



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103221336 A

(43) 申请公布日 2013. 07. 24

(21) 申请号 201280002946. 0

代理人 朱健

(22) 申请日 2012. 03. 09

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

10-2011-0103784 2011. 10. 11 KR

10-2011-0126071 2011. 11. 29 KR

C01B 7/07(2006. 01)

B01D 15/08(2006. 01)

B01D 3/14(2006. 01)

C07B 63/00(2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 03. 28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2012/001760 2012. 03. 09

(87) PCT申请的公布数据

W02013/054989 KO 2013. 04. 18

(71) 申请人 宏仁化学株式会社

地址 韩国蔚山广域市南区釜谷洞 271-4

申请人 李载健

(72) 发明人 李载健 李范龙

(74) 专利代理机构 北京冠和权律师事务所

11399

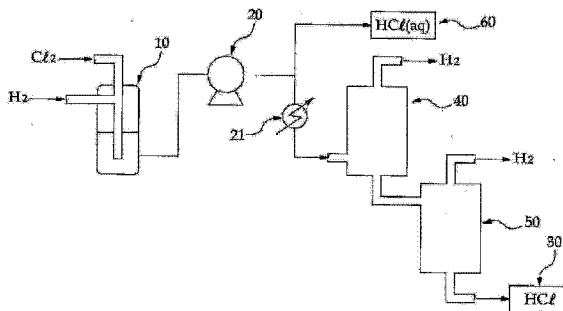
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

制造高纯度氯化氢的方法和系统

(57) 摘要

本发明提供一种用于制造高纯度氯化氢的方法,其包括以下步骤:将作为原料的粗氢气及粗氯气各自纯化至99.999%或高于99.999%的纯度;使过量摩尔量的纯化氢气与纯化氯气在1,200℃至1,400℃的范围内的温度下反应以合成氯化氢;通过压缩使该氯化氢转化成液态;及通过分馏纯化该氯化氢并分离未反应的氢气。本发明亦提供一种进行该方法的系统。根据该方法及该系统,可提供一种环境友好的制造方法,其可容易地以更具成本效益的方式制造纯度为3N(99.9%)至6N(99.9999%)的大量氯化氢且使得能量消耗能够显著降低。



1. 一种制造高纯度氯化氢的方法,其包括以下步骤:
将作为原料的粗氢气及粗氯气各自纯化至 99.999% 或高于 99.999% 的纯度;
使过量摩尔量的纯化氢气与纯化氯气在 1,200°C 至 1,400°C 的范围内的温度下反应以合成氯化氢;
通过压缩使该氯化氢转化成液态;以及
通过分馏来纯化该氯化氢并分离未反应的氢气。
2. 如权利要求 1 所述的方法,其中通过使用催化剂及吸附剂从所述粗氢气中移除水及氧气来纯化所述粗氢气,且通过对所述粗氯气进行第一吸附工艺以移除水,对所述粗氯气进行第一低温蒸馏工艺以移除金属组分,然后对所述粗氯气进行第二低温蒸馏工艺以移除除氯气以外的气体组分来纯化所述粗氯化物。
3. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述纯化的氢气在反应步骤中以大于所述纯化的氯气 10 - 20mole% 的量使用。
4. 一种制造高纯度氯化氢的系统,其包含:
分别供应纯化至 99.999% 或高于 99.999% 纯度的氢气及氯气的氢气及氯气供应管;
使经由氢气及氯气供应管供应的氢气及氯气彼此反应以合成氯化氢的反应器;
通过压缩使氯化氢液化的压缩机;以及
通过分馏来纯化液化氯化氢且分离并移除未反应氢气的蒸馏塔。
5. 如权利要求 4 所述的系统,其中在所述压缩机的前方或后方提供冷却器。
6. 如权利要求 4 所述的系统,其中所述压缩机或所述蒸馏塔包含两级或超过两级。
7. 如权利要求 4 所述的系统,其中所述系统进一步包含冷却/吸收塔,在所述冷却/吸收塔中将由所述压缩机产生的所述氯化氢在未经纯化的情况下溶解以制备盐酸。
8. 如权利要求 4 所述的系统,其中氯气纯化系统包含用于从所述粗氯气中移除水的吸附塔;用于移除金属组分的第一低温蒸馏塔;用于冷却在所述第一低温蒸馏塔中蒸馏的氯气的冷却器;及用于移除除氯气以外的气体组分的第二低温蒸馏塔。

制造高纯度氯化氢的方法和系统

技术领域

[0001] 本发明一般地涉及一种制造高纯度氯化氢的方法及系统,更具体地,涉及一种制造高纯度氯化氢的方法及系统,其中纯度为 3N (99.9%)至 6N (99.9999%)的高纯度氯化氢可使用较简单的方法利用低能量通过以下更简单的工艺来制造:使纯化氢气与纯化氯化物在约 1,200°C至 1,400°C的高温下反应以合成氯化氢,将该氯化氢转化成液态且纯化该液态氯化氢。

背景技术

[0002] 无水氯化氢(HCl),亦称为无水盐酸,是一种分子量为 36.47、在室温及大气压下以气态存在且在大气压及-85°C下液化的化合物。氯化氢用于制造各种化学品,包括医学药物及染料中间物,特别地,高纯度氯化氢能够有利地用于半导体制造工艺中。

[0003] 如本文所使用的,术语“氯化氢”是指气体或液体无水盐酸,术语“盐酸”是指 35wt%-37wt%的氯化氢水溶液。此外,除非本文中另有规定,否则术语“高纯度氯化氢”是指氯化氢的纯度为 3N (99.9%)或高于 3N,优选地为 3N (99.9%)至 6N (99.9999%)。如本文所用,术语“粗氢气”及“粗氯气”分别指未纯化的氢气(H₂)及未纯化的氯气(Cl₂),且术语“氢气”及“氯气”是指纯化的氢气及氯气,或混合物中的氢气及氯气成分。

[0004] 氯化氢的合成通常通过使粗氯气(Cl₂)与经过电解盐水制造的粗氢气(H₂)在 1,200°C至 1,300°C高温下彼此反应而实现。

[0005] [反应式 1]

[0006]
$$\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl} + 44,000\text{Kcal}$$

[0007] 当将根据反应式 1 获得的 HCl 气体进行冷却并且将其吸收到水中时,产生 35wt%-37wt%的盐酸水溶液。惯常通过使用盐酸进行湿式处理来制造无水盐酸。具体而言,通过在蒸发器中对 35wt%-37wt%的盐酸水溶液进行加热以产生氯化氢气体且使氯化氢气体脱水、干燥、纯化及冷却,随后进行压缩和冷却来制造液体氯化氢。这种传统制造方法的缺点在于,因为在高温下处理盐酸而需要大量设备维护成本,并且因为使用大量蒸汽而需要大量能源成本。

[0008] 若根据反应式 1 制造的 HCl 气体可在其制造的后直接压缩并冷却,则无水氯化氢可以简单且容易地制造。然而,通过电解盐水制造的粗氢气(H₂)通常含有大量水,并且在一般电解槽中制造的粗氯气(Cl₂)含有氧气(O₂)、氮气(N₂)、二氧化碳(CO₂)、水(H₂O)及金属组分,且因此纯度为约 99.8%。在这些杂质中,水及氧气会干扰压缩及液化氯化氢的工艺。具体而言,水及在氯化氢合成期间转化成水的氧气使得难以对例如压缩机的设备进行操作。因此,当从原料中移除水及氧气时,用于压缩氯化氢的压缩机可易于使用,从而使得有可能制造纯度为 3N 或低于 3N 的氯化氢。然而,为了制造用于半导体制造方法及其类似方法中的高纯度(99.999%或高于 99.999%)氯化氢,不仅需要移除水及氧气,还需要移除其它杂质。具体而言,二氧化碳气体一旦与氯化氢气体混合,则几乎不可能与氯化氢气体分离。因此,氯化氢的制造基于在生产率及成本方面具有缺点的湿式工艺。

发明内容

[0009] [技术问题]

[0010] 因此,本发明正在为了解决在先技术中存在的以上问题,本发明的一个目的在于提供一种通过干式工艺以成本较低且较简单的方式制造高纯度氯化氢的方法及系统,其可用于替代使用盐酸作为起始材料来制造高纯度氯化氢的传统湿式工艺。

[0011] [技术方案]

[0012] 为达成以上目标,本发明提供一种制造高纯度氯化氢的方法,其包括以下步骤:将作为原料的粗氢气及粗氯气各自纯化至 99.999% 或高于 99.999% 的纯度;使过量摩尔量的纯化氢气与纯化氯气在 1,200°C 至 1,400°C 的范围内的温度下反应以合成氯化氢;通过压缩使该氯化氢转化成液态;及通过分馏纯化该氯化氢并分离未反应的氢气。

[0013] 在制造高纯度氯化氢的本发明方法中,可通过使用用以移除水及氧气的催化剂及吸附剂从通过电解盐水制造的粗氢气中移除水及氧气来纯化粗氢气,并且可通过对粗氯气进行第一次吸附工艺以移除水,对粗氯气进行第一次低温蒸馏工艺以移除金属组分,然后对粗氯气进行第二次低温蒸馏工艺以移除气体组分来纯化粗氯化物。

[0014] 在本发明的方法中,纯化氢气优选地以大于纯化氯气 10 - 20mole% 的量使用。

[0015] 本发明还提供一种制造高纯度氯化氢的系统,其包含:分别供应纯化至 99.999% 或高于 99.999% 纯度的氢气及氯气的氢气及氯气供应管;使经由氢气及氯气供应管供应的氢气及氯气彼此反应以合成氯化氢的反应器;通过压缩使氯化氢液化的压缩机;及通过分馏来纯化液化氯化氢且分离并移除未反应氢气的蒸馏塔。

[0016] 在制造高纯度氯化氢的本发明系统中,优选地在压缩机前方或后方提供冷却器。

[0017] 压缩机或蒸馏塔优选地包含两级或超过两级。

[0018] 此外,制造高纯度氯化氢的本发明系统可进一步包含冷却/吸收塔,其中使由压缩机产生的氯化氢在未经纯化的情况下溶解以制备盐酸。

[0019] 此外,氯气纯化系统提供于氯气供应管前方且可包含:用于从粗氯气中移除水的吸附塔;用于移除金属组分的第一低温蒸馏塔;用于冷却第一低温蒸馏塔中蒸馏的氯气的冷却器;及用于移除除氯气以外的气体组分的第二低温蒸馏塔。

[0020] [技术效果]

[0021] 根据制造高纯度氯化氢的本发明方法及系统,纯度为 3N 至 6N 的高纯度氯化氢可使用完全封闭的干式工艺,通过使氢气直接与氯气反应以合成氯化氢,压缩且冷却所合成的氯化氢并且在简单蒸馏塔中从氯化氢中移除未反应的氢气,从而以简单且容易的工艺来完成制造。此外,根据本发明,制造方法可易于简化及自动化,且能量消耗可显著降低。

附图说明

[0022] 图 1 表示根据本发明一个实施例的用于制造高纯度氯化氢的系统的配置示意图;

[0023] 图 2 表示根据本发明一个实施例的用于从原始材料粗氯气中移除杂质的氯气纯化系统的配置示意图。

具体实施方式

[0024] 本发明的以上目的、特征及优势将从参照附图所描述的以下实施例而变得更加清楚。

[0025] 在本发明的说明书中所揭示的本发明的实施例中，特定的结构或功能描述的目的只在于描述本发明的实施例，且本发明的实施例可以各种形式实施且不应解释为限于本发明的说明书中所述的实施例。

[0026] 本发明可经各种修改且可具有各种形式，且特定实施例将图示于附图中且将详述于说明书中。然而，本发明不限于特定实施例且应解释为包括本发明的精神及范围中所包括的所有变化、等同实施方式及替代实施方式。

[0027] 诸如“第一”和/或“第二”的术语可用于描述各种组件，但组件不受限于该等术语。这些术语仅用于区分一组件与其他组件的目的。举例而言，在不脱离本发明的范围的情况下，第一组件可指定为第二组件，且同样，第二组件亦可指定为第一组件。

[0028] 当陈述某一特定组件“连接”或“耦接”于另一组件时，应了解该特定组件可经直接连接或联接，但其他组件可插入于该特定组件与该另一组件之间。相反，当陈述某一特定组件“直接连接”或“直接耦接”于另一组件时，应理解为没有其他组件插入于该特定组件与该另一组件之间。其他描述组件之间的关系的术语，即“在…之间”及“直接在…之间”或“邻近于…”及“直接邻近于…”，应以相同方式加以解释。

[0029] 用于本说明书中的术语仅用于描述特定实施例，并不意在限制本发明。除非另外明确规定，否则单数术语可包括复数术语的含义。在本申请案中，应了解诸如“包含”或“具有”的术语表示存在所提出的特征、数值、步骤、操作、组件、零件或其组合，且因此不排除存在或添加一或多个其他特征、步骤、操作、组件、零件或其组合的可能性。

[0030] 除非另外定义，否则本文中使用的的所有术语，包括技术或科学术语，不另外定义，与本领域普通技术人员通常所了解的术语具有相同的含义。当诸如通常使用的字典中定义的术语未在本说明书中明确定义时，该等术语应解释为具有与该等术语在相关技术的背景下所具有的含义相同的含义，且不应解释为具有理想含义或过度拘泥形式的含义。

[0031] 在下文中，本发明的优选地实施例将参照附图加以描述。各个附图中的相同标号表示相同部件。

[0032] 制造高纯度氯化氢的本发明方法包括以下步骤：将作为原料的粗氢气及粗氯气各自纯化至 99.999% 或高于 99.999% 的纯度；使过量摩尔量的纯化氢气与纯化氯气在 1, 200°C 至 1, 400°C 的范围内的温度下反应以合成氯化氢；通过压缩使该氯化氢转化成液态；通过分馏纯化该氯化氢并分离未反应的氢气。

[0033] 如上所述，通过电解盐水制造的粗氢气(H_2)的纯度仅为 95%-96%，且在一般电解槽中产生的粗(Cl_2)气体含有氧气(O_2)、氮气(N_2)、二氧化碳(CO_2)、水(H_2O)及金属组分，且因此纯度为约 99.8%。在本发明中，纯度为 99.9999% 或高于 99.9999% 的氢气可通过使用催化剂及吸附剂从粗氢气中移除水及氧气来提供，且纯度为 99.9999% 或高于 99.9999% 的氯气可通过使用随后描述的氯气纯化系统从粗氯气中移除水及其他杂质来提供。

[0034] 图 1 为展示根据本发明的一个实施例的用于制造高纯度氯化氢的系统的配置示意图。如图 1 中所示，制造高纯度氯化氢的本发明系统可包含：分别供应纯化至 99.999% 或高于 99.999% 纯度的氢气及氯气的氢气及氯气供应管；使经由氢气及氯气供应管供应的氢气及氯气彼此反应以合成氯化氢的反应器；通过压缩使氯化氢液化的压缩机；及通过分馏

来纯化液化氯化氢且分离并移除未反应的氢气的蒸馏塔。

[0035] 此外,制造高纯度氯化氢的本发明系统可进一步包含在氯气供应管前方提供的氯气纯化系统。图 2 展示氯气纯化系统的一个实施例。

[0036] 如图 2 中所示,氯气纯化系统可包含:用于从纯度为 99.8% 的氯气中移除水的吸附塔;用于从氯气中移除金属组分的第一低温蒸馏塔;用于冷却在第一低温蒸馏塔中蒸馏的氯气的冷却器;及用于从氯气中移除气体组分的第二低温蒸馏塔。此氯气纯化系统可与以上制造高纯度氯化氢的系统连接以便其可向氯化氢制造系统供应纯化的高纯度氯气。或者,氯气纯化系统也可以与氯化氢制造系统相分离,以便向氯化氢制造系统供应在氯气纯化系统中纯化且储存于贮槽中的纯化高纯度氯气。

[0037] 使用氯气纯化系统,纯度为 99.9999% 或高于 99.9999% 的高纯度氯气可通过以下方式获得:使纯度为 99%-99.9% 的粗氯气穿过吸附塔以移除水,使粗氯气穿过第一低温蒸馏塔(温度:-25℃至 15℃)以移除诸如铁、铬及镍的金属组分,且接着使粗氯气穿过第二低温蒸馏塔(温度:-35℃至 5℃)以移除诸如二氧化碳、氮气及氧气的气体组分。

[0038] 在制造高纯度氯化氢的本发明系统中,作为原料的氯气及氢气的流动速率受流动控制阀(FVC)控制。对于氢气与氯气的反应,氢气优选地以大于氯气的添加量。理论上,应使氢气与氯气以 1:1 摩尔比反应以产生氯化氢。然而,当未反应的氯气残留在氯化氢中时,将不易于与氯化氢分离,且残留氯气的毒性会对反应系统造成损害。出于此原因,对于氢气与氯气的反应,氢气优选地以大于氯气 10-20mole% 的添加量。

[0039] 反应器优选地由在高温下不受原料氯气或氯化氢影响的石墨制成,且压缩机优选地由可抵抗氯化氢的材料制成。压缩机优选地为包含两级或超过两级的往复式压缩机。此外,为提高压缩效率,优选地在压缩机前方或后方提供冷却器。反应器的操作温度为 1,200℃至 1,400℃,且优选地为 1,300℃±50℃。为维持此温度,通过与空气燃烧来加热氢气,且由此加热产生的水由在初始合成阶段中产生的 HCl 气体吸收且与盐酸一起移除。在初始反应之后,反应器的温度可由反应热维持。在反应之后,一部分未反应氢气在穿过冷却器之前或之后适当地排出,由此降低冷却效率,对液化氯化氢进行通过分馏移除金属组分及其类似物的纯化工艺及分离并移除未反应氢气的工艺。以此方式,可通过使液化氯化氢穿过多级蒸馏塔且经由塔顶移除诸如氢气的杂质来制造纯度为 6N 或高于 6N 的高纯度氯化氢。液化氯化氢因分压而含有极少量氢气,且此氢气在一些工艺中可能充当杂质。出于此原因,液化氯化氢优选地在低温下在蒸馏塔中蒸馏以完全移除残留氢气。在制造高纯度氯化氢的本发明系统中,压缩机或蒸馏塔优选地包含提供较高效率的两级或超过两级。将在蒸馏塔中进行分馏的氯化氢储存于储存纯化液体氯化氢的氯化氢贮槽中。

[0040] 此外,为提高经济效率,制造高纯度氯化氢的本发明系统可进一步包含冷却/吸收塔,其可通过将一部分合成气体在液化之前溶解于超纯水中来制造 37-38wt% 的盐酸(具有 5N (99.999%) 或高于 5N 的高纯度)水溶液。

[0041] 如上所述,在制造高纯度氯化氢的本发明方法及系统中,视原料及反应产物的纯化程度而定,可产生纯度在 3N (99.9%) 至 6N (99.9999%) 的范围内的氯化氢。此外,与传统的湿式工艺相比较,制造方法可简化且能量消耗可显著降低。因此,根据本发明,可以更具成本效益的方式制造大量高纯度氯化氢。

[0042] 在下文中,将基于实施例进一步描述本发明。然而,应理解这些实施例仅出于说明

目的且不意在限制本发明的范围。

[0043] 实施例

[0044] 在本发明的实施例中,使用制造高纯度氯化氢的系统,其包含:用于使纯化的高纯度氢气与纯化的高纯度氯气反应的反应器 10;用于冷却及压缩在反应器中获得的氯化氢气体的压缩机 20;用于穿过压缩机的氯化氢的冷却器 21;用于将穿过压缩机的氯化氢溶于去离子水中以制备高纯度盐酸且储存所制备的盐酸的盐酸贮槽 60;用于分馏在压缩机中液化的氯化氢以移除未反应氢气及其类似物的两级蒸馏塔(亦即第一蒸馏塔 40 及第二蒸馏塔 50);及用于储存在蒸馏塔中纯化的氯化氢的氯化氢贮槽 30。使用此氯化氢制造系统,氯化氢得以制造。具体而言,氢气及氯气分别以约 80m³/h 及约 70m³/h 的流动速率引入反应器中,以使引入的氢气量比氯气量多出大约 15mole%。反应器维持在约 1,300℃。在压缩机出口处合成氯化氢的温度为约 60℃至 165℃,且将合成氯化氢通过使用冷却器冷却至约 -20℃而液化,且当液化氯化氢穿过蒸馏塔时,将其冷却至约 -40℃。

[0045] 下面的表 1 表示对作为原料的粗氢气及粗氯气、纯化之后的氢气及氯气以及如根据本发明所进行的在压缩机及蒸馏塔中纯化之后的氯化氢的纯度及杂质的分析结果。下面的表 2 表示对在冷却/吸收塔中从使用制造高纯度氯化氢的本发明系统所制造的氯化氢形成的盐酸水溶液的纯度及杂质的分析结果。从表 1 和表 2 中可以看出,使用制造高纯度氯化氢的本发明系统制造的氯化氢的纯度为 5N-6N (99.999%-99.9999%)。

[0046] [表 1]

[0047]

		原 料		原料纯化之后		合成之后	纯化之后	储存槽
		粗 H ₂	粗 Cl ₂	H ₂	Cl ₂	HCl	HCl	HCl
纯 度		95%-96%	99.8%	99.999%	99.9995%	99.995%	99.999%-99.9999%	99.999%-99.9999%
杂 质	O ₂	≤ 10ppm	≤ 500ppm	≤ 2ppm	≤ 0.5ppm	≤ 1ppm	≤ 1ppm	≤ 1ppm
	N ₂	-		≤ 1ppm	≤ 1ppm	≤ 1ppm	≤ 1ppm	≤ 1ppm
	CO	-		≤ 1ppm	≤ 0.5ppm	≤ 0.5ppm	≤ 0.5ppm	≤ 0.5ppm
	CO ₂	-		≤ 1ppm	≤ 0.5ppm	≤ 0.5ppm	≤ 1ppm	≤ 1ppm
	CH ₄	-		≤ 1ppm	≤ 0.5ppm	≤ 1ppm	-	-
	H ₂ O	≤ 40,000ppm		≤ 5ppm	≤ 4ppm	≤ 1ppm	≤ 1ppm	≤ 1ppm

[0048] [表 2]

[0049]

	37% HCl混合		37% HCl储存槽		
	HCl	DI水	37% HCl		
纯度	99.999%~99.9999%	18 Ω . cm或更大	36%~38%		
杂质	O ₂	≤ 1ppm	-	NH ₄	≤ 0.5ppm
	N ₂	≤ 1ppm		SO ₄	≤ 0.5ppm
	CO	≤ 0.5ppm		PO ₄	≤ 0.05ppm
	CO ₂	≤ 1ppm		残余物	≤ 3ppm
	CH ₄	-		总计	≤ 1,000ppb
	H ₂ O	≤ 1ppm			

[0050] 如上所述及附图中所表示的本发明的示意性实施例不应解释为限制本发明的技术范围。本发明的范围仅受限于权利要求书，本领域技术人员可以以各种形式修改本发明的技术主题。因此，只要这些修改对于本领域普通技术人员是显然的，则均包括在本发明的保护范围内。

[0051] [主要附图标号说明]

[0052] 10 HCl 合成反应器

[0053] 20 压缩机

[0054] 21 冷却器

[0055] 30 氯化氢贮槽

[0056] 40 第一 HCl 蒸馏塔

[0057] 50 第二 HCl 蒸馏塔

[0058] 60 盐酸贮槽

[0059] 70 第一低温蒸馏塔

[0060] 80 Cl₂ 冷却器

[0061] 90 第二低温蒸馏塔

[0062] [工业适用性]

[0063] 如上所述，在制造高纯度氯化氢的本发明方法及系统中，视原料及反应产物的纯化程度而定，可产生纯度在 3N (99.9%) 至 6N (99.9999%) 的范围内的氯化氢。此外，与传统的湿式工艺相比较，根据本发明的制造方法可得以简化并且能量消耗可显著降低。因此，根据本发明，可以以更具成本效益的方式制造大量高纯度氯化氢。

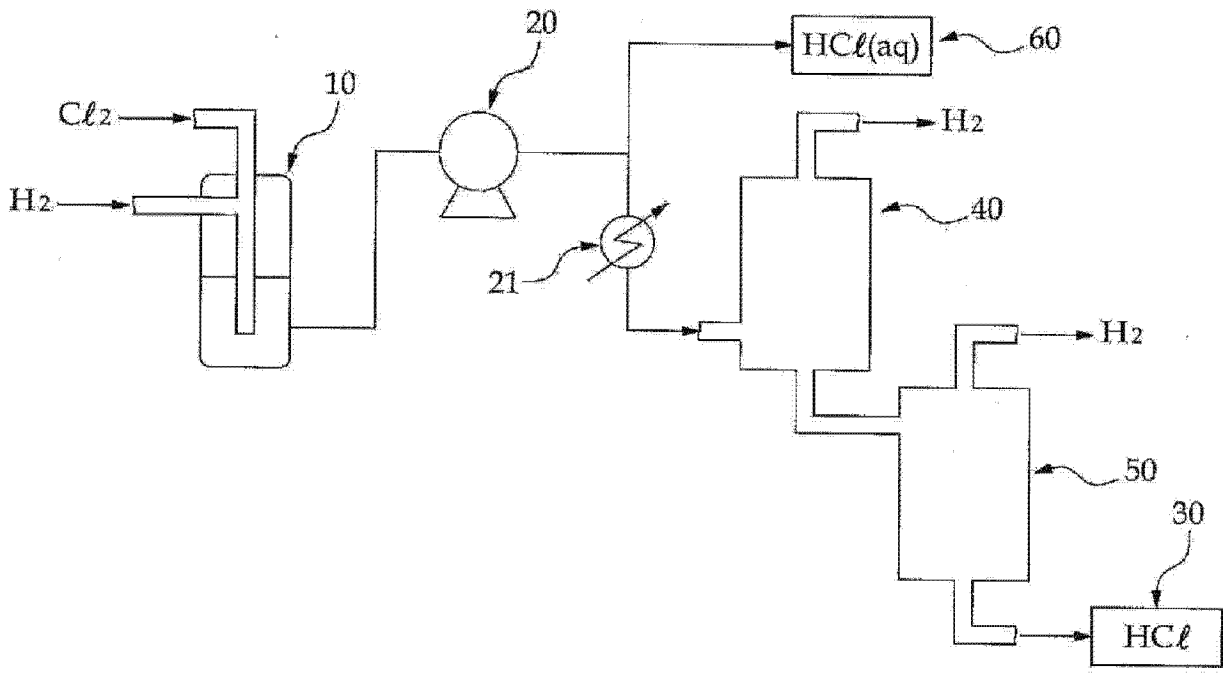


图 1

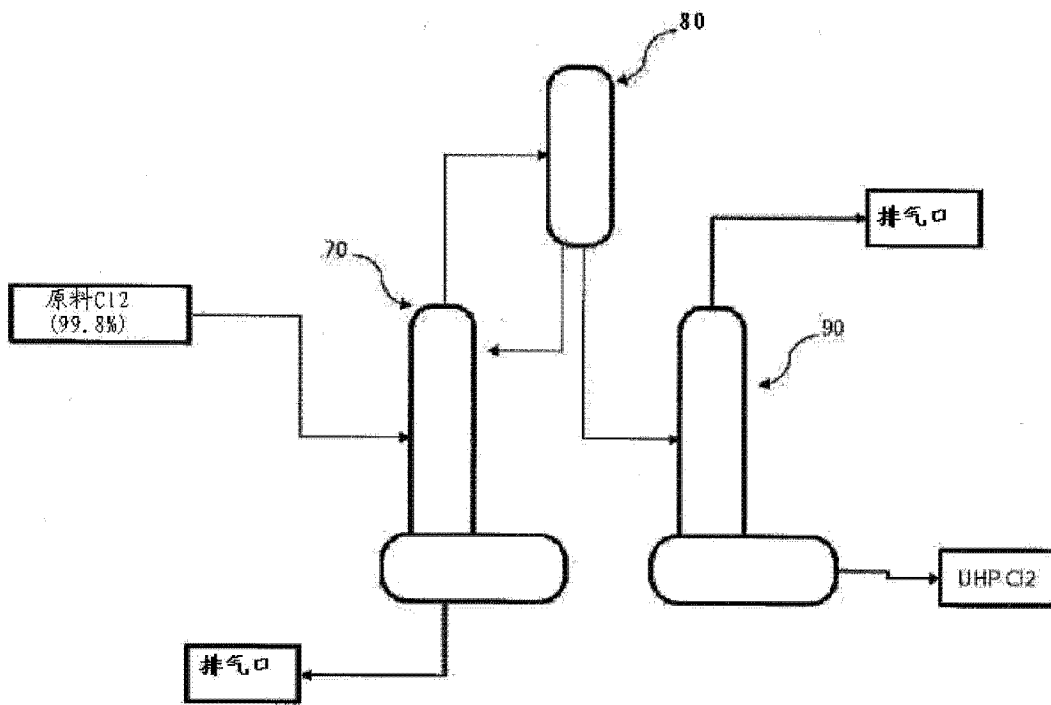


图 2