下进行。

2.2 质量空速的影响

反应空速直接影响催化剂的处理能力, 在保证氯化氢单程转化率的前提下, 应尽量提高空速, 增大催化剂处理能力。在工业化应用上, 应平衡好氯化氢转化率与催化剂处理能力之间的关系^[9]。

2.3 HCl 和 O_2 体积比的影响

反应的决速步是活性相 (Cu_2OCl_2) 氧化, 在富氧的条件下可以保护 Cu 系催化剂维持相对稳定的状态, 增大反应气中 O_2 比例更加有利于 Cl_2 的生成; 但提高进料气中 $V(O_2)/V(HCl)$ 的体积比必然导致产物气中含有大量未反应的 O_2 , 进而增加后续 Cl_2 、 O_2 分离负担^[10]。

2.4 正交实验的方案设计

采用正交实验考察了反应温度、HCl 和 O_2 体积比、质量空速对 HCl 单程转化率的影响, 在实验过程中需排除各因素之间存在的交互作用, 结果如表 1、表 2 所示。

表 1 正交实验因素水平表

因素	水平			
	1	2	3	4
反应温度(A)/ $^\circ C$	360	370	380	390
HCl 和 O_2 体积比(B)	1:1	2:1	3:1	4:1
质量空速(C)/ h^{-1}	0.7	1.0	1.3	1.6

表 2 不同实验条件下的正交实验结果

序号	反应温度(A)/ $^\circ C$	HCl 和 O_2 体积比(B)	设计空速(C)/ h^{-1}	氯化氢转化率/%
1	1	1	1	75.1
2	2	1	2	80.5
3	3	1	3	93.1
4	4	1	4	86.9
5	1	2	2	70.5
6	2	2	1	90.3

续表

序号	反应温度 (A)/°C	HCl 和 O ₂ 体积比(B)	设计空速 (C)/h ⁻¹	氯化氢 转化率/%
7	3	2	4	87.1
8	4	2	3	92.5
9	1	3	3	60.5
10	2	3	4	72.6
11	3	3	1	84.5
12	4	3	2	86.7
13	1	4	4	41.6
14	2	4	3	56.3
15	3	4	2	64.8
16	4	4	1	75.2
K1	247.7	335.6	325.1	
K2	299.7	340.4	302.5	
K3	329.5	304.3	302.4	
K4	341.3	237.9	288.2	
k1	61.9	83.9	81.3	
k2	74.9	85.1	75.6	
k3	82.4	76.1	75.6	
k4	85.3	59.5	72.1	
R	93.6	97.7	36.9	

由表 2 可知,各因素对转化率的影响关系为: $B > A > C$, 即 HCl 和 O₂ 体积比 > 反应温度 > 空速。最优的组合为 A3B1C3, 即反应温度为 380°C、HCl 和 O₂ 体积比为 1:1、空速为 1 h⁻¹, 此时转化率为 93.1%。次优组合为 A4B2C3, 即反应温度为 390°C、HCl 和 O₂ 体积比为 2:1、空速为 1 h⁻¹, 此时转化率为 92.5%。

对比 A3B1C3、A4B2C3 结果发现, 转化率差别较小, 但 A3B1C3 中 HCl 和 O₂ 体积比为 1:1, 增大后续分离负担。故选择方案为 A4B2C3, 在该条件下进行 3 次平行验证实验, 氯化氢单程转化率为 92.4%, 与正交设计实验结果基本一致。

2.5 催化剂稳定性及寿命初步测试

在反应温度为 390°C、HCl 和 O₂ 体积比为 2:1、空速为 1 h⁻¹、99.9% HCl+0.1% HF 混合气中进行催化剂长周期稳定性测试, 结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 初期转化率为 95%, 后期稳定在 91%~93% 之间, 稳定运行 1 500 h 氯化氢单程转化率未呈现下降趋势。

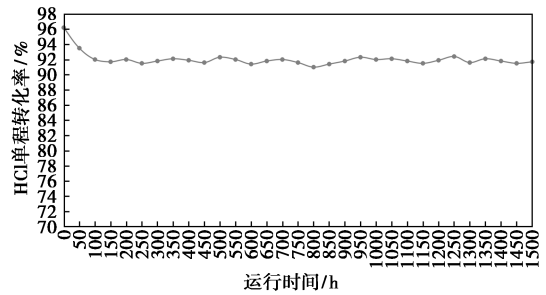


图 2 长周期评测运行图

为进一步验证催化剂稳定性, 对出口端冷凝器中的冷凝水进行收集, 对冷凝水中的 Cu 元素进行 ICP 分析, 结果如表 3 所示。从表 3 中可以看出, Cu 平均质量浓度为 0.719 mg/L, 经换算, 催化剂中 Cu 元素的流失率为 1.175×10^{-5} g/h。按照该流失速率计算, 催化剂稳定运行 10 000 h 后, Cu 元素流失质量仅为催化剂 Cu 元素添加质量的 1.68%。结果表明, 该催化剂具有很好的活性和稳定性。

表 3 ICP 分析结果及 Cu 元素流失率计算表

取样时间/h	100	500	1000	1500	平均值
反应 1 h 收集冷凝水体积/mL	16.2	16.5	16.3	16.4	16.35
Cu 元素质量浓度/ (mg·L ⁻¹)	0.719	0.712	0.723	0.721	0.719
Cu 元素的流失率/ (g·h ⁻¹)	1.165×10^{-5}	1.175×10^{-5}	1.178×10^{-5}	1.182×10^{-5}	1.175×10^{-5}

2.6 与文献报道的催化剂性能的比较

不同体系催化剂对氯化氢催化氧化的催化性能如表 4 所示。从表 4 中可以看出, 所制备的耐氟铜系催化剂, 在 99.9% HCl+0.1% HF 气氛、质量空速

表 4 不同体系催化剂对氯化氢催化氧化的催化性能

催化剂体系	反应温度/°C	V(HCl)/V(O ₂)	质量空速/h ⁻¹	转化率/%	运行时间/h	参考文献
Cu-K-Sm/γ-Al ₂ O ₃	380	2:1	1.20	73.0	120	[11]
铜钨合金催化剂	370	2:1	0.75	84.0	200	[12]
Cu-K-La/γ-Al ₂ O ₃	360	2:1	0.67	85.0	100	[13]
CeO ₂ -CuO/Y	430	1:1	1.00	85.2	1200	[14]
Cu-K-CoO _x @Al ₂ O ₃	410	1:1	0.80	75.2	120	[15]
铜系催化剂	360	2:1	0.39	85.0	100	[16]
CuO-CeO ₂ /Y	410	1:1	0.80	73.5	120	[17]
本研究:耐氟铜系催化剂	370	2:1	1.00	91~93	1500	

为 1 h^{-1} 条件下运行 1 500 h 后, 转化率仍然维持在 91%~93%, 转化率远远大于文献中报道的其他催化剂。故该耐氟铜系催化剂具有较好的稳定性和耐氟能力, 可用于氟化工行业。

3 结论

(1) 通过正交实验得出, 各因素对 HCl 转化率的影响大小为 HCl 和 O_2 体积比 > 反应温度 > 空速。最佳条件为: 反应温度为 390°C 、HCl 和 O_2 体积比为 2:1、质量空速为 1 h^{-1} , 此时 HCl 的单程转化率可达 92.5%。

(2) 经 1 500 h 的长周期评测实验, 氯化氢单程转化率稳定在 91%~93% 之间, 催化剂活性未呈现下降趋势。经对冷凝水中 Cu 元素 ICP 分析, 催化剂中活性组分 Cu 元素的流失速率为 $1.175 \times 10^{-5} \text{ g/h}$; 经计算, 催化剂稳定运行 10 000 h 后, Cu 流失仅为添加量的 1.68%, 说明该催化剂具有较好的活性、稳定性和耐氟能力。

参考文献

- [1] 徐路路, 牛艳霞, 赵彬. 工业稀盐酸再生技术研究进展[J]. 应用化工, 2023, 52(2): 573-584.
- [2] Li C, Sun Y, Djerdj I, et al. Shape-controlled CeO_2 nanoparticles: Stability and activity in the catalyzed HCl oxidation reaction[J]. ACS Catalysis, 2017, 7(10): 6453-6463.
- [3] 石坚, 杨建明, 惠丰, 袁俊, 等. 氯化氢氧化反应催化剂研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(2): 876-884.
- [4] 赵学军, 柳军, 杨振军. 副产氯化氢制氯气发展现状[J]. 中国氯碱, 2015, (9): 1-7.
- [5] 刘凯强. 副产氯化氢制氯气工程化催化剂及工艺研究[D]. 烟台: 烟台大学, 2017.
- [6] Till Z, Varga T, Reti J, et al. Optimization Strategies in a fixed-bed reactor for HCl oxidation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(18): 5352-5359.
- [7] 富岱奇, 赵基钢, 程丽华, 宋楠. 袁向前氯化氢催化氧化制氯气达到化学平衡前后的反应行为[J]. 化工进展, 2020, 39(9): 3708-3715.
- [8] Over H. Atomic-scale understanding of the HCl oxidation over RuO_2 : A novel Deacon process[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(12): 6779-6792.
- [9] Hammes M, Soerijanto H, Schomacker R, et al. Niobium: Activator and stabilizer for a copper-based Deacon catalyst[J]. ChemCatChem, 2014, 6(1): 245-254.
- [10] Chen X, Lv G M, Tang J H, et al. Research on preparation of nano complex Ce-Cu-K catalyst loaded in the Y-type zeolite and its performance[J]. J Chem Eng Chin Univ, 2011, 25(1): 109-113.
- [11] Sun Y, Li C W, Guo Y L, et al. Catalytic oxidation of hydrogen chloride to chlorine over Cu-K-Sm/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst with excellent catalytic performance[J]. Catalysis Today, 2018, 6(307): 286-292.
- [12] 安增建, 郑可. 铜镧合金催化剂在氯化氢氧化制备氯气中的应用: CN202210943074[P]. 2022-08-08.
- [13] Feng K K, Li C W, Guo Y L, et al. Effect of KCl on the performance of Cu-K-La/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst for HCl oxidation[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2014(8): 1359-1363.
- [14] Chen X, Dai Y, Fei Z, et al. HCl oxidation to recycle Cl_2 over a Cu/Ce composite oxide catalyst. Part 2. Single-tube-reactor simulation[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(41): 9931-9937.
- [15] 陈琪炯, 郑伟中, 孙伟振, 等. Cu-K-CoOx@ Al_2O_3 催化氧化氯化氢制氯气[J]. 石油化工, 2022, 51(7): 743-749.
- [16] 易光铨, 孙康, 初乃波, 等. 一种用于氯化氢氧化制氯气的催化剂及其制备方法和应用: CN201711366935[P]. 2017-12-18.
- [17] Fei Z, Liu H, Dai Y, et al. Efficient catalytic oxidation of HCl to recycle Cl_2 over the CuO-CeO₂ composite oxide supported on Y type zeolite[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 257: 273-280. ■
- [18] 吴殿国, 郭娜, 殷鸿尧, 等. 石墨烯改性聚甲基丙烯酸甲酯复合材料的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(10): 1-7.
- [19] Raza A, Abid R, Murtand I, et al. Room temperature NH_3 gas sensor based on PMMA/RGO/ZnO nanocomposite films fabricated by in-situ solution polymerization[J]. Ceramics International, 2023, 49(16): 27050-27059.
- [20] Wang Z, Xue W Q, Yang Y Z, et al. PMMA brush-modified graphene for flexible energy storage PVDF dielectric films[J]. Composites Communications, 2023, 37: 101411.
- [21] Almuhamadi K, Alfano M, Yang Y, et al. Analysis of interlaminar fracture toughness and damage mechanisms in composite laminates reinforced with sprayed multi-walled carbon nanotubes[J]. Materials & Design, 2014, 53: 921-927.
- [22] Dumpala R, Kumar N, Kumaran C R, et al. Adhesion characteristics of nano- and micro-crystalline diamond coatings; Raman stress mapping of the scratch tracks[J]. Diamond and Related Materials, 2014, 44: 71-77. ■
- [23] 王春锦, 陈文革, 亢宁宁, 等. 石墨烯调控 3D 打印功能钛的组织性能[J]. 材料研究学报, 2023, 37(10): 791-800.
- [24] Pan Y, Yang B, Jia N, et al. Enhanced thermally conductive and thermomechanical properties of polymethyl methacrylate (PMMA)/graphene nanoplatelets (GNPs) nanocomposites for radiator of electronic components[J]. Polymer Testing, 2021, 101: 107237.

(上接第 264 页)

- [10] Nomura T, Okinaka N, Akiyama T. Impregnation of porous material with phase change material for thermal energy storage[J]. Materials Chemistry And Physics, 2009, 115(2/3): 846-850.
- [11] Zhang H Q, Sun Q R, Yuan Y P, et al. A novel form-stable phase change composite with excellent thermal and electrical conductivities[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 336: 342-351.
- [12] 张佳斯. 埃洛石纳米管的研究现状[J]. 辽宁科技学院学报, 2019, 21(4): 8-10.
- [13] Chabot V, Higgins D, Yu A P, et al. A review of graphene and graphene oxide sponge: Material synthesis and applications to energy and the environment[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(5): 1564-1596.
- [14] 王春锦, 陈文革, 亢宁宁, 等. 石墨烯调控 3D 打印功能钛的组织性能[J]. 材料研究学报, 2023, 37(10): 791-800.
- [15] Pan Y, Yang B, Jia N, et al. Enhanced thermally conductive and thermomechanical properties of polymethyl methacrylate (PMMA)/graphene nanoplatelets (GNPs) nanocomposites for radiator of e-