

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：96117683

※ 申請日期：96.5.18

※IPC 分類：C18 7/07, 2006.01

7/07 2006.01

一、發明名稱：(中文/英文)

自含氯、氧和二氧化碳之氣體流中分離氯之方法

PROCESSES FOR SEPARATING CHLORINE FROM A GAS STREAM
CONTAINING CHLORINE, OXYGEN AND CARBON DIOXIDE

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

拜耳材料科學股份有限公司

BAYER MATERIALSCIENCE AG

代表人：(中文/英文)

1. 潘尼爾博士/ DR. PERCHENEK, NILS

2. 柯麥克博士/ DR. KLIMIUK-JAPADITA, MEIKE

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國利佛可生城 51368 號

51368 LEVERKUSEN, GERMANY

國 籍：(中文/英文)

德國/ GERMANY

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

康福海/ KAEMPER, FRIEDHELM

國 籍：(中文/英文)

德國/ GERMANY

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

德國；西元 2006 年 05 月 19 日；10 2006 023 581.9

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明大體上有關一種藉蒸餾自(例如)來自使用氧之視情況觸媒承載 HCl 氧化製程之產物氣體選擇性分離氯且
5 將不含氯之氧流再循環至 HCl 氧化製程中之方法，該產物氣體除了氯以外，至少亦含有過量之氧、化學惰性之組份(尤其是二氧化碳及惰性氣體)及視情況存在之 HCl。

【先前技術】

10 在許多工業規模之化學方法，諸如異氰酸酯(尤其是例如 MDI 及 TDI)之生產及有機物質之氯化方法中，氯係作為原料，而 HCl 氣體流通常係以副產物形式被製造出來。該等方法在此通稱為異氰酸酯生產方法及/或 HCl-生成製程。所生成之 HCl 氣體經常被製程所特有之有機及無機物
15 質所污染。例如，以下是特別已知之 HCl 氣體中來自異氰酸酯生產工廠的雜質：來自光氣生產之過量一氧化碳、微量之光氣、微量之溶劑(例如，甲苯、單氯苯或二氯苯)、微量之低沸點鹵化烴類及化學惰性組份，諸如氮、二氧化碳或惰性氣體。

20 在此提及以下工業規模方法作為氯之生產及/或異氰酸酯生產方法中所形成之鹽酸的利用之實例：

1. NaCl 電解中氯之生產及藉販售或在氧氯化方法中進一步處理而利用 HCl (例如，生產氯乙烯)。

2. 以隔膜或薄膜作為介於陽極及陰極槽之間的分隔

介質，藉由 HCl 水溶液之電解將 HCl 轉化成氯。此時之配合產物(coupling product)係為氫。

3. 於具有耗氧型陰極(ODC)之電解電池中，在氧存在下，藉由 HCl 水溶液之電解將 HCl 轉化成氯。此時之配合
5 產物係為水。

4. 於高溫下於觸媒上以氧使 HCl 進行氣相氧化，而將 HCl 氣體轉化成氯。此時之配合產物亦為水。此種稱為「Deacon 方法」之方法已使用數百年以上。

此等方法中之每一種各對異氰酸酯生產提供不同程度
10 之優點，視配合產物(例如，氫氧化鈉溶液、氫、氯乙烯等)之市場條件、個別地點之邊際條件(例如，能量價格、氯下部組織之整合)及資本與操作成本而定。最後提及之 Deacon 方法愈來愈重要。

Deacon 方法常見之問題係為反應器中之 HCl、氯及氧
15 之間建立化學平衡，其在壓力、溫度、氧過量、滯留時間及其他參數之函數下通常僅有約 70 至 90%之 HCl 轉化率，即製程氣體除了目標產物氯之外，亦含有重要比例之未反應之 HCl 及重要量之過量使用的氧。

此製程氣體之後續處理係為 Deacon 方法中之主要問
20 題。後續處理之目的係自僅含約 30 至 50 體積%之氯的製程氣體選擇性地移除目標產物氯，以準備重複使用於例如異氰酸酯生產，且將儘可能不含氯之殘留氣體再循環回 Deacon 反應器內。

然而，加壓將氯液化之習用方法(參考 Ullmanns

Encyclopedia of Industrial Chemistry, Chlorine, Wiley VCH Verlag 2006, (DOI: 10.1002/14356007.a06_399.pub2) 產生含氯之殘留氣體，其僅可於極低溫條件下於充分不含氯之條件下得到。需自 Deacon 方法之氣體循環中移除一部分來自液化之含氯殘留氣體，以避免惰性組份於循環時濃縮。所移除之含氯殘留氣體的廢氣洗滌通常需以氫氧化鈉溶液或 Na_2SO_3 進行(參考 EP 0 406 675 A1)，此係導致不期望之額外原料消耗及廢水中不期望之量的鹽之製程。

在變成稱為「Shell Deacon 方法」(參見 The Chemical Engineer, (1963), pp. 224 - 232)之方法中，可借助四氯化碳(CCl_4)藉由吸收/解吸步驟自來自 Deacon 方法之反應氣體製得純的氯。藉由吸收於四氯化碳(CCl_4)或其他溶劑中而自製程氣體移除氯，且以額外解吸步驟自含氯溶劑回收氯亦係已知。

然而，在 Deacon 反應氣體之其他組份存在下將氯吸收於 CCl_4 中並非極具選擇性，亦需要額外之純化步驟。而且，因為臭氧消耗可能性高，基於保護大氣之故， CCl_4 之使用受到國際間之限制。

該吸收/解吸過程之另一項問題係得到足以避免對 Deacon 反應器及 Deacon 觸媒產生負面影響且免除排氣氣體洗滌中額外之純化步驟的不含 CCl_4 的循環氣體。

藉蒸餾自另外含有 CO_2 及空氣之含氯製程氣體選擇性移除氯時所產生的問題已有所描述。不幸的是，針對該項問題之建議解決方式係在蒸餾塔中於約 7 巴之壓力下採用

精餾段，仍產生含有 5 至 9 體積%之氯的製程氣體，推論固體 CO_2 (-56.6°C)之熔點係為無法克服之障礙。

【發明內容】

5 本發明大體上有關一種藉蒸餾自(例如)來自使用氧之視情況觸媒承載 HCl 氧化製程之產物氣體選擇性分離氯且將不含氯之氧流再循環至 HCl 氧化製程中之方法，該產物氣體除了氯以外，至少亦含有過量之氧、化學惰性之組份(尤其是二氧化碳及惰性氣體)及視情況存在之 HCl 。

10 本發明另外有關一種改良之製程氣體處理，例如作為整體 Deacon 方法之一部分，其尤其可與異氰酸酯生產一起操作，因為該新穎製程氣體處理係利用來自異氰酸酯工廠之 HCl 氣體流中的雜質。

15 本發明各種具體實施態樣之方法可自使用氧之 HCl 氧化製程的產物選擇性移除氯，而避免前文所提之先前技術方法的缺點。

20 本發明之一具體實施態樣係包括一種方法，其包含：
(a)提供包含氯、氧及二氧化碳之氣體；(b)將該氣體送入具有頂部、底部、精餾段及汽提段之蒸餾塔，其中該氣體係在介於精餾段及汽提段之間的導入點送入蒸餾塔；(c)於 8 至 30 巴之壓力下且於 -10°C 至 -60°C 之塔頂溫度下在塔中蒸餾該氣體，以形成液態氯及包含二氧化碳及氧之塔頂混合物；(d)自蒸餾塔之塔底移除液態氯；及(e)自蒸餾塔之頂部移除第一部分之塔頂混合物，且於塔中回流第二部分之塔

頂混合物。

本發明之各種較佳具體實施態樣中，包含氯、氧及二氧化碳之氣體係為氯化氫氧化製程之產物。本發明之各種較佳具體實施態樣中，該方法係進一步包含將第一部分之塔頂混合物送入氯化氫氧化製程中。本發明其他各種較佳具體實施態樣中，以包含氯、氧及二氧化碳之氣體為產物的氯化氫氧化製程及送入第一部分之塔頂混合物的氯化氫氧化製程係為同一個氧化製程。

因此，本發明包括一種藉蒸餾自來自使用氧之視情況觸媒承載 HCl 氧化製程之產物氣體選擇性分離氯且將不含氯之氧流再循環至 HCl 氧化製程中之方法，該產物氣體除了氯以外，至少亦含有過量之氧、化學惰性之組份(尤其是二氧化碳及例如惰性氣體)及視情況存在之 HCl，其特徵為：該蒸餾係藉一或多個形成精餾段及汽提段之蒸餾塔操作，且其中待分離之混合物係送至蒸餾塔之精餾及汽提段之間；該蒸餾係於 8 至 30 巴壓力(8000 至 30000 HPa)及 -10°C 至 -60°C 之塔頂溫度下進行；液態氯係自蒸餾塔移除，尤其係自塔底；且蒸餾塔頂部形成實質上由二氧化碳及氧所組成之混合物，其中一部分送入蒸餾塔作為回流，而一部分移除且送回該 HCl 氧化製程中。

本發明之各種較佳具體實施態樣中，該方法進一步包含將至少一部分之液態氯送至選自由異氰酸酯生產製程及有機化合物氯化製程所組之群的 HCl 生成製程中。本發明另外其他各種較佳具體實施態樣中，HCl-生成製程所生成

之氯化氫可提供至任一前述具體實施態樣所提及之氯化氫
氧化製程中。

送入蒸餾塔之包含氯、氧及二氧化碳的氣體較佳係於
蒸餾之前加以乾燥。

5 於各種較佳具體實施態樣中，HCl 氧化製程係為
Deacon 方法，即於適當之觸媒存在下使用氧之 HCl 氣相氧
化。

● 連同附圖閱讀可更充分瞭解前述發明內容。為說明本
發明，圖中顯示目前較佳之具體實施態樣。然而，應明瞭
10 本發明不限於所示之明確配置及設備。

使用於本發明時，單數術語「一」及「該」係同義詞
且可與「一或多個」或「至少一個」交換使用。是故，例
如，本文或所附申請專利範圍中「一氣體」可表示單一種
氣體或多於一種氣體。此外，應瞭解除非另有陳述，否則
15 所有數值皆係以「約」字修飾。

● 來自異氰酸酯工廠之 HCl 氣體副產物一般含有雜質，
諸如來自光氣生產之過量 CO，微量之有機溶劑，諸如單氯
苯或二氯苯及微量之 CO₂。此等組份可在 HCl 氣體純化系
統中部分移除，殘留微量之含碳化合物係於 Deacon 方法之
20 反應條件(過量氧，300 至 400°C 之高溫)下以氧加以氧化形
成 CO₂。已知方法中，CO₂ 通常在來自 Deacon 方法之氧再
循環氣體流中以惰性氣體形式變濃，而須自氧循環移除(排
氣)。

若自氧再循環流移除之二氧化碳的量太高，則再循環

氣體流中 CO_2 含量保持低值，但大量之氧及可能之其他組份亦隨排氣氣體流而喪失。

若移除量太低，則 CO_2 於再循環流中濃縮，增加再循環氣體之量，因此增加整體氣體通道之資本及操作成本。

5 再循環氣體中之 CO_2 含量使其可藉由採用本發明方法，在 10 至 30 巴壓力且在約 -30°C 至 -55°C 之溫度下於蒸餾塔中將來自 Deacon 反應器之經驟冷且乾燥之產物氣體中所含的 CO_2 冷凝，並將其送入塔中作為回流物。此方法中用以產生深度冷卻之額外能量輸入可使用基本上已知之
10 適當冷回收裝置而大幅降低。

因此，本發明方法具有以下特徵之具體實施態樣亦佳：來自 HCl 氯化製程之氯化氫係來自異氰酸酯生產方法，且經純化之氯係送回該異氰酸酯生產方法中。

本發明方法之另一較佳具體實施態樣係具有以下特徵
15 之具體實施態樣：來自 HCl 氯化製程之氯化氫係來自有機化合物之氯化製程，例如氯化芳族物之生產，而該製程中經純化之氯係送回該氯化製程中。

本發明各種具體實施態樣之蒸餾較佳係於 10 至 25 巴 (10000 至 25000 HPa) 之壓力及 -25°C 至 -45°C 之塔頂溫度下
20 操作。

根據本發明方法操作之蒸餾塔選擇性移除所需之產物氣，成為蒸餾之塔底產物。因為液態 CO_2 之回流，故塔頂較佳地不含氯且因此氧再循環流亦較佳地不含氯；除了過量氧之外，其僅含 CO_2 及惰性組份，因此，基本上其可不

進行廢氣洗滌而釋入大氣。

本發明方法特佳具體實施態樣中，在蒸餾期間，蒸餾塔底部係由液態氯組成且實質上不含來自氧、二氧化碳、氮、視情況存在之惰性氣體及視情況存在之氯化氫系列的低沸點化合物。

本發明方法之另一特佳具體實施態樣中，在蒸餾塔頂部形成之混合物實質上不含除二氧化碳、氧及氯化氫以外的所有其他化合物，且以回流形式送入蒸餾塔中。

在蒸餾塔頂部形成之混合物特佳係含有所有來自氧、二氧化碳、氮、視情況存在之惰性氣體及視情況存在之氯化氫系列的低沸點化合物且實質上不含氯。

「實質上不含氯」使用於本發明時係表示殘留氯含量不高於 0.001 體積%，較佳係 0.0002 體積%。

於各種較佳具體實施態樣中，該新穎方法需要充分高之 CO_2 分壓，使得塔頂可產生液態 CO_2 之冷凝。在起動下游 Deacon 製程時，可能因此需要外部之 CO_2 進料。在連續操作下，藉由排氣氣體之移除量來調整，建立 CO_2 濃度平衡。

特佳之方法具體實施態樣因此具有以下特徵：在蒸餾塔之塔頂後的冷凝器出口區中，包括(尤其是)蒸餾上游之 HCl 氧化的起動期間，二氧化碳含量係介於 20 至 70 體積%範圍內，尤其是 30 至 50 體積%。

根據本發明方法之另一較佳具體實施態樣，可另外將 HCl 送入塔中，以達到經濟性最佳化。送入塔中之 HCl 的

量增加塔頂冷凝器中可立即冷凝之組份 CO_2 及 HCl 的分壓，因此可藉由建立較低塔壓或較高冷凝溫度或兩者，而得到更經濟之操作。

為增加塔頂冷凝溫度且視情況降低整體壓力，在特佳之方法具體實施態樣中，氯化氫(尤其是來自上游 HCl 氧化製程)可以 HCl 氣體形式添加於蒸餾塔之輸入流且/或可與塔蒸汽一起添加於蒸餾塔之塔頂冷凝器。

來自上游 HCl 氧化製程之最高達 30 體積%的預先純化 HCl 氣體特佳係於 HCl 氧化之前轉向且添加於來自 HCl 氧化之產物混合物的蒸餾中。

因此，本發明方法之特佳具體實施態樣中，在反應週圍設置直接到達蒸餾塔之經純化 HCl 氣體分流，同時供起動製程及後續連續操作兩者使用。此情況下，不需要外加 CO_2 進料來以低 CO_2 含量起動。此分流之量比例最高達 HCl 總量之 30 體積%。

HCl 分流較佳係直接送至蒸餾塔之塔頂冷凝器；亦可將 HCl 分流視情況送入蒸餾塔之入口。

當 HCl 送至塔頂時，再循環氣體含有 HCl ，但尚非不含氯。排氣流之廢氣隨後可極簡易地以水洗滌。回收之 HCl 水溶液可再次使用於(尤其是)異氰酸酯生產/Deacon 製程組合中。

若將相對大量之 HCl 送入蒸餾塔，則乾燥製程氣體進入蒸餾塔之輸入流可充分含有 HCl 。此種措施之結果是亦降低在驟冷中純化製程氣體的成本。

在蒸餾塔中經濟地冷凝所需之一般約 20 巴壓力可有利地使用於該製程之整個氣體路徑中，包括上游 Deacon 反應器。約 20 巴之壓力有利於 Deacon 反應，因為壓力太高使得化學平衡移動而增加反應器中之 HCl 轉化率。

5 來自較佳製程而送回(例如)Deacon 反應器之再循環氣體不含氯及水，表示 HCl 轉化率可因 Deacon 反應器中之化學平衡而最佳化。

較佳製程具體實施態樣(將新穎之組合氯純化製程整合至異氰酸酯生產中)之第一步驟中，光氯之生產係藉由氯與一氧化碳之反應進行。光氯之合成自例如 Ullmanns Enzyklopädie der industriellen Chemie 第 3 版，第 13 冊，第 494 至 500 頁可完全瞭解且有詳細描述。在工業規模下，光氯主要係藉一氧化碳與氯之反應生產，較佳係以活性碳作為觸媒。該高放熱性氯相反應一般係於至少 250°C 至最高 600°C 之溫度下，通常於殼管式反應器中進行。反應熱可依各種方式散熱，例如使用液體熱交換器(如例如文件 WO 03/072237 A1 所述，該文件之整體內容係以引用方式併入本文)或經由二次冷卻藉蒸發冷卻，同時利用反應熱產生蒸汽(如例如 US-A 4764308 所揭示，其整體內容係以引用方式併入本文)。

自第一步驟所形成之光氯，可在後續製程步驟中藉著與至少一種有機胺或二或更多種胺之混合物反應而形成至少一種異氰酸酯。此第二製程步驟以下亦稱為光氯化。該反應之進行係形成氯化氫副產物，與異氰酸酯呈混合物形

式。

異氰酸酯之合成基本上亦自先前技術得知，光氣通常係於以胺計為化學計量過量下使用。由於光氣化通常係於氣相進行，光氣及胺可溶解於溶劑中。光氣化之較佳溶劑有氯化芳族烴類，諸如氯苯、鄰-二氯苯、對-二氯苯、三氯苯、對應之氯甲苯或氯二甲苯、氯乙基苯、單氯二苯基、 α -或 β -萘基氯、苯甲酸乙酯、苯二甲酸二烷酯、苯二甲酸二異二乙酯、甲苯及二甲苯。適當之溶劑的其他實例基本上係自先前技術得知。如亦自先前技術(例如文件 WO 96/16028)所得知，形成之異氰酸酯本身亦可作為光氣之溶劑。另一較佳具體實施態樣中，特別適合芳族及脂族二胺之光氣化係於氣相進行，即高於胺之沸點。氣相光氣化係描述於例如，EP 570 799 A1，其整體內容係以引用方式併入本文。此製程優於其他習用液相光氣化之優點在於使昂貴溶劑及光氣循環減至最少而節省能量。

基本上，所有具有一或多個可與光氣反應形成一或多種具有一或多個異氰酸酯基之異氰酸酯的一級胺基的一級胺皆為適當之有機胺。該等胺係具有至少一個，較佳兩個或視情況三或更多個一級胺基。因此，脂族、環脂族、脂族-芳族及芳族胺、二胺及/或多胺，諸如苯胺、經鹵素取代之苯基胺類，例如，4-氯苯基胺、1,6-二胺基己烷、1-胺基-3,3,5-三甲基-5-胺基環己烷、2,4-、2,6-二胺基甲苯或其混合物，4,4'-、2,4'-或 2,2'-二苯基甲烷二胺或其混合物，及該等胺類及多胺類之較高分子量異構、寡聚或聚合衍生物

係為適當之有機一級胺類。其他可能之胺類基本上係先前技術已知。本發明較佳胺類有二苯基甲烷二胺系列之胺類(單體、寡聚及聚合胺類)、2,4-、2,6-二胺基甲苯、異佛爾酮二胺及伸己二胺。光氯化中，製得對應之異氰酸酯二異
5 氰酸根基二苯基甲烷(MDI，單體、寡聚及聚合衍生物)、甲苯二異氰酸酯(TDI)、伸己基二異氰酸酯(HDI)及異佛爾酮二異氰酸酯(IPDI)。

該胺類可依單一步驟或兩步驟或視情況多步驟反應與光氣反應。可使用連續或分批操作方法。

10 若選擇氣相之單一步驟光氯化，則反應係於高於胺之沸點下進行，較佳平均接觸時間係為 0.5 至 5 秒且溫度為 200 至 600°C。

液相光氯化通常係於 20 至 240°C 之溫度及 1 至約 50 巴之壓力下進行。液相之光氯化可於單一步驟或兩步驟進行，其可使用化學計量過量之光氣。此情況下，胺溶液及
15 光氣溶液係使用靜態混合元件結合，之後例如由下向上地通經一或多個反應塔，在此混合物完全反應以形成所需之異氰酸酯。除了具有適當混合元件之反應塔外，亦可使用具有攪拌器裝置之反應器。除了靜態混合元件外，亦可採
20 用特定之動態混合元件。適當之靜態及動態混合元件基本上係自先前技術得知。

工業規模之異氰酸酯連續液相生產通常分兩步驟進行。在第一步驟中，溫度通常不高於 220°C，較佳不高於 160°C，自胺及光氣形成胺甲醯氯，自胺及已裂解之氯化氫

形成胺鹽酸鹽。此第一步驟係高放熱性。在第二步驟中，胺甲醯氯裂解形成異氰酸酯及氯化氫且胺鹽酸鹽反應以形成胺甲醯氯。第二步驟通常係於至少 90°C 之溫度進行，較佳係 100 至 240°C。

5 光氯化後，光氯化期間所形成之異氰酸酯的分離係於第三步驟中進行。此係藉著先依基本上熟習此技術者已知之方式將光氯化之反應混合物分成液體及氣體產物流而進行。該液體產物流實質上含有異氰酸酯或異氰酸酯混合物、溶劑及少部分之未反應光氣。氣體產物流實質上係由
10 氯化氫氣體、化學計量過量之光氣及少量之溶劑及惰性氣體(諸如例如氮及一氧化碳)所組成。此外，該液體流隨之送至(較佳)藉蒸餾處理，在此連續地分離光氣及供光氯化使用之溶劑。亦可視情況進行所形成之異氰酸酯的額外處理。此係例如藉由依熟習此技術者已知之方法分餾所得之
15 異氰酸酯產物而達成。

光氣與有機胺之反應中所製得之氯化氫通常含有機次要組份，其在熱催化或非熱活化之 HCl 氧化中及在氯化氫水溶液之電化學氧化中皆會產生問題。此等有機組份包括例如異氰酸酯生產中所使用之溶劑，諸如氯苯、鄰-二氯苯
20 或對-二氯苯。若使用氣體擴散電極作為電解期間之陰極，則氣體擴散電極之觸媒亦會被有機雜質所減活。此外，此等雜質會沈積於電流集極上，因而損害氣體擴散電極與電流集極之間的接觸，導致不期望之電壓增加。若鹽酸電解係使用隔膜製程，則該有機組份會沈積於石墨電極及/或隔

膜上，因而亦增加電解電壓。

是故，在另一製程步驟中，光氯化期間所生產之氯化
氫較佳係自氣體產物流分離。在分離異氰酸酯期間所得之
氣體產物流係加以處理，使得光氣可送回該光氯化且氯化
5 氫可送入電化學氧化。

氯化氫之分離係藉著先自氣體產物流分離光氣而進
行。該光氣係藉著於例如一或多個串聯之冷凝器上將光氣
液化而分離。該液化較佳係於-15 至-40℃範圍之溫度下進
行，視所使用之溶劑而定。此深度冷卻之結果是亦可自氣
10 體產物流移除一部分溶劑殘留物。

光氣可附加或備擇地於一或多個步驟中以冷溶劑或溶
劑-光氣混合物洗出該氣體流。適於此目的之溶劑有例如已
使用於光氯化之溶劑，氯苯及鄰-二氯苯。此時溶劑或溶劑
-光氣混合物之溫度係介於-15 至-46℃範圍內。

15 自氣體產物流分離之光氣可送回該光氯化。分離光氣
及一部分溶劑殘留物後所得之氯化氫除了惰性氣體(諸如
氮及一氧化碳)之外，可仍含有 0.1 至 1 重量%溶劑及 0.1
至 2 重量%光氣。

可視情況進行氯化氫之純化，以降低微量溶劑之比
20 例。此可例如藉由冷凍、藉由使氯化氫通經例如一或多個
冷卻收集器進行，視溶劑之物性而定。

氯化氫之視情況純化的特佳具體實施態樣中，氯化氫
流係流經兩個串聯之熱交換器，待分離之溶劑以冰點之函
數(例如在-40℃)凍出分離。熱交換器較佳係交替地操作，

在各情況下，氣體流係使其首先流經之熱交換器中之預先冷凍溶劑解凍。該溶劑可重複使用以生產光氣溶液。在第二個下游熱交換器(供應習用於冷卻設備之熱交換器介質，例如 Frigen 系列之化合物)中，氣體較佳係冷卻至低於溶劑之冰點，以使其結晶析出。完成解凍及結晶操作後，5 切換氣體流及冷卻劑流，以調換熱交換器之功能。含有氯化氫之氣體流可依此方式消耗至較佳不多於 500 ppm，尤其是 50 ppm，特別是不多於 20 ppm 溶劑含量。

或者，氯化氫之純化較佳可於兩個串聯之熱交換器中進行，例如根據 US-A-6 719 957，其整體內容係以引用方式併入本文。氯化氫較佳係壓縮至 5 至 20 巴之壓力，較佳 10 至 15 巴，此情況下，壓縮之氣態氯化氫係送至溫度為 20 至 60°C，較佳 30 至 50°C 之第一個熱交換器中。此情況下，氯化氫係以來自第二個熱交換器而溫度為 -10 至 -30°C 15 之冷氯化氫冷卻。此使得有機組份冷凝，此有機組份可丟棄或再循環。通入第一個熱交換器之氯化氫在 -20 至 0°C 之溫度離開，且於第二個熱交換器中冷卻至 -10 至 -30°C 之溫度。第二個熱交換器所產生之冷凝物係由其他有機組份及少量之氯化氫所組成。為避免損失氯化氫，離開第二個熱交換器之冷凝物係送入分離及蒸發單元。此可為例如蒸餾 20 塔，其中氯化氫被自冷凝物驅出且回至第二個熱交換器。亦可將已驅出之氯化氫送回第一個熱交換器。在第二個熱交換器中冷卻且不含有機組份之氯化氫通入溫度為 -10 至 -30°C 之第一個熱交換器。加熱至 10 至 30°C 之後，不含有

機組份之氯化氫離開第一個熱交換器。

亦佳之備擇方法中，氯化氫脫離有機雜質(諸如溶劑殘留物)之視情況進行純化係於活性碳上藉吸附進行。此過程中，氯化氫係例如於移除過量光氣後在 0 至 5 巴(較佳 0.2 至 2 巴)之壓力差下通過或通經活性碳床。流速及滯留時間係以熟習此技術者已知之方式視雜質含量調整。有機雜質亦可吸附於其他適當之吸附劑(例如沸石)上。

另一亦佳備擇方法中，氯化氫之蒸餾可提供於來自光氯化之氯化氫的視情況使用之純化中。此係於來自光氯化之氣態氯化氫冷凝之後進行。冷凝之氯化氫蒸餾時，自蒸餾移除經純化之氯化氫為塔頂產物，該蒸餾係於熟習此技術者已知且習用於此類蒸餾的壓力、溫度等條件下進行。

藉前述方法分離且視情況純化之氯化氫隨之可送入以氧進行之 HCl 氧化中。

【實施方式】

以下實施例係用於參考而不限制本文所述之發明。

實施例

20 實施例 1：

參考圖 1，來自用以生產亞甲基二異氰酸酯之異氰酸酯工廠的 HCl 氣體 1，一般由 >99 體積 % HCl、<0.2 體積 % CO、<500 體積 ppm 有機化合物(單氯苯，二氯苯等)及惰性微量氣體所組成，於壓縮系統 2 中壓縮至 22 巴。

於下游低溫氣體純化系統 3 中，自該 HCl 氣體移除大部分之有機雜質。

將較大部分(85%)之經純化 HCl 氣體 4 與過量之氧 23 與來自氯分離 15 之再循環氣體一起送入 Deacon 反應器 5。該 HCl 氣體於此反應器中在 370°C 下催化氧化成氯。

來自該反應之製程氣體 6 含有主組份氯、氧及反應水與未反應之 HCl 氣體、二氧化碳及惰性氣體。

熱製程氣體送入適當之驟冷區 7，藉著將溫度降低至約 40 至 90°C，使反應水與大部分未反應之 HCl 一起冷凝出來，成為濃 HCl 水溶液。

仍含有 HCl 之潮濕製程氣體 8 係於氣體乾燥器 9 中以濃硫酸為乾燥介質加以乾燥。

冷卻之後，乾燥之製程氣體 10 送入具有精餾及汽提段之蒸餾塔 11 中。在 20 巴塔頂壓力操作之蒸餾塔中，CO₂、HCl 及低比例之其他組份(諸如氧及惰性氣體)的液體混合物於約 -32°C 之塔頂冷凝，且以回流方式送入塔中。結果，塔頂及該處所產生之含氧再循環氣體 13 變成完全不含氯。

在塔底 12 中，移除不含低沸物之液態氯且可再次使用於異氰酸酯工廠(未示)。

來自氣體純化系統 3 之其餘量(15%)經純化 HCl 氣體以分流 23 形式繞過 Deacon 反應與來自蒸餾塔 10 之蒸汽一起直接送至蒸餾塔之塔頂冷凝器。

由 40 體積%氧、36 體積% CO₂、20 體積% HCl 及 4 體積%惰性組份組成之再循環氣體 13 經由壓縮器 14 送回該

Deacon 反應器 5。

隨著時間於再循環氣體中變濃之副產物，諸如 CO_2 及其他惰性物質係於水洗 17 中自再循環氣體 16 及經純化 HCl 移除。排出之稀鹽酸水溶液 21 係於異氰酸酯工廠及 5 Deacon 製程之製程組合的另一點再次使用。

不含氯及 HCl 且由 50 體積%氧、45 體積% CO_2 及 5 體積%惰性物質所組成之廢氣 22 係排放至大氣。

實施例 1 之蒸餾塔操作：

參考圖 2，來自 Deacon 反應器 1 之乾燥製程氣體，由 10 47 體積% Cl_2 、31 體積% O_2 、19 體積% CO_2 、2 體積%惰性氣體及 1 體積% HCl 組成，送入具有精餾段及汽提段之蒸餾塔 11 中。蒸餾塔係於 20 巴之塔頂壓力及 -32°C 之塔頂溫度下操作；塔底溫度係為 $+64^\circ\text{C}$ 。

於塔底移除純液態氯 8，經由蒸發器 10 將其部分送回 15 蒸餾塔 11。

低沸物氧、 HCl 、 CO_2 及惰性物質被帶經塔頂 4，於此處與來自 HCl 純化 2a 之 HCl 分流混合並送至冷凝器 9。 HCl 分流之量係為待氧化之 HCl 的總量之 15%。

在冷凝器 9 中，可於此等壓力及溫度條件下冷凝之氣體被冷凝出來。冷凝物 6，由 50 重量% CO_2 、38 重量% HCl 及 12 重量%氧組成，以回流形式送入塔中。在冷凝器中不可冷凝之組份係以由 40 體積% O_2 、36 體積% CO_2 、20 體積% HCl 及 4 體積%惰性物質組成之氧再循環流 7 形式送回該 Deacon 反應器。

實施例 2 (參考圖 2) :

使用如同實施例 1 之方法，但 HCl 分流 2b 並非送至塔頂冷凝器 9，而是與乾燥製程氣體 1 一起送至塔入口。

5 熟習此技術者瞭解可在不偏離廣義之本發明概念下對前述具體實施態樣進行改變。因此，應瞭解本發明不限於所揭示之特定具體實施態樣，而係涵蓋如申請專利範圍所定義之本發明精神及範圍內的修飾。

● **【圖式簡單說明】**

10 圖中：

圖 1 係為本發明具體實施態樣方法之代表性流程圖；
且

圖 2 係為根據本發明具體實施態樣操作之蒸餾塔的代表性流程圖。

15

● **【主要元件符號說明】**

- 1 HCl 氣體
- 2 壓縮系統
- 3 氣體純化系統
- 20 4 經純化 HCl 氣體
- 5 Deacon 反應器
- 6 製程氣體
- 7 驟冷區
- 8 潮濕製程氣體

9 氣體乾燥器

10 乾燥之製程氣體

11 蒸餾塔

12 塔底

5 13 再循環氣體

14 壓縮器

15 氣分離

16 再循環氣體

17 水洗

10 21 稀鹽酸水溶液

22 廢氣

23 分流

五、中文發明摘要：

本發明揭示一種方法，其包括：(a)提供包含氯、氧及二氧化碳之氣體；(b)將該氣體送入具有頂部、底部、精餾段及汽提段之蒸餾塔，其中該氣體係在介於精餾段及汽提段之間的導入點送入蒸餾塔；(c)於 8 至 30 巴之壓力下且於 -10°C 至 -60°C 之塔頂溫度下在塔中蒸餾該氣體，以形成液態氯及包含二氧化碳及氧之塔頂混合物；(d)自蒸餾塔之塔底移除液態氯；及(e)自蒸餾塔之頂部移除第一部分之塔頂混合物，且於塔中回流第二部分之塔頂混合物。

10

六、英文發明摘要：

Processes are disclosed which include: (a) providing a gas comprising chlorine, oxygen, and carbon dioxide; (b) feeding the gas to a distillation column having a head, a bottom, a rectifying section and a stripping section, wherein the gas is fed to the distillation column at an introduction point between the rectifying section and the stripping section; (c) distilling the gas in the column at a pressure of 8 to 30 bar and at a column head temperature of -10°C to -60°C , to form liquid chlorine and a head mixture comprising carbon dioxide and oxygen; (d) removing the liquid chlorine from the distillation column at the bottom of the column; and (e) removing a first portion of the head mixture from the head of the distillation column, and refluxing a second portion of the head mixture in the column.

15

20

25

十、申請專利範圍：

1. 一種方法，包含以下步驟：

(a) 提供包含氯、氧及二氧化碳之氣體，且該氣體係為氯化氫氧化製程之產物；

(b) 將該氣體送至具有頂部、底部、精餾段及汽提段之蒸餾塔或數個蒸餾塔，其中該氣體係送至蒸餾塔介於精餾段與汽提段之間的導入點；

(c) 於塔中在 8 至 30 巴之壓力及 -10°C 至 -60°C 之塔頂溫度下蒸餾該氣體，以形成液態氯及包含二氧化碳及氧的塔頂混合物；

(d) 自蒸餾塔之塔底移除液態氯；及

(e) 自蒸餾塔之頂部移除第一部分之塔頂混合物，且於塔中回流第二部分之塔頂混合物。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其進一步包含將第一部分之塔頂混合物送入該氯化氫氧化製程。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該塔頂混合物實質上不含氯。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其進一步包含在蒸餾氣體之前先乾燥該氣體。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該氯化氫氧化製程係包含於高溫下在觸媒存在下以氧進行之氣相氧化。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其進一步包含將來自步驟 d) 之氯的至少一部分送至選自由異氰酸酯生產方

法及有機化合物氯化製程所組成之群的 HCl-生成製程。

5 7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在該氯化氫氧化製程提供來自選自由異氰酸酯生產方法、有機化合物氯化製程及其組合所組成之群的 HCl-生成製程之氯化氫；且其中該方法進一步包含將至少一部分之液態氯送至該 HCl-生成製程。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該蒸餾係於 10 至 25 巴壓力及 -25°C 至 -45°C 之塔頂溫度下進行。

10 9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該在步驟 d) 移除之液態氯實質上不含選自由氧、一氧化碳、氮、惰性氣體及氯化氫所組成之群的低沸點化合物。

10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該塔頂混合物係進一步包含氯化氫。

15 11. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中所有選自由氧、一氧化碳、氮、惰性氣體及氯化氫所組成之群的低沸點化合物皆存在於蒸餾後之塔頂混合物，且其中該塔頂混合物實質上不含氯。

20 12. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其進一步包含將氯化氫氣體添加於選自導入蒸餾塔之前的氣體、緊鄰塔頂之冷凝器及其組合之添加點。

13. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中提供至該第一氯化氫氧化製程之氯化氫氣體最高達 30 體積%係於氧化之前轉向，重新導入蒸餾前之氣體中。

- 14.如申請專利範圍第 1 項之方法，該第一部分塔頂混合物中之二氧化碳係為 20 至 70 體積%。

圖 1

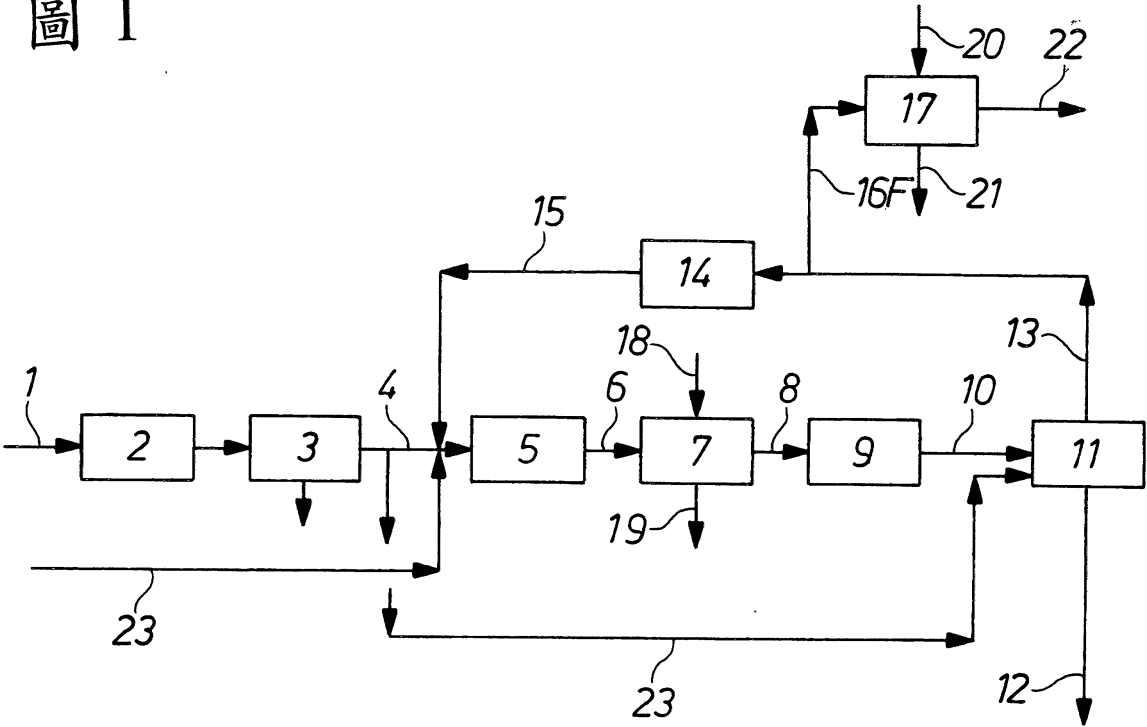
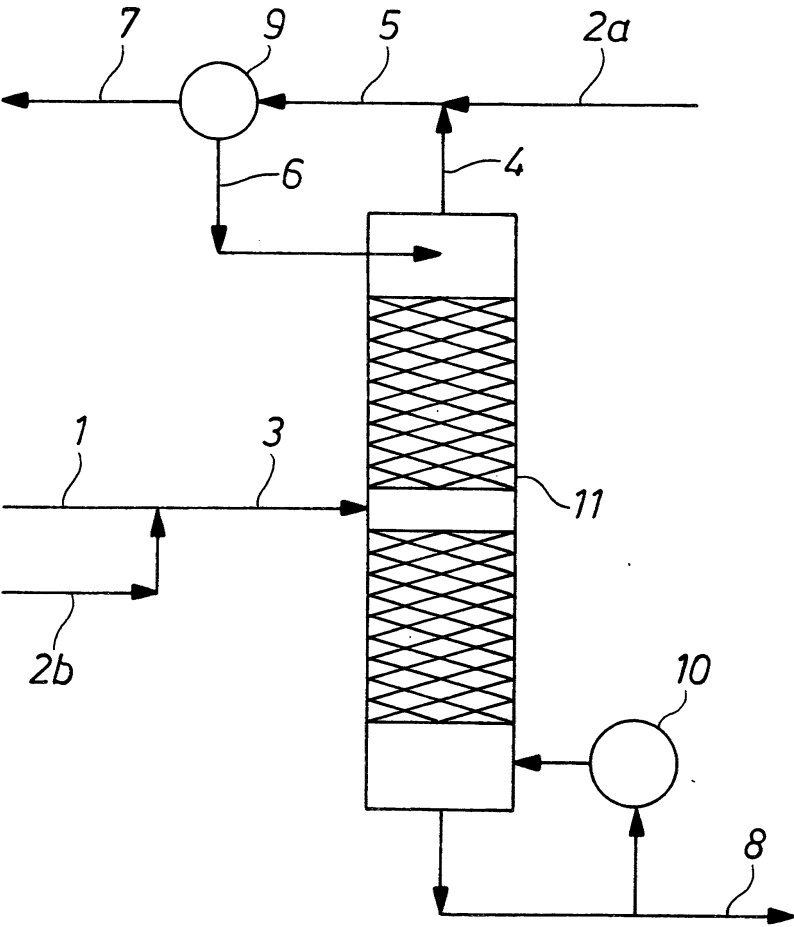


圖 2



七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

2 壓縮系統

5 3 氣體純化系統

5 Deacon 反應器

7 驟冷區

9 氣體乾燥器

11 蒸餾塔

10 14 壓縮器

17 水洗

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無