

(51)Int.Cl.

C 0 1 B 7/07 (2006.01)

F I

C 0 1 B 7/07

テーマコード(参考)

B

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全14頁)

(21)出願番号 特願2012-222201(P2012-222201)  
(22)出願日 平成24年10月4日(2012.10.4)

(71)出願人 000195661  
住友精化株式会社  
兵庫県加古郡播磨町宮西3 4 6 番地の1  
(74)代理人 100075557  
弁理士 西教 圭一郎  
(72)発明者 桑名 晃裕  
兵庫県加古郡播磨町宮西3 4 6 番地の1  
住友精化株式会社内  
(72)発明者 畑 啓之  
兵庫県加古郡播磨町宮西3 4 6 番地の1  
住友精化株式会社内  
(72)発明者 坂本 純一  
兵庫県加古郡播磨町宮西3 4 6 番地の1  
住友精化株式会社内

最終頁に続く

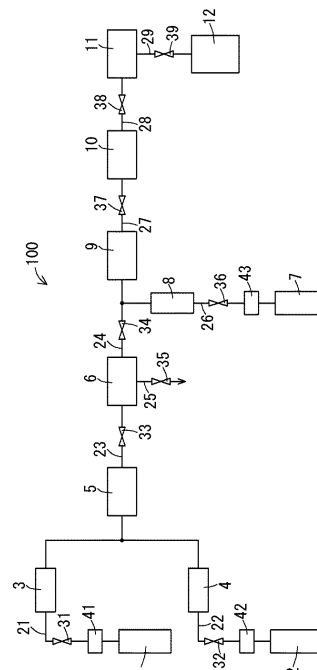
(54) 【発明の名称】 無水塩化水素の精製方法および無水塩化水素精製装置

(57) 【要約】

【課題】 塩化水素中に臭化水素などの特定不純物が高濃度で含まれていても、簡単な操作、短い精製時間、低いエネルギー投入で塩化水素を精製し、高純度の無水塩化水素を得ることができる無水塩化水素の精製方法、および無水塩化水素精製装置を提供する。

【解決手段】 無水塩化水素精製装置(100)は、塩素接触反応器(5)と凝縮器(6)とを備える。塩素接触反応器(5)は、塩化水素を主成分とする気体状の原料塩化水素を、気体状の塩素と接触させることによって、原料塩化水素に含有される臭化水素を塩素で酸化し、臭素に変化させる反応を行う。凝縮器(6)は、塩素接触反応器(5)によって塩素と接触させた後の原料塩化水素を凝縮することによって、塩化水素を含む気相成分と臭素を含む液相成分とに分離し、前記液相成分を除去し、前記気相成分を無水塩化水素の精製物として得る。

【選択図】 図2



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

塩化水素を主成分とする気体状の原料塩化水素を気体状の塩素と接触させ、原料塩化水素に含まれる特定の不純物を、塩化水素との沸点差が予め定める閾値以上の高い沸点を有する高沸点物質に変化させる反応を行う塩素接触工程と、

前記塩素接触工程において塩素と接触させた後の原料塩化水素を凝縮することによって、塩化水素を含む気相成分と前記高沸点物質を含む液相成分とに分離し、前記気相成分を無水塩化水素の精製物として得る凝縮工程と、を含むことを特徴とする無水塩化水素の精製方法。

**【請求項 2】**

前記特定の不純物は、臭化水素であり、

前記高沸点物質は、臭素であることを特徴とする請求項 1 に記載の無水塩化水素の精製方法。

**【請求項 3】**

前記塩素接触工程では、前記原料塩化水素を、前記特定の不純物に対して 0.5 倍モル以上の塩素と接触させることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の無水塩化水素の精製方法。

**【請求項 4】**

前記凝縮工程において得られた前記無水塩化水素の精製物を、気体状の水素と接触させることによって、前記精製物中に未反応物として残存する塩素を塩化水素に変化させる反応を行う水素接触工程を、さらに含むことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の無水塩化水素の精製方法。

**【請求項 5】**

塩化水素を主成分とする気体状の原料塩化水素を気体状の塩素と接触させ、原料塩化水素に含まれる特定の不純物を、塩化水素との沸点差が予め定める閾値以上の高い沸点を有する高沸点物質に変化させる反応を行う塩素接触部と、

前記塩素接触部によって塩素と接触させた後の原料塩化水素を凝縮することによって、塩化水素を含む気相成分と前記高沸点物質を含む液相成分とに分離し、前記気相成分を無水塩化水素の精製物として得る凝縮部と、を備えることを特徴とする無水塩化水素精製装置。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、臭化水素などの特定不純物を含有する塩化水素から該特定不純物を除去して、高純度の無水塩化水素を得る無水塩化水素の精製方法、および無水塩化水素精製装置に関する。

**【背景技術】****【0002】**

無水塩化水素（以下、単に「塩化水素」という）は、半導体製造プロセスのエッチング工程において用いられるエッチングガス、半導体基板上にエピタキシャル層を形成するための反応ガス、半導体製造装置の反応室（チャンバ）内をクリーニングするためのクリーニングガスなどとして使用され、半導体製造分野での利用が広まっている。かかる半導体製造分野においては、塩化水素はより高純度であることが求められる。

**【0003】**

半導体製造分野における用途によって、塩化水素中の不純物の影響の仕方は異なるが、塩化水素の純度としては、塩化水素以外の他のプロセスガス（アンモニア、シラン、一酸化窒素など）と同様に、99.99 重量% 以上（各不純物濃度 1 ppm 以下）、より好ましくは 99.999 重量% 以上であることが求められる。

**【0004】**

塩化水素の製造方法としては、たとえば特許文献 1 に、水素ガスと塩素ガスを燃焼バ

10

20

30

40

50

ーナで加熱して反応させる方法が開示されている。特許文献 1 に開示される製造方法において高純度の塩化水素を得るためには、高純度の水素および塩素を原料ガスとして使用する必要がある。原料ガスの 1 つである塩素は、工業的には、塩化ナトリウムを含む海水を電気分解することによって製造されている。このような方法によって塩素を製造する場合、原料の海水には 1 . 9 重量 % 程度の塩化物イオンと 6 5 重量 p p m 程度の臭化物イオンとが含有されているので、製造される塩素中に臭素系物質が不純物として含有されることになる。

【 0 0 0 5 】

塩素を製造するときの原料である塩化ナトリウム水溶液に含有される臭化物イオンを除去する方法が、特許文献 2 に開示されている。特許文献 2 に開示される方法によれば、塩化ナトリウム水溶液を p H 1 . 2 程度の酸性状態とすることによって、塩化ナトリウム水溶液に不純物として含有される臭化物イオンを臭化水素に変化させ、さらに塩素ガスを流入させることによって臭素に変化させる。そして、塩化ナトリウム水溶液に不活性ガスを流入させることによって、塩化ナトリウム水溶液中において変化した臭素を不活性ガスとともに排気し、その結果、塩化ナトリウム水溶液に不純物として含有される臭化物イオンの含有量を低減することができる。

【 0 0 0 6 】

特許文献 2 に開示される方法によって得られる、臭化物イオンの含有量が低減された塩化ナトリウム水溶液を電気分解することによって、不純物としての臭素系物質の含有量が低減された塩素を製造することができる。このような塩素を、特許文献 1 に開示される塩化水素の製造方法における原料ガスとして使用することによって、製造される塩化水素に不純物として含有される臭素系物質（たとえば臭化水素など）の含有量を低減することができる。しかしながら、塩化水素中に含有される不純物としての臭素系物質の濃度は、数 p p m から数十 p p m の範囲内であり、不純物濃度が目標濃度以下（ 1 p p m 以下）にはならないという課題がある。

【 0 0 0 7 】

塩化水素の製造方法の他の従来技術としては、塩化マグネシウム、塩化カルシウムおよび硫酸などの脱水剤を用いて塩化水素水溶液（塩酸）を脱水する方法、塩化ナトリウムに硫酸を反応させる方法などが挙げられる。しかしながら、いずれの方法においても、製造される塩化水素中に含有される不純物としての臭素系物質の濃度は、目標濃度以下にはならないという課題がある。

【 0 0 0 8 】

そこで、高純度の塩化水素を得る塩化水素の精製方法として、たとえば特許文献 3 には、塩化水素水溶液を蒸留することで無水塩化水素を得る方法が開示されている。特許文献 3 に開示される方法では、吸収塔において塩化水素ガスを水または希塩化水素水溶液から選択された吸収媒体と接触させて塩化水素ガスを吸収し、得られた吸収液を蒸留塔で塩析効果を有する塩の存在下に蒸留して無水塩化水素を得る。または、前記吸収液を第 1 蒸留塔と第 1 蒸留塔に設けられたコンデンサとに分流して供給し、第 1 蒸留塔に供給された前記吸収液を第 1 蒸留塔で塩析効果を有する塩の存在下に蒸留し、第 1 蒸留塔の塔底液を前記吸収塔へ吸収媒体として返送し、第 1 蒸留塔の塔頂ガスを前記コンデンサで前記分流された吸収液と接触させて凝縮し、得られた凝縮液を第 2 蒸留塔に供給して蒸留し、第 2 蒸留塔の塔底液を第 1 蒸留塔に返送し、第 2 蒸留塔の塔頂から無水塩化水素を得る。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 9 】

【 特許文献 1 】 特開平 5 - 1 0 5 4 0 8 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 8 - 3 0 7 4 5 3 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 1 - 1 9 2 2 0 2 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 0 】

前述したように、従来技術の製造方法により製造される塩化水素には、臭化水素などの特定不純物が含有されている。この臭化水素は常圧下における塩化水素との沸点差が小さいので、特許文献3に開示されるような蒸留により臭化水素を分離除去する場合には、多段蒸留塔が必要となること、また不純物としての臭化水素の濃度が高い場合には蒸留時の還流比を大きくすることが必要となり、その結果、蒸留塔の建設費用が高額になるとともに、蒸留に長い時間と多くのエネルギー投入とが必要となる。さらに、不純物としての臭化水素の濃度が高濃度となった場合には、この蒸留によっても塩化水素中に含有される不純物濃度を目標濃度以下にするために、得られる無水塩化水素の歩留まりを低下させる必要があったり、場合によっては歩留まりを低下させても不純物を除去しきれないなどの課題がある。 10

## 【 0 0 1 1 】

本発明の目的は、塩化水素中に臭化水素などの特定不純物が高濃度で含まれていても、簡単な操作、短い精製時間、低いエネルギー投入で塩化水素を精製し、高純度の無水塩化水素を得ることができる無水塩化水素の精製方法、および無水塩化水素精製装置を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 1 2 】

本発明は、塩化水素を主成分とする気体状の原料塩化水素を気体状の塩素と接触させ、原料塩化水素に含まれる特定の不純物を、塩化水素との沸点差が予め定める閾値以上の高い沸点を有する高沸点物質に変化させる反応を行う塩素接触工程と、 20

前記塩素接触工程において塩素と接触させた後の原料塩化水素を凝縮することによって、塩化水素を含む気相成分と前記高沸点物質を含む液相成分とに分離し、前記気相成分を無水塩化水素の精製物として得る凝縮工程と、を含むことを特徴とする無水塩化水素の精製方法である。

## 【 0 0 1 3 】

また本発明の無水塩化水素の精製方法において、前記特定の不純物は、臭化水素であり、前記高沸点物質は、臭素であることを特徴とする。

## 【 0 0 1 4 】

また本発明の無水塩化水素の精製方法において、前記塩素接触工程では、前記原料塩化水素を、前記特定の不純物に対して0.5倍モル以上の塩素と接触させることを特徴とする。 30

## 【 0 0 1 5 】

また本発明の無水塩化水素の精製方法は、前記凝縮工程において得られた前記無水塩化水素の精製物を、気体状の水素と接触させることによって、前記精製物中に未反応物として残存する塩素を塩化水素に変化させる反応を行う水素接触工程を、さらに含むことを特徴とする。

## 【 0 0 1 6 】

また本発明は、塩化水素を主成分とする気体状の原料塩化水素を気体状の塩素と接触させ、原料塩化水素に含まれる特定の不純物を、塩化水素との沸点差が予め定める閾値以上の高い沸点を有する高沸点物質に変化させる反応を行う塩素接触部と、 40

前記塩素接触部によって塩素と接触させた後の原料塩化水素を凝縮することによって、塩化水素を含む気相成分と前記高沸点物質を含む液相成分とに分離し、前記気相成分を無水塩化水素の精製物として得る凝縮部と、を備えることを特徴とする無水塩化水素精製装置である。

## 【発明の効果】

## 【 0 0 1 7 】

本発明によれば、無水塩化水素の精製方法は、塩素接触工程と凝縮工程とを含む。塩素接触工程では、塩化水素を主成分とする気体状の原料塩化水素を、気体状の塩素と接触さ 50

せることによって、原料塩化水素に含まれる特定の不純物を塩素で酸化し、塩化水素との沸点差が予め定める閾値以上の高い沸点を有する高沸点物質に変化させる反応を行う。凝縮工程では、塩素接触工程において塩素と接触させた後の原料塩化水素を凝縮することによって、塩化水素を含む気相成分と前記高沸点物質を含む液相成分とに分離し、前記気相成分を無水塩化水素の精製物として得る。

**【 0 0 1 8 】**

凝縮工程における凝縮操作により、気体状の原料塩化水素の一部が凝縮により液化して液相成分となり、凝縮されなかった部分は気体のまま残存して気相成分となる。凝縮工程に供せられる原料塩化水素には、塩素接触工程において塩化水素との沸点差が予め定める閾値以上の高い沸点を有する物質に変化された高沸点物質が含有されているので、凝縮された液相成分に、塩素接触工程後の原料塩化水素中に存在した高沸点物質の多くの量が含まれ、気相成分中にはその高沸点物質の量が少なくなる。

10

**【 0 0 1 9 】**

すなわち、本発明の無水塩化水素の精製方法では、塩素接触工程後における気体状の原料塩化水素の凝縮により、原料塩化水素中において高い沸点を有する高沸点物質を液相成分中に濃縮させ、原料塩化水素中において沸点の低い塩化水素を凝縮されずに残る気相成分中に濃縮させることができる。このようにして、原料塩化水素を凝縮することで、原料塩化水素中に含有される高沸点物質を分離除去し、精製された無水塩化水素を得ることができる。そのため、従来技術のように蒸留工程を経ることなく、原料塩化水素中に特定の不純物が高濃度で含まれていても、簡単な操作、短い精製時間、低いエネルギー投入で塩化水素を精製し、高純度の無水塩化水素を得ることができる。

20

**【 0 0 2 0 】**

また本発明によれば、原料塩化水素に含まれる特定の不純物は臭化水素であり、塩素接触工程において特定の不純物である臭化水素と塩素との反応によって生成される高沸点物質が臭素である。原料塩化水素の主成分である塩化水素の沸点が - 8 5 であるのに対し、原料塩化水素に含有される特定不純物である臭化水素の沸点は、 - 6 7 である。このように、塩化水素と臭化水素とは沸点差がそれほど大きくはないので、原料塩化水素中に臭化水素が不純物として存在した状態で凝縮工程に供された場合、臭化水素を液相成分中に効率よく濃縮させることができず、気相成分として高純度の無水塩化水素を得ることができなくなる。

30

**【 0 0 2 1 】**

そこで、本発明の無水塩化水素の精製方法では、凝縮工程の前工程である塩素接触工程において、臭化水素を塩素と反応させて臭素に変化させる反応を行う。臭素は、塩化水素との沸点差が予め定める閾値以上の高い沸点である 5 9 の沸点を有する物質であるので、塩素接触工程後における気体状の原料塩化水素の凝縮により、原料塩化水素中において高い沸点を有する臭素を液相成分中に濃縮させ、原料塩化水素中において沸点の低い塩化水素を凝縮されずに残る気相成分中に濃縮させることができる。このようにして、原料塩化水素を凝縮することで、原料塩化水素中に含有される臭素を分離除去し、精製された無水塩化水素を得ることができる。

**【 0 0 2 2 】**

また本発明によれば、塩素接触工程では、原料塩化水素を、特定の不純物に対して 0 . 5 倍モル以上の塩素と接触させる。これによって、特定不純物（臭化水素）が原料塩化水素中に残存することなく、特定不純物（臭化水素）を高沸点物質（臭素）に変化させることができる。

40

**【 0 0 2 3 】**

また本発明によれば、無水塩化水素の精製方法は、水素接触工程をさらに含む。この水素接触工程では、凝縮工程において得られた無水塩化水素の精製物を、気体状の水素と接触させることによって、精製物中に未反応物として残存する塩素を塩化水素に変化させる反応を行う。これによって、より高純度の無水塩化水素を得ることができる。

**【 0 0 2 4 】**

50

また本発明によれば、無水塩化水素精製装置は、塩素接触部と凝縮部とを備える。塩素接触部は、塩化水素を主成分とする気体状の原料塩化水素を、気体状の塩素と接触させることによって、原料塩化水素に含まれる特定の不純物を塩素で酸化し、高沸点物質に変化させる反応を行う。凝縮部は、塩素接触部によって塩素と接触させた後の原料塩化水素を凝縮することによって、塩化水素を含む気相成分と前記高沸点物質を含む液相成分とに分離し、前記液相成分を除去し、前記気相成分を無水塩化水素の精製物として得る。

**【 0 0 2 5 】**

凝縮部における凝縮操作により、気体状の原料塩化水素の一部が凝縮により液化して液相成分となり、凝縮されなかった部分は気体のまま残存して気相成分となる。凝縮部に供せられる原料塩化水素には、塩素接触部において塩化水素との沸点差が予め定める閾値以上の高い沸点を有する物質に変化された高沸点物質が含有されているので、凝縮された液相成分に、塩素接触部から導出された原料塩化水素中に存在した高沸点物質の多くの量が含まれ、気相成分中にはその高沸点物質の量が少なくなる。

**【 0 0 2 6 】**

すなわち、本発明の無水塩化水素精製装置では、塩素接触部から導出された気体状の原料塩化水素の凝縮により、原料塩化水素中において高い沸点を有する高沸点物質を液相成分中に濃縮させ、原料塩化水素中において沸点の低い塩化水素を凝縮されずに残る気相成分中に濃縮させることができる。このようにして、原料塩化水素を凝縮することで、原料塩化水素中に含有される高沸点物質を分離除去し、精製された無水塩化水素を得ることができる。そのため、従来技術のように蒸留操作を経ることなく、原料塩化水素中に特定の

**【 図面の簡単な説明 】****【 0 0 2 7 】**

【 図 1 】 本発明の一実施形態に係る無水塩化水素の精製方法の工程を示す工程図である。

【 図 2 】 本発明の一実施形態に係る無水塩化水素精製装置 1 0 0 の構成を示す図である。

**【 発明を実施するための形態 】****【 0 0 2 8 】**

図 1 は、本発明の一実施形態に係る無水塩化水素の精製方法の工程を示す工程図である。本実施形態の無水塩化水素の精製方法は、図 1 に示す塩素接触工程 s 1 と、凝縮工程 s 2 と、水素接触工程 s 3 とを含む。図 2 は、本発明の一実施形態に係る無水塩化水素精製装置 1 0 0 の構成を示す図である。本実施形態の無水塩化水素精製装置 1 0 0 は、臭化水素 ( H B r ) などの特定不純物を含有する塩化水素 ( H C l ) から該特定不純物を除去して、高純度の無水塩化水素を得る装置である。

**【 0 0 2 9 】**

無水塩化水素精製装置 1 0 0 は、原料塩化水素貯留部 1、塩素ガス貯留部 2、塩素接触部である塩素接触反応器 5、凝縮部である凝縮器 6、水素ガス貯留部 7、水素接触反応器 9、圧縮器 1 0、冷却器 1 1、および回収部 1 2 を含んで構成される。また、無水塩化水素精製装置 1 0 0 は、本発明に係る無水塩化水素の精製方法を実現し、塩素接触反応器 5 が塩素接触工程 s 1 を実行し、凝縮器 6 が凝縮工程 s 2 を実行し、水素接触反応器 9 が水素接触工程 s 3 を実行する。

**【 0 0 3 0 】**

原料塩化水素貯留部 1 は、塩化水素 ( H C l ) を主成分とする原料塩化水素を貯留するものであり、この貯留された原料塩化水素を導出するように構成されている。原料塩化水素貯留部 1 は、耐圧性および耐腐食性を有する保温容器であれば特に制限されるものではない。この原料塩化水素貯留部 1 は、原料塩化水素を気体として貯留し、温度および圧力が一定条件となるように制御される。

**【 0 0 3 1 】**

原料塩化水素貯留部 1 から導出された気体状の原料塩化水素は、塩素接触反応器 5 に連続的に導入される。原料塩化水素貯留部 1 と塩素接触反応器 5 との間には、第 1 流量調整

器 3 および第 1 圧力調節器 4 1 が設けられた第 1 配管 2 1 が接続されている。また、この第 1 配管 2 1 には、第 1 配管 2 1 における流路を開放または閉鎖する第 1 バルブ 3 1 が設けられている。原料塩化水素貯留部 1 から導出された気体状の原料塩化水素は、第 1 バルブ 3 1 が開放された状態で、第 1 流量調整器 3 で所定の流量に制御され、第 1 圧力調節器 4 1 で所定の圧力に制御されて第 1 配管 2 1 内を流れて、塩素接触反応器 5 に導入される。塩素接触反応器 5 に導入される原料塩化水素の流量は、たとえば、1.0 ~ 5.0 N リットル / 分 ( N は標準状態を表す ) である。また、圧力は、たとえば 0.0 ~ 0.6 MP a ( G ) に調節される。

【 0 0 3 2 】

塩素ガス貯留部 2 は、塩素 ( C l<sub>2</sub> ) を貯留するものであり、この貯留された塩素 ( C l<sub>2</sub> ) を導出するように構成されている。塩素ガス貯留部 2 は、耐圧性および耐腐食性を有する保温容器であれば特に制限されるものではない。この塩素ガス貯留部 2 は、塩素 ( C l<sub>2</sub> ) を気体として貯留し、温度および圧力が一定条件となるように制御される。

【 0 0 3 3 】

塩素ガス貯留部 2 から導出された気体状の塩素 ( C l<sub>2</sub> ) は、塩素接触反応器 5 に連続的に導入される。塩素ガス貯留部 2 と塩素接触反応器 5 との間には、第 2 流量調整器 4 および第 2 圧力調節器 4 2 が設けられた第 2 配管 2 2 が接続されている。また、この第 2 配管 2 2 には、第 2 配管 2 2 における流路を開放または閉鎖する第 2 バルブ 3 2 が設けられている。塩素ガス貯留部 2 から導出された気体状の塩素 ( C l<sub>2</sub> ) は、第 2 バルブ 3 2 が開放された状態で、第 2 流量調整器 4 で所定の流量に制御され、第 2 圧力調節器 4 2 で所定の圧力に制御されて第 2 配管 2 2 内を流れて、塩素接触反応器 5 に導入される。塩素接触反応器 5 に導入される塩素 ( C l<sub>2</sub> ) の流量は、たとえば、1.0 ~ 10.0 N ミリリットル / 分 ( N は標準状態を表す ) である。また、圧力は、たとえば 0.0 ~ 0.6 MP a ( G ) に調節される。

【 0 0 3 4 】

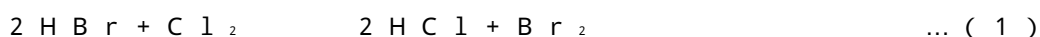
塩素接触反応器 5 は、塩化水素 ( H C l ) を主成分とする気体状の原料塩化水素を、気体状の塩素 ( C l<sub>2</sub> ) と接触させることによって、原料塩化水素に含有される特定不純物を塩素 ( C l<sub>2</sub> ) で酸化し、塩化水素 ( H C l ) との沸点差が予め定める閾値以上の高い沸点を有する高沸点物質に変化させる反応を行う。ここで、本実施形態では、原料塩化水素に含まれる特定不純物は臭化水素 ( H B r ) であり、塩素接触反応器 5 において特定不純物である臭化水素 ( H B r ) と塩素 ( C l<sub>2</sub> ) との反応によって生成される高沸点物質が臭素 ( B r<sub>2</sub> ) である。

【 0 0 3 5 】

塩素接触反応器 5 の材質としては、一般的な金属材質が使用可能であり、鋳鉄、S U S 3 0 4、S U S 3 1 0、S U S 3 1 6、S U S 3 1 6 L、ニッケル、チタン、タンタル、高耐熱耐食特殊合金などを好適に用いることができる。また、ガラス、耐熱ガラスや石英ガラスなどのガラス材質も好適に使用することができ、これらの材質を金属表面にコーティングした材料、たとえばグラスライニング材も塩素接触反応器 5 に利用可能である。さらに、フッ化エチレン系樹脂、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなどのポリフッ化炭化水素をコーティングした材料も使用可能である。

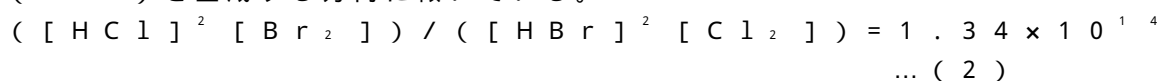
【 0 0 3 6 】

塩素接触反応器 5 において行われる、原料塩化水素に含有される特定不純物である臭化水素 ( H B r ) と塩素 ( C l<sub>2</sub> ) との反応は、下記式 ( 1 ) で表される。



【 0 0 3 7 】

臭化水素 ( H B r ) は、塩素 ( C l<sub>2</sub> ) と反応して容易に臭素 ( B r<sub>2</sub> ) へと変化し、下記式 ( 2 ) で表される平衡定数は、標準状態 ( 2 5 ) で  $1.34 \times 10^{14}$  と大きく、臭素 ( B r<sub>2</sub> ) を生成する方向に傾いている。



10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 8 】

また、塩素接触反応器 5 では、原料塩化水素を、特定不純物である臭化水素 ( H B r ) に対して 0 . 5 倍モル以上の塩素 ( C l <sub>2</sub> ) と接触させる。これによって、臭化水素 ( H B r ) が原料塩化水素中に残存することなく、臭化水素 ( H B r ) を高沸点物質である臭素 ( B r <sub>2</sub> ) に変化させることができる。臭化水素 ( H B r ) に対する塩素 ( C l <sub>2</sub> ) の量が 0 . 5 倍モル未満である場合、臭化水素 ( H B r ) の一部が原料塩化水素中に未反応物として残存してしまうおそれがある。

## 【 0 0 3 9 】

工業的な見地からは、臭化水素 ( H B r ) を臭素 ( B r <sub>2</sub> ) に変化させるのに必要な量よりも少し多めの塩素 ( C l <sub>2</sub> ) を用いて工程を安定化させることになる。原料塩化水素中の臭化水素 ( H B r ) の濃度は非常に低いので、塩素接触反応器 5 において反応に用いられる塩素 ( C l <sub>2</sub> ) の量も非常に少量となり、塩素 ( C l <sub>2</sub> ) の計量精度なども考慮すると臭化水素 ( H B r ) に対して 0 . 5 倍モル以上程度の塩素 ( C l <sub>2</sub> ) を反応に用いることになってくる。反応に寄与しない塩素 ( C l <sub>2</sub> ) は、未反応物として原料塩化水素中に残存することになるが、塩素 ( C l <sub>2</sub> ) の沸点は - 3 5 であり、塩化水素 ( H C l ) の沸点 ( - 8 5 ) よりも 5 0 も高いので、後述する凝縮器 6 において、残存する塩素 ( C l <sub>2</sub> ) を液相成分として分離除去することができ、大きな問題とはならない。

## 【 0 0 4 0 】

塩素接触反応器 5 において反応が行われた後の、高沸点物質として臭素 ( B r <sub>2</sub> ) が含有される原料塩化水素は、塩素接触反応器 5 から導出され、凝縮器 6 に連続的に導入される。塩素接触反応器 5 と凝縮器 6 との間には、第 3 配管 2 3 が接続されている。この第 3 配管 2 3 には、第 3 配管 2 3 における流路を開放または閉鎖する第 3 バルブ 3 3 が設けられている。塩素接触反応器 5 から導出された、臭素 ( B r <sub>2</sub> ) が含有される気体状の原料塩化水素は、第 3 バルブ 3 3 が開放された状態で第 3 配管 2 3 内を流れて、凝縮器 6 に導入される。凝縮器 6 に導入される原料塩化水素の流量は、たとえば、1 . 0 ~ 5 . 0 N リットル / 分 ( N は標準状態を表す ) である。

## 【 0 0 4 1 】

凝縮器 6 は、塩素接触反応器 5 において塩素 ( C l <sub>2</sub> ) と接触させた後の原料塩化水素を凝縮することによって、塩化水素 ( H C l ) を含む気相成分と臭素 ( B r <sub>2</sub> ) を含む液相成分とに分離し、前記液相成分を除去し、前記気相成分を無水塩化水素の精製物として得る。

## 【 0 0 4 2 】

凝縮器 6 としては多管式熱交換器、二重管式熱交換器、グラスライニング製熱交換器、多管式グラスライニング製熱交換器、コイル式熱交換器、螺旋型熱交換器、プレート式熱交換器、トロンボーン型熱交換器、不浸透黒鉛製熱交換器などを用いることができる。

## 【 0 0 4 3 】

凝縮器 6 の材質としては、鋳鉄、S U S 3 0 4、S U S 3 1 0、S U S 3 1 6、S U S 3 1 6 L、ニッケル、チタン、タンタル、高耐熱耐食特殊合金等を好適に用いることができる。また、ガラス、耐熱ガラスや石英ガラスなどのガラス材質も好適に使用することができ、これらの材質を金属表面にコーティングした材料、たとえばグラスライニング材も凝縮器 6 に利用可能である。また、フッ素樹脂含浸不浸透性黒鉛も利用可能である。

## 【 0 0 4 4 】

また、凝縮器 6 における設定条件は、原料塩化水素を、塩化水素 ( H C l ) を含む気相成分と臭素 ( B r <sub>2</sub> ) を含む液相成分とに分離することができる条件であれば特に限定されるものではないけれども、凝縮温度を - 1 1 3 ~ - 3 0 程度に設定することが好ましい。凝縮温度が - 1 1 3 未満である場合には、塩化水素 ( H C l ) が固化することになるので好ましくなく、また、凝縮温度が - 3 0 を超える場合には、塩化水素 ( H C l ) が含まれる気相成分の圧力が高くなり耐圧の設備を要するので好ましくない。また、凝縮の効率を、凝縮した臭素 ( B r <sub>2</sub> ) / 塩化水素 ( H C l ) のモル比、および凝縮した塩素 ( C l <sub>2</sub> ) / 塩化水素 ( H C l ) のモル比で表すと、凝縮温度が低いほどこの比率は大



きくなるので、できるだけ低温での凝縮が効果的である。

【 0 0 4 5 】

凝縮器 6 における凝縮操作により、気体状の原料塩化水素の一部が凝縮により液化して液相成分となり、凝縮されなかった部分は気体のまま残存して気相成分となる。

【 0 0 4 6 】

原料塩化水素に含まれる特定不純物は臭化水素 ( H B r ) であり、塩素接触反応器 5 において特定不純物である臭化水素 ( H B r ) と塩素 ( C l <sub>2</sub> ) との反応によって生成される高沸点物質が臭素 ( B r <sub>2</sub> ) である。原料塩化水素の主成分である塩化水素 ( H C l ) の沸点が - 8 5 であるのに対し、原料塩化水素に含有される特定不純物である臭化水素 ( H B r ) の沸点は、 - 6 7 である。このように、塩化水素 ( H C l ) と臭化水素 ( H B r ) とは沸点差がそれほど大きくはないので、原料塩化水素中に臭化水素 ( H B r ) が不純物として存在した状態で凝縮器 6 に供給された場合、臭化水素 ( H B r ) を液相成分中に効率よく濃縮させることができず、気相成分として高純度の無水塩化水素を得ることができなくなる。

【 0 0 4 7 】

そこで、本実施形態の無水塩化水素精製装置 1 0 0 では、凝縮器 6 に原料塩化水素を供給する前に、塩素接触反応器 5 において、臭化水素 ( H B r ) を塩素 ( C l <sub>2</sub> ) と反応させて臭素 ( B r <sub>2</sub> ) に変化させる反応を行う。臭素 ( B r <sub>2</sub> ) は、塩化水素 ( H C l ) との沸点差が予め定める閾値 (たとえば、1 4 4 ) 以上の高い沸点である 5 9 の沸点を有する物質であるので、塩素接触反応器 5 から導出された気体状の原料塩化水素の凝縮により、原料塩化水素中において高い沸点を有する臭素 ( B r <sub>2</sub> ) を液相成分中に濃縮させ、原料塩化水素中において沸点の低い塩化水素 ( H C l ) を凝縮されずに残る気相成分中に濃縮させることができる。このようにして、原料塩化水素を凝縮することで、原料塩化水素中に含有される臭素 ( B r <sub>2</sub> ) を分離除去し、精製された無水塩化水素を得ることができる。そのため、従来技術のように蒸留操作を経ることなく、原料塩化水素中に特定不純物である臭化水素 ( H B r ) が高濃度で含まれていても、簡単な操作、短い精製時間、低いエネルギー投入で塩化水素 ( H C l ) を精製し、高純度の無水塩化水素を得ることができる。

【 0 0 4 8 】

凝縮器 6 には第 4 配管 2 4 および第 5 配管 2 5 が接続されている。第 4 配管 2 4 には、第 4 配管 2 4 における流路を開放または閉鎖する第 4 バルブ 3 4 が設けられており、凝縮器 6 が接続されている側とは反対側の端部には水素接触反応器 9 が接続されている。また、第 5 配管 2 5 には、第 5 配管 2 5 における流路を開放または閉鎖する第 5 バルブ 3 5 が設けられている。

【 0 0 4 9 】

凝縮器 6 において気相成分として分離された無水塩化水素の精製物は、第 4 バルブ 3 4 が開放された状態で第 4 配管 2 4 内を流れて、水素接触反応器 9 に導入される。水素接触反応器 9 に導入される無水塩化水素の精製物の流量は、たとえば、0 . 9 5 ~ 4 . 8 N リットル / 分 ( N は標準状態を表す ) である。

【 0 0 5 0 】

また、凝縮器 6 において液相成分として分離された臭素 ( B r <sub>2</sub> ) は、第 5 バルブ 3 5 が開放された状態で第 5 配管 2 5 内を流れて、装置外部に排出される。

【 0 0 5 1 】

凝縮器 6 と水素接触反応器 9 との間に設けられる第 4 配管 2 4 には、水素ガス貯留部 7 と接続される第 6 配管 2 6 が接続されている。この第 6 配管 2 6 には、第 3 流量調整器 8、第 3 圧力調節器 4 3、および、第 6 配管 2 6 における流路を開放または閉鎖する第 6 バルブ 3 6 が設けられている。

【 0 0 5 2 】

水素ガス貯留部 7 は、水素 ( H <sub>2</sub> ) を貯留するものであり、この貯留された水素 ( H <sub>2</sub> ) を導出するように構成されている。水素ガス貯留部 7 は、耐圧性および耐腐食性を有す

10

20

30

40

50

る保温容器であれば特に制限されるものではない。この水素ガス貯留部 7 は、水素 (  $H_2$  ) を気体として貯留し、温度および圧力が一定条件となるように制御される。

【 0 0 5 3 】

水素ガス貯留部 7 から導出された気体状の水素 (  $H_2$  ) は、第 6 バルブ 3 6 が開放された状態で、第 3 流量調整器 8 で所定の流量に制御され、第 3 圧力調節器 4 3 で所定の圧力に制御されて第 6 配管 2 6 内を流れて、第 4 配管 2 4 を介して水素接触反応器 9 に導入される。水素接触反応器 9 に導入される水素 (  $H_2$  ) の流量は、たとえば、 $1.0 \sim 25.0$  N ミリリットル / 分 ( N は標準状態を表す ) である。また、圧力は、たとえば  $0.0 \sim 0.6$  MP a ( G ) に調節される。

【 0 0 5 4 】

水素接触反応器 9 は、凝縮器 6 から導出される無水塩化水素の精製物を、気体状の水素 (  $H_2$  ) と接触させることによって、精製物中に未反応物として残存する塩素 (  $Cl_2$  ) を塩化水素 (  $HCl$  ) に変化させる反応を行う。

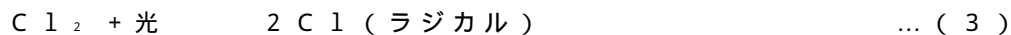
【 0 0 5 5 】

水素接触反応器 9 の材質としては、一般的な金属材料が使用可能であり、鋳鉄、SUS 304、SUS 310、SUS 316、SUS 316 L、ニッケル、チタン、タンタル、高耐熱耐食特殊合金などを好適に用いることができる。また、ガラス、耐熱ガラスや石英ガラスなどのガラス材質も好適に使用することができ、これらの材質を金属表面にコーティングした材料、たとえばグラスライニング材も水素接触反応器 9 に利用可能である。さらに、 $250$  程度までの低い温度で光反応を行う場合には、フッ化エチレン系樹脂、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなどのポリフッ化炭化水素をコーティングした材料も使用可能である。

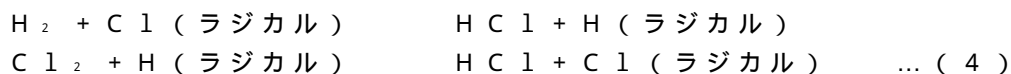
【 0 0 5 6 】

本実施形態では、水素接触反応器 9 における反応は、光照射下で行われる。水素接触反応器 9 における光照射下の反応 ( 以下、「光反応」という ) は、下記式 ( 3 ) で表される開始反応によって開始される。開始反応では、塩素分子が光照射により塩素ラジカルに開裂する。

【 0 0 5 7 】

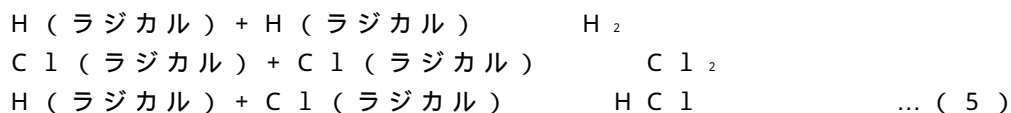


開始反応後、下記式 ( 4 ) で表されるラジカル連鎖反応が継続する。ラジカル連鎖反応の反応速度は、反応温度には大きくは左右されないので、水素 (  $H_2$  ) と塩素 (  $Cl_2$  ) とが希薄状態となっても、このラジカル連鎖反応が連続的に継続し、反応は速やかに進行する。



【 0 0 5 8 】

式 ( 4 ) で表されるラジカル連鎖反応は、下記式 ( 5 ) で表される停止反応によって停止される。停止反応では、ラジカル同士が衝突して結合する。



【 0 0 5 9 】

水素接触反応器 9 における光反応では、供給される水素 (  $H_2$  ) は塩素 (  $Cl_2$  ) に対して等モル以上であればよい。また、水素接触反応器 9 における光反応を行うときの圧力は特に限定されない。さらにまた、水素接触反応器 9 における光反応を行うときの反応温度は、 $0 \sim 300$  程度に設定される。

【 0 0 6 0 】

また、光反応のための触媒となる光の波長は  $250 \sim 450$  nm であればよい。これは塩素分子が吸収可能な光の波長であり、塩素 - 塩素の結合を切断できるエネルギーを持った波長である。このような波長の光を出射可能な光源としては、高圧水銀灯、XeF (フ

10

20

30

40

50

ッ化キセノン)エキシマレーザ(波長:351nm)、XeCl(塩化キセノン)エキシマレーザ(波長:308nm)などのレーザ光を挙げることができる。光反応の進行とともに反応ガス中の水素(H<sub>2</sub>)と塩素(Cl<sub>2</sub>)の濃度が低くなっていくが、光源から出射される、光反応に有効な光エネルギーが、その光量子(フォトン)数として、反応に供する塩素(Cl<sub>2</sub>)のモル比の概略100万分の1~1万分の1以上であれば十分に光反応を進めることができる。

**【0061】**

水素接触反応器9において光反応に用いる光源は反応器の中に配置してもよいし、反応器の外に配置し、光透過性を有する窓部から光を取り込む方法や、光ファイバなどの導管を使って水素接触反応器9内に導く方法もあるが、効率の点から水素接触反応器9内に光源を配置することが好ましい。

**【0062】**

水素接触反応器9から導出された、塩素(Cl<sub>2</sub>)の含有量が低減された無水塩化水素は、圧縮器10に導入される。水素接触反応器9と圧縮器10の間には、第7配管27が接続されている。この第7配管27には、第7配管27における流路を開放または閉鎖する第7バルブ37が設けられている。水素接触反応器9から導出された、塩素(Cl<sub>2</sub>)の含有量が低減された無水塩化水素は、第7バルブ37が開放された状態で第7配管27内を流れて、圧縮器10に導入される。

**【0063】**

圧縮器10は、水素接触反応器9から導出される気体状の無水塩化水素を、1.0~3.0MPa(G)の圧力まで圧縮し、圧縮された無水塩化水素を導出する。

**【0064】**

圧縮器10から導出された無水塩化水素は、冷却器11に導入される。圧縮器10と冷却器11の間には、第8配管28が接続されている。この第8配管28には、第8配管28における流路を開放または閉鎖する第8バルブ38が設けられている。圧縮器10から導出された無水塩化水素は、第8バルブ38が開放された状態で第8配管28内を流れて、冷却器11に導入される。

**【0065】**

冷却器11は、圧縮器10によって圧縮された無水塩化水素を冷却する。水素接触反応器9から導出された無水塩化水素中には、水素接触反応器9の光反応における未反応物として水素(H<sub>2</sub>)が残存している場合がある。冷却器11は、圧縮器10によって圧縮された無水塩化水素を冷却して塩化水素(HCl)を液化させ、水素(H<sub>2</sub>)を気相成分として分離除去する。気相成分として分離された水素(H<sub>2</sub>)は、不図示の配管を流れて装置外部に排気される。

**【0066】**

冷却器11において液化された無水塩化水素は、回収部12に供給される。冷却器11と回収部12の間には、第9配管29が接続されている。この第9配管29には、第9配管29における流路を開放または閉鎖する第9バルブ39が設けられている。冷却器11から導出された液体状の無水塩化水素は、第9バルブ39が開放された状態で第9配管29内を流れて、回収部12に導入され、この回収部12によって製品として貯留される。

**【0067】****[実施例]**

以下に、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は、かかる実施例のみに限定されるものではない。

**【0068】****(実施例1)**

直径3mmのガラスビーズを充填した内径30mm、長さ1000mmのガラス製配管(塩素接触反応器として機能する)の一方より、1分間当たり、臭化水素を1000ppm含む原料塩化水素ガス1Nリットル(Nは標準状態を表す)と塩素ガス1Nミリリットル

ル(1000ppm相当)とを室温(25)で通気した。この配管を出てきた原料塩化水素ガスは、液化窒素-アセトン系寒剤(-94)に浸したガラス製トラップ管(有効伝熱面積 $20\text{cm}^2$ 、凝縮器として機能する)に供給した。2時間後、ガラス製トラップ管から導出されてきたガスを吸収液に吸収させ、イオンクロマト分析装置(DX-100型、ダイオネクス社製、検出限界:0.1マイクログラム/L)で分析したところ、臭素、臭化水素および塩素は検出されなかった。また、2時間の間にガラス製トラップ管によって液相成分として分離回収された不純物分の重量は13gであり、これは原料塩化水素の約6.6モル%に相当した。

**【0069】**

## (実施例2)

直径3mmのガラスビーズを充填した内径20mm、長さ1000mmのSUS316L製配管(塩素接触反応器として機能する)の一方より、1分間当たり、臭化水素を10ppm含む原料塩化水素ガス10Nリットルと塩素ガス10Nミリリットル(1000ppm相当)を室温(25)下0.2kPa(G)の圧力で通気した。この配管を出てきた原料塩化水素ガスをこの圧力のみで、ドライアイス-アセトン系寒剤(-78)に浸した内径5mm、長さ3000mmの蛇管(凝縮器として機能する)中に供給した。蛇管の曲がりの最終部分には液溜まりを設けた。2時間後、蛇管から導出されてきたガスを吸収液に吸収させ、イオンクロマト分析装置(DX-100型、ダイオネクス社製、検出限界:0.1マイクログラム/L)で分析したところ、臭化水素および臭素は検出されず、塩素が32ppm検出された。また、液溜まりには、蛇管によって液相成分として分離された不純物分が25g回収されていた。この量は原料塩化水素の1.3モル%に相当した。

**【0070】**

## (実施例3)

容積500ミリリットルの耐熱ガラス反応器(塩素接触反応器として機能する)の中央に、100W高圧水銀ランプ(UM102、ウシオ電機株式会社製)を配置した。実施例2と同様にして得られた、蛇管出口から導出される無水塩化水素の精製物を常圧に戻し、この精製物に、予め1時間当たり10Nミリリットルの水素ガスを混ぜ込んで、25の温度で、前記耐熱ガラス反応器に供給した。耐熱ガラス反応器から導出されてきたガスを吸収液に吸収させ、イオンクロマト分析装置(DX-100型、ダイオネクス社製、検出限界:0.1マイクログラム/L)で分析したところ、臭化水素、臭素および塩素は検出されなかった。また、耐熱ガラス反応器から導出されてきた、精製後の無水塩化水素中に、未反応物として残存する水素の濃度は、950ppmであった。

**【0071】**

## (実施例4)

実施例3と同様にして得られた、耐熱ガラス反応器から導出される無水塩化水素を圧縮器により0.9MPa(G)の圧力まで圧縮し、この圧縮した無水塩化水素を、ドライアイス-アセトン系寒剤(-78)で冷却された20リットル容器(冷却器として機能する)に供給して、無水塩化水素を液化した。このとき、水素を含む気相成分のガスは除害ラインからパージし、1時間運転を継続した。得られた液体状の無水塩化水素は928gであり、収率95モル%、不純物として含有される水素の濃度は、1ppm以下であった。

**【0072】**

## (比較例1)

原料塩化水素と塩素との反応を行わないようにしたこと以外は、実施例1と同様にした。具体的には、臭化水素を1000ppm含む原料塩化水素ガスを、1分間当たり1Nリットル(Nは標準状態を表す)で、液化窒素-アセトン系寒剤(-94)に浸したガラス製トラップ管(有効伝熱面積 $20\text{cm}^2$ )に供給した。2時間後、ガラス製トラップ管から導出されてきたガスを吸収液に吸収させ、イオンクロマト分析装置(DX-100型、ダイオネクス社製、検出限界:0.1マイクログラム/L)で分析したところ、臭化水

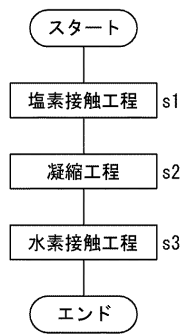
素が 1 7 4 p p m 検出された。また、2 時間の中にガラス製トラップ管によって液相成分として分離回収された不純物分の重量は 1 5 g であり、これは原料塩化水素の約 7 . 7 モル % に相当した。

【 符号の説明 】

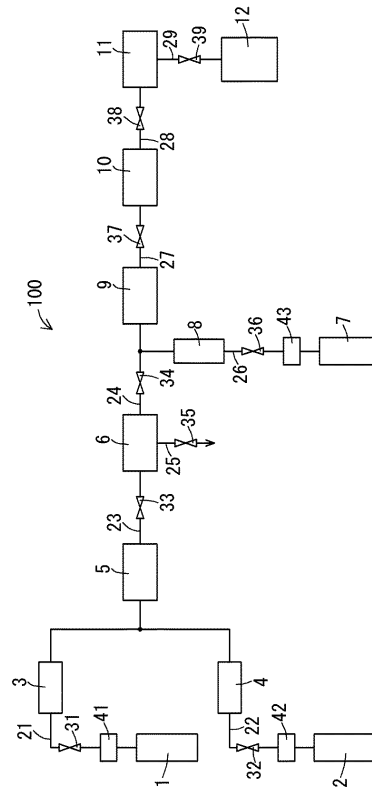
【 0 0 7 3 】

- 1 原料塩化水素貯留部
- 2 塩素ガス貯留部
- 5 塩素接触反応器
- 6 凝縮器
- 7 水素ガス貯留部
- 9 水素接触反応器
- 1 0 0 無水塩化水素精製装置

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 小林 晃徳

兵庫県加古郡播磨町宮西3 4 6 番地の1

住友精化株式会社内