202408923

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202408923 A

(43)公開日： 中華民國 113 (2024) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：112126947 (22)申請日： 中華民國 112 (2023) 年 07 月 19 日

(51)Int. Cl.： *C01B7/03 (2006.01)* *C01B7/07 (2006.01)*

(30)優先權：2022/07/26 歐洲專利局 PCT/EP2022/070997

(71)申請人：德商克洛諾斯國際有限公司 (德國) KRONOS INTERNATIONAL, INC. (DE)
德國

(72)發明人：皮勞 湯瑪斯 PIERAU, THOMAS (DE)；梅德維德 米特加 MEDVED, MITJA (SI)

(74)代理人：時渝恒

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 12 頁

(54)名稱

從碳氯化工藝中生成的氯化氫中回收氯氣

(57)摘要

本發明涉及一種從碳氯化工藝中生成的氯化氫中回收氯氣的方法。此外，本發明還涉及該方法從碳氯化工藝中生成的氯化氫中回收氯氣的用途。

The invention relates to a method for recovering chlorine from hydrogen chloride generated in carbochlorination processes. Further, the invention refers to the use of this method for recovering chlorine from hydrogen chloride generated in a carbochlorination process.

202408925

【發明摘要】

【中文發明名稱】　從碳氯化工藝中生成的氯化氫中回收氯氣

【英文發明名稱】　Recovery of chlorine from hydrogen chloride generated in carbochlorination processes

【中文】

本發明涉及一種從碳氯化工藝中生成的氯化氫中回收氯氣的方法。此外，本發明還涉及該方法從碳氯化工藝中生成的氯化氫中回收氯氣的用途。

【英文】

The invention relates to a method for recovering chlorine from hydrogen chloride generated in carbochlorination processes. Further, the invention refers to the use of this method for recovering chlorine from hydrogen chloride generated in a carbochlorination process.

【指定代表圖】　無

【代表圖之符號簡單說明】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】　從碳氯化工藝中生成的氯化氫中回收氯氣

【英文發明名稱】　Recovery of chlorine from hydrogen chloride generated in carbochlorination processes

【技術領域】

【0001】 本發明涉及一種從碳氯化工藝中生成的氯化氫中回收氯氣的方法。此外，本發明還涉及該方法從碳氯化工藝中生成的氯化氫中回收氯氣的用途。

【先前技術】

【0002】 碳氯化工藝是指在氯氣和含碳材料存在的情況下，使金屬氧化物轉化為其相應的金屬氯化物的工藝。最常見的碳氯化工藝涉及原料的加工，如含有難熔金屬（其中包括鈮、鉭、鎢、鉬和銖）的氧化物、或稀土金屬（例如鈰、釹、釤）、或輕金屬（例如，鋁、矽、釩或鈦，或其它金屬（如，鋯））的氧化物的礦石和爐渣。金屬氯化物通常表現出相對較低的蒸氣壓，並且可以通過昇華從原始固體基質中去除，或可以利用其不同的沸點，使用或不使用溶劑，從而通過分餾昇華或蒸餾來提純。此外，金屬氯化物還可以通過萃取或其它分離方法來提純。

【0003】 通常，金屬氯化物被進一步加工為金屬、金屬合金或純化的氧化物或氫氧化物，這些都具有經濟上的吸引力。以二氧化鈦為例，將進一步詳細討論碳氯化工藝以及在這些工藝中使用氯氣所面臨的挑戰。

【0004】 二氧化鈦可以通過成熟的硫酸鹽工藝或氯化物工藝來製造。後者採用含鈦原料，使其進行碳氯化工藝。由此得到的氯化物隨後通過再昇華或蒸餾來分離。四氯化鈦最終轉化為二氧化鈦，並且從上述反應中釋放出的氯氣被分離出來，並在與所述含鈦原料的反應中再利用。除其它原因外，氯氣的再利用使氯化物工藝在經濟上比硫酸鹽工藝更有吸引力。

【0005】 在含鈦原料含有大量的除鈦以外的成分（特別是鐵）的情況下，在與含鈦原料的反應中再利用氯氣則是非常繁瑣的。由於從所述工藝中分離去除了除四氯化鈦以外的氯化物，故這些組分中的氯氣不易被回收，因而其在內部循環中丟失，使所述方法在經濟上的吸引力不大。

【0006】 為了彌補氯氣的損失，必須向系統中添加新的氯氣，這關係到增加成本。鈦以外的組分含量越高，對損失的補償就必然越高。因此，具有至少90重量%的高二氧化鈦含量和低含量的其它元素（這些元素可以轉化為它們的氯化物，特別是鐵，並生成相當低的商業價值的副產品）的原料是大體優選的。含鈦爐渣和天然金紅石滿足這些有利標準。不利的是，含鈦爐渣的生產需要較高的能量投入，而世界範圍內的天然金紅石資源越來越有限。由於氯化物工藝的吸引力，對天然金紅石的需求也在不斷增長。增長的需求導致這些金紅石的價格上漲。此外，基於更高的數量，可利用諸如鈦鐵礦的鈦源，但由於上述原因，其含有大量的鐵將使氯化物工藝的成本大幅提高。

【0007】 專利申請EP 21172411.7採用包含鐵的含鈦原料也面臨上述挑戰。在碳氯化反應器中，原料與氯氣接觸，原料中所含的金屬與氯氣發生反應。這樣得到的二氯化鐵與四氯化鈦分離後，硫酸與二氯化鐵反應，以通過陰離子交換得到氯化氫和硫酸鐵。然後，氯化氫被轉化為氯氣（例如，通過Deacon工

藝），並可以重新引入碳氯化反應器中。然而，硫酸鐵會受到重金屬和其它雜質的污染，如來自氯化碳反應器的焦炭、礦渣等。受污染的一水化合物的商業價值很低，需要進行處理，或者進行提純，這需要進一步的成本，這當然是不希望的。

【0008】 綜上所述，根據作為原料使用的礦渣或礦石的組成，採用碳氯化工藝從礦石或礦渣中分離金屬可能會導致氯氣的嚴重損失，因為在所使用的礦渣或礦石中存在其它金屬，特別是鐵。這使得整個碳氯化工藝成本高，可持續性差，因此吸引力不大。

【0009】 因此，本領域需要一種在碳氯化工藝中從氯化氫中回收氯氣的方法，其中採用在經濟上具有吸引力，副產品大幅減少，且商業價值低的包含鐵的含金屬原料。

【0010】 有鑑於此，吾等發明人乃潛心進一步研究，並著手進行研發及改良，期以一較佳發明以解決上述問題，且在經過不斷試驗及修改後而有本發明之問世。

【發明內容】

【0011】 本發明的目的和摘要

【0012】 本發明的目的在於提供一種在碳氯化工藝中從氯化氫中回收氯氣的改進方法，該方法在經濟上具有吸引力，副產物大幅減少，商業價值低。

【0013】 這一目的是通過本發明的方法和用途來實現的。

【0014】 本發明提供了一種從碳氯化工藝中生成的氯化氫中回收氯氣的方法，其中含金屬原料包括鐵。所獲得的金屬氯化物可以被分離出並進一步加

工成所需的最終產品，例如，得到各自的金屬、金屬合金或純化的氧化物或氫氧化物。該方法有利地允許通過以下從氯化鐵（即二氯化鐵和/或三氯化鐵）中回收氯氣：分離氯化鐵，然後使氯化鐵進行水解步驟以獲得氧化鐵和氯化氫。氯化氫隨後轉化為氯氣（例如，通過採用Deacon工藝），並且可以在碳氯化反應中重複使用。因此，具有高金屬含量的天然礦石和昂貴的人造爐渣並不是碳氯化工藝中原料的僅有的合格來源，這使得根據本發明的方法和用途在經濟上是有益的。

【0015】 因此，第一方面，本發明涉及一種從碳氯化工藝中生成的氯化氫中回收氯氣的方法，該方法包括以下步驟：

【0016】 a)將含碳材料和氯氣與包含鐵的含金屬原料接觸以獲得包含二氯化鐵和/或三氯化鐵以及金屬氯化物的氯化物混合物，b)從所述氯化物混合物中分離二氯化鐵和/或三氯化鐵，c)使二氯化鐵和/或三氯化鐵進行水解步驟以獲得氯化氫，d)將所獲得的氯化氫的至少一部分轉化為氯氣，以及可選地，e)在步驟a)中使用步驟d)中獲得的氯氣的至少一部分。

【0017】 第二方面，本發明涉及本發明公開的從碳氯化工藝中生成的氯化氫中回收氯氣的方法的用途。

【0018】 附屬請求項中說明了本發明的進一步的有利實施例。

【圖式簡單說明】

【0019】

無。

【實施方式】

【0020】 關於吾等發明人之技術手段，茲舉數種較佳實施例配合圖式於下文進行詳細說明，俾供 鈞上深入瞭解並認同本發明。

【0021】 通過研究下面的詳細描述和申請專利範圍，本發明的這些和其它方面、特徵和優點對於本發明所屬技術領域中具有通常知識者變得明瞭。本發明的一個方面的各個特徵都可以應用於本發明的任何其它方面。以格式“由x至y”表示的數值範圍包括所提到的值以及在相應的技術人員已知的測量精度內的值。如果以這種格式陳述了幾個優選的數值範圍，當然也包括由各個端點的組合形成的所有範圍。

【0022】 在根據本發明的方法的步驟a)中，將含碳材料和氯氣與包含鐵的含金屬原料接觸以獲得包含二氯化鐵和/或三氯化鐵以及金屬氯化物的氯化物混合物。優選地，基於所述含金屬原料的總重量，所述含金屬原料包含至多70重量%，優選至多60重量%，更優選至多50重量%的鐵。關於特徵“包含鐵的含金屬原料”，其意指所述金屬是除鐵以外的任何金屬。所述金屬優選選自由難熔金屬、稀土金屬和輕金屬組成的組。更優選地，所述金屬選自由鈮、鉭、鎢、鉬、鉻、鋯、鈰、釹、釤、鋁、矽、釩或鈦組成的組，更加優選的是鈦。所述金屬可以作為其各自的單質、作為鹽和/或作為氧化物，通常作為其各自的氧化物存在於原料中。所述含金屬原料的鐵也可以作為其各自的單質、作為鹽和/或作為氧化物，通常作為各自的氧化物（氧化態(II)或(III)）存在。可以採用任何含碳材料，其包含足夠的碳以產生碳氯化工藝所需的足夠的還原電位和溫度。該材料可選自由石油焦、水熱生成的碳、來自不同來源（如木材、種子等）的木炭、炭黑和煙灰組成的組。其它的金屬和類金屬也可以存在於原料中。作為步驟a)的結果，得到包含二氯化鐵和/或三氯化鐵和金屬氯化物的氯化物混合物。

【0023】 從步驟a)中得到的由金屬氯化物和二氯化鐵和/或三氯化鐵組成的氯化物混合物中，將二氯化鐵和/或三氯化鐵在隨後的步驟b)中從氯化物混合物中分離出來。這可以通過諸如再昇華或蒸餾等常見技術來完成，也可以通過萃取或任何其它分離工藝來完成。優選地，在步驟c)之前對二氯化鐵和/或三氯化鐵進行純化，以去除雜質，該雜質包括未反應的含金屬原料和上述氯化物黏附在其上的未反應的含碳材料。

【0024】 在步驟c)中，使二氯化鐵和/或三氯化鐵進行水解步驟以獲得氯化氫。所述二氯化鐵和/或三氯化鐵是在步驟b)中獲得的。優選地，步驟c)在120℃至350℃之間，優選160℃至260℃之間，更優選180℃至240℃之間的範圍內的高溫下在媒介劑的存在下進行。所述媒介劑是指水解在其中進行的介質。其可以由惰性或活性鹽熔體、離子液體、深共晶溶劑、非水溶劑、以及添加或不添加助溶劑組成。在本發明的一個實施方式中，已發現由氯化鋅組成的鹽熔體特別有利於進行水解反應，其可以，在二氯化鐵為金屬氯化物相中的優勢物質的情況下以漿體的狀態進行，或者在三氯化鐵為金屬氯化物相中的優勢物質的情況下以均質熔體的狀態進行。或者，如果在步驟c)中存在三氯化鐵，則可以在沒有所述媒介劑的情況下進一步進行水解反應。可以將一定的初始量的水添加到所選的媒介劑中，以增強其黏度，這有利於該工藝的操作。在水解反應期間，將所述媒介劑中的水的量保持在初始水平不變，其中該水平以如下方式選擇：使得混合物上方的水的蒸汽壓始終低於氯化氫的蒸汽壓。這使得待從水解反應中回收的氣態氯化氫幾乎不含水。本發明中所用的“無水”氯化氫是指氣態氯化氫中的水濃度不超過15體積%，並且可以低至氯化氫和水的總重量的0.01體積%。當

亞鐵是主要的氯化鐵種類時，可以通過必要地引入氧氣或其它氧化劑來支持水解反應。通常，得到以赤鐵礦形式的氧化鐵作為副產物。

【0025】 在本發明的另一優選實施方式中，步驟c)中的水解在600℃至1200℃之間，優選700℃至1000℃之間，更優選800℃至900℃之間的溫度下作為熱水解進行。為此目的，可以採用在所謂的魯斯納（Ruthner）工藝中所用的噴霧焙燒裝置，其中天然氣在氧氣存在下在反應器中氧化。或者，可以在流化床中進行魯奇（Lurgi）工藝以進行所述熱水解。

【0026】 在優選實施方式中，將在水解或熱水解工藝中生成的水去除至在Deacon催化劑上進行氯化氫的氣相氧化所需的水平。因此，在本發明的優選實施方式中，在步驟d)之前將水從氯化氫中去除，使得基於氣態氯化氫和氣態水的總體積，氯化氫包含至多25體積%，優選至多15體積%，更優選至多5體積%，甚至更優選至多1體積%的水。這通過常用技術和設備來完成，以獲得氣態氯化氫。

【0027】 然後，在步驟d)中，將所獲得的氯化氫的至少一部分轉化為氯氣。所述氯化氫是在步驟c)中獲得的。在本發明的優選實施方式中，所述轉化是在催化劑存在的情況下，在高溫下進行，通常在400℃至450℃的範圍內，儘管特定的催化劑可允許顯著降低該溫度範圍。例如，申請EP 0980340.5公開了一種催化劑，優選負載氧化釕的催化劑，其允許將溫度範圍的下限溫度降低至100℃。如本領域技術人員所知，氯化氫的氧化是一種平衡反應。如果反應在高溫下進行，平衡轉化會降低。因此，優選的是，在100℃至300℃的低溫下進行所述氧化。EP 0980340.5中公開的催化劑和方法以引用的方式併入本發明中。也可用於此步驟的催化劑是基於氯化銅（即已知的氯化銅(I)和氯化銅(II)的混合物）、氯化鋅

或氯化鐵的。其它催化劑包括負載在氧化錫、二氧化矽、二氧化鈦、氧化鋁或氧化鑭上的氧化釕、氧化鈰或氧化鉻(III)，這也是已知的。基於催化劑的鹽酸至氯氣的氧化也被稱為所謂的Deacon工藝。採用所謂的固定床反應系統的工藝，其中允許氯化氫和氧氣通過以用於生產氯氣的催化劑填充反應管而形成的催化劑床。在工業規模上通過固定床反應系統來氧化氯化氫的情況下，通常使用固定床多管反應器。在這種氧化反應中，需要大量的用於生產氯氣的催化劑，以在所有這些反應管中形成催化劑床。

【0028】 在另一個優選實施方式中，使步驟c)中生成的氯化氫在水中進行吸收步驟，生成28重量%至34重量%氯化氫濃度的鹽酸水溶液，這在步驟d)中的轉化之前進行，而所述轉化通過電解的方式進行。當吸收前的氣態氯化氫中的水含量超過水和氣態氯化氫總重量的25體積%時，配置有氧去極化陰極（ODC）的電解是特別合適的。這兩種轉化技術在本領域都是行之有效的。

【0029】 所得到的氯氣可以用作生產氯乙烯或光氣的有用的原料。可選地，在步驟e)中，所獲得的氯氣的至少有一部分可用於步驟a)中，從而回收利用。在步驟a)中的氯氣的再利用之前，將氯氣中的水去除至碳氯化所需的水平。

【0030】 本發明所述的方法步驟按以下順序進行：a)、b)、c)、d)，然後是e)。

【0031】 在含金屬原料的金屬為鈦的情況下，所述原料優選選自鈦鐵礦、鈣鈦礦、金紅石、榍石或其混合物。氯化工藝中常用的技術和設備，如用於進行碳氯化反應的反應器，其中可在此步驟中採用流化床。

【0032】 在本發明的另一個方面，本發明公開的方法用於從碳氯化工藝中生成的氯化氫中回收氯氣。優選地，所述碳氯化工藝用於氯化工藝中，以獲得

二氧化鈦。所述二氧化鈦特別適合作為在清漆、油漆和紙裝飾應用中的白色顏料。

【0033】綜上所述，本發明所揭露之技術手段確能有效解決習知等問題，並達致預期之目的與功效，且申請前未見諸於刊物、未曾公開使用且具長遠進步性，誠屬專利法所稱之發明無誤，爰依法提出申請，懇祈 鈞上惠予詳審並賜准發明專利，至感德馨。

【0034】惟以上所述者，僅為本發明之數種較佳實施例，當不能以此限定本發明實施之範圍，即大凡依本發明申請專利範圍及發明說明書內容所作之等效變化與修飾，皆應仍屬本發明專利涵蓋之範圍內。

【符號說明】

【0035】

〔本發明〕

無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種從碳氯化工藝中生成的氯化氫中回收氯氣的方法，所述方法包括以下步驟：

a)將含碳材料和氯氣與包含鐵的含金屬原料接觸以獲得包含二氯化鐵和/或三氯化鐵以及金屬氯化物的氯化物混合物；

b)從所述氯化物混合物中分離二氯化鐵和/或三氯化鐵；

c)使二氯化鐵和/或三氯化鐵進行水解步驟以獲得氯化氫；

d)將所獲得的氯化氫的至少一部分轉化為氯氣；以及可選地

d) 在步驟 a)中使用步驟 d)中獲得的氯氣的至少一部分。

【請求項2】 如請求項1所述之方法，其中，步驟c)在120℃至350℃之間，優選160℃至260℃之間，更優選180℃至240℃之間的溫度下在媒介劑的存在下進行。

【請求項3】 如請求項1所述之方法，其中，步驟c)中的水解在600℃至1200℃之間，優選700℃至1000℃之間，更優選800℃至900℃之間的溫度下作為熱水解進行。

【請求項4】 如請求項1至3項中任一項所述之方法，其中，在步驟c)中獲得的氯化氫包含水，以及在步驟d)之前將所述水從氯化氫中去除，使得基於氣態氯化氫和氣態水的總體積，氯化氫包含至多25體積%，優選至多15體積%，更優選至多5體積%，甚至更優選至多1體積%的水。

【請求項5】 如請求項1至4項中任一項所述之方法，其中，所述金屬選自由難熔金屬、稀土金屬和輕金屬組成的組，優選鈦。

【請求項6】 如請求項1至5項中任一項所述之方法，其中，所述含金屬原料的金屬是鈦，並且基於含鈦原料的總重量，所述原料包括至多70重量%，優選至多60重量%，更優選至多50重量%的鐵。

【請求項7】 如請求項6所述之方法，其中，所述含鈦原料選自由鈦鐵礦、鈣鈦礦、金紅石、榍石或其混合物組成的組。

【請求項8】 如請求項1至7項中任一項所述之方法，其中，步驟d)在催化劑和氧氣的存在下在高溫下進行。

【請求項9】 如請求項8所述之方法，其中，所述催化劑選自由氧化釩、氧化鈰、氧化鉻(III)、氯化銅、氯化鐵和氯化鋅組成的組。

【請求項10】 如請求項9所述之方法，其中，所述催化劑負載在氧化錫、二氧化矽、二氧化鈦、氧化鋁、氧化鑭或其混合物上。

【請求項11】 如請求項1至7項中任一項所述之方法，其中，在步驟d)的轉化之前，使步驟c)中生成的氯化氫在水中進行吸收步驟，並且獲得的氯化氫的至少一部分轉化為氯氣是通過電解的方式進行的。

【請求項12】 如請求項1至10項中任一項所述之方法從碳氯化工藝中生成的氯化氫中回收氯氣的用途。

【請求項13】 如請求項11所述之方法的用途，其中，所述碳氯化工藝用於氯化工藝中以獲得二氧化鈦。