

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第1区分

【発行日】平成22年2月25日(2010.2.25)

【公表番号】特表2009-537430(P2009-537430A)

【公表日】平成21年10月29日(2009.10.29)

【年通号数】公開・登録公報2009-043

【出願番号】特願2009-510326(P2009-510326)

【国際特許分類】

C 01 B 7/01 (2006.01)

【F I】

C 01 B 7/01 A

【手続補正書】

【提出日】平成22年1月7日(2010.1.7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0028】

ガス拡散電極が適用されるカソード電流分配器（またはカソード配電器もしくは給排電用部材）は、D E 1 0 2 0 3 6 8 9 A 1 に従って作製することが好ましい。この電流分配器は65%未満であるが5%より大きい自由領域を有する。電流分配器の厚さは少なくとも0.3mmである。電流分配器は、エキスバンドメタル、網、織物、発泡体、不織布、金属の溝付きシートまたは多孔板で作製することができる。カソード電流分配器は、メッシュ長さ4~8mm、メッシュ幅3~5mm、ウェブ幅0.4~1.8mmおよび厚さ0.4~2mmを有するエキスバンドメタルで作製することが好ましい。加えて、カソード電流分配器は、第1のエキスバンドメタルの支持体として第2のエキスバンドメタルを有してよい。支持体としての第2のエキスバンドメタルは、メッシュ長さ10~40mm、メッシュ幅5~15mm、ウェブ幅2~5mmおよび厚さ0.8~4mmを有することが好ましい。また、好ましくはワイヤー厚さ1~4mmおよびメッシュ幅7~25mmを有する網も支持体として使用することができる。さらに、好ましくは孔面積60%未満および厚さ1~4mmを有する多孔シートまたは溝付きシートを、支持体としてさらに使用することができる。例えば、チタンまたは貴金属含有チタン合金（例えば、チタン-パラジウム等）をカソード電流分配器の材料として使用することができる。電流分配器がエキスバンドメタルである場合には、これは好ましくは圧延されたものである。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0035】

あるいは、酸素を電子と反応させて水酸化物イオンとするガス拡散電極もまた、カソードとして使用することができ、水素は生成しない。水酸化物イオンは、イオン交換膜を通じてカソード室へ入るナトリウムイオンとともに水酸化ナトリウム溶液を作る。濃度30重量%の水酸化ナトリウム溶液がカソード室に通常供給され、濃度31~32重量%の水酸化ナトリウム溶液が取り出される。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 4 1

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 0 4 1】

その主題として新規な組み合わされた塩素生産方法のイソシアネート生産への一体化を有する好ましい方法の第1の工程では、ホスゲンの生産は、塩素と一酸化炭素とを反応させることによって行われる。ホスゲンの合成は十分に公知であり、例えば、Ullmann's Enzyklopädie der industriellen Chemie, 3<sup>rd</sup> edition, volume 13, pages 494-500に記載されている。ホスゲンは、工業規模では主に、一酸化炭素と塩素とを、好ましくは触媒としての活性炭上で反応させることによって生産される。強い発熱気相反応が、原則として、一般に最低250 ~ 最高600 の温度で、多管式反応器中で行われる。反応熱の除熱は、様々な方法で、例えば、発明明細書 WO 03/072237 A1 に記載されているように、例えば液体熱交換剤によって、または、例えば、U.S.-A. 4764308 に開示されているように、蒸気を生成するために反応熱を同時に使用する二次冷却サイクルを介した熱冷却 (hot cooling) によって行うことができる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 9 3

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 0 9 3】

実施例2

実施例1の場合と同様に、精製HClガス流は、35.9 t/hで、100%酸素過剰で、すなわち、15.7 t/hの酸素とともに、HCl酸化に供給される。変換率は85%であり、その結果、5.4 t/hのHCl、9.0 t/hの酸素、7.5 t/hの水および29.7 t/hの塩素が反応器から出る。このプロセスガス19は、NaCl電気分解からくるNaClが減少したNaCl含有溶液(18.3重量%NaCl)の177.8 t/hの第1の部分流を用いて操作されるHCl吸収に供給される。プロセスガス19の水および塩化水素はこのNaCl含有溶液に吸収される。この吸収から出る流れは、以下のとおり構成されている：152.8 t/hの水、32.5 t/hのNaCl、5.4 t/hの塩化水素。この流れは、その後、118.2 t/hのNaCl含有溶液の第2の部分流と合流し、26.4 t/hの固体NaClが加えられ、それがNaCl電気分解に再び供給される。NaCl電気分解は、2.71 m<sup>2</sup>の膜表面当たり、1475の双極性電気分解エレメント(bipolar electrolysis elements)からなる。NaCl電気分解は、貴金属被覆チタンアノードを備えたチタン製のアノードのハーフシェルを用いて操作される。カソードのハーフシェルは、ニッケルからなり、貴金属酸化物被覆ニッケルカソードを支持する。アノードのハーフシェルとカソードのハーフシェルはDUPONT社製のNafion 982のイオン交換膜で分離される。アノードで21.2 t/hの塩素が生成され、カソードで74.8 t/hの濃度32重量%の水酸化ナトリウム溶液と0.6 t/hの水素が生成される。NaClが減少したアノード液の一部は、再びHCl吸収に供給される。

本発明は、以下の態様のものを含む。

(態様1)

a ) 触媒を使用した塩化水素と酸素との熱反応、または塩化水素と酸素との非熱活性化反応による

多段階酸化を用いた塩素の製造方法であって、

反応a)で生成される、その目的生成物である塩素および水と、未反応の塩化水素および酸素と、他の二次成分、特に二酸化炭素および窒素とからなるガス混合物を、

b) 塩酸を凝縮するために冷却し、

c) 生成する塩化水素の水溶液(塩酸)を該ガス混合物から分離し、

方法であって、

d ) 分離した塩酸の少なくとも一部を電気化学的酸化に供給して、塩酸水溶液の少なくとも一部が塩素に酸化されるようにし、

e ) 工程 d ) で生じる塩素ガスを、必要に応じて、工程 c ) で生じるガス混合物に加え、

f ) 工程 c ) および e ) からのガス混合物中に存在する水の残渣を、特に硫酸で洗浄することによって、除去し、

g ) 生じた塩素濃度の高いガス混合物から、酸素、および必要に応じて二次成分を除く方法。

( 態様 2 )

塩化水素水溶液の電気化学的な酸化が、膜電気分解によって、工程 d ) で実施されることを特徴とする、態様 1 の方法。

( 態様 3 )

塩化水素水溶液の電気化学的な酸化が、ダイアフラム電気分解によって、工程 d ) で実施されることを特徴とする、態様 1 の方法。

( 態様 4 )

グラファイトをベースとする電極が、アノードおよび / またはカソードの電極として使用されることを特徴とする、態様 3 の方法。

( 態様 5 )

イリジウムを含む被覆を有するグラファイトをベースとするカソードが使用されることを特徴とする、態様 3 または 4 の方法。

( 態様 6 )

工程 b ) および c ) において、塩化水素を、ガス混合物から、塩酸として完全に分離することを特徴とする、態様 1 ~ 5 のいずれか 1 つの方法。

( 態様 7 )

工程 b ) および c ) において塩化水素をガス混合物から分離することを、水または希塗酸、特に水で、ガス混合物をさらに洗浄することによって行うことを特徴とする、態様 1 ~ 6 のいずれか 1 つの方法。

( 態様 8 )

酸素吸収カソードとして作用させられるガス分散電極を、工程 d ) の電気分解のカソードとして使用することを特徴とする、態様 1 、 2 、 4 ~ 7 のいずれか 1 つの方法。

( 態様 9 )

ガス分散電極が、炭素含有触媒層とガス拡散層との間に配置された、炭素から成る、導電性布帛、織物、編物、ネット、または不織布を、少なくともベースとすることを特徴とする、態様 8 の方法。

( 態様 10 )

触媒層がロジウムおよび / または硫化ロジウムを含むことを特徴とする、態様 9 の方法。

。

( 態様 11 )

少なくとも一つの貴金属酸化物、好ましくは酸化ルテニウムの被覆を有する、チタン含有電極を、アノードとして使用することを特徴とする、態様 1 、 2 、 4 ~ 10 のいずれか 1 つの方法。

( 態様 12 )

チタンおよび / またはチタン合金を電解セルの材料として用いることを特徴とする、態様 1 、 2 、 4 ~ 11 のいずれか 1 つの方法。

( 態様 13 )

第一の酸化 a ) の出発材料として用いられる塩化水素が、イソシアネートの製造プロセスの生成物であり、酸素および場合により二次成分を除去した、工程 g ) の精製塩素ガスをイソシアネートの製造プロセスで、特に材料循環の一部として、再利用することを特徴とする、態様 1 ~ 12 のいずれか 1 つの方法。

( 態様 14 )

工程 d ) の塩酸が、アノードアルカリ塩化物電気分解において、アルカリ塩化物、特に塩化ナトリウムとともに、酸化されることを特徴とする、態様 1、2、6～13 のいずれか 1 つの方法。

( 態様 15 )

第一の酸化 a ) を、熱触媒酸化（ディーコン法）によって行うことを特徴とする、態様 1、2、6～14 のいずれか 1 つの方法。

( 態様 16 )

アルカリ塩化物電気分解で生じる、アルカリ塩化物が減少した溶液が、アルカリ塩化物溶液として使用される、態様 14 または 15 の方法。

( 態様 17 )

第一の HCl 酸化に供給される塩化水素の一部を分けて、水または希塩酸、特に希塩酸による吸収に付し、生成された濃塩酸を工程 c ) からの塩酸と合わせて、工程 d ) の電気分解に供給することを特徴とする、態様 1、2、6～16 のいずれか 1 つの方法。

( 態様 18 )

第一の HCl 酸化 a ) を、転化率 50～98%、特に転化率 60～95% で行うことを特徴とする、態様 1～17 のいずれか 1 つの方法。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a ) 触媒を使用した塩化水素と酸素との熱反応、または塩化水素と酸素との非熱活性化反応による  
多段階酸化を用いた塩素の製造方法であって、

反応 a ) で生成される、その目的生成物である塩素および水と、未反応の塩化水素および酸素と、他の二次成分、特に二酸化炭素および窒素とからなるガス混合物を、

b ) 塩酸を凝縮するために冷却し、

c ) 生成する塩化水素の水溶液（塩酸）を該ガス混合物から分離し、

方法であって、

d ) 分離した塩酸の少なくとも一部を電気化学的酸化に供給して、塩酸水溶液の少なくとも一部が塩素に酸化されるようにし、

e ) 工程 d ) で生じる塩素ガスを、必要に応じて、工程 c ) で生じるガス混合物に加え、

f ) 工程 c ) および e ) からのガス混合物中に存在する水の残渣を、特に硫酸で洗浄することによって、除去し、

g ) 生じた塩素濃度の高いガス混合物から、酸素、および必要に応じて二次成分を除く方法。

【請求項 2】

塩化水素水溶液の電気化学的な酸化が、ダイアフラム電気分解によって、工程 d ) で実施されることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

工程 b ) および c ) において塩化水素をガス混合物から分離することを、水または希塩酸、特に水で、ガス混合物をさらに洗浄することによって行うこと

を特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

酸素吸収カソードとして作用させられるガス分散電極を、工程 d ) の電気分解のカソードとして使用することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

少なくとも一つの貴金属酸化物、好ましくは酸化ルテニウムの被覆を有する、チタン含

有電極を、アノードとして使用することを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項 6】

第一の酸化 a ) の出発材料として用いられる塩化水素が、イソシアネートの製造プロセスの生成物であり、酸素および場合により二次成分を除去した、工程 g ) の精製塩素ガスをイソシアネートの製造プロセスで、特に材料循環の一部として、再利用することを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項 7】

工程 d ) の塩酸が、アノードアルカリ塩化物電気分解において、アルカリ塩化物、特に塩化ナトリウムとともに、酸化されることを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項 8】

第一の HCl 酸化に供給される塩化水素の一部を分けて、水または希塩酸、特に希塩酸による吸収に付し、生成された濃塩酸を工程 c ) からの塩酸と合わせて、工程 d ) の電気分解に供給することを特徴とする、請求項1に記載の方法。