

盐析蒸馏法制取高纯氯化氢

宋南勋* (重庆大学)

一、引言

在化学制药等各类精细有机合成工业中,常用到高纯氯化氢作氯化剂^[1],获取此种气体最简捷灵便的办法是以盐酸为原料,使HCl脱吸逸出^[2]。即使HCl-H₂O二元体系分离提纯的办法。为达此目的,可以采用脱水与蒸馏两种不同的方法。

脱水法:最好的脱水剂是浓硫酸。即向浓盐酸中滴加浓硫酸,使盐酸脱水,析出HCl。此法简便易行,目前各生产厂家实际上都采用的这种方法,其装置简示如图5。但存在两个缺点:一是成本高。原料利用不充分,大量浓硫酸白白耗费;二是废液多。每制取一吨HCl将产生约四吨35%左右的含少量HCl的稀硫酸,此种稀酸用途较少、储运不便,如何处置?

常成为厂家一大包袱。

蒸馏法:因HCl-H₂O体系具有最高共沸点^[3],盐酸常压蒸馏(精馏),只能蒸出大于恒沸组成(20%)的那部分HCl气体,约 $\frac{2}{3}$ 的原料不能利用。采取加压、减压蒸馏的措施、使恒沸液组成变动,虽可达到HCl-H₂O充分分离的目的^[4],但设备及操作烦杂,在实践上难于采用。

我们进行了向盐酸中加入盐酸盐蒸馏,即盐析蒸馏的试验^[5],研究表明,这种方法可以免除脱水法和一般蒸馏法的缺点,实为制取高纯氯化氢气体的一种有前途的无废物生产技术。

二、实验

实验装置如图1所示。

对照试验:打开弹簧夹(11)、夹紧

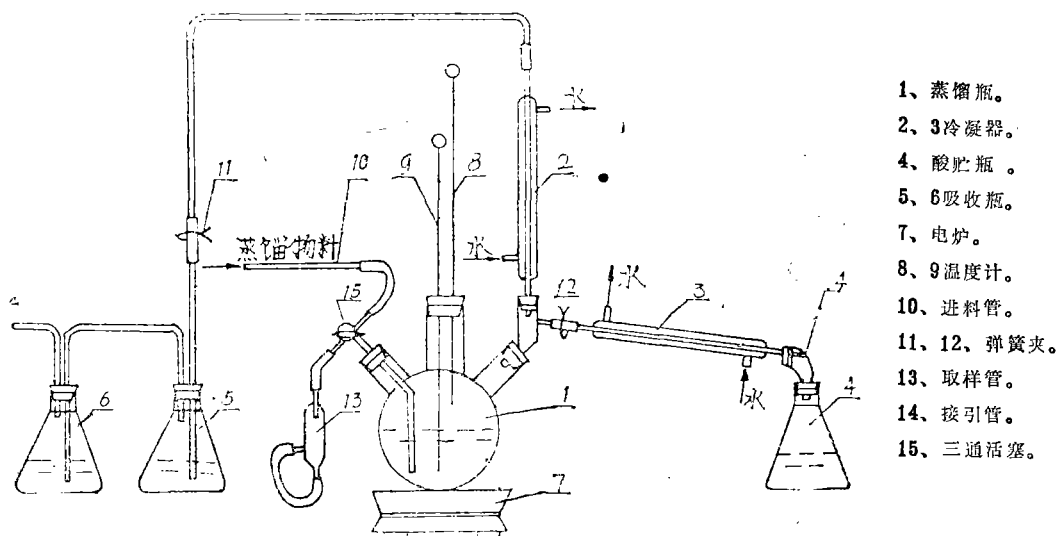


图1 盐析蒸馏实验装置

* 参加实验工作的还有:唐昌敏、朱育胜、魏勿文、刘静吾、赵永珠

弹簧夹(12)，使冷凝器(3) 等与蒸馏系统隔离。由进料管(10)向蒸馏瓶(1)中注入一定浓度，一定数量的盐酸，然后加热进行蒸馏。馏出蒸汽经冷凝器(2)进行回流(精馏)，未被冷凝的气体即为HCl，引入吸收器(5)、(6)用水吸收。待馏出蒸汽几乎全部回流，已无HCl气体

进入吸收器后，停止蒸馏。吸收液称重，测定HCl浓度，算出馏出的 HCl 重量及百分率。所得数据见表1试验号1、2。

试验一：在蒸馏瓶(1) 中预先装入500克无水氯化钙， 按对照试验同样操作和处理数据，结果列于表1试验号3、4、5。

表1 盐酸的蒸馏与盐析蒸馏

试 验 编 号	蒸 馏 物 料				吸 收 液			HCl馏出率 (%)
	盐 酸			氯化钙 (克)	重量 (克)	HCl浓度 (%)	含HCl (克)	
	浓度 (%)	重量 (克)	含HCl (克)					
1	20	1000	200	/	1000	≈0	≈0	≈0
2	30	1000	300	/	1102	8.75	96.4	32.1
3	10	1000	100	500	1061	5.48	58.1	58.1
4	20	1000	200	500	1174	14.61	171.5	85.8
5	30	1000	300	500	1276	21.34	272.3	90.8

结论：1、 对照试验表明：20%（或低于20%）的盐酸，常压蒸馏不可能获得高浓度HCl蒸汽；高于20%的盐酸常压精馏虽可得到高浓度HCl蒸汽，但HCl的馏出率较低，大量HCl仍留在蒸馏残液里。2、在蒸馏物料中引入盐酸盐（试验一），形成盐析蒸馏，可大大提高HCl的

馏出率，即使使用20%或更低浓度的酸，亦能获取高浓度的HCl蒸汽。

试验二：在蒸馏瓶中分别加入NaCl、CaCl₂、MgCl₂、AlCl₃等盐酸盐（其量按表2列数据计算）然后照前操作进行试验和处理数据，结果列于表（2）。

表2 不同盐析剂盐析蒸馏的效果

试 验 编 号	蒸 馏 物 料					吸 收 液			HCl 馏 出 率 (%)
	重 量 (克)	组 成			含HCl (克)	重 量 (克)	HCl 浓 度 (%)	含HCl (克)	
		盐 析 剂		HCl浓度 (%)					
		种 类	浓 度 (%)						
1	2000	NaCl	20.0	15.0	300.0	676.4	11.0	74.4	24.8
2	2000	CaCl ₂	20.0	15.0	300.0	731.0	17.6	128.7	42.9
3	2000	MgCl ₂	20.0	15.0	300.0	780.5	22.9	178.7	59.6
4	2000	AlCl ₃	20.0	15.0	300.0	734.2	17.9	131.4	43.8

结论：不同盐析剂盐析蒸馏的效果不同，试验所用几种盐酸盐中，以 $MgCl_2$ 最好， $CaCl_2$ 、 $AlCl_3$ 次之， $NaCl$ 较差。

试验三：用预先配制好的含 $MgCl_2$ 的盐酸溶液作蒸馏物料，试验初期按前面试验同样的操作进行，当馏出蒸汽已能全部回流时，由取样管（13）取样分析残液组成。随即打开弹簧夹（12）、夹紧（11）使馏出蒸汽经冷凝器（3）冷凝后收集在酸储瓶（4）中。冷凝液分段收集，在换取酸储瓶（4）的同时，也取少量蒸馏残液，二者都分析其组成，结果列于表3。表中“蒸馏物料”的组成（第一项除外）可看作是与相应盐酸蒸汽（馏出冷凝液）平衡的液相组成，用它可作出如图2的曲线。

结论：蒸馏物料中，盐析剂含量愈大， HCl 含量就愈小，即 HCl 在残液中的保留率愈低，馏出率愈高。

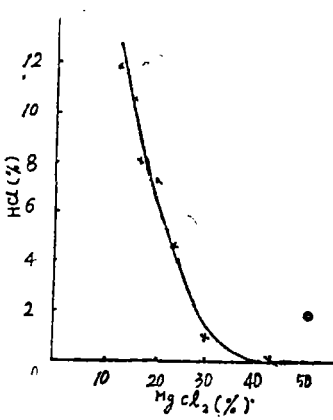


图2 蒸馏物料中 $HCl-MgCl_2$ 含量的相关关系

表3 $H_2O-HCl-MgCl_2$ 体系盐析蒸馏的汽液组成

蒸 馏 物 料			馏 出 物 料				
重量 (千克)	$MgCl_2$ (%)	HCl (%)	HCl 气体吸收液			冷 凝 液	
			重量 (克)	HCl (%)	含 HCl (克)	重 量 (克)	HCl (%)
2150	11.19	15.23	210	8.57	18.00	0	0
	12.78	12.00				215	32.01
	14.47	10.55				207	23.69
	16.40	8.02				200	21.71
	19.32	7.25				211	20.37
	23.36	4.65				217	19.11
	30.78	1.03				212	16.69
	43.53	≈ 0				200	5.22

三、原 理

在 $HCl-H_2O$ 体系中引入盐酸盐，至少（或主要）具有两个效应：1、氯离子的“同离子效应”。大大增加了 $HCl-H_2O$ 体系中的“ HCl ”（实为 Cl^- ， H^+ 水合离子）组份，从而改变了体系的组成和汽-液平衡；2、正、负离子的水合作

用。大大约束了 $HCl-H_2O$ 体系中的水分子，正象加入浓硫酸一样，起到了脱水的作用。由此可见，盐析蒸馏实质上同时起到了脱水与变压蒸馏的作用，无怪这种方法使 HCl 脱吸析出的效果如此显著。下面举出、 $MgCl_2$ 对 $HCl-H_2O$ 体系汽-液平衡的影响^[6]加以讨论。见图3。

由图3可以看出：1、盐酸盐的引入可以改变HCl—H₂O体系的共沸物的组成，使其HCl含量减少甚至完全消失。例如当不含MgCl₂时共沸物组成为20%，含MgCl₂5%时为13.4%，10%为9.5%，20%时，已小于1%，而当MgCl₂含量达30%、40%时，共沸物已不存在。2、盐酸盐的引入大大提高了气相中HCl的含量。比如与10%的盐酸平衡的气相中，HCl含量不到1%，而当液相中存在40%的MgCl₂时（HCl含量仍为10%）平衡气相则几乎是100%的HCl。

关于HCl—H₂O—CaCl₂，HCl—H₂O—MgCl₂体系汽—液平衡的物理化学特性及在这些体系中存在H₂SO₄、TiCl₄、FeCl₃等杂质时对汽—液平衡的影响等等的进一步研究^[7·8]，可帮助对上述规律的理解。特别是文献^[9]具体地讨论了由稀盐酸盐析蒸馏回收浓盐酸的方法，对设计HCl气体发生装置很有参考价值。

四、工业生产装置的工艺流程设计

通过上述盐析蒸馏实验和原理的讨论并参照试验装置的基本原理，可作出盐析蒸馏法制取高纯氯化氢气体的工业生产装置的工艺流程设计。其物料流程简图为图4所示。

在搪瓷釜（5）中，预先加入适量氯化镁，然后由盐酸计量槽（2）以一定流速向釜内滴加盐酸，并通蒸汽加热，使物料沸腾。馏出的HCl蒸汽经回流冷凝器（3）进一步分离后导入硫酸干燥器（1）以脱除其中少量水分，这样便得到了所需的极纯净的HCl气体。

随着盐酸的加入和HCl的不断逸出，釜中氯化镁浓度逐渐降低，当降至20%左右，由图3可以看出与含HCl 20%以上的蒸汽平衡的液相中，HCl的含量已达约

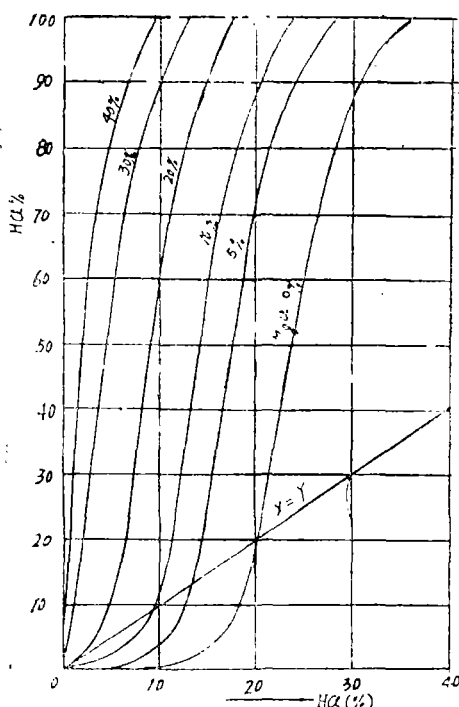


图3 HCl—H₂O—MgCl₂体系气—液平衡曲线（P = 750mmHg）

7%，以时宜切断HCl气通路，而将馏出的酸蒸汽导入精馏塔（6）进行精馏。因此时酸蒸汽中HCl含量很快降至20%（共沸组成）以下，故塔顶馏分为水，塔底馏分为酸。塔的设计（塔板数）应使塔底酸浓度达18—20%，而塔顶水汽中含HCl量低于排放标准，并通过冷凝器（4）调节精馏塔的回流比。回收的稀酸可通过比重计（9）的读数了解其浓度，将它汇集于酸储槽（8）中，可返回作原料酸使用。

釜中氯化镁的浓缩程度以液相温度控制，当温度升至135℃时，其含量已达40%以上，这时可以重新开始注入盐酸，发生HCl。如果生产需要连续供给HCl，可并列安装两台蒸馏釜，交替使用。即一台供HCl气，一台脱水。

整个装置的设备、管道的材质亦不难解决，采用搪瓷、陶瓷、玻璃等即可满意

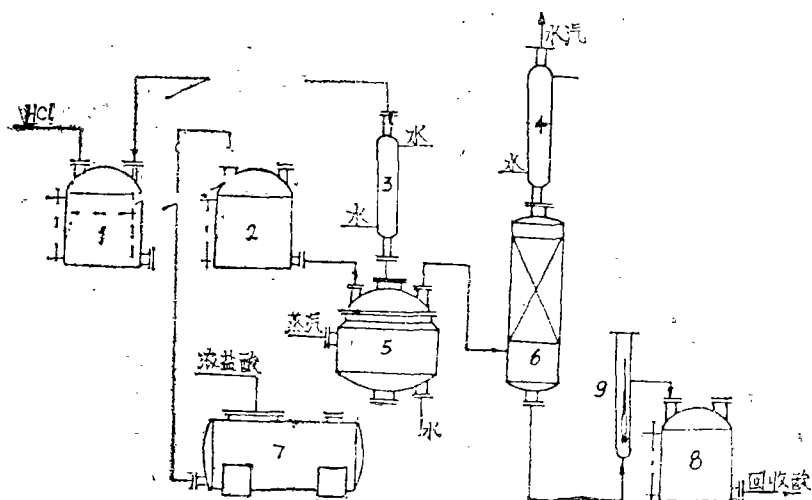


图4 盐析蒸馏法制取HCl流程示意图

1、HCl干燥罐 2、盐酸计量罐 3、4回流冷凝器 5、盐析蒸馏釜 6、精馏塔 7、8、酸贮罐 9、比重计

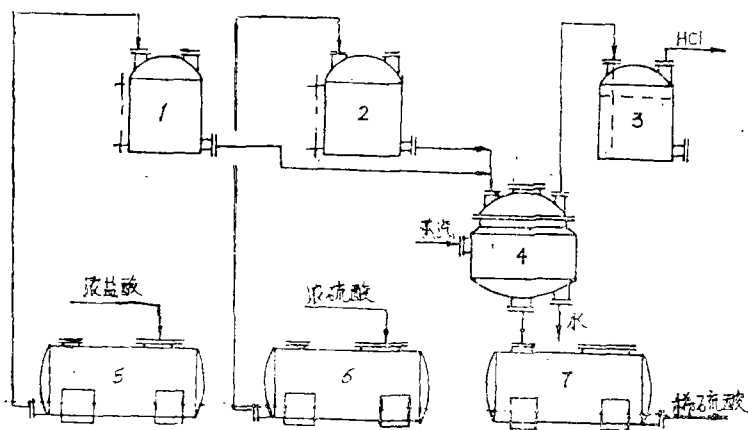


图5 脱水法制取HCl流程示意图

1、2、酸计量罐 3、HCl干燥罐 4、HCl发生釜 5、6、7、酸贮罐

的达到要求。

五、结语

现将制取高纯氯化氢气体的两种方法——盐析蒸馏法和脱水法比较如下：

1、两者流程相近（图4、5），简便易行。

盐析蒸馏法虽多一套精馏塔，但脱水法浓硫酸和废稀酸的储运设备亦较庞大。

2、盐析蒸馏法原料利用充分，而脱水法硫酸完全没有利用。因而前者原料成本低。

3、盐析蒸馏法基本无工业废物，属无污染工艺。脱水法产生大量稀酸难于处置，终将影响环境。

4、盐析蒸馏法为蒸发，分离水份，浓缩氯化镁以便循环使用，因而需多消耗能量。

以年产300吨(日产一吨)氯化氢计,采用盐析蒸馏法代替脱水法,每年将节省350—400吨浓硫酸,价值七万元以上,同时还免除了上千吨难于处置的稀酸,其综合效益远远超过此法多耗用的那部份能量,因此,如前所述,盐析蒸馏法不失为一种简捷灵便、成本较低的无污染(或少污染)的高纯氯化氢气体取新方法。

参考文献

- 1、朱淬砺等,〈药物合成反应〉,化学工业出版社 1985。
- 2、中南矿冶学院,〈国内氯化氢气体回收(制取)考察报告〉(内部资料) 1973
- 3、J. Hawliczek, J. Srnowiec

Chemia Stosowana 3, 369 (1962)

4、谭天恩等,〈化工原理〉化学工业出版社 1984。

5、宋南勋等,稀盐酸盐析蒸馏的研究(内部资料) 1981。

6、J. Srnowiec, W. Bobrownicki
Chemia Stosowana 4A, 383 (1964)

7、А.Н. Почтарев, Н.Ю. Петрова, В.А. Кожемякин, Цветные Металлы 1979, №8. С75—76。

8、Л.С. Лилич, О.С. Попков
Ж. Физ. химии, 41, 1979, 1967

9、Chem. Eng. Progress 1973, 3

消息报导

省领导决策果断措施具体见效快

湖北省计委召集,集资两千万元,扩建烧碱1.5万吨。老河口市由0.34万吨扩至1.0万吨,沙市农药厂由2.0万吨扩至2.75万吨,两厂各集资1千万元。现沙农已

集资完成,正在实施中,预计87年第一期实现2.4万吨,于88年完成扩建,可缓解我省氯碱供求紧张局面。

废物利用有学问,多动脑筋增效益

沙市农药厂将电解槽用废的花岗石槽盖,加工改制成干燥工段用的耐酸地坪,

既解决了堆放困难,又节约资金4千元左右,是两全其美的利旧利废措施。