

公告本

申請日期	90 年 4 月 16 日
案 號	90109066
類 別	C25 B1/28

A4  
C4

524893

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	過二硫酸鹼金屬鹽及銨鹽之製法
	英 文	Process for the production of alkali metal- and ammonium peroxodisulfate
二、發明 創作人	姓 名	(1) 湯瑪士·理曼 Lehmann, Thomas (2) 派翠克·史坦納 Stenner, Patrik
	國 籍	(1) 德國                      (2) 德國
住、居所	住、居所	(1) 德國朗根薩波德史帕沙街四十七號 Spessartstrasse 47, D-63505 Langenselbold, Germany
	住、居所	(2) 德國哈瑙馬丁一路德-國王街二十二b Martin-Luther-King Strasse 22b, D-63452 Hanau, Germany
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 提古沙公司 Degussa Aktiengesellschaft
	國 籍	(1) 德國
	住、居所 (事務所)	(1) 德國杜塞爾朵夫班尼格聖佩雷茲一號 Bennigsenplatz 1, DE-40474 Dusseldorf, Germany
代 表 人 姓 名	代 表 人 姓 名	(1) 武夫剛·偉伯 Weber, Wolfgang 賀柏特·波普 Bopp, Hubert

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利, 申請日期: 案號: , 有 無主張優先權  
 德國 2000年4月20日 100 19 683.7 有主張優先權

有關微生物已寄存於: , 寄存日期: , 寄存號碼:

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 五、發明說明(1)

發明領域：

本發明係相關於過二硫酸鹼金屬鹽之製造方法，特別是以含有鹼金屬硫酸鹽或硫酸銨或硫酸氫之水性溶液的陽極氧化方法，製造過二硫酸鈉、鉀鹽及過二硫酸銨鹽。

發明背景：

利用含有相當的硫酸鹽或硫酸氫之水性溶液的陽極氧化方法，製造過二硫酸鹼金屬及銨鹽，並以結晶作用從陽極電解質中回收鹽類，乙誠如周知。

根據 DE - P S 2 7 5 7 8 6 1：過二硫酸鈉是以在帶有隔膜保護的陰電極及白金陽電極之電解槽中以 70 ~ 80 % 電流效率製造，其係以啓始含量：鈉離子 5 ~ 9 w t . %、硫酸離子 12 ~ 30 w t . %、銨離子 1 ~ 4 w t . %、過二硫酸離子 6 ~ 30 w t . % 及電位增加劑等，電解中性水性陽極電解質溶液所成，所知的促進劑，特別如硫氰酸鹽，而陰極電解質則使用電流密度至少 0 . 5 ~ 2 A / c m <sup>2</sup> 之硫酸溶液。在結晶析出及過二硫酸鹽自陽極電解質分離後，將母液與陰極產物混合、中和並回到陽極。此製造方法之缺點，首先在於它需要使用促進劑去減低氧的形成；其次它需要較高之電流密度，如此高陽極電位始可得經濟電流效率；再者為製得工業目的可接受的電流效率，及具長壽之陽電極的白金陽電極生產所伴生的問題。

為生產過氧化合物之壓濾機型電解槽，包括過二硫酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明(2)

鉍、過二硫酸鈉及過二硫酸鉀等，係習知於 E P - B 0 4 2 8 1 7 1。白金膜以熱等靜壓(isostatic press)應用於閥金屬當陽電極。含有促進劑及硫酸的相當於硫酸鹽之溶液，是用來當陽極電解質。此製程亦有涉及上述的問題。

D E - O S 1 9 9 1 3 8 2 0 製程中，過二硫酸鹽係以含有中性硫酸鉍之水性溶液的陽極氧化方法產製。要產製過二硫酸鈉或過二硫酸鉀，含有過二硫酸鉍得自陽極氧化方法之溶液，以氫氧化鈉或氫氧化鉀溶液反應之；在結晶及相當的鹼金屬過二硫酸鹽分離後，當電解作用時將母液與產生之陰極電解質在混合物中回收。此處也是一樣，電解作用是在白金電極當陽電極，且有促進劑出現下實施。

雖然數十年來，過二硫酸鹽係在白金陽電極以陽極氧化方法作工業規模的回收，伴隨此等製程仍然有重大的缺點：

極化劑，亦稱為促進劑，必須時常加入以增加氧氣過電壓及改善電流效率；此等促進劑之氧化產物穿透陽電極廢氣如毒性物質，必須以洗氣法去除。

陽電極之整個表面通常施以白金塗膜，時常需要高電流密度。此產生陽極電解質容量之高電流負荷結果，隔離物及陰電極則需另加量測，以三維結構及活化作用減低陰電極電流密度。不安定的過二硫酸鹽溶液亦有高的熱負荷。為使此負荷減至最小，必須施以結構的量測，而冷卻成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明（3）

本亦因而增加。電極表面必需限制始有拘束性熱逸散之結果，而此亦增加每單位電解槽設置成本。為克服高電流負荷，具良好熱轉移性質之電極支撐材料，亦必須常常使用，這些對腐蝕是敏感的，並是花錢的。

Electro Chemical and Solid-state letters, 3 (2) 77-79 (2000), P.A. Michaud et.al. 揭示：使用以硼添補之鑽石薄膜電極以硫酸的陽極氧化方法製造過二硫酸。此文件揭示該電極比白金電極對氧具有較高的過電壓，但它不可能由此文件推論，是否以硼添補之鑽石薄膜電極，亦能使用於工業上製造過二硫酸銨金屬及銨鹽之用。由此得知，硫酸在一方面及硫酸氫，特別是中性的硫酸鹽在另一方面，當陽極氧化作用時，作用功效極為不同。不管硼添補之鑽石薄膜電極對氧有較高的過電壓，除硫酸的陽極氧化作用外，主要的附屬性反應為氧的形成及附加了臭氣。

本發明之目的為驗證工業製程製造過二硫酸銨鹽及過二硫酸銨金屬鹽，其中至少習知的製程缺點已減少。它奇蹟式的發現，可能使用以三價或五價元素添補之鑽石薄膜電極當陽電極，並以高電流效率下，製造過二硫酸銨鹽及過二硫酸銨金屬鹽。令人驚奇地，促進劑可完全省去且電解作用能在低電流密度下實施，使其更加有利。

發明之概述：

鑑此，本發明係相關於一種生產過二硫酸銨、鈉及鉀

## 五、發明說明( 4 )

系列的過二硫酸鹽之製造方法。其以含有硫酸銨、鈉及鉀系列的鹽及／或相當的硫酸氫等水性電解質之陽極氧化作用在一電解槽中，此電解槽包含至少一陽電極、一陰電極及一陽極電解質區室，其被隔離物（膜）自陰極電解質區室隔離，或鄰接氣體擴散陰極，其特徵為用鑽石膜裝貼在導電載體，且以三價或五價元素添補使其導電，用以當陽電極，且不加促進劑至陽極電解質中。本發明次要申請係相關於本製造方法之較佳實施例。

當製造作為陽電極用之導電性鑽石膜時，以添補一個或更多個三價或五價元素直到它添補足量，確保足夠的導電性止。這樣的添補鑽石膜是 n - 型導體或 p - 型導體。將導電性鑽石膜裝貼在導電載體是有用的，其能夠選擇自系列的矽、鍺、鈦、鎢、鈮、鉭、鉬、鎢及此等元素之碳化物。替代性地，導電性鑽石膜亦能應用鋁。鑽石膜之更佳載體材料為矽、鈦、鈮、鉭、鎢及此等元素之碳化物。

特別適用於陽電極之電極材料，為硼添補之鑽石薄膜於矽中。

鑽石電極能夠以兩特別的化學蒸氣沈積技術 C V D 【chemical vapor deposition technic(sic)】製程製造之。它們是微波 - 電漿 C V D 及高 - 線 (high-wire) C V D。兩者以微波幅射激化氣體相成為電漿，或熱的熱線從甲烷、氫及隨意地其他添加劑，尤其是氣態化合物之添補劑所形成。使用硼的化合物，諸如三甲基硼就形成 p - 型半導體。使用氣態磷的化合物當添補劑產出 n - 型半導體。沈積

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明(5)

添補之鑽石薄膜在結晶矽上，會產生特別緻密及無孔之膜——正常充足的膜厚約  $1 \mu$ 。就當一替代物沈積鑽石薄膜在結晶材料上言，它亦可能被沈積在自一抑制材料上，諸如鈦、鈮、鉍、鎢。為產製特別適用於硼添補之鑽石薄膜於矽單晶上，請參考前面提及 P.A.Michaud 的文章。

過二硫酸銨及過二硫酸鈉能在習知的電解槽產製，其亦能以過濾墊形態收集之。在此，陽電極區及陰電極區是以隔離物隔離，例如隔離物可以是習知的產自於氧化性材料之多孔材料，較佳者為離子交換膜。習知技術已知的材料，諸如鉛、碳、錫、銳、白金、鎳及它們的合金（較佳者為鉛）是適於當作陰電極。

根據電解槽之一替代性實施例，陰電極是氣體擴散形態之電極，及陰電極備有含氧氣體。如此，電解作用能在相當低的槽電壓下實施，其可節省大量的能源。在此情況無需隔離陽極電解質電路或微孔或離子交換隔離物，其可觀地簡化整個製程，並代表迄今在所有已知製程中極有意義的技術改進。

根據一較佳實施例，電解槽包含一液體陽極電解質電路及另一液體陰極電解質電路。根據本發明，陽極電解質能夠是硫酸或中性及含有銨離子及／或鹼金屬陽離子，硫酸鹽及／或硫酸氫陰離子，較佳者為過二硫酸鹽陰離子，但無極化劑。原則上，陽極電解質之組成，可相當於那些一開始即引證之習知技術文件者，其差異在於本發明不需要加促進劑或是不同狀態出現。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明(6)

製造過二硫酸銨，啓始陽極電解質較佳者為含硫酸銨 300 ~ 500 g / L 及硫酸 0 ~ 0.2 mol / mol 硫酸銨。啓始陽極電解質實質上期望它是中性的。在此情況陰極電解質為一硫酸硫酸銨溶液，在陽極電流密度範圍 50 ~ 1000 mA / cm<sup>2</sup>，較佳者為 400 ~ 900 mA / cm<sup>2</sup> 下，實施陽極氧化作用是有利的。過二硫酸銨是以既知方式從陽極電解質電路之陽極電解質流出而回收，製程較佳者為包含真空結晶及晶粒自母液分離。陽極電解質母液在混以產生的陰極電解質及需要時，加鹼來增加硫酸銨或硫酸氫銨含量後，再循環供電解之用。

過二硫酸鈉能夠任一方式，即以在含有硫酸氫鈉之陽極電解質陽極氧化作用後立即回收，陽極電解質較佳者為含 NaHSO<sub>4</sub> 500 ~ 600 g / L。在此情況，一水性溶液含 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 300 ~ 400 g / L 及 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 300 ~ 500 g / L 是用以當陰極電解質。選擇性地，過二硫酸鈉亦能夠以既知方式回收，即以含有從硫酸銨或硫酸氫銨之陽極氧化作用成過二硫酸銨之陽極電解質，以氫氧化鈉溶液反應後回收，然後結晶析出過二硫酸鈉，並從母液分離，請參考 DE -

OS 199 13 820 及 DE - PS

27 57 861 相關之實施例。

相似的方式，對過二硫酸鈉、過二硫酸鉀亦能使用含有硫酸鉀、硫酸銨或硫酸氫鉀之溶液產製。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明(7)

圖式簡要說明：

圖 1：顯示當以白金電極（比較實施例）及使用根據本發明之硼添補鑽石電極製造過二硫酸銨時，其電流效率作為電流密度函數時之過程。

圖 2：顯示以鑽石電極或白金電極，在平均電流密度下，電流效率依過二硫酸鈉濃度變化之使用過二硫酸鈉實施例。

遵循圖 1 可瞭解：在電流密度  $100 \text{ mA} / \text{cm}^2$  時，可得 95% 之電流效率。雖然在電流密度增加時，電流效率有在減低；電流效率在電流密度  $1000 \text{ mA} / \text{cm}^2$  時，仍相當地高於 80%。另一方面，當使用習知的白金電極時，在低電流效率及較高的電流密度下，全然無過二硫酸銨能夠回收，電流效率是 10~20% 低於使用根據本發明之鑽石電極者。

圖 2 顯示：當在陽極電解質中過二硫酸鈉濃度含量增加時，使用根據本發明之鑽石電極電流效率僅緩慢降低，在測試條件下電流效率等於或大於 75% 時，實施例中能得到過二硫酸鈉含量  $400 \text{ g} / \text{L}$  之陽極電解質溶液。然而，當使用習知的白金陽電極，並加促進劑於陽極電解質中時，它只可能得到過二硫酸鹽濃度含量  $300 \text{ g} / \text{L}$ ，而其時電流效率約 25%。

根據本發明製程是不能預知的，以電流密度在高轉換率基準為工業上易管理的，在相似高電流效率不使用促進劑下，能夠施展上至高轉換率基準。如 P.A.Michaud 引證文

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明( 8 )

章，一方面如所提及氧的形成當作主要次反應，及它方面硫酸之陽極氧化作用在最大的  $200 \text{ mA} / \text{cm}^2$  下，係展開在非常低的轉換率基準，它並不如預期，即使用添補鑽石電極能夠簡單及經濟的製造過二硫酸銨鹽及過二硫酸銨金屬鹽。且莫說事實上不用促進劑及陽極氣體不需要清理，在放電陽極電解質中能得到較高的轉換率基準及較高濃度的過二硫酸鹽，其再可減低結晶費用。關於白金電極所需工作電流密度能夠相當的減低，其會產生系列中較少的電阻損失，如此可減少冷卻費用及增加在電解槽及陰電極形成之自由度。更進一步的優點為根據本發明所用的導電性鑽石電極能夠以任何形態製造，且無諸如焊接及相似的可侵蝕的裂隙。此結果可製出一較長壽命的電極。

較佳實施例之詳細說明：

本發明以下列實施例與比較例作更進一步的解釋：

實施例 1 ( E 1 ) 與比較例 1 ( C E 1 ) ：

過二硫酸銨之產製：

電解槽包含一鉛陰電極及一硼添補在矽晶圓上之鑽石陽電極。鑽石陽電極結合於金屬板(電流分配板)。在比較例中則以鑽石粉磨過的鏡亮白金箔取代鑽石陽電極。電解質隔離室隔離成陽電極區及使用離子交換膜之陰電極區(Nafion 430, DuPont)。電極間距離為  $2.2 \text{ cm}$ 。環狀電極表面為  $38.48 \text{ cm}^2$ 。陽極電解質及陰極電解質抽

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明(9)

入圓環中，陰極電解質容量為 2 L，陽極電解質容量為 0.3 L。

啓始濃厚為：

陰極電解質： $c$  (硫酸銨) = 520 g / L

$c$  (硫酸) = 400 g / L

陽極電解質： $c$  (硫酸銨) = 400 g / L

$c$  (過二硫酸銨) = 120 g / L

將裝置溫度設定在 45 °C。陽極電解質及陰極電解質餵入圓環中。在此製程中陰極電解質濃度為自  $c_0$  (APS) = 120 g / L 濃縮到  $c_E$  (APS) = 290 g / L。並以真空蒸餾法將  $(NH_4)_2S_2O_8$  自陽極電解質結晶析出。

下表顯示操作參數及特定能源消耗：

==

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 五、發明說明 ( 10 )

使用白金電極及鑽石電極電解作用結果比較表

No.	電極型態	加入促進劑	電流密度	電流效率	轉換率基準	特定能源消耗
		(g/L)	(A/cm <sup>2</sup> )	(%)	(%)	(kwh/kg)
E1 (實施例 1)	硼添補	0.0	0.4	92.5	48	2.31
	鑽石電極	0.0	0.8	85.9	54	3.15
		0.0	0.9	85.9	60	3.2
CE1 (比較例 1)	鏡亮的	0.1	0.4	79.7	47	2.74
	白金電極	0.1	0.8	73.6	-	3.65
		0.1	0.9	68.2	49	4.58
		0.0	0.5	45.3	-	4.4
		0.0	0.8	33.0	-	7.6

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

圖 1 顯示電流效率隨電流密度高低變化情形

使用不加習知促進劑之白金陽電極，比較電解作用條件達到非常差的結果。當加入硫氰化銨 ( ammonium

rhodanide ) 作促進劑時，白金陽電極所得結果仍然低於鑽石陽電極者約 10 ~ 15 % 。當使用硼添補鑽石電極替代白金電極時，其特定能源消耗在電流密度 0.9 A / cm<sup>2</sup> 之際低約 30 % ，及轉換率基準亦為相當。

實施例 2 ( E 2 ) 與比較例 2 ( C E 2 ) :

## 五、發明說明 ( 11)

前述的實施例 1 ( E 1 ) 與比較例 1 ( C E 1 ) 電解槽中， $\text{NaHSO}_4$  係以陽極氧化作用。陽極電解質由含有  $610 \text{ g NaHSO}_4 / \text{L}$  之  $\text{NaHSO}_4$  溶液所組成。在設定電流密度經一定時間後，取出試樣測定分析。當計算電流效率時假定其容量呈線性低減。

圖 2 之曲線顯示使用鑽石電極 ( E 2 ) 或白金電極 ( C E 2 ) 時，電流密度為陽極電解質所達成過二硫酸鈉 (  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_8$  ) 濃度之函數。

白金電極 ( C E 2 ) 中，根據圖 2 曲線，陽極電解質不含促進劑。接近實施例 2 ( E 2 ) 之電流效率，僅能以使用禁制性地高濃度  $0.6 \text{ g NH}_4\text{SCN} / \text{L}$  之促進劑的陽極電解質，始能達成。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

## 四、中文發明摘要 (發明之名稱： 過二硫酸鹼金屬及銨鹽之製法 )

本發明係相關於過二硫酸鹽之製造方法，諸如以含有硫酸鹽及／或硫酸氫的電解質之陽極氧化方法，製造過二硫酸銨、鈉及鉀鹽。迄今使用於此習知的白金陽電極缺點，能夠以用鑽石膜裝在導電載體，且以添補三價或五價元素使其導電，又不加促進劑至陽極電解質中之方式當陽電極，以避免該缺點。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

## 英文發明摘要 (發明之名稱： )

Process for the production of alkali metal- and ammonium peroxodisulfate

## Abstract

The invention relates to a process for the production of a peroxodisulfate, such as ammonium-, sodium- and potassium peroxodisulfate by anodic oxidation of an electrolyte containing a sulfate and/or hydrogen sulfate. The disadvantages of the conventional platinum anodes used for this hitherto can be avoided by using as the anode a diamond film mounted on a conductive carrier and made conductive by doping with a tri- or pentavalent element and by not adding a promoter to the anolyte.

## 六、申請專利範圍

附件一 A:第 90109066 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 91 年 7 月 23 日修正

1 . 一種生產過二硫酸銨、鈉及鉀系列的過二硫酸鹽之製造方法，包含：含有硫酸銨、鈉及鉀系列的鹽及／或相當的硫酸氫等水性電解質之陽極氧化作用在一電解槽中，此電解槽包含至少一陽電極、一陰電極及一陽極電解質區（室），其被隔離物（膜）自陰極電解質區隔離，或鄰接氣體擴散陰極，其特徵為用鑽石膜裝膜在導電載體，且以三價或五價元素添補使其導電，用以當陽電極，且不加促進劑至陽極電解質中。

2 . 如申請專利範圍第 1 項之過二硫酸鹽之製造方法，其中以硼添補之鑽石膜裝膜在矽、鎢、鈦、鋯、鈮、鉭、鉬、鎢及此等元素之碳化物系列載體上，作為陽電極之用。

3 . 如申請專利範圍第 1 或 2 項之過二硫酸鹽之製造方法，其中過二硫酸銨係在一電解槽中製造，電解槽含有：一陽極電解質區（室）、陰極電解質區及一隔離物（膜）；硫酸銨 300 ~ 500 g / L 及硫酸 0 ~ 0.2 mol / mol 硫酸銨水性溶液用來當陽極電解質，及一硫酸硫酸銨溶液用來當陰極電解質；在電流密度範圍 50 ~ 1000 mA / cm<sup>2</sup> 下，實施陽極氧化作用及過二硫酸銨是以既知方式從陽極電解質結晶析出，並分離即成。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

統

## 六、申請專利範圍

4 . 如申請專利範圍第 3 項之過二硫酸鹽之製造方法，其中該隔離物為離子交換膜。

5 . 如申請專利範圍第 3 項之過二硫酸鹽之製造方法，其中該陽極電解質為中性的陽極電解質。

6 . 如申請專利範圍第 3 項之過二硫酸鹽之製造方法，其中該陽極氧化作用係在電流密度範圍 4 0 0 至 9 0 0 m A / c m<sup>2</sup> 下實施。

7 . 如申請專利範圍第 1 或 2 項之過二硫酸鹽之製造方法，其中過二硫酸鈉係在一電解槽中製造，電解槽含有：一陽極電解質及一陰極電解質電路，彼此以隔離物（膜）隔離，以含有硫酸氫鈉 N a H S O<sub>4</sub> 3 0 0 ~ 7 0 0 g / L 之陽極電解質溶液的陽極氧化作用製造之，其電流密度範圍 5 0 ~ 1 0 0 0 m A / c m<sup>2</sup>，使用硫酸硫酸氫鈉溶液作為陰極電解質。

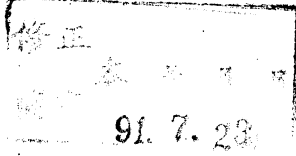
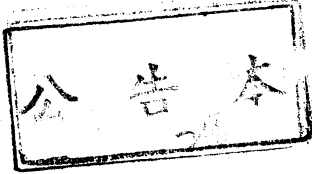
8 . 如申請專利範圍第 7 項之過二硫酸鹽之製造方法，其中該隔離物為離子交換膜。

9 . 如申請專利範圍第 7 項之過二硫酸鹽之製造方法，其中該陽極氧化作用係在電流密度範圍 4 0 0 至 9 0 0 m A / c m<sup>2</sup> 下實施。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂



835487

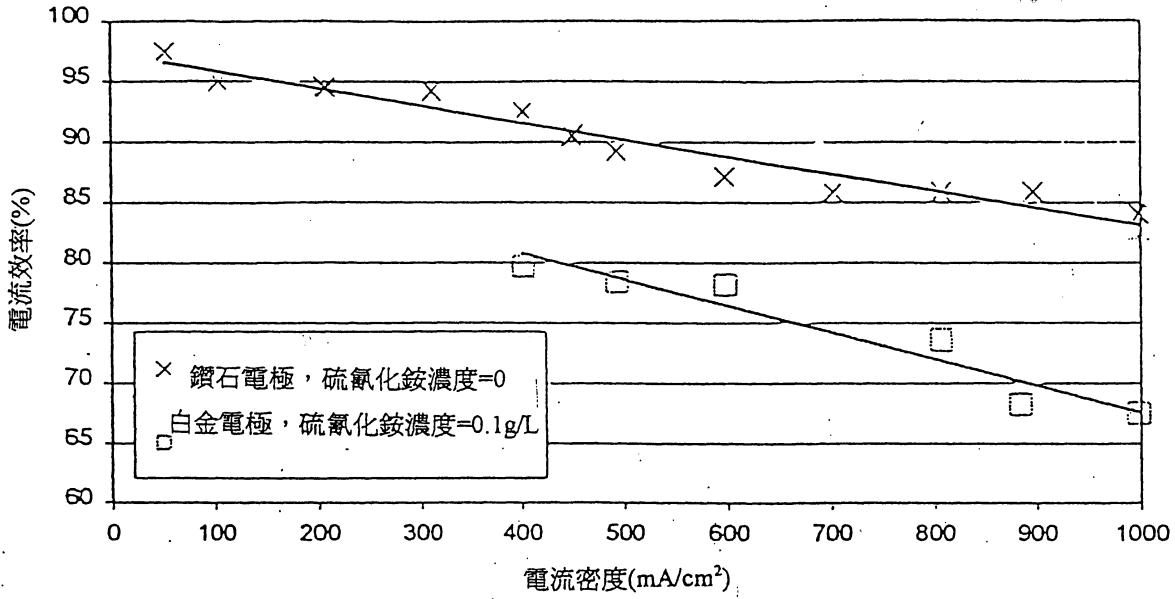


圖 1

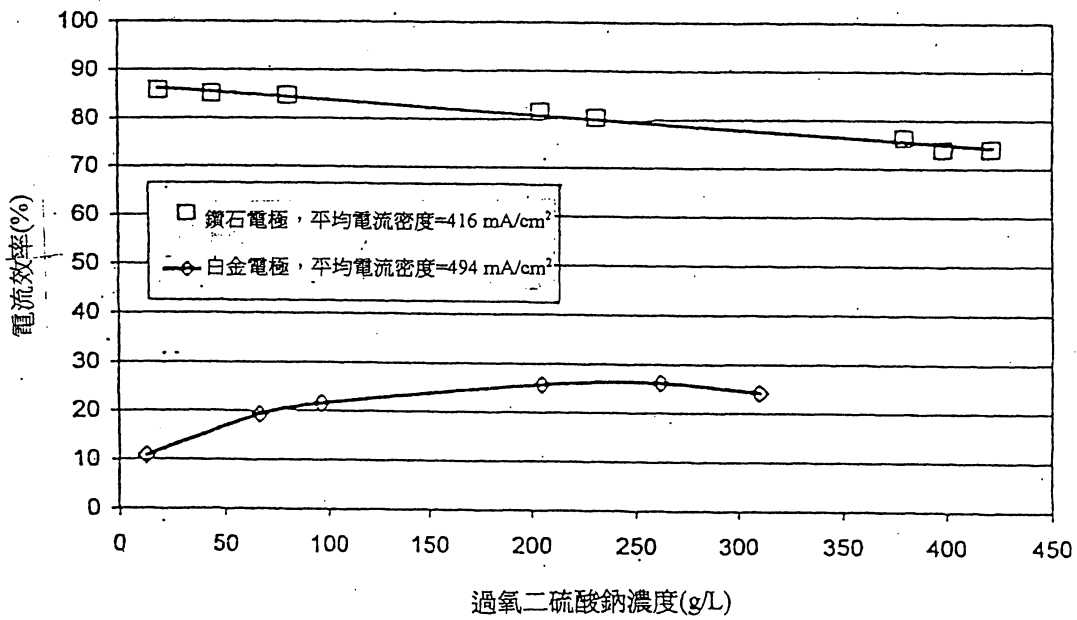


圖 2