

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： 96117503

C01B 7/4 (2006.01)

※申請日期： 96.5.17

※IPC 分類：

C25B 1/46 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

自氫氯酸及氧製造氯之方法

PROCESSES FOR THE PRODUCTION OF CHLORINE FROM
HYDROGEN CHLORIDE AND OXYGEN

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/PERCHENEK, NILS

2. 柯麥克/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4人)

姓名：(中文/英文)

1. 衛博爾/WEBER, RAINER

2. 金特盧/KINTRUP, JUERGEN

3. 布蘭恩/BULAN, ANDREAS

4. 坎柏爾/KAEMPER, FRIEDHELM

國籍：(中文/英文)

1.-4. 均為德國/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；2006 年 05 月 18 日；10 2006 023 261.5

☐ 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】

本發明關於自氫氯酸及氧製造氯之方法。

【先前技術】

於與氯及/或光氯之複數化學反應的製程中，例如異氰酸酯之製程或芳族化合物的氯化作用中，氫氯酸係以副產物出現。可經由電解作用或經由與氧之氧化作用，使氫氯酸轉化為氯，接著氯可再度用於此等化學反應中。經由根據以下方程式之氫氯酸與氧(O₂)的反應，可進行氫氯酸(HCl)成為氯(Cl₂)之氧化作用：



於觸媒存在下，反應可於約 250 至 450°C 之溫度下進行。正常的反應係在 1 至 10 巴之範圍內。此等方法(通常泛稱為"Deacon 法")是已知的，並且包含：Shell-Chlor 法、MT-Chlor 法、KEL-Chlor 法、載體觸媒法及 Sumitomo-Chlor 法。

適用於 Deacon 法之適合的觸媒包含過渡金屬化合物，例如銅及鈮化合物或甚至其他貴金屬(例如金及鈀)的化合物。此等觸媒係揭示於例如德國專利 DE 1567788 A1、歐洲專利 EP 251731 A2、EP 936184 A2、EP 761593 A1、EP 711599 A1 及德國專利 DE 10250131 A1，其完整

內容係合併於本案以供參考。此等觸媒通常可施加於載體材料。適合的載體材料包含例如二氧化矽、氧化鋁、二氧化鈦及/或氧化鋯。

Deacon 法通常係於流體床反應器或固定床反應器中進行，例如於多管式反應器中。為了避免所用的觸媒中毒，於與氧反應之前須除去氫氯酸中之不純物。

另外，氯化氫與氧為非熱活化反應之方法是已知的。此等方法係揭示於文獻中。”非熱活化”反應包含(但不限於)以以下之一或多種方式進行反應激發：能量輻射，例如雷射輻射、光化學輻射源、UV 輻射、紅外線輻射等；低溫電漿，例如經由放電產生者；磁場激發；摩擦機械激發，例如經由震波激發；離子性輻射，例如 γ -射線及 X-射線輻射、來自核分裂之 α -及 β -射線、高能量電子、質子、中子及重離子；以及微波照射。

氧通常係用於氫氯酸的熱和非熱活化反應二者中，為具有 O_2 含量 >98 體積%之純氣體。

已知氫氯酸與氧之反應可產生氣體混合物，除目標產物氯之外，氣體混合物亦可含有水、未經反應的氫氯酸、未經反應的氧以及其他二級組份(例如二氧化碳)。為了獲得純氯，使產物氣體混合物冷卻，直到反應水及氫氯酸以濃鹽酸形式冷凝出來為止。接著使所形成鹽酸從剩餘的氣體反應混合物分離出來。接著可藉著以硫酸或其他方法(例如以沸石乾燥)，從氣體混合物移除殘餘水。

從氣體混合物分離之鹽酸接著通常送入去吸附階

段，其中氣態氫氯酸再度地釋放。此氣態氫氯酸可經部分地或較佳為完全地返回氫氯酸與氧之反應中。於去吸附階段中所出現之稀鹽酸可返回鹽酸冷凝階段。在此，稀鹽酸係用作欲分離的氣態氫氯酸之吸收劑。此類型方法通常揭示於例如德國專利 DE 10235476 A1。另外，從氣態混合物分離之鹽酸亦可送至回收。

排除殘餘水後之含氯反應氣體混合物接著經壓縮，其中未經反應的氧及其他二級氣體組份可保留於氣相中，因而可從液化的(壓縮的)氯分離出來。此類用於從氣體混合物獲得純氯之方法係揭示於例如德國專利 DE 19535716 A1 及 DE 10235476 A1，每一者之完整內容係合併於本案以供參考。

此等方法的缺點為在反應後純化氯氣之過程中從鹽酸解附氫氯酸所需之相當高的能量費用。此外，依此等方法回收鹽酸通常是不經濟的。

【發明內容】

發明概述

目前已發現可克服此等缺點，其中於接續處理來自氫氯酸與氧之反應之氯產物氣流過程中所形成的呈鹽酸水溶液形式之殘餘氫氯酸係送入電化學氧化階段，至少部份鹽酸係於此處經氧化為氯。

本發明大體上關於一種製造氯之方法(例如經由使用觸媒之熱反應及/或經由氫氯酸與氧之非熱活化反應)，其

5 中含有至少氯、水、未經反應的(殘餘的)氫氯酸及未經反應的(殘餘的)氧之由反應所形成的氣體混合物則經冷卻形成鹽酸的水溶液，並且水溶液係經氣體混合物分離出來，以及受到電化學氧化作用而形成氯。本發明亦關於合併此等方法於其他 HCl 氧化程序及其他氯程序。

10 本發明之一具體例包含一種方法，其包含：使氫氯酸與氧反應，以形成含有氯、水、殘餘氫氯酸與殘餘氧之氣體混合物；冷卻該氣體混合物，以形成氫氯酸的水溶液；以及從該氣體混合物分離氫氯酸水溶液，其中至少一部分經分離的水溶液受到電化學氧化作用，以形成額外的氯。

15 本發明之許多較佳的具體例包含以上具體例中所描述的方法，其中額外的氯係引回氣體混合物中。本發明之許多較佳的具體例亦可包含此等方法(有或無將額外的氯引回氣體混合物中)，其中至少一部分於冷卻及分離後殘留於氣體混合物中之水經移除，及/或至少一部分來自氣體混合物之氧經移除。

【實施方式】

發明詳述

20 此中所用的單數用語"a"及"the"為同義詞，並且係與"一或更多"或"至少一個"交替地使用。因此，舉例來說，此中或如附申請專利範圍中之"一氣體"一詞可代表單一氣體或超過一種氣體。另外，除非另外指明，應瞭解所有數值可以"大約"一詞修飾。

根據本發明之許多具體例之方法較佳係連續地進行。當批次及/或半批次操作是可能的且涵括於本發明之範圍時，連續操作是較佳的，因為批次及半批次操作可能比連續方法稍微昂貴。

5 於根據本發明方法之許多較佳具體例中，氫氯酸係完全地從氣體混合物分離為鹽酸的水溶液。根據本發明方法之許多較佳具體例從氣體混合物分離氫氯酸包含冷卻氣體混合物，以冷凝氫氯酸及水為水溶液，並且較佳可進一步包含以液體(例如水或稀鹽酸，較佳為水)清洗氣體混合物。

10 根據本發明方法之許多較佳具體例中之鹽酸水溶液的較佳可透過薄膜電解法及/或透過隔膜電解法進行。可使用多種電解裝置。電化學氧化作用較佳可於具有陽極室及陰極室之二室電解電池或於具有陽極室、陰極室及電解液室(介於陽極室與陰極室之間)之三室電解電池中進行。更佳為使用二室電解電池。

15 於薄膜法中，陽極室與陰極室係以離子交換膜(以下稱為"薄膜")，更佳為陽離子交換膜分離。於隔膜法中，陰極和陽極室係以隔膜分開。電極(陽極及陰極)與隔膜或薄膜的距離較佳可為 0 至 3 毫米，更佳為 0 至 2 毫米。適合的離子交換膜包含(但不限於)例如具有磺酸基團之單層離子交換膜是於市面上有售的。適合的市售離子交換膜的實例包含售自 DuPont 之 Nafion[®] 324 及 Nafion[®] 117 型薄膜。

20 可用於隔膜電解之適合的隔膜包含織造物，例如於德

國專利公開案第 DE3321159 A1 號中所揭示之隔膜，其完整內容係合併於本案以供參考。適合的織造隔膜可包含由塑膠製成的線。因此，舉例來說，可使用由聚氯乙烯(PVC)及/或聚亞乙烯氟(PVDF)纖維/線製成的織物。適合的織物可包含經紗及/或緯紗，其可包含單絲線及/或多絲線二者(例如 DE3321159 A1 中所揭示者)。適用於作為隔膜之織造織物可經由例如輪壓方式壓製為使透氣率達到最佳。

以石墨為基底之電極可用於根據本發明包含隔膜法及薄膜法二者之許多較佳具體例供電化學氧化鹽酸用之適合電解裝置，並且陽極及/或陰極較佳為大體上由石墨組成。特佳為使用由石墨製成的雙極電極。某些特別有利的具體例包含電極，更佳者尤其為由具有貴金屬(例如銥)之塗層於其表面上之石墨所組成之陽極，例如揭示於德國專利公開案第 DE4417744 A1 號中者(其完整內容係合併於本案以供參考)。

石墨電極可具有多種幾何形狀，例如揭示於德國專利公開案第 DE3041897A 號中者(其完整內容係合併於本案以供參考)。陽極及陰極較佳具有類似的結構。陽極及/或陰極之適合的幾何形狀較佳包含垂直排列的溝槽、凹槽、缺口、凹口或類似的表面拓撲。適合的溝槽等可用於協助從介於個別電極與隔膜或薄膜間之窄間隙(例如在電池中具有技術高度為約 0.1 公尺至 2 公尺，較佳為 0.6 至 1.4 公尺)直接向上移動在電解過程中形成的氣體(即氯和氫)。特佳為，此等溝槽可具有深度為 5 至 35 毫米，極特

佳為 15 至 25 毫米，以及寬度較佳為 1 至 5 毫米。介於兩相鄰溝槽等(較佳係實質上彼此平行)之間的距離較佳為 4 至 6 毫米。此外，於具有溝槽等之電極的其他適合具體例中，可沿著其長度改變溝槽的深度及/或寬度。因此，舉例來說，溝槽的深度可於溝槽的底端為 12 至 15 毫米，以及於溝槽的頂端為 20 至 30 毫米。

於本發明之某些較佳具體例中，鹽酸水溶液的電化學氧化作用係使用隔膜電解法進行，其中係用作陽極室及陰極室二者中之電極。於電解過程中，於陽極上產生氯，並且於陰極上產生氫。

於本發明之某些較佳具體例中，鹽酸水溶液的電化學氧化作用包含陰極產生氫，其中一或多種選自鉑系金屬(較佳為鉑及/或鈀)之金屬離子係加入陰極室中之鹽酸。因此，舉例來說，六氯鉑(IV)酸(H_2PtCl_6)之溶液或四氯鈀(II)酸二鈉(Na_2PdCl_4)之溶液或甚至其混合物係加入陰極室中。可連續地或非連續地進行添加。添加金屬離子於陰極室中之鹽酸可協助維持低電解電壓在 1.6 至 2.1 伏特之範圍內(相較而言，不添加金屬離子者為 2.2 至 2.3 伏特)，例如在 5 千安培/平方公尺、70 至 80°C 及鹽酸含量為 15 至 25%。較佳為添加足以維持電解電壓在 1.8 至 2.1 伏特範圍內之金屬離子量。於操作過程中維持電解電壓可包含在操作過程中隨著電解電壓增加而提高金屬離子添加量。因此，可以分離的用量進行添加一或若干次，並且亦可依據操作條件而計量改變。

根據本發明許多具體例中之鹽酸水溶液的電化學氧化作用較佳可於溫度 50 至 90°C 進行。欲用於電解作用之鹽酸水溶液的濃度較佳可為 10 至 25 重量%。於隔膜法中，鹽酸濃度 12 至 20 重量%是特佳的。當考量介於陽極室與陰極室間之差壓時，以隔膜電解裝置之電解作用較佳可於絕對壓力約 1 巴或甚至達到約 2 巴之更高壓力下進行。甚至更高壓力通常是可能的，但需要對應的較高費用於建造電解電池。為了使在隔膜的較高壓陽極側上形成的氯氣通過陰極側，因而可用以混合陰極形成的氫氣，介於陽極室與陰極室間之差壓較佳為 0 至 10 毫巴，特佳為 1 至 2 毫巴。

於本發明之其他許多具體例中，鹽酸水溶液的電化學氧化作用係使用利用氣體擴散電極為陰極之隔膜電解法進行。適合的電解電池可具有二室或者三室，但較佳為二室。含氧氣體(例如氧氣、空氣或富氧氣體)則送入陰極半電池。水性氫氯酸溶液係送入陽極半電池，氫氯酸則在陽極上氧化為氯。陽極半電池與陰極半電池係以陽離子交換膜彼此分開。使用氣體擴散電極作為陰極之鹽酸的電解作用係揭示於例如 WO 00/73538 A1(其完整內容係合併於本案以供參考)。氣體擴散電極特佳係以至少一種位於含碳觸媒層與氣體擴散層間之含碳的導電性織物、織造、編織織物、網狀物或非織造物為基底。

適合的薄膜電解電池較佳可包含根據 DE10347703 A1 之非金屬材料(其完整內容係合併於本案以供參考)或者金

屬材料。舉例來說，鈦或鈦合金(尤其例如鈦-鈹合金)係適合作為電解電池用之金屬材料。陽極和陰極半電池的半耳片、電流分配器及電流供應器則因而由鈦或鈦合金製成。

較佳可根據例如 DE10234806 A1(其完整內容係合併於本案以供參考)，以氣體導出結構設計陽極。此等陽極可包含金屬，較佳為鈦，並具有貴金屬氧化物(氧化鈮)之塗層。再者，另一種適合的含鈦陽極，例如 DE10200072 A1 中所揭示者(其完整內容係合併於本案以供參考)，可具有碳化鈦或硼化鈦中間層，其係於施加貴金屬氧化塗層之前經由電漿或噴火施加於鈦陽極。另一種適合的金屬陽極具有開口以通過在電解過程中形成的氣體，開口較佳具有導出形成的氣體至遠離離子交換膜之金屬陽極側之引導結構，如 DE10234806 A1 中所揭示者。開口的總截面積較佳為由陽極的高度和寬度所形成的面積的 20%至 70%範圍內。金屬陽極另外可具有波浪狀、鋸齒狀或矩形斷面。因此，陽極的深度應至少為 1 毫米。金屬陽極的電化學活性面積相對於由陽極的高度和寬度所形成的面積之比例較佳應為至少 1.2。於另一具體例中，金屬陽極可包含兩相鄰的網形金屬，該網形金屬顯示離子交換膜比遠離離子交換膜之網形金屬具有更細結構。再者，較細的結構化網形金屬因而被軋平，並且較粗的結構化網形金屬之排列係使得絲網涵括於陰極方向，以及用作導引結構。另外，陽極亦可包含網形金屬。理論上，陽極應具有自由面積為 15 至 70%。應選擇網形金屬的厚度，使得當雙極開關個別的

的電解電池(電池元件)至電解器時沒有額外的電阻出現。電阻係大體上取決於陽極的電接點，例如介於陽極與陽極半電池的背壁間之電流供應連接元件的數目。

於經由氣體擴散電極電解過程中，陽極室與陰極室係以離子交換膜分離。舉例來說，可使用 Nafion[®] 324 或 Nafion[®] 117 型之 DuPont 離子交換膜。較佳係使用揭示於例如 WO 05/12596 A1(其完整內容係合併於本案以供參考)中之薄膜，其係於面對氣體擴散電極之薄膜側上具有平滑表面結構。薄膜的平滑表面結構可使氣體擴散電極與薄膜貼合，依此方式在壓力為 250 克/平方公分及溫度為 60°C 時，接觸面積為薄膜的幾何面積的至少 50%。

可連接於氣體擴散電極之陰極電流分配器較佳為根據德國專利公開案第 DE10203689 A1 號所揭示者，其完整內容係合併於本案以供參考。此一分配器具有自由面積為小於 65%，但超過 5%。其可包含網形金屬、網狀物、織物、發泡體、非織造物及/或金屬製的有溝槽板或有孔板。陰極電流分配器較佳具有網眼長度為 4 至 8 毫米、網眼寬度為 3 至 5 毫米、網狀物寬度為 0.4 至 1.8 毫米及厚度為 0.4 至 2 毫米之網形金屬。此外，陰極電流分配器可具有第二網形金屬作為第一網形金屬的載體。作為載體之第二網形金屬具有網眼長度為 10 至 40 毫米、網眼寬度為 5 至 15 毫米、網狀物寬度為 2 至 5 毫米及厚度為 0.8 至 4 毫米。較佳具有線寬為 1 至 4 毫米及網眼寬度為 7 至 25 毫米之網狀物亦可用作載體。再者，較佳具有開口面積為小於

60%及厚度為 1 至 4 毫米之有孔板或有溝槽板亦可用作載體。舉例來說，鈦或含貴金屬的鈦合金(例如鈦-鈮)可用作陰極電流分配器用材料。倘若電流分配器為網形金屬，則其較佳係經軋軋。

5 具有適合的觸媒之商業用氣體擴散電極可用作氣體擴散電極。適合的觸媒包含銦及/或至少一種硫化銦或銦與至少一種硫化銦之混合物，例如根據 WO 00/7358 A1 所揭示者，其完整內容係合併於本案以供參考。亦可使用銦及/或氧化銦或其混合物，例如根據歐洲專利 EP 931857 A1
10 所揭示者，其完整內容係合併於本案以供參考。氣體擴散電極較佳包含導電性織物、紙或碳製的非織造物，其中織物、紙或非織造物的一側上具有含碳觸媒層，並且於另一側上具有氣體擴散層。觸媒較佳係施於載體(較佳為碳製者)，其中係合併聚四氟乙烯顆粒於連接於載體結構。氣體擴散層較佳包含碳及聚四氟乙烯顆粒，其中碳對 PTFE 的
15 比例為 50:50。舉例來說，可排列氣體擴散電極，使得其未牢固地連接於離子交換膜。氣體擴散電極與電流分配器及離子交換膜之接觸較佳係經由壓力接觸進行，亦即將氣體擴散電極、電流分配器及薄膜壓在一起。氣體擴散電極
20 可連接於電流收集器，例如根據 DE10148600 A1 所揭示者，其完整內容係合併於本案以供參考。

於本發明之許多具體例中，經由薄膜電解法(使用氣體擴散電極)之鹽酸水溶液的電化學氧化作用較佳係於溫度為 40 至 70°C 進行。於陽極室中之氫氯酸水溶液的濃度可

為 10 至 20 重量%，較佳為 12 至 17 重量%。舉例來說，可操作電極，使得陽極室中之壓力高於陰極室中之壓力。可將陽離子交換膜壓在氣體擴散電極上，亦可壓在電流分配器上。另外，可使用揭示於德國專利 DE10138214 A1 之電解電池結構，其完整內容係合併於本案以供參考。舉例來說，可彈性地貯存陽極/及或電流分配器，因為其係透過彈簧連接於個別的”半電池”的背壁。當組裝電池時，可產生”零間隙”排列，其中陽極係與離子交換膜直接接觸，亦與氣體擴散電極直接接觸，亦與電流分配器間接接觸。彈性貯存造成陽極、薄膜氣體擴散電極及電流分配器壓在一起。

於電解法之特佳的具體例中，如德國專利 DE10152275 A1 中所揭示者，當啟動電解電池時，陽極半元件可填充 5 至 20 重量%鹽酸，其中鹽酸含有至少 10 ppm 游離氯。設定通過陽極室的鹽酸的體積流率，使得於電解開始時，鹽酸係以 0.05 至 0.15 公分/秒之速率流動於陽極室中。電解係以 0.5 至 2 千安培/平方公尺之電流密度開始，並且以 5 至 25 分鐘之時間間隔提高 0.5 至 1.5 千安培/平方公尺。於達到特定的電流密度(較佳為 4 至 7 千安培/平方公尺)時，設定鹽酸的體積流率，使得於陽極半元件中之鹽酸係以 0.2 至 0.4 公分/秒之速率流動。

電解電池之特別有利的操作模式可包含在陰極室中之升壓操作以降低電池電壓，例如根據 DE10138215 A1 所揭示者，其完整內容係合併於本案以供參考。介於陽極室

與陰極室間之差壓應為 0.01 至 1000 巴，並且於陰極室中之氧氣壓力至少為 1.05 巴。

於本發明之許多較佳具體例中，鹽酸水溶液可與鹼金屬氯化物，尤其與氯化鈉，在陰離子型鹼金屬氯化物電解作用中一起氧化。

適合的陰離子型鹼金屬氯化物係詳細地揭示如下。通常，薄膜電解法係用於電解含氯化鈉溶液(亦請參照例如 Peter Schmittinger, CHROLINE, Wiley-VCH Verlag, 2000, 第 77 頁以下)。較佳為使用包含具有陽極之陽極室以及具有陰極之陰極室之二部件電解電池。陽極室與陰極室係以離子交換膜分離。可使用市售的離子交換膜，例如售自 DUPONT 之 Nafion[®] 982。具有氯化鈉濃度約 300 克/升之含氯化鈉溶液係引入具有鈦、塗貴金屬的鈦或塗貴金屬氧化物的鈦陽極之陽極室中。氯離子係於陽極上氧化為氯，氯則從具有含低氯化鈉之溶液(約 200 克/升)之電池取出。氯離子在電場的影響下移動通過離子交換膜進入陰極室。於此移動過程中，視薄膜而定，每莫耳取出的鈉係伴隨著介於 3.5 與 4.5 莫耳間之水，這導致水中的陽極液變低。相較於陰極側之陽極液，水係因水電解為氫氧根離子而消耗。與鈉離子一起通過進入陰極液之水則足以使排出液中之氫氧化鈉濃度維持在 31-32 重量%；這可應用於 NaOH 入口濃度為 30%及電流密度為 4 千安培/平方公尺。水係於陰極室中電化學還原，因而形成氫氧根離子及氫。

另外，氣體擴散電極(氧氣係與電子於其上反應為氫氧

根離子)亦可用作陰極，不形成氫氣。氫氧根離子與透過離子交換膜進入陰極室之鈉離子形成氫氧化鈉溶液。具有濃度為 30 重量%之氫氧化鈉溶液通常係送入陰極室，並且移出具有濃度為 31-32 重量%之氫氧化鈉溶液。

5 為了經濟地供應最大量的含氯化鈉溶液於氯化鈉電解作用中，提高經過薄膜之水傳遞量是必要的。可經由選擇適合的薄膜，例如美國專利第 4,025,405 號中所揭示者(其完整內容係合併於本案以供參考)，而達成此目的。增加水傳遞量的效果為，因此正常的水添加量對於維持苛性
10 鈉溶液濃度而言不是必要的。供電解用之適合的操作條件包含 pH 範圍為 1 至 5，溫度為 35-100°C，以及氯化鈉濃度為 100-325 克/升。

 倘若使用苛性鈉溶液濃度為 31-34 重量%(特佳為 36-38 重量%)及氯化鈉溶液為 120-250 克/升，則可於較高的
15 通過薄膜之水傳遞量下，以較高的收益率操作電解作用，例如根據美國專利第 3,773,634 號所揭示者，其完整內容係合併於本案以供參考。

 另一選擇方式為使用根據歐洲專利 EP 1609887 之經修飾的電池設計，其完整內容係合併於本案以供參考。於
20 該專利案中，電解作用經修飾，使得介於薄膜與陽極間之距離(通常為零即使薄膜貼合於陽極上)增加。其所具有的缺點為，僅可使用具有適宜的設計之新穎的電解電池或經由轉換現有的電解電池為涉及高投資之新穎的設計進行利用。此方法概念可能無法以現有的工廠經濟地實施。

根據本發明許多具體例之方法可產生氯氣，其可用於化學合成，例如製造異氰酸酯。所製的氯氣較佳是高純度的，並且適用於廣泛類型的方法。

5 本發明之其他具體例包含其中用作與氧之氧化反應中的起始材料之氯氣本身為異氰酸酯製程產物之方法。其他具體例亦包含於移除異氰酸酯製程中之剩餘水及氧之後，接著使用根據本發明之方法所產生的氯氣。於某些特佳具體例中，用作與氧之氧化反應中的起始材料之氯氣本身為異氰酸酯製程之產物，並且於此等具體例中由
10 該方法所產生的氯氣係回收至相同的異氰酸酯製程。

首先，於包含整合本發明之產氯方法於異氰酸酯製程之較佳方法中，可經由使氯與一氧化碳反應進行光氣之製造。光氣合成是被充分知曉的，並且揭示於例如 Ullmanns Enzyklopädie der industriellen Chemie，第 3 版，第 13 冊，
15 第 494-500 頁。主要經由使一氧化碳與氯反應(較佳係於作為觸媒之活性碳上)，以工業規模製造光氣。強烈放熱氣相反應通常係於最少為 250°C 至最大為 600°C 之溫度下進行(通常在多管式反應器中)。可以不同方式移除反應熱，例如透過液體熱交換劑(如說明書 WO 03/072237 A1 中所揭示者)或經由熱冷卻(透過二次冷卻循環，同時使用反應熱
20 產生蒸氣，如美國專利 US-A 4,764,308 中所揭示者)。

至少一種異氰酸酯係經由光氣與至少一種有機胺或二或多種胺類之混合物於下一製程步驟中之反應而形成。此反應在以下稱為“光氣化反應”。該反應係伴隨著形

成氫氰酸為副產物(以異氰酸酯之混合物出現)。

異氰酸酯之合成同樣地為從技藝中已知，其中通常使以胺為基準之理想配比過量的光氣。因此，光氯化反應通常係於液相中進行，其中光氣及胺可溶解於溶劑中。較佳的光氯化反應用溶劑為氯化的芳族烴類，例如氯苯、鄰-二氯苯、對-二氯苯、氯苯、三氯苯、對應的氯甲烷或氯二甲苯、氯乙基苯、單氯二苯基、 α -或 β -萘基氯、苯甲酸乙酯、酞酸二烷酯、酞酸二異二乙酯、甲苯及二甲苯。適合的溶劑的其他實例理論上為從技藝中已知。從技藝中(例如說明書 WO 96/16028)亦已知，所形成的異氰酸酯同樣地可發揮光氣用溶劑的功能。於另一較佳具體例中，光氯化反應(尤其適合的芳族及脂族二胺之光氯化反應)係於氣相中進行，亦即於胺的沸點之上。氣相光氯化反應係揭示於歐洲專利 EP 570799 A1。此方法優於其他一般液相光氯化反應的優點在於因昂貴溶劑及光氣循環減至最少所造成的省能效果。

所有可與光氣反應以形成一或多種具有一或多個異氰酸酯基團之異氰酸酯之具有一或多個一級胺基基團的一級胺理論上適合作為有機胺。胺類具有至少一個，較佳為二個，視情況為三個及多個一級胺基基團。因此，脂族、環脂族、芳族胺、二級胺及/或聚胺(例如苯胺)、鹵素取代的苯基胺(例如 4-氯苯基胺、1,6-胺基己烷、1-胺基-3,3,5-三甲基-5-胺基環己烷、2,4-二胺基甲苯、2,6-二胺基甲苯)或其混合物、4,4'-二胺基甲苯二胺、2,4'-二胺基甲苯二胺

或 2,2'-二氨基甲苯二胺或其混合物)以及列舉的胺類或多
胺類的較高分子量異構物、寡聚物或聚合物衍生物可能作
為有機一級胺。其他適合的胺類理論上從技藝中已知。本
發明之較佳的胺類為二苯基甲烷二胺系列之胺類(單體、寡
5 聚物及聚合物胺類)、2,4'-二氨基甲苯、2,6'-二氨基甲苯、
異佛爾酮二胺及六亞甲基二胺。於光氯化反應過程中可獲
得對應的異氰酸酯，例如二異氰酸酯基二苯基甲烷(MDI、
單體、寡聚物及聚合物衍生物)、伸甲苯基二異氰酸酯
(TDI)、六亞甲基二異氰酸酯(HDI)及異佛爾酮二異氰酸酯
10 (IPDI)。

胺類可與光氯於單一階段或二階段或視情況為多階
段反應中反應。因此，連續及不連續操作模式是可能的。

倘若選擇氣相中之單一階段光氯化反應，則反應係於
胺類的沸點以上進行，較佳係於平均接觸時間 0.5 至 5 秒
15 內以及溫度為 200 至 600°C。

液相中之光氯化反應通常係於溫度為 20 至 240°C 及
壓力為 1 至約 50 巴下進行。液相中之光氯化反應可以單
一階段或二階段進行，其中可使用理想配比過量的光氯。
因此，胺溶液及光氯溶液係經由靜態混合元件合併，接著
係例如從下至上通過一或多個反應塔(混合物於此處反應
20 為所需的異氰酸酯)。除具有適合的混合元件之反應塔外，
亦可使用具有攪拌裝置之反應容器。除靜態混合元件外，
亦可使用特殊的動態混合元件。適合的動態及靜態混合元
件理論上是技藝中已知的。

通常，連續液相異氰酸酯製法係於工業規模中以二階段進行。於第一階段中，通常在溫度最大 220°C (較佳為最大 160°C) 下，胺甲醯基氯係由胺及光氣形成，並且氫氯酸胺係由胺與分離的氫氯酸形成。此第一階段是強烈放熱的。於第二階段，胺甲醯基氯分裂為異氰酸酯，並且氫氯酸與氫氯酸胺反應為胺甲醯基氯。第二階段通常係於溫度至少 90°C，較佳為 100 至 240°C 下進行。

於光氣化反應之後，進行光氣化反應過程中形成的異氰酸酯之分離。可經由首先依照熟習本技藝之人士理論上已知的方式分離光氣化反應混合物為液態或氣態產物流，而進行此步驟。液態產物流實質上含有異氰酸酯或異氰酸酯混合物、溶劑及少量的未反應光氣。氣態產物流實質上由氫氯酸氣體、理想配比過量的光氣及少量溶劑及惰性氣體(例如氮氣及一氧化碳)所組成。再者，氣流接著送入處理，較佳為蒸餾處理，其中光氣及光氣化反應用的溶劑係依序分離。視情況，亦可進行所形成的異氰酸酯之進一步處理。此可經由分餾依照熟習本技藝之人士已知的方式獲得的異氰酸酯產物而進行。

於光氣與有機胺之反應中獲得的氫氯酸通常含有有機二級組份，其可能干擾熱催化或非熱活化的 HCl 氧化作用以及根據本發明許多具體例之水性氫氯酸溶液的電化學氧化作用。此等有機組份包含例如異氰酸酯製程中所用的溶劑，例如氯苯、鄰-二氯苯或對-二氯苯。倘若氣體擴散電極用作電解過程中之陰極，則氣體擴散電極的觸媒亦

可能因有機不純物而失活。此外，此等不純物可能沉積在電流收集器上，因而減弱氣體擴散電極與電流收集器之接觸，造成不想要的電壓上升。倘若使用隔膜法電解鹽酸，則所稱的有機組份可能沉積於石墨電極及/或隔膜上，因而同樣地提高電解電壓。

因此，較佳為進行從氣態產物分離光氯化反應過程中產生的氫氯酸。於分離異氰酸酯過程中得到的氣態產物流經處理，使得光氣可再度地送入光氯化反應，並且氫氯酸則送入電化學氧化作用。

氫氯酸的分離作用之進行較佳為首先經由從氣態產物流分離出光氣。經由例如在一或多個串聯冷凝器上之光氣液化作用，進行光氣分離。液化較佳於-15 至-40°C之範圍內的溫度下進行，作為所用溶劑之函數。此外，經由此種深度冷卻，可從氣態產物流移除部分溶劑殘餘物。

此外或另外地，可以一或更多階段以冷溶劑或溶劑-光氣混合物從氣流洗出光氣。已用於光氯化反應中之氯苯、鄰-二氯苯則例如為適合於此目的之溶劑。用於此目的之溶劑或溶劑-光氣混合物的溫度係在-15 至-46°C之範圍內。

從氣態產物流分離出的光氣則再度地送入光氯化反應。除惰性氣體(例如氮氣及一氧化碳)之外，於分離光氣及部分溶劑殘餘物之後所獲得的氫氯酸可包含 0.1 至 1 重量%光氣及 0.1 至 2 重量%光氣。

視情況，可進行氫氯酸之純化作用，以降低微量溶劑

的含量。藉著使氫氯酸例如通過一或多個冷阱(為溶劑物理性質的函數)，可經由例如冷凍進行此純化作用。

於視情況提供之氫氯酸純化作用的特佳具體例中，氫氯酸流係流經二個串聯的熱交換器，其中欲分離的溶劑則經冷凍為固定點，例如 -40°C 之函數。熱交換較佳係經交替地操作，氣流係於其首先流過的熱交換器中融解先前冷凍的溶劑。溶劑可再度地用於製造光氣溶液。於以正常冷凍庫用熱交換媒介(例如氟氯昂(freon)系列之化合物)處理過之下游第二熱交換器中，氣體較佳係經冷卻至低於溶劑的固定點，使得其結晶出來。當融解及結晶程序完成時，氣流及冷媒流轉變，使得得以保留熱交換器的功能。含氫氯酸之氣流可能依此方式耗盡至較佳為最大 500 ppm，特佳為最大 50 ppm，極特佳為最大 20 ppm 溶劑含量。

另外，較佳可於二個串聯的熱交換器中(例如根據美國專利第 6,719,957 號，其完整內容係合併於本案以供參考)進行氫氯酸之純化作用。因此，氫氯酸較佳係於壓力 5 至 20 巴(較佳為 10 至 15 巴)壓縮，並且經壓縮的氫氯酸則送入第一熱交換器(於溫度為 20 至 60°C ，較佳為 30 至 50°C)。依此，以來自第二熱交換器之具有溫度 -10 至 -30°C 之冷氫氯酸冷卻氫氯酸。可通過供處理或回收之有機組份因而經冷凝。通過進入第一熱交換器之氯化氫係於溫度 -20 至 0°C 離開此處，並且第二熱交換器中冷卻至溫度 -10 至 -30°C 。於第二熱交換器中出現的冷凝液係由其他有機組份與少量氫氯酸所組成。為了避免漏失氫氯酸，將從第二熱

交換器排放之冷凝液送入分離及蒸發單元。舉例來說，分離及蒸發單元可為蒸餾塔，其中氫氯酸係從冷凝液排出，並且返回第二熱交換器。亦可能使排放的氫氯酸返回第一熱交換器。於第二熱交換器中冷卻且不含有機組份之氫氯酸則通過第一熱交換器(於溫度為-10 至-30°C)。於加熱至10 至 30°C 之後，不含有機組份之氫氯酸離開第一熱交換器。

於又一較佳的替代方法中，視情況提供從有機不純物(例如溶劑殘餘物)純化氫氯酸之純化作用可於活性碳上透過吸附進行。舉例來說，於在壓差為 0 至 5 巴(較佳為 0.2 至 2 巴)下，氫氯酸係通過或經過活性碳床。流率及停留時間因而可依熟習本技藝之人士已知的方式適應於不純物含量。於其他適合的吸附劑上(例如沸石上)吸附不純物亦是可能的。

於另一亦較佳的替代方法中，可提供氫氯酸之蒸餾作用於視情況純化來自光氯化反應氫氯酸。此步驟可於從光氯化反應冷凝氣態氫氯酸之後進行。於冷凝的氫氯酸蒸餾作用中，純化過的氫氯酸係取出為頂部蒸餾產物，其中蒸餾作用係於熟習本技藝之人士已知的蒸餾用標準溫度、壓力條件下進行。

根據上述方法所分離及視情況經純化的氫氯酸接著可送入具有氧氣之 HCl 氧化階段。此 HCl 氧化階段較佳可根據 Deacon 法進行。

如以上所述，較佳係使用已知為 Deacon 法之催化法。

5 氫氯酸可於放熱平衡反應中以氧氣氧化為氯，並生成水蒸汽。反應溫度通常為 150 至 500°C，正常反應壓力為 1 至 25 巴。由於其為平衡反應，故在觸媒仍具有充足活性之最低溫度下操作是有利的。由於不需擔心選擇性喪失，故在相當高壓及對應地在較長停留時間下(相較於標準壓力)操作，可能是經濟上有利的。

10 用於 Deacon 法之適合的較佳觸媒包含氧化釐、氯化釐或其他釐化合物(於二氧化矽、氧化鋁、二氧化鈦或二氧化銦作為載體之上)。經由施加氯化釐於載體以及接著乾燥或乾燥和煅燒，可獲得適合的觸媒。除了或替代氯化釐化合物，適合的觸媒亦可包含其他貴金屬(例如金、鈮、鉑、鐵、鉍、銀、銅或銻)的化合物。再者，適合的觸媒可包含氧化鉻(III)。

15 催化性氫氯酸氧化作用可絕熱地或較佳為等溫地或大致等溫地、不連續進行，然而，較佳為連續地進行，例如以流體床或固定床法，較佳係以固定床法，特佳為在管式反應器中，在非勻相觸媒上，於反應器溫度為 180 至 500°C，較佳為 200 至 400°C，特佳為 220 至 350°C 以及壓力為 1 至 25 巴(1000 至 25000 hPa)，特佳為 1.2 至 20 巴，
20 特佳為 1.5 至 17 巴，尤其 2.0 至 15 巴下進行。

其中進行催化性氫氯酸氧化作用之正常反應裝置係於固定床或流體化床反應器中進行。催化性氫氯酸氧化作用較佳亦可以多階段進行。

於等溫或大致等溫程序中，可使用具有額外的中間冷

卻之若干個(2 至 10 個，較佳為 2 至 6 個，特佳為 2 至 5 個，尤其 2 至 3 個)串聯的反應器。氧氣可完全地與氫氯酸一起加入於第一反應器之前，或分布於不同的反應器上。個別反應器之串聯亦可合併於一裝置中。

5 適用於該方法之裝置的另一較佳具體例包含使用結構化的觸媒床，其中觸媒活性係於流動方向提高。可藉著使觸媒載體差異性浸漬活性材料或藉著以惰性材料差異性稀釋觸媒，進行觸媒床之結構化作用。舉例來說，二氧化鈦、二氧化鋯或其混合物、氧化鋁、塊滑石、陶瓷、玻璃、石墨或貴金屬鋼之環圈狀物、柱狀物或顆粒狀物可用
10 作惰性材料。當較佳使用觸媒成型本體時，惰性材料較佳應具有類似的外部尺度。

 具有任一形狀之成型本體適合作為觸媒成型本體，藥片、柱狀物、星狀物、車輪或顆粒狀物為較佳的形狀，特
15 佳者為環圈狀物、柱狀物或星狀物。

 特別地，於載體上之鈦化合物或銅化合物(亦可經摻雜)適合作為非勻相觸媒，視情況經摻雜的鈦觸媒是較佳的。二氧化矽、石墨及具有金紅石或銳鈦礦結構之二氧化鈦、
 二氧化鋯、氧化鋁或其混合物，較佳為二氧化鈦、二氧化
20 鋯、氧化鋁或其混合物，特佳為 γ -或 δ -氧化鋁或其混合物適合作為載體材料。

 可經由例如將 CuCl_2 或 RuCl_3 及視需要選用摻雜用促進劑(較佳係呈其氯化物形式)之水溶液浸漬於載體材料材料，可製得銅或鈦承載觸媒。於浸漬載體材料之後或較佳

為之前可進行觸媒之成型。

鹼金屬(例如鋰、鈉、鉀、銣及銈，較佳為鋰、鈉及鉀，特佳為鉀)、鹼土金屬(例如鎂、鈣、鋇及鋇，較佳為鎂及鈣，特佳為鎂)、稀土金屬(例如釷、釷、釷、鈾、鐳及釷，較佳為釷、釷、釷及鈾，特佳為釷及鈾)或其混合物適用於作為摻雜觸媒之促進劑。

成型的本體接著可經乾燥，並且視情況於溫度 100 至 400°C，較佳為 100 至 300°C 煅燒(例如在氮氣、氫氣或空氣氛圍下)。較佳係首先於 100 至 150°C 乾燥成型的本體，接著於 200 至 400°C 煅燒之。

於單一行程中之氫氯酸的反應較佳可限制為 15 至 90%，較佳為 40 至 85%，特佳為 50 至 70%。未經反應的氫氯酸可於分離之後部分地或完全地回收至催化性氫氯酸氧化階段。

可以有利的方式使用催化性氫氯酸氧化階段的反應熱，以產生高壓水蒸汽。此可用於操作光氯化反應器及蒸餾塔，尤其異氰酸酯蒸餾塔。

於氫氯酸與氧之氧化作用之後，分離出所形成的氯。氯分離作用可包含若干階段，即從催化性氫氯酸氧化階段的產物氣體流分離及視情況回收未經反應的氫氯酸、乾燥含有實質上為氯及氧之氣流以及從乾燥的氣流分離氯。

如上述，可經由冷卻以冷凝來自氫氯酸氧化的產物氣流之水性鹽酸，進行未反應的氫氯酸與所形成的水蒸氣之分離。氫氯酸甚至可吸收於稀鹽酸或水中。

舉例來說，圖 1 將更詳細地說明根據本發明一具體例之方法，其係闡釋整合根據一具體例之方法於製造異氰酸酯之方法的流程圖。

請看圖 1，於異氰酸酯製程的第一階段 1 中，氯 11 與一氧化碳 10 反應形成光氣 13。於下一階段 2 中，來自階段 1 之光氣 13 與胺 14(例如甲烷二胺)反應為異氰酸酯與氫氯酸的混合物 15(例如仲甲苯基二異氰酸酯，TDI)，分離及利用異氰酸酯 16(於階段 3)，並且使 HCl 氣體 17 進行純化作用 4。純化過的 HCl 氣體 18 則於 HCl 氧化程序 5 中與氧反應(此中係以採用觸媒之 Deacon 法)。

使來自階段 5 之反應混合物 19 冷卻(步驟 6)。所生成的水性鹽酸 26(視情況混合物水或烯鹽酸)則由通道流出。

以濃硫酸 21(96%)乾燥所獲得的氣體混合物 20(步驟 7)，該氣體混合物 20 係由氯、氧及二級組份(例如氮、一氧化碳等)所組成。

於純化階段 8 中，從來自階段 7 之氣體混合物 22 分離出氯 11。具有氧及二級組份之殘餘物流 23 則送入電解階段 9。電解階段係為其中陰極側氧用作反應物之 ODC 電解。

由純化階段 8 所製得的氯氣可再度地用於光氣製程 1 中。於本階段出現的含氧流 23 係用於步驟 5(HCl 氧化)及步驟 9(電解電池)。

送入電解階段 9 中之鹽酸 27 的濃度為 14 至 15 重量% HCl，從電解階段 9 排出之鹽酸 28 的濃度為 11 至 13 重量

% HCl。來自分離階段 6 之鹽酸 26 則加入鹽酸流 28，並且再度地送入電池 9。

於步驟 5 及步驟 9 中消耗的氧則由來自外部來源之氧 24 所取代。於電解電池的陰極室中未被消耗的氧 25 則循環通過，並加入來自外部來源之新鮮氧 24。

亦出現於陰極室之約 2 重量%鹽酸流 29 則送入鹽酸分離 6 中，並且於此中作為過量氣態氫氯酸的吸收劑。

根據步驟 9 之氯 30 係與含氯氣流 20 合併。

於單一階段或多階段冷卻過程中，透過冷卻單元(例如套管式熱交換器)冷卻合併的氣流 30、20，並且乾燥之。舉例來說，可於具有材料交換元件之吸收塔中，經由適當的乾燥劑進行乾燥 7。如德國專利 DE 10235476 A 中所揭示者，除分子篩或吸濕性吸附劑外，適合的乾燥劑可為硫酸。可以單一階段或多階段進行乾燥。較佳係以二階段進行乾燥，其中欲乾燥的氯係於第一階段中與較低濃度(較佳為 70 至 80%，特佳為 75 至 80%)硫酸接觸。於第二階段中，透過較高濃度的硫酸(較佳為 88 至 96%，特佳為 92 至 96%)從氯移除殘餘水分。依此方式乾燥而具有殘餘水分最多 100 ppm(特佳為最多 20 ppm)之氯(22)可通過微滴分離器，俾視情況移除仍含於其中之硫酸微滴。

接著使乾燥過的氯氣流 22 受到氯純化作用 8。

以下實施例係用於說明，而非限制本發明。

實施例

實施例 1：

將 35.9 噸/小時來自異氰酸酯工廠之純化的氫氯酸流分開為二道部分氣流。將 29.5 噸/小時送入 HCl 氧化階段，以及將 6.4 噸/小時送入 HCl 吸收階段。29.5 噸/小時 HCl 係伴隨著 12.9 噸/小時氧(含量大於 99%)送入催化性 HCl 氧化階段。氧化作用係於 333°C 及 3.4 巴進行。於反應器中之 HCl 轉化率為 85%。將離開反應器之氣體混合物冷卻至 100°C，於 HCl 吸收階段中以反應水冷凝 HCl。使來自電解階段之低鹽酸的陰極酸流 28 引入來自 HCl 吸收階段之鹽酸 26。將 32.1 噸/小時具有 HCl 濃度為 12.2 重量%之低鹽酸的陰極酸流 28 送入 HCl 吸收階段。使經冷卻的製程氣流(4.4 噸/小時 HCl、7.4 噸/小時氧、24.4 噸/小時氯、6.18 噸/小時水)與 6.4 噸/小時純化過的氫氯酸通過進入 HCl 吸收階段。於 HCl 吸收單元中，可生成 30 重量%合併低陰極酸 28 的殘餘物之鹽酸 26，並且再度地送入電解電池。從陰極酸循環(未顯示)經通道流出 2.96 噸/小時之低陰極酸 28。

以電流密度為 5 千安培/平方公尺(於 55°C)及電壓為 1.39 伏特操作電解作用。鈹-安定化的鈦係用作陽極及陰極材料。10 噸/小時氯係於由德國 DENORA 製造之塗氧化鈦陽極上逐漸產生。以 Nafion 324 型離子交換膜(由 DENORA 製造)分隔陽極及陰極半耳片。含有硫化銦承載的觸媒之氧吸收陰極(由 ETEK 製造)則用作陰極。將 100% 過量(即 9.17 噸/小時)之氧氣送入陰極半元件。於電解作用

中回收氧氣，將，1%進料量之清除流導出電解階段 9(未顯示)或用於 HCl 氧化階段 5。於陽極半電池中之壓力比陰極半電池中者為高。差壓為 200 毫巴。從陰極半電池移除 8.8 噸/小時冷凝氣流。

- 5 電解單元 9 包含 615 個電解電池、一個由具有陽極之陽極半耳片、離子交換膜及具有氧吸收陰極之陰極半耳片所組成之元件。

實施例 2：

- 10 如實施例 1，將純化過的 HCl 氣流以 35.9 噸/小時送入具有 100%過量(即 15.7 噸/小時)之氧氣送入 HCl 氧化階段。轉化率為 85%，故 5.4 噸/小時 HCl、9.0 噸/小時氧及 29.7 噸/小時氯離開反應器。將此製程氣體 19 送入以 177.8 噸/小時來自 NaCl 電解階段之低 NaCl 的含 NaCl 溶液(18.3 重量% NaCl)之第一道部分氣流操作之 HCl 吸收階段。使
15 製程氣體 19 之水和氫氯酸吸收於含 NaCl 溶液中。離開吸收階段之氣流係由以下成分組成：152.8 噸/小時水、32.5 噸/小時 NaCl、5.4 噸/小時氫氯酸。接著將此氣流合併 118.2 噸/小時含 NaCl 溶液之第二道部分氣流，添加 26.4 噸/小
20 時固態 NaCl，並且將其再度地送入 NaCl 電解階段。NaCl 電解單元係由每平方公尺為 1475 個雙極電解元件所組成。NaCl 電解作用係以具有塗貴金屬的鈦陽極之鈦製陽極半耳片進行操作。陰極半耳片則由鎳組成，並且支持塗貴金屬氧化物之鎳陰極。陽極與陰極半耳片係以 DUPONT

製之 Nafion 982 離子交換膜隔開。於陽極產生 21.2 噸/小時之氯，於陰極產生 74.8 噸/小時具有濃度 32 重量%之氫氧化鈉溶液及 0.6 噸/小時之氫。將耗盡 NaCl 之陽極液再度地部分送入 HCl 吸收階段。

5 熟習本技藝之人士當可明白，上述的具體例可施以變化，然不脫廣泛的發明概念。因此，應瞭解本發明不以所揭示的特殊具體例為限，但意欲將修飾涵蓋於本發明之精神及範圍內，其僅受限於如附申請專利範圍。

10 【圖式簡單說明】

圖 1 係闡釋整合根據一具體例之方法於製造異氰酸酯之方法的流程圖。。

【主要元件符號說明】

- 15 1 第一階段
2 第二階段
3 第三階段
4 純化作用
5 HCl 氧化程序
20 6 分離階段
7 乾燥
8 純化階段
9 電解階段
10 一氧化碳

	11	氯
	13	光氣
	14	胺
	15	異氰酸酯/氫氯酸混合物
5	16	異氰酸酯
	17	HCl 氣體
	18	純化過的 HCl 氣體
	19	反應混合物
	20	氣體混合物
10	21	濃硫酸
	22	氣體混合物
	23	含氧流
	24	來自外部來源之氧
	25	未被消耗的氧
15	26	水性鹽酸
	27	鹽酸
	28	鹽酸
	29	鹽酸流
	30	氯

五、中文發明摘要：

一種經由多階段氧化作用製造氯之方法，其係例如經由使用觸媒之氫氯酸與氧之熱反應或經由氫氯酸與氧之非熱活化反應進行，其中在反應中所形成之含有目標產物氯及水、未經反應的氫氯酸及氧以及可能的二級組份(例如二氧化碳及氮)之氣體混合物，(a)經冷卻以冷凝鹽酸為氫氯酸的水溶液以及(b)從該氣體混合物分離出所形成的氫氯酸水溶液，其特徵在於(c)經分離之氫氯酸水溶液係至少部分地送入電化學氧化階段，其中至少一部分氫氯酸經氧化為氯，(d)於步驟 d)中所出現的氯氣視情況添加於在步驟 c)中所出現的氣體混合物，(e)尤其經由硫酸清洗過之存在於步驟 c)和 e)之氣體混合物中之剩餘水則除去氧，並且視情況除去二級組份。

六、英文發明摘要：

Processes for the production of chlorine by multi-stage oxidation, for example, by thermal reaction of hydrogen chloride with oxygen using catalysts or by non-thermal
5 activated reaction of hydrogen chloride with oxygen, in which the gas mixture formed in the reaction, comprising the target products chlorine and water, unreacted hydrogen chloride and oxygen, and possibly other secondary constituents, such as carbon dioxide and nitrogen, (a) is
10 cooled to condense hydrochloric acid as an aqueous solution of hydrogen chloride and (b) the aqueous solution of hydrogen chloride formed is separated from the gas mixture, characterized in that (c) the separated aqueous solution of hydrogen chloride is fed at least partially to an
15 electrochemical oxidation in which at least part of the hydrogen chloride is oxidized to chlorine, (d) the chlorine gas occurring in step d) is optionally added to the gas mixture occurring in step c), (e) the residues of water present in the gas mixture from step c) and e), in particular by washing with
20 sulfuric acid, are removed, (f) the chlorine-rich gas mixture forming is freed of oxygen and optionally of secondary constituents.

十、申請專利範圍：

1. 一種方法，係包含：

a) 使氫氯酸與氧反應，以形成含有氯、水、殘餘氫氯酸與殘餘氧之氣體混合物；

b) 冷卻該氣體混合物，以形成氫氯酸的水溶液；以及

c) 從該氣體混合物分離至少一部分氫氯酸的水溶液，其中至少一部分經分離的水溶液受到電化學氧化作用，以形成額外的氯。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，進一步包含將額外的氯引入該氣體混合物中。

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中額外的氯之引入係於從該氣體混合物分離該水溶液部分之後進行。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，進一步包含在形成氫氯酸的水溶液之後從該氣體混合物移除至少一部分剩餘的水，以及從該氣體混合物移除至少一部分氧。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該電化學氧化作用包含隔膜電解。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該電化學氧化作用包含薄膜電解。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該電化學氧化作用係以含有石墨之電極進行。

8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該電化學氧化作用係以含有石墨且具有含銨塗層之陰極進行。

9. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該電化學氧化作用

係以含有石墨且具有含銨塗層之陰極進行。

10. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中受到該電化學氧化作用之該水溶液具有氫氯酸濃度為 10 至 25 重量%。
11. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中殘餘氫氯酸係完全地從該氣體混合物分離為該水溶液。
12. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中從該氣體混合物分離殘餘氫氯酸進一步包含以含有選自由水、稀鹽酸及其混合物所組成之群之成分之液體清洗該氣體混合物。
13. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該電化學氧化作用係以經操作為氧氣去極化陰極之氣體擴散電極進行。
14. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中該氣體擴散電極包含位於含碳觸媒層與氣體擴散層之間之導電碳材料。
15. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中該觸媒層進一步包含選自由銻、硫化銻及其組合所組成之群之成分。
16. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該電化學氧化作用係以具有含至少一種貴金屬氧化物之塗層之陽極進行。
17. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中與氧反應之氫氯酸包含來自製造異氰酸酯之程序之產物。
18. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中於移除至少一部分剩餘水及至少一部分氧之後在該氣體混合物中之氯係提供於製造異氰酸酯之程序。
19. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中與氧反應之氫氯酸包含來自製造異氰酸酯之程序之產物，並且其中於移除至少一部分剩餘水及至少一部分氧之後在該氣體混合物

中之氯係提供於製造異氰酸酯之程序。

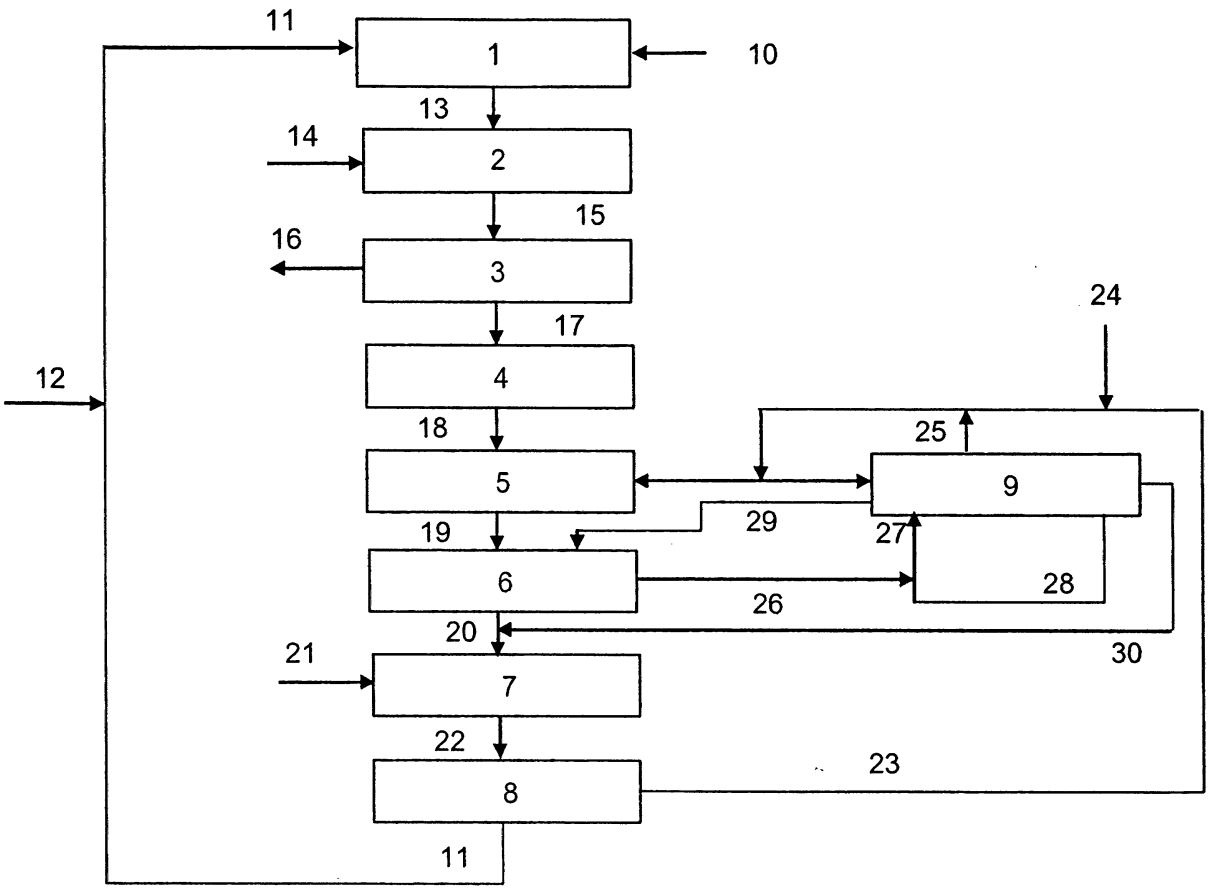
20. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該電化學氧化作用包含陽極鹼金屬氯化物電解。

21. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中氫氯酸與氧形成該氣體混合物之反應包含熱催化氧化作用。

22. 如申請專利範圍第 1 項之方法，進一步包含在該電化學氧化作用之前添加濃鹽酸於該水溶液。

23. 如申請專利範圍第 22 項之方法，其中該濃鹽酸包含一部分欲與氧反應之氫氯酸，其中該部分係於與氧反應前轉移，並且係被稀鹽酸吸收。

圖 1



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：

- | | |
|----------------|----------------|
| 1 第一階段 | 2 第二階段 |
| 3 第三階段 | 4 純化作用 |
| 5 HCl 氧化程序 | 6 分離階段 |
| 7 乾燥 | 8 純化階段 |
| 9 電解階段 | 10 一氧化碳 |
| 11 氯 | 14 胺 |
| 13 光氣 | 16 異氰酸酯 |
| 15 異氰酸酯/氫氯酸混合物 | 18 純化過的 HCl 氣體 |
| 17 HCl 氣體 | 20 氣體混合物 |
| 19 反應混合物 | 22 氣體混合物 |
| 21 濃硫酸 | 24 來自外部來源之氧 |
| 23 含氧流 | 26 水性鹽酸 |
| 25 未被消耗的氧 | 28 鹽酸 |
| 27 鹽酸 | 30 氯 |
| 29 鹽酸流 | |

5

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