



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년01월12일
(11) 등록번호 10-0936420
(24) 등록일자 2010년01월05일

(51) Int. Cl.
B01J 8/06 (2006.01) B01J 12/00 (2006.01)
B01J 19/00 (2006.01) C01B 31/28 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2004-7013342
(22) 출원일자 2003년02월12일
심사청구일자 2007년11월26일
(85) 번역문제출일자 2004년08월26일
(65) 공개번호 10-2004-0087326
(43) 공개일자 2004년10월13일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2003/001372
(87) 국제공개번호 WO 2003/072237
국제공개일자 2003년09월04일

(30) 우선권주장
10208398.3 2002년02월27일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌
US19743807963 A1
US19804231959 A1

전체 청구항 수 : 총 21 항

(73) 특허권자
바스프 에스이
독일 루트비히샤펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우:
67056)

(72) 발명자
올베르트게르하르트
독일 69221 도센하임 프랑켄베크 11
마트케토르스텐
독일 67251 프라인스하임 탈바이데 12
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
강승욱, 김진희

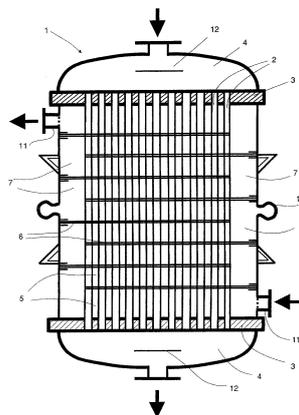
심사관 : 이성렬

(54) 포스젠을 제조하기 위한 반응기 및 방법

(57) 요약

본 발명은 고체 촉매의 존재하에서 일산화탄소와 염소를 기상 반응시켜 포스젠을 제조하기 위한 반응기(1)로서, 상기 반응기는 그 말단부가 튜브관(3)에 고정되어 있으며 반응기의 종축 방향으로 정렬되어 있는 평행 촉매 튜브(2)의 다발을 보유하고, 이 반응기(1)의 각 말단부에는 캡(4)이 구비되어 있으며, 촉매 튜브(2) 사이의 공간(5)에 반응기의 종축 방향에 수직이 되도록 배열되고 반응기의 내벽에 교대로 상호 대향하여 위치하는 통로(7)를 비어있도록 만드는 편향판(6)을 보유하고, 촉매 튜브(2)는 고체 촉매로 충전되어 있으며, 기상 반응 혼합물은 한쪽 캡(4)을 통하여 반응기의 한쪽 말단부로부터 촉매 튜브(2)를 거쳐 제2의 캡(4)을 통하여 반응기의 반대쪽 말단부로부터 방출되고, 액체 열 전달 매질이 촉매 튜브(2) 주위의 사이 공간(5)을 통과하며, 이 반응기(1)는 통로(7)의 영역에 튜브가 구비되어 있지 않은 반응기를 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

반데르마에렌루크

벨기에 베-2260 베스테를로 몰렌비크 49

네베얀스필립

벨기에 베-9170 세인트 길리스-바스 아스트슈트라
트 32

하메네커얀

벨기에 베-2870 푸르스 후그슈트라트 37

특허청구의 범위

청구항 1

하나 이상의 실린더형 반응기(1) 내에서 고체 촉매의 존재 하에 일산화탄소와 염소의 기상 반응으로 포스젠을 제조하는 방법으로서,

상기 반응기는 그 말단부가 튜브관(3)에 고정되어 있으며 반응기의 종축 방향으로 정렬되어 있는 평행 촉매 튜브(2)의 다발을 보유하고, 이 반응기(1)의 각 말단부에는 캡(4)이 구비되어 있으며, 촉매 튜브(2) 사이의 사이 공간(5)에는 반응기의 종축 방향에 수직이 되도록 배열되고 반응기의 내벽에 교대로 상호 대향하여 위치하는 통로(7)를 비워두는 편향판(6)을 보유하고, 촉매 튜브(2)는 고체 촉매로 충전되어 있으며, 기상 반응 혼합물은 한 쪽 캡(4)을 통해 반응기의 한쪽 말단부로부터 촉매 튜브(2)를 거쳐 제2의 캡(4)을 통해 반응기(1)의 반대쪽 말단부로부터 방출되고, 액체 열 전달 매질은 촉매 튜브(2) 주위의 사이 공간(5)을 통과하며,

상기 방법을 수행하기 위한 반응기(들)(1)는 통로(7)의 영역에 튜브를 포함하지 않는 것인 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 편향판(6)은 활꼴의 형태로 형성되고, 상기 모든 편향판(6)은 각각 동일한 크기의 통로(7)를 비워두며, 상기 각 통로(7)의 면적은 상기 반응기 횡단면의 5~20 %인 것인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 100~10,000개의 촉매 튜브(2)가 존재하고, 상기 각각의 촉매 튜브(2)의 길이는 1.5~6.0 m이며, 벽 두께는 2.0~4.0 mm이고, 내경은 20~90 mm인 것인 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 촉매 튜브(2)와 편향판(6) 사이에 0.1~0.6 mm의 갭(8)이 존재하고, 상기 편향판(6)은 통로(7) 영역을 제외한 반응기 내벽에 누액되지 않도록 고정되어 있는 것인 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 편향판의 두께는 8~30 mm인 것인 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 튜브관(3)에는 통풍, 배출 또는 이들 모두의 구멍(9)이 제공되고, 상기 반응기 벽에는 보정 장치(10)가 구비되어 있으며, 상기 반응기 벽에는 열 전달 매질의 도입 및 배출을 위한 포트 또는 부속 고리 채널(11)이 제공되고, 이 포트 또는 부속 고리 채널(11)의 반응기 내부로의 개구부의 횡단면은 원형 또는 직사각형이며, 개구 비율은 5~50 %인 것인 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 반응기(들)는 이 반응기 중앙부의 횡단면 둘레로 대칭적으로 구성되어 있는 것인 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 반응기(들)(1)는 복수개의 구역을 보유하고, 각각의 구역은 분할판(14)에 의하여 누액되지 않도록 상호 격리되어 있어서 열 전달 매질이 반응기(들)(1) 내부의 한 구역에서 다른 구역으로 흐를 수 없는 것인 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 2개 이상의 온도 측정점을 보유하는 다중 열전대(19)를 수용하며 반응기(1) 아래로 개방되어 있는 시이스(sheath; 17)가 하나 이상의 촉매 튜브(2) 내에 제공되는 것인 방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 직렬로 연결되어 있는 2개 이상의 반응기(1) 내에서 수행되고, 상부 반응기의 하단 캡과 하부 반응기의 상단 캡 사이의 연결 부품에 잔류 염소 함량에 대한 농도 측정점(19), 온도 측정점(20) 또는 이들 모두가 제공되어 있는 것인 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 직렬로 연결되어 있는 반응기(1) 내에서 수행되고, 제2 반응기는 제1 반응기(1)에 비하여 튜브 내경이 더 큰 촉매 튜브(2)를 보유하고, 상기 반응기(1)는 그 사이에 캡(4)이 존재하지 않은채 바로 직렬로 연결되어 있으며, 이 반응기(1) 사이에는 스페이서(16)가 제공되는 것인 방법.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 반응기(들)(1)는 안전 챔버(safety chamber)에 의하여 봉입되는 것인 방법.

청구항 13

제10항에 있어서, 상기 제2 반응기, 추가의 반응기 또는 이들 모두(1)의 외부 치수는 상류 반응기(1)의 외부 치수보다 더 작은 것인 방법.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서, 열 전달 매질로서는 물, 수산화나트륨 수용액, 또는 하나 이상의 염소화된 탄화수소가 사용되고, 기상 반응 혼합물과 액체 열 전달 매질은 교차 역류(cross-counter-current) 또는 교차 병류(cross-cocurrent)로 반응기(1)를 통과하는 것인 방법.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서, 일산화탄소 및 염소는 1.01~1.10의 몰비로 위 또는 아래로부터 촉매 튜브(2)를 통과하고, 반응기(1)의 종축은 수직인 것인 방법.

청구항 16

제1항 또는 제2항에 있어서, 촉매 튜브(2) 내에 장입된 고체 촉매는 구형, 원뿔형, 실린더형, 압출물형, 고리형 또는 펠렛형인 활성탄 또는 적어도 부분적으로 연속 기공형인 탄소 발포체이고, 기상 반응 혼합물이 공급되는 말단부의 촉매 튜브(2) 영역은 이 촉매 튜브(2)의 총 길이의 5~20 %가 비활성 물질로 충전되어 있는 것인 방법.

청구항 17

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 촉매 튜브(2)는 열 전달 매질층에 대한 열 전달 계수가 500~2,000 W/m²/K인 것인 방법.

청구항 18

고체 촉매의 존재 하에 일산화탄소와 염소의 기상 반응으로 포스겐을 제조하기 위한 실린더형 반응기(1)로서, 상기 반응기는 그 말단부가 튜브관(3)에 고정되어 있으며 반응기의 종축 방향으로 정렬되어 있는 평행 촉매 튜브(2)의 다발을 보유하고, 이 반응기(1)의 각 말단부에는 캡(4)이 구비되어 있으며, 촉매 튜브(2) 사이의 사이 공간(5)에는 반응기의 종축 방향에 수직이 되도록 배열되고 반응기의 내벽에 교대로 상호 대향하여 위치하는 통로(7)를 비워두는 편향판(6)을 보유하고, 반응기(1)는 통로(7) 영역에 튜브를 포함하지 않으며, 촉매 튜브(2)는 고체 촉매로 충전되어 있고, 기상 반응 혼합물은 한쪽 캡(4)을 통해 반응기의 한쪽 말단부로부터 촉매 튜브(2)를 거쳐 제2의 캡(4)을 통해 반응기의 반대쪽 말단부로부터 방출되고, 액체 열 전달 매질은 촉매 튜브(2) 주위의 사이 공간(5)을 통과하며,

최하단 편향판(6)과 최상단 편향판(6)은 각각, 각각의 튜브관(3)으로부터의 간격이 연속 편향판(6) 사이의 간격보다 크고, 상기 촉매 튜브(2)와 편향판(6) 사이에 0.1~0.6 mm의 갭(8)이 존재하며, 상기 촉매 튜브(2)는 스테인레스 강 또는 이중강으로 이루어진 것인 실린더형 반응기(1).

청구항 19

제18항에 있어서, 최하단 편향관(6)과 최상단 편향관(6)은 각각의 튜브판(3)으로부터의 간격이 2개의 연속 편향관(6) 사이의 간격보다 각각 1.5배 더 큰 것인 반응기(1).

청구항 20

제18항에 있어서, 상기 편향관(6)은 활꼴의 형태로 형성되고, 상기 모든 편향관(6)은 동일한 크기의 통로(7)를 비워두며, 상기 각 통로(7)의 면적은 상기 반응기 횡단면의 5~20 %이고, 상기 촉매 튜브(2)와 편향관(6) 사이에 0.2~0.3 mm의 갭(8)이 존재하는 것인 반응기(1).

청구항 21

제18항에 있어서, 100~10,000개의 촉매 튜브(2)를 포함하고, 상기 각 촉매 튜브(2)의 길이는 1.5~6.0 m이며, 벽 두께는 2.0~4.0 mm이고, 내경은 20~90 mm인 것인 반응기(1).

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 고체 촉매의 존재하에서 일산화탄소 및 염소의 기상 반응을 통해 포스겐을 제조하기 위한 반응기, 장치 및 이 반응기 또는 장치를 사용하여 포스겐을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 산업적으로 포스겐은 고체 촉매 바람직하게는, 활성탄의 존재하에 일산화탄소 및 염소의 접촉 기상 반응에서 제조된다. 이 반응은 강한 발열 반응이다(생성 엔탈피 = -107.6 kJ/mol). 이 반응은 일반적으로 문헌[Ullmanns Enzyklopadie der technischen Chemie, Vol.A 19, pp 413~414]에 기재된 방법에 의하여 셸-앤드-튜브(shell-and-tube) 반응기에서 수행된다. 이 방법에서는, 입도가 3~5 mm 범위인 과립형 촉매를 내경이 50~70 mm인 튜브내에 장입시킨다. 이 반응은 40~50℃에서 개시되고, 이때 튜브내 온도는 약 400℃까지 상승한 다음, 급냉한다. 일산화탄소를 다소 과량으로 사용하면, 모든 염소와 반응하게 되어 무염소(chlorine-free) 포스겐을 얻을 수 있다. 이 반응은 대기압 또는 초대기압, 일반적으로 2~3 bar에서 수행될 수 있으므로, 포스겐은 냉각수에 의해 응결될 수 있다.

<3> 포스겐은 실질적으로 모든 화학 분야에 있어서 중간체 및 최종 생성물 제조시 중요한 화학 물질이다. 가장 다량

으로 사용되는 경우는 폴리우레탄 화학 산업에서 디이소시아네이트 구체적으로, 톨릴렌 디이소시아네이트 및 디페닐메탄 4,4-디이소시아네이트를 제조하는 경우이다. 촉매 튜브들 사이를 순환하는 열 전달 매질에 의해 반응 열을 보다 용이하게 제거하기 위해서, 이 촉매 튜브들 사이에 편향판(deflection plate)을 설치하여 촉매 튜브로 열 전달 매질을 역류시킨다.

<4> 포스겐을 제조하기 위한 공지의 셀-앤드-튜브 반응기는 튜브가 조밀하게 밀집되어 있어 반응기의 내부 공간을 최대한 활용할 수 있고, 이 촉매 튜브들 사이에는 편향판이 존재한다. 이러한 편향판은 길이가 비교적 짧게 유지되는데, 즉 반응기의 내벽까지 뻗어있지는 않은 편향 영역에 구비되어 있지만, 그 대신에 반응기의 총 횡단면 중 약 25~30 % 정도를 비어 있는 상태로 남겨두어, 열 전달 매질에 의한 압력 강하를 제한하므로, 열 전달 매질에 대한 순환식 펌프의 작동에 따른 비용을 저감시킬 수 있다. 편향 영역에서, 열 전달 매질의 흐름 프로파일(flow profile)은 촉매 튜브 주위에서 횡류(transverse flow)로부터 종류(longitudinal flow)로 바뀐다. 이러한 촉매 튜브는 냉각되지 않기 때문에, 편향 영역의 촉매 튜브가 부식된다는 문제가 있다.

발명의 상세한 설명

<5> 이와 같이 편향 영역의 촉매 튜브가 부식되는 것을 막고, 비겔보기 속도(specific superficial velocity)를 증가시켜 성능을 높일 수 있는, 포스겐을 제조하기 위한 반응기를 제공하는 것이 본 발명의 목적이다.

<6> 이에 본 발명자들은 상기와 같은 목적이 고체 촉매의 존재하에 일산화탄소 및 염소를 기상 반응시켜 포스겐을 제조하기 위한 반응기에 의해서 달성된다는 것을 발견하였는데, 여기서 이 반응기는, 반응기의 횡축 방향으로 정렬되어 있고, 말단부가 튜브관에 고정되어 있는 평행 촉매 튜브 다발을 보유하며, 반응기의 각 말단부에는 캡(cap)이 존재하고 상기 반응기는 또한 촉매 튜브 사이의 사이 공간 내에서 반응기의 종축 방향에 수직이 되도록 배열되고, 반응기의 내벽에 교대로 상호 대향하여 위치하는 통로가 비어 있는 편향판도 구비되어 있을 뿐만 아니라, 촉매 튜브는 고체 촉매로 충전되어 있고, 기상 반응 혼합물은 한쪽 캡을 통하여 반응기의 한쪽 말단부로부터 촉매 튜브들을 거쳐 제2의 캡을 통해 반응기의 반대쪽 말단부로부터 분리되어 나오며, 액체 열 전달 매질은 촉매 튜브 즉, 통로 영역 내에 튜브가 존재하지 않는 본 발명의 반응기 주변의 사이 공간을 통과한다.

<7> 본 발명의 명세서에서, 통로(passage)란 용어는 반응기내 편향판의 자유 단부와 내벽 사이에 존재하는 영역을 의미한다.

<8> 본 발명에 따라서 구체화되는 바와 같이, 반응기내 통로 영역을 비워두면, 비록 보다 적은 수의 촉매 튜브 모두가 반응기내에 수용됨에도 불구하고 포스겐 제조를 위한 반응기의 용량은 고정된 내부 용적을 갖고 냉매가 다량 함유되어 있으며 튜브가 조밀하게 밀집되어 있는 반응기에 비하여 1.5~2.0 배만큼 증가할 수 있다는 사실을 파악하였다.

<9> 뿐만 아니라, 고체 촉매의 존재하에서 일산화탄소 및 염소의 기상 반응에 의해 포스겐을 제조하기 위한 본 발명의 반응기는 반응기 벽의 열 스트레스를 평정하기 위한 보정 장치(compensator) 없이도 제작될 수 있음을 파악하였다: 이 경우 발열 반응에 의해 유발되는 촉매 튜브 벽의 온도 상승은 튜브 벽의 내부 영역에서만 일어나므로, 촉매 튜브의 대부분의 길이에 걸쳐 온도가 상승하게 되어, 튜브관에 있는 촉매 튜브 접합부의 용접 접합선에 가하여지는 스트레스는 줄어든다. 이러한 효과는 촉매 튜브의 길이가 길수록 특히, 촉매 튜브의 길이가 2.5 m 이상인 경우에 더욱 커진다. 반응기 벽에 보정 장치가 존재하지 않음에 따라, 이 반응기는 전체적으로 더욱 경질화되고, 또한 튜브관의 두께는 그다지 두꺼워지지 않는다. 이로써 보다 경량의 장치를 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 장치의 총 길이는 변하지 않으면서 촉매를 충전시키는데 사용될 수 있는 촉매 튜브의 길이는 더욱 길어지게 되어, 반응기의 작동 시간도 길어진다. 그러므로, 예를 들어, 촉매 충전 길이를 약 40 cm까지 늘리면, 연간 주문되는 반응기의 제작 시간이 증가하게 된다. 더욱이, 보정 장치가 없는 반응기는 보다 저렴해진다.

<10> 본 발명의 반응기의 형태는 원칙적으로 제한되지 않는다. 예를 들어, 횡단면이 정사각형이거나 또는 직사각형인 경우 보다도 원통형인 것이 바람직하다.

<11> 촉매 튜브 다발 즉, 다수의 촉매 튜브는 반응기의 길이 방향으로 서로 평행하게 배치된다. 촉매 튜브의 수는 100~10,000 개, 특히 1,000~3,500 개인 것이 바람직하다.

<12> 촉매 튜브는 내부식성 재료 예를 들어, 스테인레스 강 바람직하게는, 이중 강(duplex steel) 1.4462, 스테인레스 강 1.4571 또는 스테인레스 강 1.4541로 이루어져있다. 전체 반응기는 전술한 재료 특히, 이중 강 또는 스테인레스 강으로 제조되는 것이 바람직하다.

<13> 각 촉매 튜브의 벽 두께는 2.0~4.0 mm 특히, 2.5~3.0 mm이고, 내부 튜브 지름은 20~90 mm, 바람직하게는 30

~35 mm이다.

- <14> 촉매 튜브의 길이는 바람직하게는 1.5~6.0 m 특히, 2.0~3.5 m인 것이 바람직하다.
- <15> 촉매 튜브는, 촉매 튜브의 외부 지름에 대한 촉매 튜브에 바로 인접하여 존재하는 중심부 공간의 비율이 1.15~1.4의 범위, 바람직하게는 1.2~1.3의 범위가 되고, 촉매 튜브가 반응기내 삼각점의 형태로 배열되도록 반응기 내부에 배열되는 것이 바람직하다.
- <16> 2개의 말단부에서, 접촉 튜브는 바람직하게는 용접에 의해서 액체가 새지 않도록 튜브관에 고정된다. 이와 유사하게 상기 튜브관은 내부식성 재료, 바람직하게는 스테인레스 강, 구체적으로는 이중 강, 특히 바람직하게는 촉매 튜브와 동일한 재료로 이루어져 있다.
- <17> 반응기가 실린더형 장치인 경우, 이 반응기의 내부 지름은 0.5~6.0 m, 바람직하게는 1.0~3.0 m이다.
- <18> 반응기의 양 말단부는 캡에 의해 외부로부터 차단된다. 반응 혼합물은 하나의 캡을 통하여 촉매 튜브에 공급되며, 생성물 스트림은 반응기의 다른쪽 말단부의 캡을 통하여 격리된다.
- <19> 기류를 균일하게 분배하기 위한 가스 분배 장치 예를 들어, 판형 특히, 천공된 판형의 가스 분배 장치는 캡에 위치하는 것이 바람직하다.
- <20> 촉매 튜브 사이의 사이 공간에서, 편향관은 반응기의 종축 방향에 수직이 되도록 배열되어, 반응기 내벽에 서로 교대로 대향하여 위치하고 있는 통로를 비어 있게 만든다. 편향관은 열 전달 매질이 촉매 튜브를 가로질러 흐르도록 촉매 튜브들 사이의 사이 공간에 존재하는, 반응기내 순환하는 열 전달 매질을 편향시켜, 열을 용이하게 제거한다. 이와 같이 촉매 튜브에 대하여 유리한 횡류를 형성시키기 위해서, 편향관은 반응기의 내벽에 서로 교대로 대향하고 있는 열 전달 매질 통로를 비어있는 상태로 남겨 두어야 한다.
- <21> 편향관의 수는 약 6개~약 21개인 것이 바람직하다. 이 편향관은 상호 동일한 간격으로 배열되어 있는 것이 바람직하나, 최하단 편향관과 최상단 편향관은 각각 튜브관으로부터의 간격이 2개의 연속 편향관들 사이의 간격보다 더 큰 간격으로(바람직하게는 약 1.5 배로) 존재하는 것이 바람직하다.
- <22> 비어있는 통로는 원칙적으로 임의의 형태를 띌 수 있다. 실린더형 반응기의 경우, 상기 통로는 활꼴의 형태를 띠는 것이 바람직하다.
- <23> 모든 편향관은 동일한 크기의 통로가 비어있는 것이 바람직하다.
- <24> 각 통로 영역은 반응기 횡단면의 5~20 %를 차지하는 것이 바람직하고, 8~14 %를 차지하는 것이 특히 바람직하다.
- <25> 편향관은 촉매 튜브 주위를 봉입시키지 않고 열 전달 매질의 전체 흐름중 40 부피% 이하로 이 흐름을 누출시킬 수 있는 것이 바람직하다. 이러한 목적으로, 폭 0.1~0.6 mm, 바람직하게는 0.2~0.3 mm인 갭이 촉매 튜브와 편향관 사이에 제공된다.
- <26> 편향관은, 통로 영역을 제외한 반응기 내벽에 누출되는 것을 방지하기 위해 이 내벽을 봉입시켜, 반응기의 내벽에서 추가로 누출되지 않도록 하는 것이 유리하다.
- <27> 편향관은 내부식성 재료 바람직하게는 스테인레스 강, 특히, 이중 강으로 이루어져 있고, 두께는 8~30 mm인 것이 바람직하며, 10~20 mm인 것이 특히 바람직하다.
- <28> 상기 촉매 튜브는 고체 촉매, 바람직하게는 활성탄으로 충전된다. 촉매 튜브내 촉매층의 자유 부피(free volume)는 0.33~0.5인 것이 바람직하고, 0.33~0.40인 것이 특히 바람직하다.
- <29> 양 튜브관은 모두 통풍 구멍 및/또는 배수 구멍 즉, 반응기 횡단면에 대칭적으로 분포되어 있는 부위가 복수개, 바람직하게는 2~4개 제공되는 것이 바람직하고, 여기서 외부를 향하고 있는 개구부는 반응기의 외벽상에 용접되어 있는 하프-셸(half-shell) 형태를 이루는 것이 바람직하다.
- <30> 열팽창의 균형을 맞추기 위해서, 보정 장치는 반응기의 외벽에 제공되는 것이 바람직하다.
- <31> 열 전달 매질을 촉매 튜브들 사이의 사이 공간으로, 그리고 이 공간으로부터 도입 및 방출시키는 것은, 반응기 내부를 향한 개구부를 보유하고, 횡단면이 바람직하게는 원형 또는 직사각형이며, 개구 비율이 5~50 %, 바람직하게는 15~30 %인 반응기의 외벽에 존재하는 포트(port) 또는 구획-고리(part-ring) 채널을 통하여 이루어지는 것이 바람직하다.

- <32> 이 반응기는 반응기의 중간에 있는 횡단면 둘레로 대칭인 것이 바람직하다. 이러한 바람직한 구체예에서, 수직 반응기는 동일한 상단 및 하단 구획을 보유한다. 본 발명의 목적에 있어서, 이는 곧 반응기를 지지해주는 모든 연결부와 반응기 브래킷(bracket)이 대칭적으로 배열되어 있다는 것을 의미한다. 열점 구역(hot spot zone)이 이동함에 따라서 반응이 진행될때, 촉매는 상이한 영역에서 상이한 정도로 소모된다. 이와 유사하게, 촉매 튜브는 상이한 영역에서 각각 스트레스를 받게 되며, 임의의 영역중 상기 열점 구역에서 스트레스를 가장 많이 받게 된다. 이러한 열점 구역에 있어서, 처음에 촉매 튜브의 내벽을 부식시키면, 촉매 튜브가 썩 위험이 있다. 이와 같이 튜브가 썩는 경우, 전체 반응기는 촉매가 충전되어 있지 않고 비어 있어야 하며, 열 전달 매질 및 밖으로 꺼내어진 촉매 충전물은 수일간 질소로 플러싱(flushing)되어야 한다. 누출되고 있는 튜브(들)는 촉매를 대체 및 재충전해야 한다. 이러한 위험은 부식이 어느 정도 상당한 수준에 이르기 전 적절한 시기에 반응기를 전환시켜, 열점 영역이 예전에는 스트레스를 덜 받았던 촉매 튜브의 일부로 이동하도록 만들 수 있는 전술한 대칭형 형태를 취함으로써 경감될 수 있다. 이로써 반응기의 작동 시간은 상당히(종종 두배 정도) 증가될 수 있다.
- <33> 유리한 구체예에서, 본 발명의 반응기는 복수개의 구역 특히, 2개 또는 3개의 구역을 보유하며, 상기 구역들은 상이한 방식으로 냉각된다. 그중에서도 2구역 반응기가 특히 바람직하다. 본 발명의 구체예는 브롬이 거의 오염되어 있지 않은 염소가 포스겐 생성 반응에 대한 출발 물질로서 사용될 때 특히 유리하게 사용될 수 있다. 이 경우, 포스겐 생성 반응은 브롬으로 오염되어 있는 염소를 사용하는 경우 보다도 훨씬 천천히 진행되는 것이 관찰되었다. 그 이유는, 염소를 사용하여 상기 반응을 촉진시키는 활성탄으로 브롬의 자유 라디칼을 형성시킬 수 있기 때문이다. 예를 들어, 브롬이 거의 오염되어 있지 않은 염소를 사용함으로써 인하여 포스겐 형성 반응이 보다 서서히 진행된다면, 근본적으로 열 전달 매질의 유입구 온도를 상승시켜, 포스겐으로의 총 전환율을 증가시킬 수 있다. 그러나, 이는 단지 제한된 정도로만 가능한데, 그 이유는 액체 열 전달 매질이 촉매 튜브의 외벽을 가열시킬 수 있고, 이에 따라서 열 전달 및 반응 조건이 더 이상 확보되지 않기 때문이다.
- <34> 이러한 이유로, 2개의 상이한 냉각 구역 즉, 반응 혼합물에 순행하면서 보다 강력하게 냉각되는 제1 구역(즉, 주요 반응 영역; main reaction region)과, 보다 약하게 냉각되는 제2 구역(즉, 반응후 영역(after-reaction region) 또는 잔류물이 전환되는 영역)을 보유하는 2구역 반응기(two-zone reactor)로서 유리한 구체예가 제공된다. 상기 제1 구역에서의 냉각은 제2 구역에서의 냉각의 경우보다 더 저온인 열 전달 매질을 사용하여 수행되는 것이 바람직하다.
- <35> 상기 2개의 구역은 촉매 튜브들 사이의 사이 공간에 존재하는 분할판으로 액체가 새지 않도록 하는 방식으로 상호 격리되어 있어서, 열 전달 매질은 반응기내 한 구역에서 다른 구역으로 흐를 수 없다. 상기 촉매 튜브들은 분리판으로 굴곡되거나 또는 유압적으로 확장되어 봉입된다. 분할판의 두께는 15~60 mm, 바람직하게는 30~50 mm인 것이 유리하다.
- <36> 3구역 반응기(three-zone reactor) 또는 다중 구역 반응기(multizone reactor)의 경우, 2개 이상의 분할판이 상용하도록 제공되어 각각의 구역들을 상호 구분한다.
- <37> 열 스트레스를 평정하기 위해, 보정 장치는 각 반응 구역내 반응기 벽에 제공되는 것이 유리하다.
- <38> 2구역 반응기의 경우, 구역 1 : 구역 2의 길이비는 1:1~3:1일 수 있으며, 유리하게는 2:1일 수 있다.
- <39> 2구역 반응기의 촉매 튜브의 총 길이는 일반적으로 2.5~6.0 m, 바람직하게는 3.0~4.0 m이다.
- <40> 반응의 진행 정도는 제2 구역으로부터 유출되는 열 전달 매질의 출구에서의 온도에 의해 모니터링될 수 있다. 만일 이 온도가 다소 상승한다면, 출구와 대면하고 있는 반응물이 반응기의 하단 영역으로 이동하고 있다는 증거가 된다.
- <41> 제2 구역에서는 제1 구역에서보다 열 전달 매질의 부피 유량이 더 작아야 한다. 상기 제2 구역을 나오는 열 전달 매질 스트림은 제1 구역으로 들어가는 열 전달 매질 스트림과 합하여져, 총 부피가 더욱 큰 열 전달 매질이 제1 구역을 통과하여 흐르게된다.
- <42> 열 전달 매질에 대한 편향관은 2구역, 3구역 또는 다중 구역 반응기의 모든 구역에 튜브가 없는 것이 바람직하다.
- <43> 2개 이상의 온도 측정점을 다중 열전대에 구비하기 위한 시이스(sheath) 즉, 반응기 밑에 개방형 말단부가 존재하는 시이스는 촉매 튜브중 하나 이상에 제공되는 것이 바람직하다. 이 시이스는 포트에 의하여 반응기의 하단 캡을 통해 삽입된다. 하단 촉매 튜브 영역의 반응 온도가 보다 더 낮기 때문에 이 시이스를 이 영역에 배치하는 것이 유리하다. 일반적으로, 포스겐 반응기의 상단 촉매 튜브 영역의 온도는 더 높기 때문에, 포스겐 및 염소를

포함하는 잠식적인(aggressive) 반응 혼합물로 인하여 재료에 가하여지는 스트레스가 더 크다. 다른 한편으로 하단 촉매 영역의 온도는 훨씬 낮기 때문에, 상기 시이스를 제안한 바와 같이 이 영역에 배치시키면, 시이스 재료에 가하여지는 스트레스는 더 작다. 다중 열전대는 하드 와이어식(hard-wired)인 것이 바람직하며, 2개 이상, 바람직하게는 10개 이하의, 바람직하게는 일정하게 이격되어 있는 온도 측정점을 보유한다. 온도 측정은 반응의 진행을 모니터링할 수 있고, 촉매 활성을 측정할 수 있으며 촉매를 교환하는 적절한 시간을 결정할 수 있게 한다.

- <44> 본 발명은 또한 고체 촉매의 존재하에 일산화탄소와 염소의 기상 반응에 의하여 포스젠을 제조하기 위한 장치를 제공하는데, 이 장치는 직렬로 연결되어 있는 전술한 유형의 반응기를 2 이상 포함하며, 잔류하는 염소 함량에 대한 농도 측정점 및/또는 온도 측정점은 상부 반응기의 하단 캡과 하부 반응기의 상단캡 사이의 연결 부품에 제공되는 것이 바람직하다.
- <45> 2개의 반응기는 직렬로 연결되는 것이 바람직하며, 이중 제2 반응기는 내부 튜브 지름이 제1 반응기보다 더 큰, 특히 내부 튜브 지름이 20~110 mm, 바람직하게는 60~90 mm인 촉매 튜브를 보유하는 것이 바람직하다.
- <46> 추가의 구체예에서, 2개 이상의 반응기들은 그 사이에 캡이 없이 서로 직접 직렬 배치되어 연결될 수 있다. 2개의 반응기는 직렬로 직접 연결되는 것이 바람직하다. 인접한 튜브관들 즉, 제1 반응기의 하단 튜브관과 제2 반응기의 상단 튜브관은 이들을 어느 정도 일정 간격으로 이격시켜주는 스페이서(spacer)에 의해 상호 연결되어, 반응 혼합물이 제2 반응기에 도입되기 이전에, 제1 반응기의 촉매 튜브를 거쳐 나오는 반응 혼합물을 역혼합시킬 수 있는 것이 유리하다.
- <47> 전술한 바와 같은 반응기 또는 장치는 안전 챔버에 의해 봉입되는 것이 유리할 수 있다. 이 경우, 제2 반응기 및/또는 추가 반응기의 외부 치수는 상류 반응기보다 더 작은 것이 바람직하므로, 이 반응기들을 보다 용이하게 교체할 수 있다.
- <48> 본 발명은 또한 전술한 바와 같이 반응기내에서 고체 촉매의 존재하에 일산화탄소 및 염소를 기상 반응시켜 포스젠을 제조하는 방법을 제공한다.
- <49> 본 발명의 방법에 사용된 액체 열 전달 매질은 물, 수산화나트륨 수용액 또는 하나 이상의, 바람직하게는 염소화된 탄화수소 구체적으로, 모노클로로벤젠인 것이 바람직하다.
- <50> 본 발명의 방법은 기상 반응 혼합물 및 열 전달 매질의 흐름 방향에 따라서 제한되는 것은 아니다; 기상 반응 혼합물 및 액체 열 전달 매질은 교차 역류(cross-counter-current) 또는 교차 병류(cross-cocurrent) 방식으로 반응기를 통과할 수 있다. 기상 반응 혼합물은 반응기의 상부 또는 저부로부터 반응기의 촉매 튜브들을 거쳐 캡에 의해 수월하게 통과될 수 있다.
- <51> 촉매 튜브내에 장입된 촉매는 활성탄으로서, 특히, 구, 원뿔, 실린더, 압출물, 고리 또는 펠렛의 형태인 것이 바람직하다. 기상 반응 혼합물이 공급되는 말단부에 가장 근접한 촉매 튜브 영역은, 촉매 튜브의 전체 길이의 5~20%, 바람직하게는 5~10%가 비활성 재료로 충전되어 있는 것이 특히 바람직하다.
- <52> 적어도 부분적으로 연속 기공형인 탄소 발포체는 촉매 튜브내에 촉매로서 장입될 수 있는 것이 유리할 수 있다. 이러한 촉매는 내부 면적이 매우 크기 때문에 특히 유리하다.
- <53> 촉매 튜브들은 이 튜브의 열 전달 매질에 대한 열 전달 계수가 500~2,000 W/m²/K 특히, 1,000~1,500 W/m²/K가 되도록 반응기의 내부에 정렬되어 배치되는 것이 바람직하다.
- <54> 본 발명의 방법은 일산화탄소 및 염소를 1.01~1.10, 특히 1.03~1.06의 몰비로 상부 또는 저부로부터 촉매 튜브를 통과시켜 수행하는 것이 바람직하며, 이때 반응기의 종축은 수직 정렬된다.
- <55> 본 발명의 방법에서, 반응기내 압력은 2~10 절대 bar(bar absolute) 특히, 3~5 절대 bar인 것이 바람직하다.
- <56> 반응기를 통과할 때의 표면 속도는 흐름이 진행되는 반응 튜브 횡단면적 1 m²당 1초 동안 포스젠이 0.5~4 kg흐르는, 특히 흐름이 진행되는 반응 튜브 횡단면적 1 m²당 1초 동안 포스젠이 1.5~3 kg흐르는 것이 바람직하다. 따라서, 본 발명의 반응기의 표면 속도는 종래의 포스젠 반응기에 비하여 증가된다.
- <57> 본 발명은 이하 도면 및 실시예에 의하여 설명된다.
- <58> 도 1은 본 발명에 의한 반응기(1)의 바람직한 구체예의 종단면도를 나타내는 것으로서, 이 반응기는 서로 반응기(1)의 종축 방향으로 병렬 고정되고 튜브관(3)으로 봉입된 촉매 튜브 다발(2)을 보유하고, 반응기(1)와 가스

분배 장치(12)의 양 말단부에는 캡(4)이 장착되어 있다. 액체 열 전달 매질이 흐르는 촉매 튜브들(2) 사이의 사이 공간에는, 편향판(6)이 반응기의 종축 방향에 수직으로 배열되어 있어서, 반응기 내벽에 상호 대향하여 교대로 위치하는 통로(7)를 비어있게 한다.

- <59> 환형 채널의 포트 또는 구획(11)은 열 전달 매질의 도입 및 배출에 사용된다. 열 스트레스를 평정하기 위하여, 보정 장치(10)는 반응기 벽에 제공된다.
- <60> 도 2에 나타난 더욱 바람직한 구체예는 반응 혼합물 및 열 전달 매질의 흐름(교차 병류)이 도 1에 나타난 구체예와 상이하다.
- <61> 도 2에 나타난 바와 같이, 촉매 튜브(2)는 기상 반응 혼합물이 도입되는 영역중의 비활성 물질로 충전되는 것이 바람직하다.
- <62> 도3에 나타난 횡단면도는 반응기 내벽의 특정 영역중에 편향판(6)에 의해 비어 있는 통로(7)의 바람직한 형태 즉, 활꼴 형태를 나타내고 있다.
- <63> 도 4는 바로 인접하여 있는 촉매 튜브들의 중심간 간격이 모두 동일하게 t인 삼각 위치를 형성하는 촉매 튜브(2)의 바람직한 배열을 나타낸다.
- <64> 도 5의 확대도는 촉매 튜브(2) 및 편향판(6) 사이에 갭(8)이 바람직하게 제공되어 있는 것을 나타낸다.
- <65> 도 6은 튜브관(3) 외부에 존재하는 통풍 및/또는 배수 구멍(9)의 바람직한 배열을 나타낸다. 외부에 존재하는 통풍 및/또는 배수 구멍의 개구부는 도 6에 나타난 바와 같이, 수집기인 용접 하프 셸에 의해 덮여 있다.
- <66> 도 7은 통풍 포트(13)에 의한 통풍 수단의 다른 유형을 나타낸다. 본 발명을 위해서, 반응기 벽에 구멍을 뚫고 포트는 튜브관의 약 20 mm 아래에 용접된다.
- <67> 도 8에 종단면도로 나타난 반응기는 촉매 튜브들(2) 사이의 사이 공간(5)을 제1 상단 구역과 제2 하단 구역으로 누출되지 않도록 분할하는 분할판(14)을 보유한다. 이 도면으로부터, 본 방법을 수행하는 바람직한 방법에서, 제2 구역을 나오는 열 전달 매질의 내부 스트림은 제1 구역으로 공급되는 열 전달 매질의 스트림으로 혼합될 수 있음을 알 수 있다.
- <68> 도 9는 도 8에 나타난 반응기 즉, 촉매 튜브(2)가 분할판(14)으로 확장되어 촉매 튜브(2)와 분할판(14) 사이의 갭(15)이 봉입되는, 누출 방지 롤링-인 튜브(rolling-in tube) 또는 유압 튜브를 자세히 나타내는 것이다.
- <69> 도 10은 분할판(14)에 의해 누출 방지된 형태로 상호 분리되어 있는 3개의 구역을 보유하는 반응기(1)의 더욱 바람직한 구체예를 나타내는 것이다.
- <70> 도 11은 상부 반응기에는 하단 캡이 없고 하부 반응기에는 상단 캡이 없는, 직렬로 직접 연결된 2개의 반응기의 배열을 나타내는 것이다. 스페이서(16)는 상부 반응기의 하단 튜브관과 하부 반응기의 상단 튜브관 사이에 제공된다. 이 경우 양 반응기는 열 전달 매질에 대한 편향 영역에 튜브가 존재하지 않는다.
- <71> 도 12에 나타난 구체예는 제2 반응기가 모든 위치에 튜브를 갖고 있다는 점에서 즉, 열 전달 매질에 대한 편향 영역에조차도 촉매 튜브가 제공된다는 점에서 전술한 구체예와 상이하다.
- <72> 도 13은 직렬로 연결되어 있는 2개의 반응기(1)를 포함하고, 제1 반응기(1)의 하단 캡(4)을 통해 외부로 개방되어 있어서 다중 열전대(18)를 장착할 수 있는 시이스(17)를 보유하는 장치를 나타내는 것이다. 상기 2개의 반응기(1) 사이의 연결부에는 잔류 염소 함량에 대한 농도 측정 셀(19) 및 온도 측정점(20)이 제공된다.
- <73> 도 14는 반응기(1)의 하단 캡(4)내 포트(22)를 통해 외부로 개방되어 있는 시이스(17)에 복수개의 온도 측정점을 보유하는 다중 열전대(18)의 배열을 나타낸다. 도 14는 또한 촉매 튜브(2)내에 있는 촉매에 대한 지지체(21)를 상세히 나타내고 있다.

실시예

- <87> 본 발명은 이하의 실시예를 통해 예시된다.
- <88> 염소 7087 kg/h 및 일산화탄소 2913 kg/h을 실린더형 셀-앤드-튜브 반응기의 촉매 튜브[1256개 촉매 튜브의 각각의 길이는 3000 mm이고, 튜브의 내부 지름은 39.3 mm이며, 벽 두께는 2.6 mm이고, 반응 혼합물이 공급되는 영역중 길이 200 mm 정도의 위치에는 비활성 세라믹 재료가 충전되어 있으며, 그 다음 2700 mm까지는 활성탄을 포함하고 촉매 입자의 지름은 4 mm이고, 길이가 5 mm이며, 공극율이 0.404인 실린더형 촉매층으로 충전된 촉매 튜

브]에, 4 절대 bar의 반응 가스 도입 압력 즉, 반응기의 반응 가스 상류 압력으로 통과시켜, 약 10,000 kg/h의 포스겐 생성물 스트림을 얻었다.

<89> 이 반응기는 활꼴 형태를 띠는 통로가 비어 있고, 각 통로는 반응기 총횡단면의 약 15 %를 차지하며, 그 통로가 반응기의 각 편향판 자유 말단부와 내벽 사이의 영역에 교대로 위치하는 10개의 편향판이 설치되어 있다.

<90> 촉매 튜브는 이중 강 1.4462로 제작하였다.

<91> 몰비 1.04226으로 존재하는 일산화탄소 및 염소 반응 혼합물을 촉매 튜브를 거쳐 상부로부터 아래로 통과시켰다. 촉매 튜브 사이의 영역중 저부로부터 위를 향하여 액체 냉각 매질 즉, 모노클로로벤젠을 반응기에 통과시켰다.

<92> 반응 혼합물의 유입구 온도는 50℃였다. 액체 냉각 매질 즉, 모노클로로벤젠의 유입구 온도는 60℃였다.

<93> 선행 기술에 따른 비교 실험을 위해서, 그리고 본 발명의 방법에 따른 실험을 위해서 전문한 장치 및 방법의 조건들을 그대로 유지시켰다. 선행 기술에 의한 반응기는 열 전달 매질용 통로 영역이 전부 튜브로 채워져 있다는 점, 즉 200개의 튜브가 편향판의 말단부에 있는 통로 영역에 존재한다는 점에서만 상이했다.

<94> 이와는 대조적으로, 본 발명에 따른 반응기는 열 전달 매질에 대한 편향 영역 즉, 편향판의 말단부에 있는 통로 영역내에 튜브가 존재하지 않았다.

<95> 선행 기술에 의한 반응기에 있어서, 이하 표는 열 전달 매질에 대한 촉매 튜브들과 열 전달 매질이 가로질러 흐르는 촉매 튜브들 즉, 열 전달 매질에 대한 편향 영역 외부에 있는 촉매 튜브들 사이에는 상당한 차이가 있음을 보여준다:

	편향 영역내 촉매 튜브	횡류가 일어나고 있는 촉매 튜브
냉각 매질로부터 튜브벽으로의 열 전달 계수	200 W/m ² /K	800 W/m ² /K
내부 튜브 벽 온도	295.9℃	151.8℃
촉매층내 평균 최대 반응 온도	568.5℃	545.5℃

<97> 편향 영역내 촉매 튜브에 있어서 냉각 매질로부터 튜브 벽으로의 열 전달 계수(200 W/m²/K)는 횡류가 일어나는 촉매 튜브에 있어서의 열 전달 계수(800 W/m²/K)보다 훨씬 작았다.

<98> 이러한 결과는, 주로 열 전달 매질은 종축 방향으로 흐르지만, 선행 기술에 의한 반응기의 내벽이 튜브로 차 있는 편향 영역에서는 횡류가 거의 일어나지 않는다는 사실로써 설명될 수 있다. 따라서, 튜브의 온도는 이 물질을 손상시키는 온도인 295.9℃까지 상승하였다. 열 전달 매질은 끓기 시작하였다. 비교적 큰 기포로 인하여, 냉각이 저해되었다. 열 전달 매질이 분해됨에 따라서, 촉매 튜브의 외부에 침적물이 형성되었으며, 이러한 침적물은 고립 효과(insulating effect)를 나타냈다.

<99> 선행 기술에 따른 반응기를 사용하는 장기간 테스트에서는 편향 영역내 촉매 튜브상에서의 심각한 물질 부식은 매년 약 0.8 mm씩 진행되었으며, 촉매 튜브의 냉각 매질측에서는 열 전달 매질인 모노클로로벤젠중 약간이 탄소화를 일으켰음이 관찰되었다.

<100> 이와는 대조적으로, 열 전달 매질로부터 튜브벽까지의 열 전달 계수는 횡류가 발생하는 영역내에서 4 배만큼 증가하였다. 결과적으로, 촉매 튜브 내벽 온도는 151.8℃였으며, 이 온도는 튜브내 물질을 손상시키지 않았을 뿐만 아니라, 촉매 튜브 주위의 열 전달 매질내 압력 조건 즉, 2.5 절대 bar하에서의 열 전달 매질인 모노클로로벤젠의 비등점 이하이다. 결과로서, 횡류 영역내 촉매 튜브에는 어떠한 손상도 일어나지 않았다.

<101> 더욱이, 횡류가 일어나는 촉매 튜브내 촉매층의 평균 반응 온도는 최대 545.5℃까지 상승하였는데, 이는 편향 영역내 촉매 튜브 온도(568.5℃)보다도 훨씬 낮은 온도이다.

<102> 한편, 본 발명에 의한 반응기에서, 편향판의 말단부에 존재하는 통로 영역 즉, 열 전달 매질에 대한 편향 영역에는 촉매 튜브가 존재하지 않았다. 따라서, 본 발명에 의한 반응기는 열 전달 매질이 횡류하는 촉매 튜브만을 보유하고었는데, 여기서 전문한 대부분의 공정 조작시의 이점은, 촉매 튜브내에 비하여 열 전달 매질에 대한 편향 영역내에서는 거의 종축 방향으로 흐름이 진행된다는 점이다.

<103> 본 발명의 방법에 사용된 방법은 경제적인 면에서도 상당히 개선되었다: 선행 기술과는 달리, 실시예에 기술된

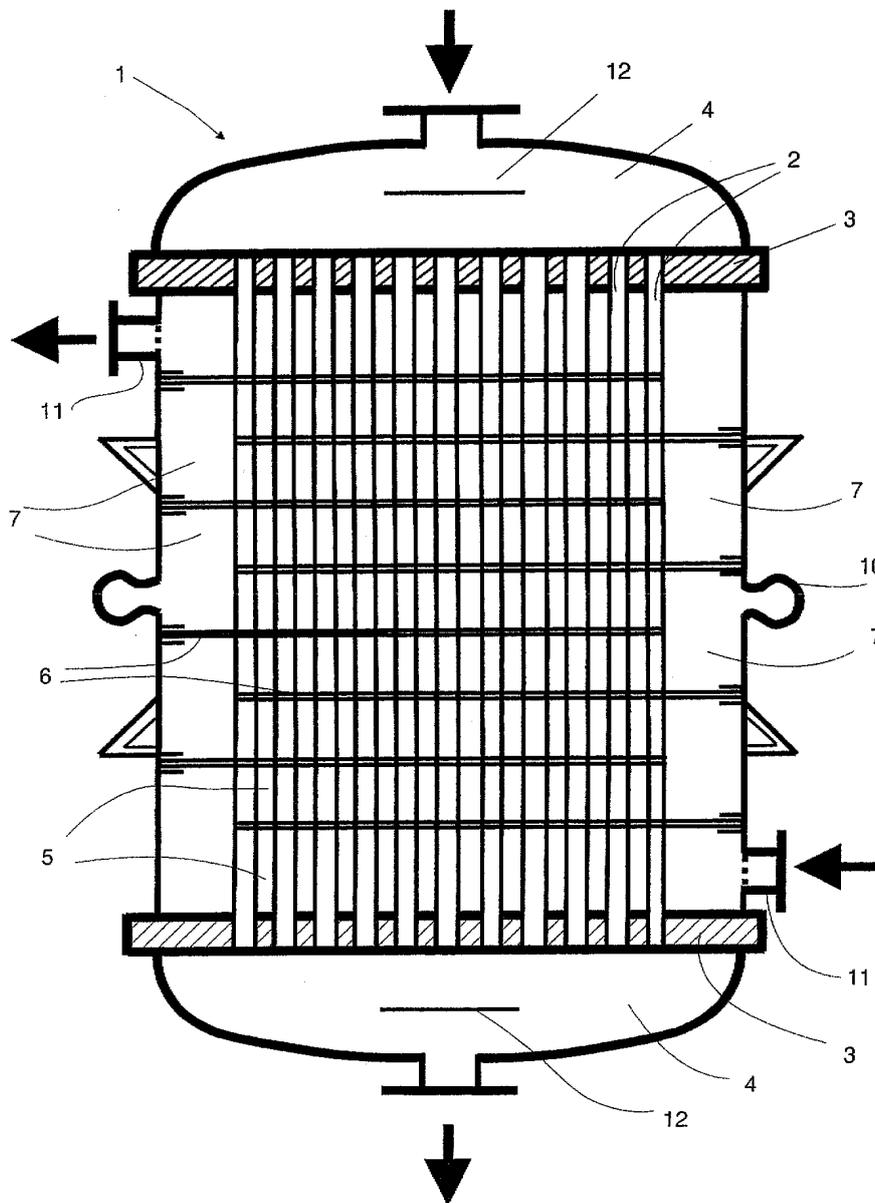
바와 같이, 열 전달 매질에 대한 편향 영역내 튜브가 존재하지 않아도 동일한 반응기로부터 반응이 개시되며, 냉각 매질의 양이 선행 기술에 따른 반응기에 비하여 자발적으로 증가할 때 기상 반응 혼합물의 처리량은 거의 2배가 될 수 있으므로, 이에 따라서 반응기의 성능도 증가하고, 반응기의 작동 기간도 길어졌다.

도면의 간단한 설명

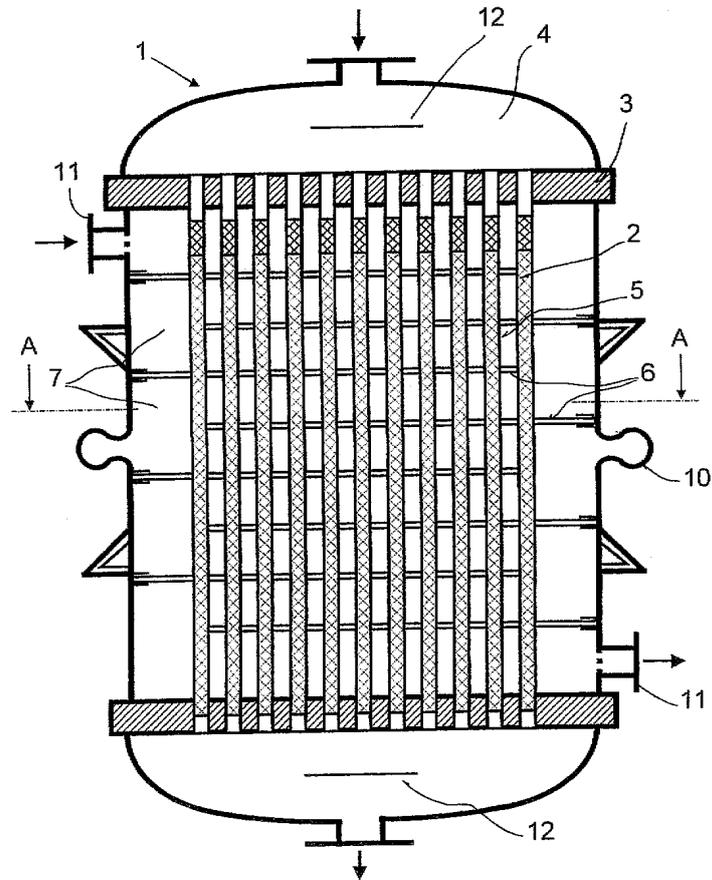
- <74> 도 1은 반응 혼합물과 열 전달 매질이 교차 역류 방식으로 흐르는 본 발명에 의한 제1의 바람직한 구체예의 종단면도이다.
- <75> 도 2는 반응 혼합물과 열 전달 매질이 교차 병류 방식으로 운반되고, 촉매 튜브의 반응 혼합물 도입 영역이 비활성 물질로 충전된 본 발명에 의한 추가의 바람직한 구체예의 종단면도이다.
- <76> 도 3은 도 1 또는 도 2에 나타낸 본 발명에 의한 반응기를 A-A 평면에서 본 횡단면도이다.
- <77> 도 4는 도 3의 횡단면도의 일부이다.
- <78> 도 5~도 7은 각각 도 1 또는 도 2의 종단면의 일부를 나타내는 것이다.
- <79> 도 8은 2 구역 반응기의 바람직한 구체예를 나타내는 것이다.
- <80> 도 9는 도 8의 반응기를 상세히 나타내는 것이다.
- <81> 도 10은 3 구역 반응기의 바람직한 구체예를 나타내는 것이다.
- <82> 도 11은 2개의 반응기가 서로 직접 상하로 배열된 2개의 반응기에 대한 바람직한 구체예를 나타내는 것으로서, 이 2개의 반응기는 열 전달 매질의 편향 영역에 튜브가 존재하지 않는다.
- <83> 도 12는 2개의 반응기가 상호 직접 상하로 배열된 2개의 반응기에 대한 더욱 바람직한 구체예를 나타내는 것으로서, 여기서 제2 반응기는 모든 위치에 튜브가 존재한다.
- <84> 도 13은 2개의 반응기가 직렬로 연결된 장치를 나타내는 것이다.
- <85> 도 14는 열전대를 장착하기 위한 시이스를 보유하는, 도 13에 나타낸 장치의 단면도이다.
- <86> 상기 도면들중 동일한 참고 번호는 동일하거나 유사한 부분을 나타낸다.

도면

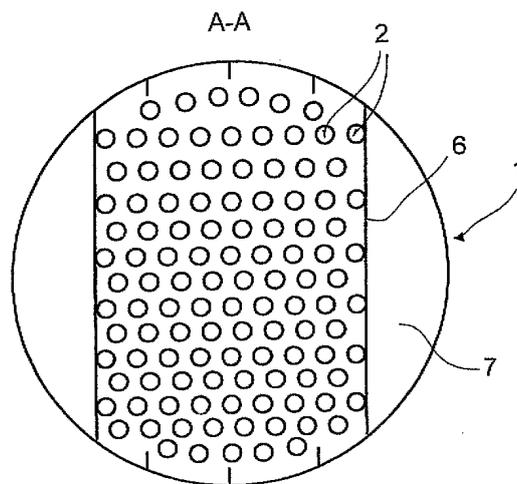
도면1



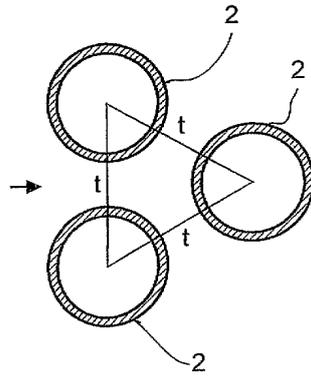
도면2



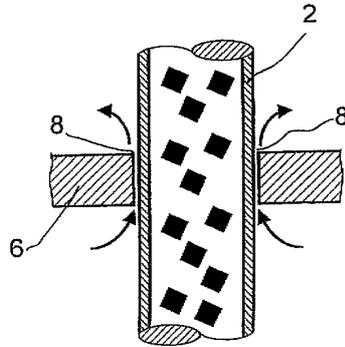
도면3



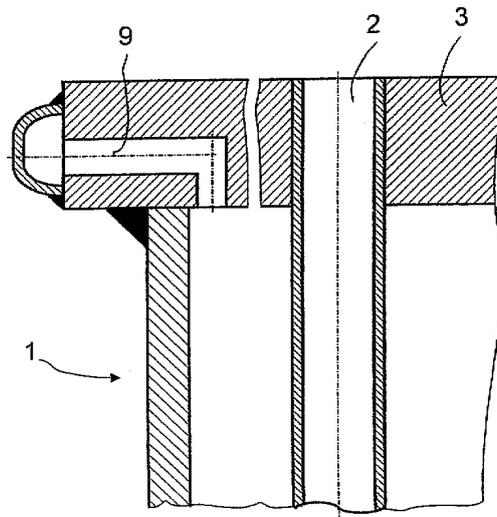
도면4



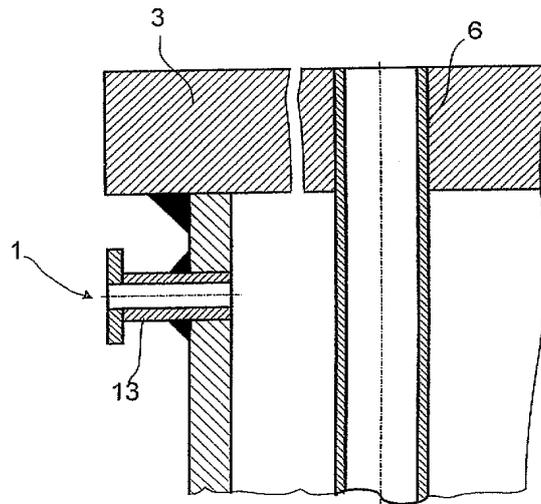
도면5



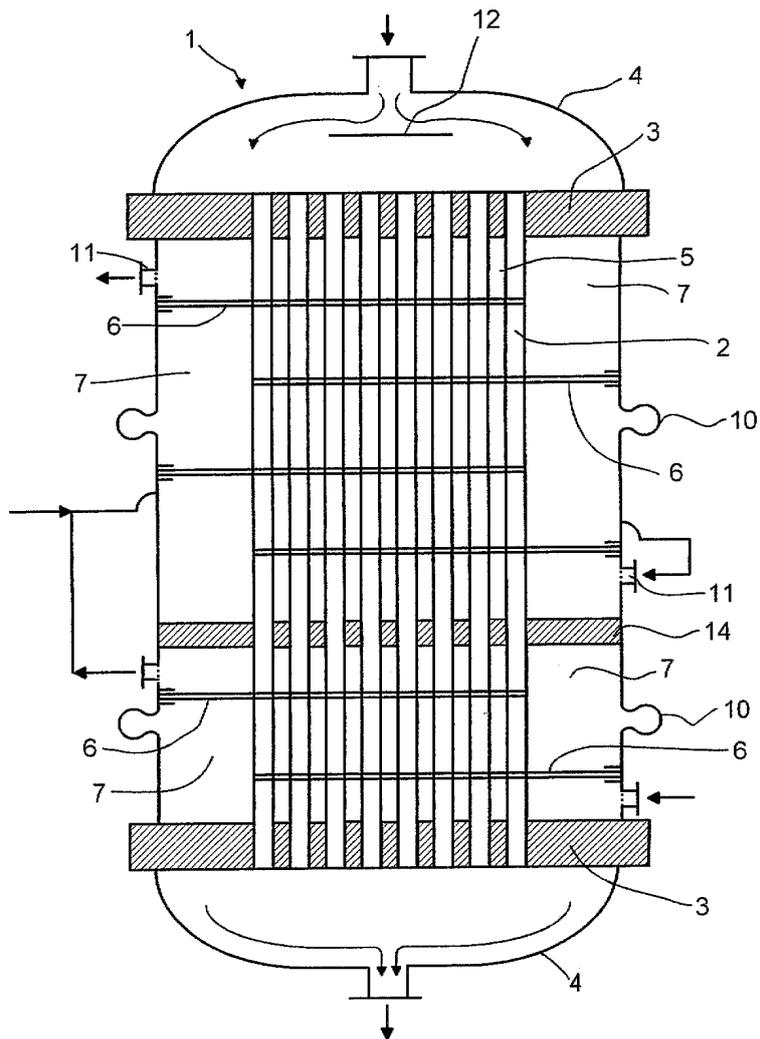
도면6



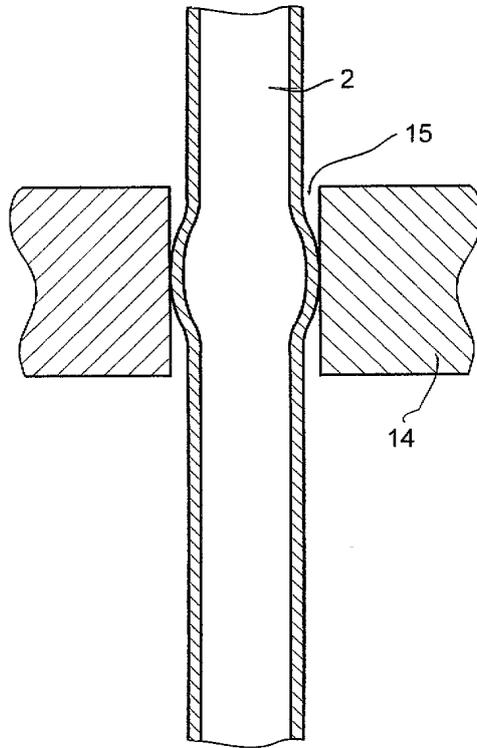
도면7



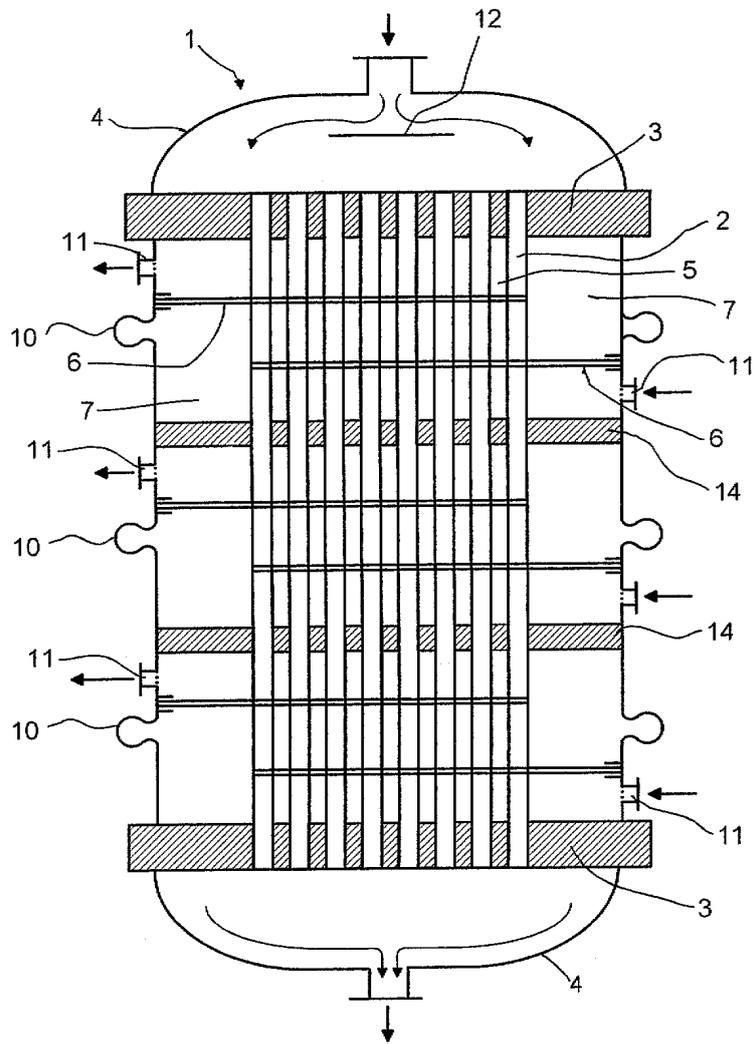
도면8



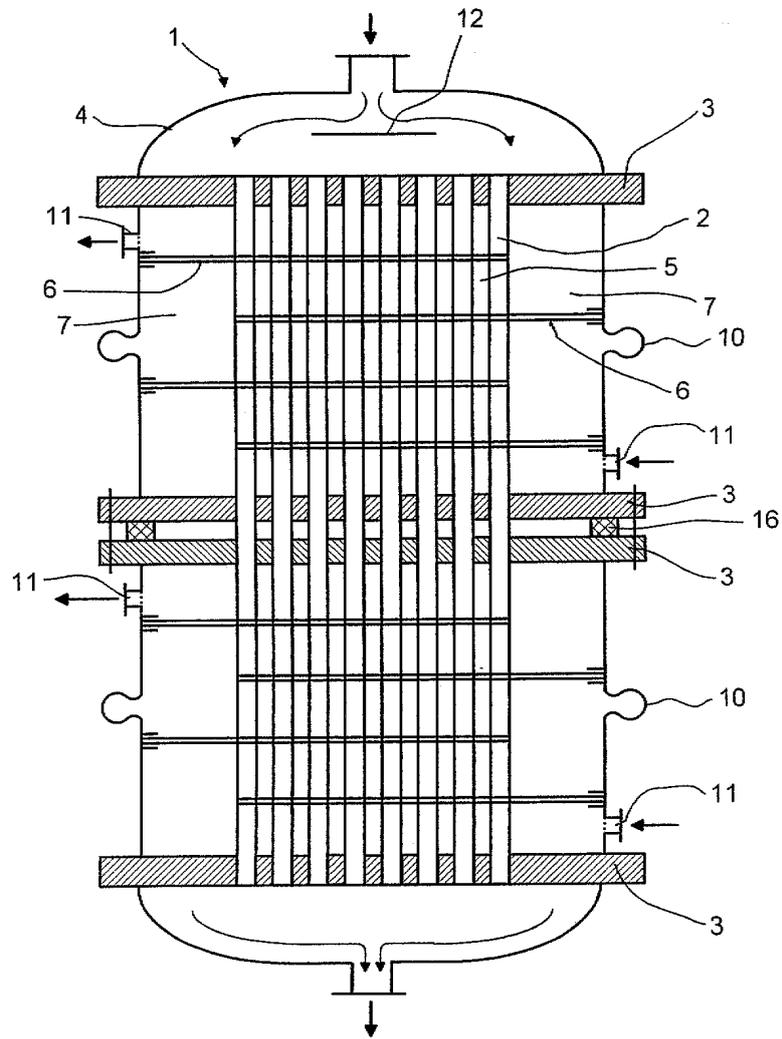
도면9



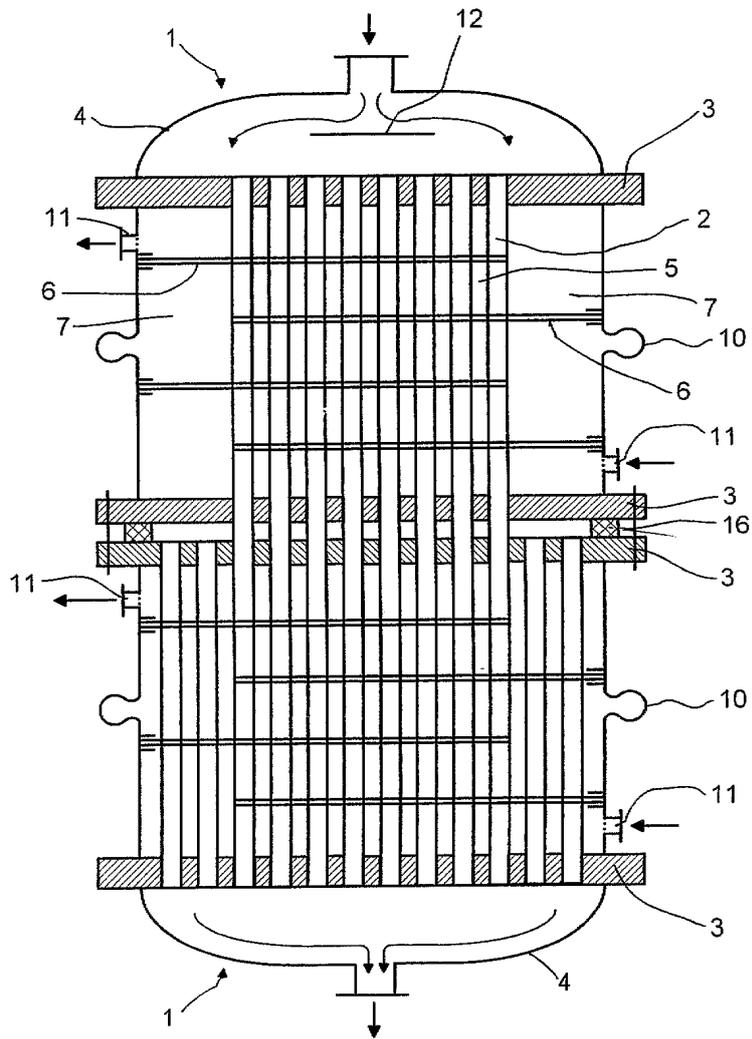
도면10



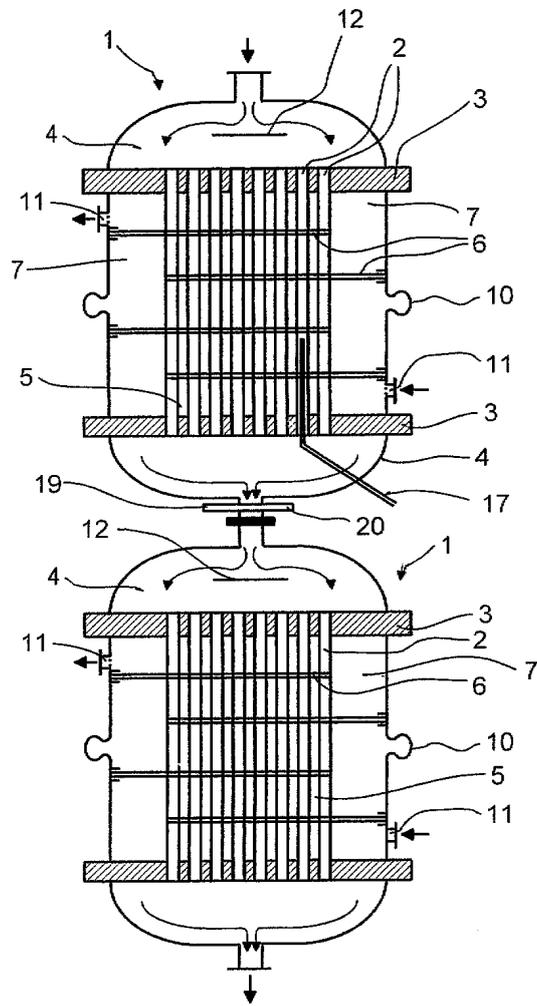
도면11



도면12



도면13



도면14

