公告本

330192

申請日期	81.11.10
案號	81111985
類別	C01B 7/04

（以上各欄由本局填註）

A4
C4

330192

發明 ~~新型~~ 專利說明書

一、發明 ~~新型~~ 名稱	中文	用以氧化氯化氫之方法
	英文	Process for the oxidation of hydrogen chloride
二、發明 ~~創作~~ 人	姓名	1.哈海莫 (Helmut Härle) 2.魏海莫 (Helmut Waldmann) 3.杜漢有 (Hans-Rlrich Dummersdorf) 4.麥佛洛 (Franz-Rudolf Minz) 5.蓋夫茲 (Fritz Gestermann)
	國籍	1.-5.德國
	住、居所	1.德國利佛可生城湯買街2號 Thomas-Morus-Str.2, 51375 Leverkusen, Germany 2.德國利佛可生城亨布街15號 Henry-T.-v.-Böttinger-Str. 15, 51373 Leverkusen, Germany 3.德國布奇德城安偉街15a號 Ahornweg 15a, 51399 Burscheid, Germany 4.德國杜邁格城漢薩街14號 Hans-Sachs-Str.14, 41542 Dormagen, Germany 5.德國利佛可生城畢爾街83號 Berliner Str.83, 51377 Leverkusen, Germany
三、申請人	姓名（名稱）	
	國籍	德國
	住、居所（事務所）	德國利佛可生城拜耳工業區D 51368 D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Federal Republic of Germany
	代表人姓名	白羅夫(Dr. Rolf Braun) 羅勞斯(Dr. Klaus Reuter)

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

公告本

330192

申請日期	81.11.10
案號	81111985
類別	C01B 7/04

（以上各欄由本局填註）

A4
C4

330192

發明 ~~新型~~ 專利說明書

一、發明 ~~新型~~ 名稱	中文	用以氧化氯化氫之方法
	英文	Process for the oxidation of hydrogen chloride
二、發明 ~~創作~~ 人	姓名	1.哈海莫 (Helmut Hürle) 2.魏海莫 (Helmut Waldmann) 3.杜漢有 (Hans-Rlrich Dummersdorf) 4.麥佛洛 (Franz-Rudolf Minz) 5.蓋夫茲 (Fritz Gestermann)
	國籍	1.-5.德國
	住、居所	1.德國利佛可生城湯瑪街2號 Thomas-Morus-Str.2, 51375 Leverkusen, Germany 2.德國利佛可生城亨布街15號
三、申請人	姓名（名稱）	德商拜耳廠股份有限公司 Bayer Aktiengesellschaft
	國籍	德國
	住、居所（事務所）	德國利佛可生城拜耳工業區D 51368 D 51368 Leverkusen, Bayerwerk, Federal Republic of Germany
	代表人姓名	白羅夫(Dr. Rolf Braun) 羅勞斯(Dr. Klaus Reuter)

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

330192

（由本局填寫）

承辦人代碼：	
大　　類：	
IPC分類：	

A6
B6

本案已向：

德　國（地區）申請專利，申請日期：西元1994年11月14日 案號：P 44 40 645.2 □有 ☑無主張優先權

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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（1）

本發明涉及一種改進的、從氯化氫製備氯的方法。

在將氯用於製備有機化合物的工業應用中，形成了大量的氯化氫。例如，在製備用作塑料泡沫和油漆的原料的異氰酸酯時，就每噸異氰酸酯而言，形成了0.58～1.4噸的氯化氫。煙如苯和甲苯的氯化同樣產生了大量的氯化氫。在製備氯苯時，就每噸氯苯而言，形成了0.32噸的氯化氫。

已知有多種處理氯化氫的方法。例如，產生的氯化氫在被轉化成鹽酸水溶液後可電解被裂解成氯和氫。該方法的缺點是對電能要求高。電解每噸氯化氫要求大約1600KWh。另一個缺點是提供電能、轉化和調整電流以及尤其是電解電池的高資本消耗。

爲此，已做過各種嘗試用氧並在催化劑存在下對氯化氫進行化學氧化。該方法在無機化學手册中稱爲"Deacon方法"(參見例如Lehrbuch der anorganischen Chemie, [Textbook of inorganic chemistry], Hollemann-Wiberg, 40th-46th edition 1958 pp.81 and 455)。該Deacon方法的優點是不需要從外界向反應提供能量。然而，該方法的缺點是反應只可以進行到平衡位置。因此，進行Deacon方法後，總得對仍含有氯化氫和氧的混合物進行分餾。

人們也已進行過各種嘗試通過兩步方法彌補該Deacon方法的主要缺點。例如文獻中描述了各種催化體系的應用，例如Cu(Ⅰ)鹽(參見US-A4119705, 2418931, 2418930和

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（2）

2447323)或各種氧化釩(參見US-A-4107280)，它們能夠吸收氧和氯化氫。並且在其它實驗條件下如較高溫度下除去氯而重新形成原催化劑。這種原理的優點是在氯化氫與含氧催化劑的反應中形成的反應水可在第一階段被分離出，而在第二階段形成高濃縮的氯。該種原理的缺點是催化體系在兩個反應階段之間必須被加熱和冷卻，並且，適當的話，必須從一個反應區轉移到另一個反應區。結合所用催化劑釋放氧的能力較低如1 頓氧化釩熔體僅可釋放大約10千克氧。這就意味著相當大的技術複雜性，這種技術複雜性就抵消了Deacon方法的大部分優點。

目前已有的按一步反應供Deacon方法實施的各種方案都不是令人滿意的。由Deacon在19世紀所提出的、用具有含銅催化劑使用空氣作爲氧化劑的固定床反應器的建議，僅提供了高稀釋的不純的氯，它最多可用於製備氯漂白液(參見Chem. Eng. Progr. 44, 657(1948)。

用所謂的"Oppauer-Process"發展了一種改進的技術(參見DE857633)。該技術使用例如在大約450℃溫度下爲熔體的氯化鐵(Ⅲ)和氯化鉀的混合物作爲反應介質和催化劑。所用的反應器是一座塔，內襯陶瓷材料，具有一個中央安裝的內管，使得通入的原料氣氯化氫和氧引起熔融鹽的循環。

然而，該方案的一個特殊的缺點是非常低的時空產率(每升熔體每小時大約15克的氯)。爲此，與氯化氫的電解相比，Oppauer方法不是有利的。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（3）

差的時空產率伴隨著許多其他缺點，如長期大體積的熔融鹽、大的設備體積伴隨著大量的資本消耗和成本高昂的維持。此外，如此大體積熔體的熱控制就溫度維持、升溫和工廠停工期間而言只能非常粗劣地進行，這一點由於大反應器的熱慣性而進行被加強。

爲了避免這些缺點，已建議在較低的溫度如400℃以下進行反應。然而，在這樣的溫度下，固體可能會從銅鹽熔體中析出。因此，該鹽熔體已被置於粒狀惰性載體如二氧化矽或氧化鋁上，並且反應在流化床中進行(參見GB-B 908022)。一種新的建議推荐使用在惰性載體上的含鉻催化劑，同樣選擇低於400℃的溫度(參見EP-A1844173)。

在所有這些用來解決用流化床技術的Deacon方法的問題的建議中，最大的缺點是減活後催化劑的穩定性不能令人滿意以及它們的高度複雜的處理問題。此外，流化床技術中不可避免的細粉給其從反應混合物中的除去造成了問題。此外，要求硬催化劑的流化反應區導致了磨耗增加，這與反應混合物引起的腐蝕結合產生了很大的技術問題，並削弱了工廠的可用性。

用惰性載體上的熔融鹽即在400℃以上的溫度的方法的另一個缺點是，只有當使用較大過量的氧時，才可能達到令人滿意的反應速率和因此帶來的好的時空產率。然而，這就要求用溶劑如CCl_4或S_2Cl_2進行反應混合物的後處理(參見DE-A1467142)。

因此，本發明的目的是發現這樣一種方法，它允許通過

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明(4)

可能的最簡單方法以高的時空產率用氧氧化氯化氫。它應用使用熔融鹽體系作爲催化劑的技術，與用於Deacon方法的流化床技術相比，該技術本身是有利的，並且避免了已有的各種改進方法如兩步鹽熔體方法或一步Oppauer 方法的缺點。此外，與化學計量的條件相比可以使用較少過量的氧。在這個意義上讓它是有利的。

已經發現一種在鹽熔體存在下用氧氧化氯化氫的方法，其特徵在於所述鹽熔體含有促進劑(promoters)。

不帶促進劑的鹽熔體可以是例如金屬鹽和降低熔點的鹽的混合物。金屬鹽可以是對用氧氧化氯化氫的反應無催化活性的鹽或有催化活性的鹽。在每種情況下，按本發明加入催化劑都能增加反應速率和時空產率。

可使用的金屬鹽是例如元素周期表的主族Ⅰ-Ⅴ和副族Ⅰ-Ⅶ的金屬的鹽。優選的是鋁、鑭、鈦、鋯、釩、鈮、鉻、鉬、鎢、錳、鐵、鈷、鎳、銅和鋅的鹽。特別優選的是釩、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅和鋅的鹽。更優選的是銅鹽。

降低熔點的鹽可以是例如元素周期表的主族和副族Ⅰ-Ⅲ和主族Ⅳ-Ⅴ的金屬的鹽，例如，鋰、鈉、鉀、銫、鈹、鎂、鈣、鍶、鋇、鋁、鎵、銦、鉈、鍺、錫、鉛、銻、鉍、鋅和銀的鹽。優選的是鋰、鈉、鉀、鋁和鋅的鹽。特別優選的是鉀的鹽。

不帶促進劑的鹽熔體是例如下述類型的混合物：

$LiCl/KCl$, $ZnCl_2/KCl$, $KCl/NaCl/LiCl$, $MgCl_2/KCl$, $AlCl_3/KCl$, $AlCl_3/NaCl$, $V_2O_5/K_2SO_4/K_2S_2O_7$, $CrCl_3/NaCl/KCl$, $MnCl_2/NaCl$, $MnCl_2/KCl$,

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)

五、發明說明（5）

$MnCl_2/KCl/NaCl$, $MnCl_2/AlCl_3$, $MnCl_2/GaCl_3$, $MnCl_2/SnCl_2$, $MnCl_2/PbCl_2$, $MnCl_2/ZnCl_2$, $FeCl_3/LiCl$, $FeCl_3/NaCl$, $FeCl_3/KCl$, $FeCl_3/CsCl$, $FeCl_3/KCl$, $FeCl_3/AlCl_3$, $FeCl_3/GaCl_3$, $FeCl_3/SnCl_4$, $FeCl_3/PbCl_2$, $FeCl_3/BiCl_3$, $FeCl_3/TiCl_4$, $FeCl_3/MoCl_5$, $FeCl_3/ZnCl_2$, $FeCl_3/NaCl/ZrCl_4$, $FeCl_3/KCl/ZrCl_4$, $FeCl_3/NaCl/WCl_4$, $CoCl_2/NaCl$, $CoCl_2/KCl$, $CoCl_2/GaCl_3$, $CoCl_2/SnCl_2$, $CoCl_2/PbCl_2$, $CoCl_2/ZnCl_2$, $CuCl/NaCl$, $CuCl/KCl$, $CuCl/RbCl$, $CuCl/CsCl$, $CuCl/AlCl_3$, $CuCl/GaCl_3$, $CuCl/InCl_3$, $CuCl/TlCl$, $CuCl/SnCl_2$, $CuCl/PbCl_2$, $CuCl/BiCl_3$, $CuCl/FeCl_3$, $CuCl/AgCl$, $CuCl/ZnCl_2$, $LnCl_3/FeCl_2/SnCl_2$, $NaCl/SnCl_2$，$FeCl_2/SnCl_2$和$NaCl/CaCl_2$。優選的是下列類型的混合物：

$V_2O_5/K_2SO_4/K_2S_2O_7$, $CrCl_3/NaCl/KCl$, $MnCl_2/KCl$, $FeCl_3/KCl$ 和 $CuCl/KCl$。特別優選的是下列類型的混合物：

$V_2O_5/K_2SO_4/K_2S_4O_7$，$FeCl_3/KCl$和$CuCl/KCl$。非常特別優選的是KCl 和CuCl的混合物。

如果使用金屬氧化物如V_2O_5，當進行本發明的方法時，它們轉化成了鹽。

按照本發明加到鹽熔體中的催化劑可以是如元素周期表副族Ⅰ-Ⅶ的金屬鹽和／或稀土族的金屬鹽，如鈧、鉻、鑭、鈦、鋯、鉿、釩、鈮、鉭、鉻、鉬、鎢、錳、錸、鐵、釕、鈷、銠、銥、鎳、鈀、鉑、銅、銀和金的鹽以及稀土族的鹽如鈰、鐠、釹、釤、銪和釓的鹽以及釷和鈾的鹽，優選的是鑭、鈦、鋯、釩、鉻、鉬、鎢、錳、錸、鐵、釕、鈷、銠、銥、鎳、鈀、鉑、銅、鈰、鐠、釹和釷的鹽。特別優選的是鑭、釩、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅、鈰、鐠和釹的鹽。非常特別優選的是鐵和銅的鹽。

本發明所用的含促進劑的混合物是例如下述類型的混合

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（6）

物：

$LiCl/KCl/FeCl_3$, $LiCl/KCl/NdCl_3/PrCl_3$, $KCl/NaCl/LiCl/FeCl_3$, $KCl/NaCl/LiCl/NdCl_3/PrCl_3$, $MgCl_2/KCl/FeCl_3$, $MgCl_2/KCl/NdCl_3/PrCl_3$, $MgCl_2/KCl/LaCl_3$, $MgCl_2/KCl/CeCl_3$, $AlCl_3/KCl/FeCl_3$, $AlCl_3/KCl/NdCl_3$, $AlCl_3/KCl/PrCl_3$, $AlCl_3/KCl/NdCl_3/PrCl_3$, $AlCl_3/KCl/LaCl_3$, $AlCl_3/KCl/CeCl_3$, $AlCl_3/NaCl/FeCl_3$, $AlCl_3/NaCl/NdCl_3$, $AlCl_3/NaCl/PrCl_3$, $AlCl_3/NaCl/NdCl_3/PrCl_3$, $AlCl_3/NaCl/LaCl_3$, $AlCl_3/NaCl/CeCl_3$, $V_2O_5/K_2SO_4/K_2S_2O_7/FeCl_3$, $V_2O_5/K_2SO_4/K_2S_2O_7/CuCl$, $V_2O_5/K_2SO_4/K_2S_2O_7/LaCl_3$, $V_2O_5/K_2SO_4/K_2S_2O_7/CeCl_3$, $V_2O_5/K_2SO_4/K_2S_2O_7/NdCl_3$, $V_2O_5/K_2SO_4/K_2S_2O_7/NdCl_3/PrCl_3$, $CrCl_3/NaCl/KCl/FeCl_3$, $MnCl_2/KCl/FeCl_4$, $MnCl_2/KCl/LaCl_3$, $MnCl_2/KCl/CeCl_3$, $MnCl_2/KCl/NdCl_3/PrCl_3$, $MnCl_2/AlCl_3/FeCl_3$, $MnCl_2/KCl/NaCl/FeCl_3$, $MnCl_2/SnCl_2/FeCl_3$, $MnCl_2/SnCl_2/LaCl_3$, $MnCl_2/SnCl_2/CeCl_3$, $MnCl_2/SnCl_2/NdCl_3$, $MnCl_2/SnCl_2/PrCl_3$, $MnCl_2/SnCl_2/NdCl_3/PrCl_3$, $FeCl_3/KCl/NdCl_3/PrCl_3$, $FeCl_3/LiCl/CuCl$, $FeCl_3/NaCl/CuCl$, $FeCl_3/KCl/CuCl$, $FeCl_3/ZnCl_2/CuCl$, $FeCl_3/NaCl/ZrCl_4$, $CoCl_2/SnCl_2/FeCl_3$, $CuCl/KCl/FeCl_3$, $CuCl/AlCl_3/FeCl_3$, $CuCl/BiCl_3/FeCl_3$, $CuCl/CsCl/FeCl_3$, $CuCl/FeCl_3$, $CuCl/SnCl_2/FeCl_3$, $CuCl/ZnCl_2/FeCl_3$, $CuCl/TlCl/FeCl_3$, $CuCl/KCl/NdCl_3$, $CuCl/KCl/PrCl_3$, $CuCl/KCl/LaCl_3$, $CuCl/KCl/CeCl_3$, $CuCl/KCl/NdCl_3/PrCl_3$, $ZnCl_2/KCl/FeCl_3$, $ZnCl_2/KCl/NdCl_3/PrCl_3$。優選的是下列類型的混合物：

$V_2O_5/K_2SO_4/K_2S_2O_7/FeCl_3$, $FeCl_3/KCl/NdCl_3/PrCl_3$, $CuCl/KCl/FeCl_3$, $CuCl/AlCl_3/FeCl_3$, $CuCl/BiCl_3/FeCl_3$, $CuCl/CsCl/FeCl_3$, $CuCl/FeCl_3$, $CuCl/SnCl_2/FeCl_3$, $CuCl/ZnCl_2/FeCl_3$, $CuCl/KCl/NdCl_3$, $CuCl/KCl/PrCl_3$, $CuCl/KCl/LaCl_3$, $CuCl/KCl/CeCl_3$, $CuCl/KCl/NdCl_3/PrCl_3$, $CeCl_3/NaCl/SnCl_2$, $CeCl_3/FeCl_2/SnCl_2$和$NdCl_3/NaCl/CaCl_2$。特別優選的是$CuCl/KCl/FeCl_3$，$CuCl/KCl/NdCl_3$，$CuCl/KCl/PrCl_3$和$CuCl/KCl/NdCl_3/PrCl_3$的混合物。非常特別優選的是CuCl、KCl和$FeCl_3$的混合物。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（7）

本發明所用的含促進劑的鹽熔體適當的話也可以同時含有選自金屬鹽、降低熔點的鹽和／或促進劑的多種組分。

如果促進劑符合對降低熔點的鹽給出的定義，那麼在這種情況下分別加入降低熔點的鹽就不是絕對必要的；促進劑在此起雙重作用。然而，優選的是使用含至少3個不同組分的鹽熔體，其中至少一種組分符合對金屬鹽給出的定義，至少一種組分符合對降低熔點的鹽給出的定義，而至少一種組分符合對促進劑給出的定義。

如果所述的鹽熔體組成中的金屬組分可以呈現多個氧化態，例如，鐵、銅或釩，那麼該金屬組分可以以任何氧化態使用或以不同氧化態的各種混合物使用。當進行本發明的方法時，氧化態可以發生變化。

本發明方法中使用的降低熔點的鹽的量基於整個熔體而言可爲0～90%(重量)，優選10～90%(重量)，並且特別優選的是大致相應於所用各組分的低共熔混合物的組成。

在反應期間，促進劑不需要完全溶解在鹽熔體中，但優選的是完全溶解。鹽熔體中促進劑的濃度可爲例如0.01～100摩爾%，優選是0.1～50摩爾%，特別優選是0.1～10摩爾%，每種情況下都是基於整個鹽熔體而言的。

本發明所用的金屬鹽、降低熔點的鹽以及促進劑，都可以例如直接作爲鹽如作爲鹵化物、硝酸鹽、硫酸鹽或焦硫酸鹽使用。也可以使用金屬鹽的前體如金屬氧化物或金屬氫氧化物或元素金屬，當進行本發明的方法時，它們被轉變成了金屬鹽。優選地，使用氧化物。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（8）

實現高產率所要求的反應溫度主要取決於所用的含促進劑的鹽熔體的活性。通常反應溫度在室溫至1000℃之間。優選地，使用300-600℃之間的溫度，特別優選的是350-550℃。。

用於進行本發明方法的壓力可爲例如0.1-50巴。優選地，壓力爲0.5-10巴，特別優選地爲1-3巴。

原則上，根據本發明對氯化氫的氧化可使用任何含氧的氣體。然而，優選地使用氧含量大於90%(體積)的那些氣體。

氯化氫與氧的比例可以在很寬的範圍內變化。例如，氯化氫與氧的比例可以在40:1～1:2.5範圍內變化。優選地，所述比例是20:1～1:1.25，特別優選的是8:1～1:0.5之間，而非常特別優選的是5:1～1:0.3之間。

有利的是，本發明方法以這樣一種方式進行，即，將原料作爲連續相引入反應區中，而將含促進劑的鹽熔體分散於連續相中。

原料一詞是指將要引入反應中的氯化氫和氧的氣體混合物。該混合物可能含有惰性成分如氮、二氧化碳、氬和／或氦或雜質如一氧化碳。

在反應區中，隨著反應的進行，原料按下列方程連續地轉化成了產物：

$$4HCl+O_2 \rightarrow 2Cl_2+2H_2O$$

產物混合物含有氯、蒸汽、可能地惰性氣體部分，並可以含有雜質和未反應的原料。用適當的反應條件，通過使

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（9）

用本發明的方法，可以建立熱動力學平衡，即，可以實現最大可能的氯產率。

有利的是以這樣一種方式進行本發明的方法，即連續相與分散相的接觸時間是0.001-500秒，優選0.01-50秒，特別優選是0.1-4秒。

優選地，原料的連續相與含促進劑的鹽熔體逆流運行。

工業上適於進行本發明方法的反應設備是例如滴流薄膜式反應器、填充式反應器噴霧塔反應器和泡罩反應器。

優選的是滴流薄膜式反應器。本發明方法可以連續進行、不連續進行或循環進行。

本發明方法可以以比先有技術高的轉化率在鹽熔體存在下用氧或含氧氣體氧化氯化氫。此外，本發明的反應與先有技術相比時空產率高，方法簡單。

本發明方法的其他優點是，加入促進劑增加了反應速率，並由此手段顯著地改進了轉化率和時空產率。如果，可以使用較少的反應器，可以降低成本消耗。所處理的鹽熔體體積較小，減少了發生在例如加熱過程中的能量損失。此外，縮短了啓動和關閉過程。

本發明方法相對於先有技術的優越性通過下列實施例具體說明。

實施例

實施例1

在1 升的玻璃反應器中作爲初始進料引入318.6g (4.27 mol)氯化鉀、423.0g(4.27mol)氯化銅(Ⅰ)、158.1g(0.44

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（10）

mol)氯化鈸六水合物和68.5g(0.19mol)的氯化鐠六水合物的混合物(摩爾比1:1:0.1:0.045)，並加熱至450℃。對於較小批反應來說，該反應器是一個工業所用的反應器的模型。混合物在大約150℃熔化，變成實際上黑色的易攪拌的熔體，其體積爲415ml。用玻璃料攪拌的同時連續地以48升／小時的速度引入氯化氫和12.6升／小時的速度引入氧（工業級質量）。建立平衡後，通過將產物氣引入到碘化鉀溶液中，用硫代硫酸鹽通過碘量法測定來確定氯產率。達到的氯產率列在表1 中。

實施例2

在1 升玻璃反應器中，作爲初始進料引入289.8g(3.88 mol)氯化鉀、768.2g(7.76mol)氯化銅(Ⅰ)和21.0g(0.078 mol)氯化鐵(Ⅲ)六水合物的混合物，並加熱到450℃。這給出了體積爲415ml的熔體。然後進行實施例1 中的步驟。達到的氯產率列在表1 中。

實施例3（供對照）

在1 升玻璃反應器中，作爲初始進料引入289.3g(3.88 mol)氯化鉀、768.2g(7.76mol)氯化銅(Ⅰ)的混合物，並加熱到450℃。這給出了體積爲415ml的熔體。然後進行實施例1 中的步驟。達到的氯產率列在表1 中。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（11）

表 1

實 施 例	氯產率(佔理論量的%)
1	47.2
2	46.9
3（對照）	23.4

實施例4-8

在1 升玻璃反應器中，作爲初始進料引入289.3g(3.88 mol)氯化鉀和768.2g(7.76mol)氯化銅(Ⅰ)的混合物，並加熱到450℃。這給出了體積爲415ml的熔體。然後加入氯化釹六水合物(加入的量見表2)，再進行實施例1 中的步驟。平衡後達到的氯產率列在表2 中。

表 2

實施例	氯化釹 (相對於銅的mol%)	反應溫度 (℃)	氯產率 (佔理論量的%)
4	1	480	45.4
5	1	420	19.1
6	2	450	41.1
7	4	480	57.1
8	8	450	62.3

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（12）

實施例9-16

在1 升玻璃反應器中，作爲初始進料引入289.3g(3.88 mol)氯化鉀和768.2g(7.76mol)氯化銅(Ⅰ)的混合物，並加熱到450℃。這給出了體積爲415ml的熔體。然後加入氯化鐵三水合物(加入量見表3)，再進行實施例1 中的步驟。平衡後達到的氯產率列在表3 中。

表 3

實施例	氯化鐵 (相對於銅的mol%)	反應溫度 (℃)	氯產率 (佔理論量的%)
9	0.25	450	30.0
10	0.5	450	32.2
11	1	420	21.7
12	1	390	14.0
13	2	420	30.0
14	4	450	39.9
15	16	450	42.5
16 供對照	0	480	30.4

實施例17

在連續操作的滴流薄膜式反應器中，在鹽熔體存在下於480℃每小時預熱到480℃、包含326g氯化氫和71g氧的氣體混合物反應。所述鹽熔體包含1174g氯化鉀、1001g氯化

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（13）

銅(Ⅰ)、2255g氯化銅(Ⅱ)和600g水合氯化鈸的混合物。每小時，原料氣流間歇地將25升熔體氣動地轉送到位於填充床上方的儲存容器中，連續地加到填充有Rasching環的塔(d=50mm, h=270mm)中，並與進料氣體逆流接觸。離開反應器的產物氣體混合物每小時包含218g氯化氫、47.2g氧、104g氯和26.5g蒸汽。

實施例18

在連續操作的滴流薄膜式反應器中，在鹽熔體存在下於480℃每小時使預熱到480℃、包含81.5g氯化氫和17.8g氧的氣體混合物反應。所述鹽熔體包含1174g氯化鉀、1001g氯化銅(Ⅰ)、2255g氯化銅(Ⅱ)和600g水合氯化鈸的混合物。每小時，原料氣流間歇地將25升熔體氣動地轉送到位於填充床上方的儲存容器中，連續地加到填充有Rasching環的塔(d=50mm, h=270mm)中，並與進料氣體逆流接觸。離開反應器的產物氣體混合物每小時包含27.3g氯化氫、5.9g氧、52.6g氯和13.3g蒸汽。

實施例19(供對照)

在連續操作的滴流薄膜式反應器中，在鹽熔體存在下於450℃每小時預熱到480℃、包含407.5g氯化氫和85.2g氧的氣體混合物反應。所述鹽熔體包含1174g氯化鉀、1001g氯化銅(Ⅰ)和2255g氯化銅(Ⅱ)的混合物。每小時，原料氣流間歇地將20.6升熔體氣動地轉送到位於填充床上方的儲存容器中，連續地加到填充有Rasching環的塔(d=50mm, h=270mm)中，並與進料氣體逆流接觸。離開反應器的產物

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（14）

氣體混合物每小時包含361.7g氣化氫、75.6g氧、44.3g氣和11.25g蒸汽。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

A5
B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：用氧氧化氯化氫之方法）

本案在國際局辦理公開後

如果鹽熔體含有促進劑，那麼可以在該鹽熔體的存在下用氧特別有利地氧化氯化氫。

英文發明摘要（發明之名稱：Process for the oxidation of hydrogen chloride）

Hydrogen chloride is particularly advantageously oxidized by oxygen in the presence of a salt melt if the salt melt contains promoters.

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

公告本 360192

A8
B8
C8
D8

修正 87. 1. 20
補充 本 年 月 日

六、申請專利範圍

專利申請案第84111985號
ROC Patent Appln. No.84111985
修正之申請專利範圍中文本 - 附件一
Amended Claims in Chinese - Encl.I
(民國87年1月20日送呈)
(Submitted on January 20, 1998)

1.一種以氧氧化氯化氫的方法，其係於包含下列成份之鹽熔體存在下：作爲金屬鹽之鹵化銅、10至90重量%(以整個鹽熔體爲基準)之作爲降低熔點的鹽之鹼金屬鹵化物、以及0.1至10莫耳%(以整個鹽熔體爲基準)之選自鹵化釹與鹵化鐠之促進劑鹽類，在300℃與600℃之間的溫度下及0.5與10巴之間的壓力下進行。

2.根據申請專利範圍第1項的方法，其特徵在於使用下列類型的鹽熔體：
$CuCl/KCl/NdCl_3$、$CuCl/KCl/PrCl_3$及$CuCl/KCl/NdCl_3/PrCl_3$。

3.根據申請專利範圍第1或2項的方法，其特徵在於所用的鹽以鹵化物、硝酸鹽、硫酸鹽或焦硫酸鹽使用或作爲金屬氧化物、金屬氫氧化物或元素金屬形式的金屬鹽前體使用。

4.根據申請專利範圍第1或2項的方法，其特徵在於在起始混合物中氯化氫與氧的摩爾比是40：1-1：2.5之間。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐) 97-9bayer.417a-L