



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0010404
(43) 공개일자 2014년01월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 7/04 (2006.01) C01B 7/07 (2006.01)
C01B 7/075 (2006.01) B01D 3/14 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7024839
(22) 출원일자(국제) 2012년02월16일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2013년09월17일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2012/052660
(87) 국제공개번호 WO 2012/110587
국제공개일자 2012년08월23일
(30) 우선권주장
11155077.8 2011년02월18일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
바스프 에스이
독일 루트비히스하펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우:
67056)
(72) 발명자
팔라쉬 한스-외르겐
독일 67169 칼슈타트 암 클라이싱거 29
셸링 하이너
독일 67281 키르하임 바이젠하이머 슈트라쎄 1
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김진희, 김성기

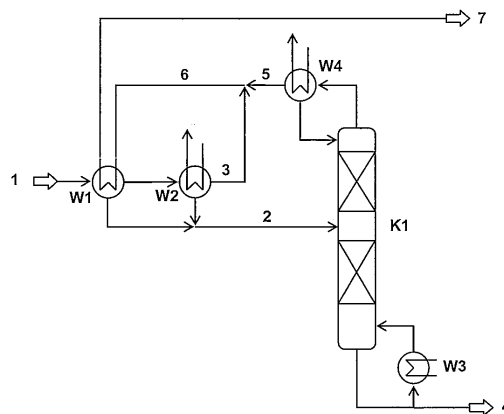
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 산소 및 염소를 포함하는 기체 스트림으로부터 염소를 분리하는 증류 방법

(57) 요약

본 발명은 산소 및 염소를 포함하는 기체 스트림(I)으로부터 염소를 분리하는 공정(방법)으로서, 기체 스트림(I)이 컬럼(K1)의 하부로 공급되고, 별도로 제공된 액체의 염화수소 스트림(II)이 동일 컬럼의 상부로 공급되며, 상승하는 기체 스트림(I)이 하강하는 액체 스트림(II)과 접촉되어, 염소가 스트림(I)으로부터 응축되고 염화수소가 스트림(II)으로부터 기화되어 염화수소 및 산소를 포함하는 실질적으로 염소가 없는 기체 스트림(II)과 염소를 포함하는 액체 스트림(IV)을 생성하는 것인 공정에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

반 덴 아벨 페터

벨기에 비-2930 브라스카트 제게르스드리프 108

에릭 킬

벨기에 비-1933 스테레비크 빌렘 반 오란제호프 29

특허청구의 범위

청구항 1

산소 및 염소를 포함하는 기체 스트림(I)으로부터 염소를 분리하는 방법으로서, 기체 스트림(I)이 컬럼(K1)의 하부로 공급되고, 별도로 제공된 액체의 염화수소 스트림(II)이 동일 컬럼의 상부로 공급되며, 상승하는 기체 스트림(I)이 하강하는 액체 스트림(II)과 접촉되어, 염소가 스트림(I)으로부터 응축되고, 염화수소가 스트림(II)으로부터 기화되어 염화수소 및 산소를 포함하는 실질적으로 염소가 없는 기체 스트림(III) 및 염소를 포함하는 액체 스트림(IV)을 생성하는 것인 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 액체 스트림(IV)이 제2 컬럼의 하부로 공급되고, 추가의 별도로 제공된 액체 염화수소 스트림(V)이 동일 컬럼의 상부로 공급되며, 염화수소 및 산소를 포함하는 실질적으로 염소가 없는 스트림(VI) 및 실질적으로 염소를 포함하는 액체 스트림(VII)이 얻어지는 것인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 컬럼(K1)으로부터의 스트림(III) 및 컬럼(K2)으로부터의 스트림(VI)이 열 교환기에 사용되어 산소 및 염소를 포함하는 기체 스트림(I)을 예비 냉각하는 것인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 액체 스트림(IV)이 제2 컬럼(K2)으로 공급되어, 염화수소 및 산소를 포함하는 기체 스트림(VI)과 실질적으로 염소로 구성되는 액체 스트림(VIII)으로 분리되고, 스트림(VI)이 컬럼(K1)의 하부로 공급되고, 컬럼(K2)이 컬럼(K1)보다 더 높은 압력에서 작동되는 것인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 컬럼(K1)이 농후화 섹션(enrichment section) 및 스트립핑 섹션(stripping section)을 가지며, 기체 스트림(I)이 농후화 섹션과 스트립핑 섹션 사이의 컬럼(K1)의 중앙에 공급되고, 별도로 제공된 액체 염화수소 스트림(II)이 컬럼의 정상부에 공급되며, 상승하는 기체 스트림(I)이 컬럼의 농후화 섹션에서 하강하는 액체 스트림(II)과 접촉되어 염화수소 및 산소를 포함하는 실질적으로 염소가 없는 기체 스트림(III)을 오버헤드 도관 스트림(overhead offtake stream)으로서 그리고 실질적으로 염소로 구성되는 액체 스트림(IV)을 기저부 도관 스트림(bottom offtake stream)으로서 생성하는 것인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 산소 및 염소를 포함하는 기체 스트림(I)이 열 교환기에서 액체 염화수소에 의해 예비 냉각되는 것인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 산소 및 염소를 포함하는 기체 스트림(I)이 염화수소, 이산화탄소 및 가능하게는 추가의 불활성 기체를 포함하는 것인 방법.

청구항 8

염화수소로부터 염소를 제조하는 방법으로서,

(a) 염화수소를 포함하는 스트림(a1) 및 산소를 포함하는 스트림(a2)을 산화 구역으로 도입하고, 염화수소를 접촉 산화하여 염소를 생성함으로써, 염소, 물, 산소, 이산화탄소 및 불활성 기체를 포함하는 생성물 기체 스트림(a3)을 얻는 단계,

(b) 생성물 기체 스트림(a3)을 상 접촉 장치에서 수성 염산과 접촉시키고 스트림(a3)으로부터 물 및 염화수소를 적어도 부분적으로 분리함으로써, 염화수소, 염소, 물, 산소, 이산화탄소 및 가능하게는 불활성 기체를 포함하는 기체 스트림(b)을 잔류시키는 단계,

(c) 기체 스트림(b)을 건조시켜서 염화수소, 염소, 산소, 이산화탄소 및 가능하게는 불활성 기체를 포함하는, 실질적으로 물이 없는 기체 스트림(c)을 잔류시키는 단계,

(d) 임의로, 기체 스트림(c)을 압축 및 냉각하여 압축, 또는 냉각, 또는 압축 및 냉각된 기체 스트림(c)을 생성하는 단계,

(e) 임의로 압축 및 냉각된 기체 스트림(c)을 컬럼(K1)의 하부로 도입하고 별도로 제공된 액체 염화수소 스트림(e)을 동일 컬럼(K1)의 상부로 도입하고, 상승하는 기체 스트림(c)을 하강하는 액체 스트림(e)과 접촉시킴으로써, 스트림(c)으로부터 기체 염소를 응축시키고 스트림(e)으로부터 액체 염화수소를 기화하여 염화수소, 산소, 이산화탄소 및 가능하게는 불활성 기체를 포함하는 실질적으로 염소가 없는 기체 스트림(e1) 및 염소를 포함하는 액체 스트림(e2)을 얻는 단계,

(f) 염화수소, 산소, 이산화탄소 및 가능하게는 불활성 기체를 포함하는 기체 스트림(e1)의 적어도 일부를 산화 단계 (a)로 재순환시키는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 액체 스트림(e2)이 제2 컬럼(K2)의 하부로 공급되고, 추가의 별도로 제공된 액체 염화수소 스트림(e3)이 동일 컬럼의 상부로 공급되어, 염화수소를 포함하는 실질적으로 염소가 없는 기체 스트림(e4) 및 실질적으로 염소를 포함하는 액체 스트림(e5)이 얻어지는 것인 방법.

청구항 10

제8항 또는 제9항에 있어서, 컬럼(K1)으로부터의 스트림(e1) 및 임의로 컬럼(K2)으로부터의 스트림(e4)이 열 교환기에 사용되어 산소 및 염소를 포함하는 기체 스트림(c)을 예비 냉각하는 것인 방법.

청구항 11

제8항 내지 제10항 중 어느 하나의 항에 있어서, 액체 스트림(e2)이 제2 컬럼(K2)으로 공급되어 염화수소를 포함하는 기체 스트림(e4)과 실질적으로 염소로 구성되는 액체 스트림(e5)으로 분리되고, 스트림(e4)이 컬럼(K1)의 하부로 공급되고, 컬럼(K2)이 컬럼(K1)보다 더 높은 압력에서 작동되는 것인 방법.

청구항 12

제8항 내지 제11항 중 어느 하나의 항에 있어서, 산소 및 염소를 포함하는 기체 스트림(c)이 열 교환기에서 액체 염화수소에 의해 예비 냉각되는 것인 방법.

청구항 13

제8항 내지 제12항 중 어느 하나의 항에 있어서, 염화수소를 포함하는 스트림(e1) 및 임의로, 염화수소를 포함하는 스트림(e4)이 방법의 산화 단계 (a)에 공급되는 것인 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 서브스트림이 불활성 기체를 배출하기 위해서 산화 단계로 도입하기 전에 염화수소를 포함하는 스트림(들)(e1) 및 임의로 스트림(e4)으로부터 분리되는 것인 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 불활성 기체를 배출하기 위한 서브스트림이 물 또는 수성 염산을 사용하는 스크리빙(scrubbing)으로 처리하여 염화수소를 분리하는 것인 방법.

명세서

기술분야

본 발명은 산소 및 염소를 포함하는 기체 스트림으로부터 염소를 분리하는 증류 공정(방법)에 관한 것이며, 그리고 또한 이러한 증류 공정을 포함하는, 염화수소로부터 염소를 제조하는 공정에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 염소 또는 염소의 하류부문 생성물, 예를 들면 포스겐이 사용되는 다수의 화학 공정에서는, 염화수소가 부생성물로서 얻어진다. 그러한 공정의 예로는 이소시아네이트의 제조, 폴리카르보네이트의 제조, 또는 방향족의 염소화가 있다. 부생성물로서 얻어지는 염화수소는 전기분해에 의해 또는 산소를 사용한 산화에 의해 염소로 다시 전환될 수 있다. 따라서, 이러한 방식으로 생성된 염소는 재사용될 수 있다.
- [0003] 1868년에 Decaon에 의해 개발된 염화수소의 접촉 산화의 공정에서, 염화수소가 발열 평형 반응에서 산소에 의해 염소로 산화된다. 염화수소에서 염소로의 전환은 클로르알칼리 전기분해(chloralkali electrolysis)에 의한 수산화나트륨 제조로부터 염소 제조를 분리 가능하게 한다. 이러한 분리(decoupling)은 매력적인데, 그 이유는 염소에 대한 전세계적인 수요가 염화나트륨에 대한 수요보다 더 강력하게 증가하고 있기 때문이다. 더구나, 염화수소는, 예를 들면 포스겐화 반응에서, 실제 예를 들면 이소시아네이트 제조의 포스겐화 반응에서 부생성물로서 다량으로 얻어진다. 이소시아네이트제조에서 생성된 염화수소는 에틸렌에서 1,2-디클로로에탄으로의 옥시염소화에서 주로 사용되고, 그 1,2-디클로로에탄은 추가 처리되어 비닐 클로라이드를 생성하게 되고 최종적으로는 PVC를 생성하게 된다.
- [0004] 산소에 의한 염화수소의 산화를 수반하는 모든 공지된 공정에서는 표적 생성물 염소 뿐만 아니라 물, 미반응된 염화수소 및 산소 그리고 또한 가능하게는 추가 부수적인 구성성분, 예컨대 이산화탄소 및 불활성 기체를 포함하는 기체 혼합물이 반응에서 얻어진다는 것이 공통된 점이다. 순수 염소를 얻기 위해서, 그 생성물 기체 혼합물은 반응수 및 염화수소가 농축된(concentrated) 염산의 형태로 응축될 정도로 반응 후에 냉각된다. 이 생성된 염산은 분리되고, 잔류하는 기체 혼합물은 농축된 황산을 사용한 스크러빙(scrubbing)에 의해 또는 제올라이트를 사용한 건조에 의해 잔류하는 물을 제거하게 된다. 이어서, 물이 없는 기체 혼합물은 압축 및 냉각되므로 염소는 응축되지만 산소 및 다른 저 비등 기체 구성성분은 기체 상 내에 잔류하게 된다. 그 액화된 염소는 분리되고 임의로 추가 정제된다.
- [0005] EP-A 765 838에는 염화수소의 산화에서 생성되는 염소, 염화수소, 산소 및 수증기로 구성되는 반응 기체를 후처리하는 공정이 개시되어 있으며, 여기에서 산화 반응기로부터 배출되는 반응 기체는 반응수와 염화수소가 농축된 염산의 형태로 응축되고, 이 농축된 염산은 반응 기체로부터 분리되어 배출되고, 반면에 실질적으로 물이 없고 염화수소 일부가 건조되어 있는 잔류하는 반응 기체는 1-30 bar로 압축되고, 이 압축된 반응 기체는 냉각되고, 공정에서 대부분 액화되며, 응축되지 않은 반응 기체의 성분은 산화 반응기에 적어도 부분적으로 재순환된다.
- [0006] 염소를 분리하기 위해서, 건조되고 압축된 반응 기체 혼합물은 팽창 냉각기로서 구성된 염소 열회수기(recuperator)에서 약 10-20%의 잔류 비율을 남기도록 액화된다. 이어서, 그 염소 열회수기에서 분리된 액체 주요 염소 스트림은 증류 컬럼에서 추가 정제되고, 그 컬럼에서 염소는 잔류 용해된 염화수소, 산소 및 불활성 기체가 제거된다. 증류 컬럼의 정상부에서 취해진 기체는, 실질적으로 염화수소, 염소, 산소 및 불활성 기체로 구성되는 것으로, 압축 단으로 재순환된다. 염소의 잔류 비율을 포함하여 염소 열회수기에서 응축되지 않은 기체 성분들은 냉각후 단에서 현저히 보다 낮은 온도에서 부분적으로 액화된다. 미반응된 염화수소, 산소 및 불활성 기체로 구성된 잔류 오프가스는 산화 반응기에 재순환된다. 그 재순환된 기체의 서브스트림은 퍼지 기체 스트림으로서 분리되고, 불순물의 축적을 방지하기 위해서 공정으로부터 배출된다.
- [0007] 염소가 응축에 의해 전적으로 염화수소의 산화로부터 유래되는 염소 함유 생성물 기체 스트림으로부터 분리되는 종래 기술의 공정의 불리한 점은 염소의 생성물 기체 스트림을 실질적으로 제거하기 위해서는 매우 낮은 온도 또는 높은 압력이 요구된다는 점이다. 게다가, 응축 불가능한 기체 구성성분들을 포함하는 테일가스 스트림은 여전히 이산화탄소를 비롯한 불활성 기체를 상당량으로 포함한다. 이들은 염화수소 산화 반응기의 산소 함유 테일가스 스트림의 재순환에서 허용 불가능한 높은 값으로 축적되므로, 퍼지 기체 스트림은 염화수소의 산화로의 재순환 전에 그러한 테일가스 스트림으로부터 분리되어 공정으로부터 배출되어야 한다. 그러나, 이러한 퍼지 기체 스트림은 여전히 상당한 양의 염소를 포함하는데, 그 이유는 염소가 응축에 의해 단지 불완전하게 분리되기 때문이다. 따라서, 상당한 양의 염소가 퍼지 기체 스트림에 의해 손실된다.
- [0008] WO 07134716 및 WO 07085476에는 염소의 제거시에서 HCl의 존재의 유리한 효과가 기술되어 있다. WO 07085476에 기술된 공정에서, 물과 HCl에 대한 응축 단은 유익한 양의 염화수소가 공정 기체와 함께 건조 단을 통과하여 압축기 내로 유입되고 이어서 염소가 제거되는 방식으로 작동된다. WO 07134716에 기술된 공정에서, 기체 염화수소의 일부는 공급물 스트림으로부터 공정으로 취해지고, 다른 공정 단을 우회함으로써 염소 제거로 직접 공급

된다.

- [0009] W0 07085476에는 염화수소로부터 염소를 제조하는 공정이 기술되어 있으며, 그 공정은
- [0010] (a) 염화수소를 포함하는 스트림(a1) 및 산소를 포함하는 스트림(a2)을 산화 구역으로 도입하고, 염화수소를 접촉 산화하여 염소를 생성함으로써 염소, 물, 산소, 이산화탄소 및 불활성 기체를 포함하는 생성물 기체 스트림(a3)을 얻는 단계,
- [0011] (b) 생성물 기체 스트림(a3)을 상 접촉 장치에서 수성 염산 I와 접촉시키고 스트림(a3)으로부터 물 및 염화수소를 부분적으로 분리함으로써 염화수소, 염소, 물, 산소, 이산화탄소 및 가능하게는 불활성 기체를 포함하는 기체 스트림(b)을 잔류시키는 단계로서, 스트림(a3)에 포함된 염화수소의 5% 이상은 기체 스트림(b2)에 잔류하는 것인 단계,
- [0012] (c) 기체 스트림(b)을 건조시켜서 염화수소, 염소, 산소, 이산화탄소 및 가능하게는 불활성 기체를 포함하는, 실질적으로 물이 없는 기체 스트림(c)을 잔류시키는 단계,
- [0013] (d) 기체 스트림(c)을 압축 및 냉각에 의해 부분적으로 액화시켜서 적어도 부분적으로 액화된 스트림(d)을 생성하는 단계,
- [0014] (e) 스트림(d)을, 염소, 산소, 이산화탄소, 염화수소 및 가능하게는 불활성 기체를 포함하는 기체 스트림(e1) 및 염화수소, 염소, 산소 및 이산화탄소를 포함하는 액체 스트림(e2)으로 기액 분리하고, 임의로 기체 스트림(e1)의 적어도 일부를 단계 (a)로 재순환시키는 단계,
- [0015] (f) 액체 스트림(b2)을, 염소 스트림(f1)과 실질적으로 염화수소, 산소 및 이산화탄소로 구성되는 스트림(f2)으로, 컬럼에서 증류에 의해 분리하는 단계
- [0016] 를 포함하고, 여기서 염화수소의 일부는 컬럼의 정상부에서 응축되고 다시 런백(runback)으로서 그 컬럼 내로 다시 흐르고, 그 결과로서 < 1 중량%의 염소 함량을 갖는 스트림(f2)을 얻게 된다.
- [0017] 실질적으로 염소와 산소로 구성되고 추가로 염화수소 및 불활성 기체(이산화탄소, 질소)를 포함하는 건조된 기체 스트림(c)은 단계(d)에 있어서 다수의 단에서 약 10-40 bar로 압축된다. 이 압축된 기체는 약 -10 내지 -40 °C의 온도로 냉각된다.
- [0018] 압축되고 부분적으로 액화된 2상 혼합물은 최종적으로 질량 이동 장치에서 분별된다. 여기서, 미액화된 기체 스트림은 실질적으로 염소 및 용해된 이산화탄소, 염화수소 및 산소로 구성되는 액체와 역류식으로 또는 병류식으로 접촉하게 된다. 대개, 미액화된 기체는 열역학적 평형이 도달할 때까지 액체 염소 중에 축적되므로, 불활성 기체, 특히 이산화탄소는 후속 염소 증류로부터 오프가스를 통해 분리될 수 있다.
- [0019] > 85 중량%의 염소 함량을 갖는 액화된 염소는 약 10-40 bar에서 증류 처리된다. 기저부에서 온도는 약 30 내지 110°C이고, 정상부에서 온도는, 액화된 염소의 염화수소 농도에 따라, 약 -5 내지 -8°C, 및 약 -25 내지 -30°C의 범위에 있다. 컬럼의 정상부에서는, 염화수소가 응축되어 다시 컬럼 내로 흐르게 된다. HCl의 환류의 결과로서, 염소를 실질적으로 완전 제거하는 것이 달성되므로, 염소의 손실이 최소화된다. 컬럼의 정상부에서 취해지는 염소는 > 99.5 중량%의 순도를 갖는다.
- [0020] 상기 언급된 공정들의 중요 불리한 점은 매우 높은 작동 압력(15 내지 40 bar)에 의해, 또는 대안으로는 낮은 작동 압력, 매우 낮은 응축 온도(-35 내지 -80°C)에 의해 염소 기체 스트림을 액화시키는데 요구되는 비교적 높은 에너지 소모에 있다.

발명의 내용

- [0021] 본 발명의 목적은 염소 및 산소를 적어도 포함하는 기체 스트림으로부터 염소를 분리하는 개선된 공정을 제공하는 것이다. 특히, 본 발명의 목적은 염화수소의 접촉 산화를 위한 공정에서 염소, 염화수소, 산소, 이산화탄소 및 가능하게는 추가의 불활성 기체를 포함하는 기체 스트림으로부터 염소를 분리하는 그러한 유형의 공정을 제공하는 것이다.
- [0022] 이러한 목적은 산소 및 염소를 포함하는 기체 스트림(I)으로부터 염소를 분리하는 공정으로서, 기체 스트림이 컬럼(K1)의 하부로 공급되고, 별도로 제공된 액체의 염화수소 스트림(II)이 동일 컬럼의 상부로 공급되며, 상승하는 기체 스트림(I)이 하강하는 액체 스트림(II)과 접촉되어, 기체 염소가 스트림(I)으로부터 응축되고 액체 염화수소가 스트림(II)으로부터 기화되어 염화수소 및 산소를 포함하는 실질적으로 염소가 없는 기체 스트림

(II)과 염소를 포함하는 액체 스트림(IV)을 생성하는 것인 공정에 의해 달성된다.

- [0023] 본 발명의 의미에서 컬럼은 액체 상과 기체 상 간의 열 이동(heat transfer) 및 질량 이동(mass transfer)이 일어나는 다단 열 이동 및 질량 이동 장치이다.
- [0024] 일반적으로, 실질적으로 염소가 없는 기체 스트림(III)은 오버헤드 도관 스트림(overhead offtake stream)으로서 얻어지고, 액체 스트림(IV)은 기저부 도관 스트림(bottom offtake stream)으로서 얻어진다.
- [0025] 미정제 기체 스트림(I)은 컬럼(K1)의 하부로 공급되고, 별도로 제공된 액체 염화수소 스트림(II)은 동일 컬럼의 상부로 공급된다. 따라서, 미정제 기체 스트림(I)은 별도로 제조된 액체 염화수소 스트림(II)이 공급되는 지점 아래에서 컬럼(K1)으로 공급된다. 일반적으로, 액체 염화수소 스트림은 컬럼의 절반 상부에 도입되고 분별하고자 하는 기체 스트림은 그 컬럼의 절반 하부에 공급된다. 액체 염화수소 스트림(II)은 컬럼의 정상부에 도입되는 것이 바람직하다.
- [0026] 일반적으로, 컬럼(K1)은 1 내지 30 bar, 바람직하게는 3 내지 15 bar의 압력에서 작동되는 것이 바람직하다. 컬럼의 기저부에서 온도는 -50℃ 내지 +90℃, 바람직하게는 -40℃ 내지 +60℃이고, 컬럼의 정상부에서 온도는 -80℃ 내지 +10℃, 바람직하게는 -60℃ 내지 -10℃이다.
- [0027] Decan 공정에서 염소의 단리에서 액체 염화수소의 사용으로 인하여, 염화수소의 기화에 요구되는 열은 염소의 단리에 공급된 공정 기체 스트림에 의해 제공되고 이어서 염소의 응축에서 제거되는 열은 그 공정 기체 스트림으로부터 동시적으로 회수된다. 본 발명에 따르면, 이는 컬럼에서 2가지 공정 스트림의 접촉에 의한 간접 열 교환에 의해 수행된다. 게다가, 간접 열 교환은 열 교환기에서 열 교환 표면을 통해 수행될 수 있다.
- [0028] 염화수소 스트림은 별도로 제공되는데, 즉 그것은 증류 자체에서 런백 스트림으로서 일어나지 않는다. 오히려 그것은 외부 공급원으로부터 제공되어 분별하고자 하는 기체 스트림 이외에 적당한 지점에서 증류 컬럼으로 공급된다.
- [0029] 공정 스트림들의 접촉은 2 내지 20개의 이론적 플레이트를 갖는 역류식 컬럼에서 유리하게 일어난다. 내부 장치(internals)로서, 랜덤 팩킹 부재, 구조화 팩킹 또는 트레이를 사용하는 것이 가능하다. 일반적으로, 컬럼은 1 내지 30 bar의 압력에서 분리된다. 컬럼에서 압력은 염화수소 산화 반응기의 작동 압력 이상에 있는 것이 바람직하다. 예를 들면, 컬럼에서 압력은 염화수소 산화 반응기의 작동 압력보다 0.5~15 bar 이상에 있다.
- [0030] 액체 염화수소 스트림은 -10℃ 내지 -40℃의 응축 온도에서 종래 냉장 플랜트에 의한 10 내지 25 bar에서 응축으로 단순 제조될 수 있다. 이는 예를 들면 이소시아네이트 또는 폴리카르보네이트 플랜트와 통합되는 것이 유리한데, 그 이유는 10% 미만의 불활성 기체의 낮은 비율이 단순 응축을 가능하게 하기 때문이다. 응축은 증류에 의한 염화수소의 정제에 통합되는 것이 유리한데, 그 이유는 이러한 경우 염화수소가 이슬점의 부근에서 비교적 고 순도로 얻어지기 때문이다. 염소의 제거에서 그 건조된 미정제 기체 스트림의 조성 및 조건에 따라 좌우되긴 하지만, HCl 산화에서 사용되는 HCl의 전체량을 액화시키는 것이 꼭 필요한 것이 아니다.
- [0031] 일반적으로, 발명의 공정에 사용된 염화수소는 염화수소가 부생성물로서 생성되는 공정에서 얻어진 배출 스트림으로서 얻어지는 염화수소이다. 이러한 공정으로는 예를 들면
- [0032] (1) 포스겐과 아민으로부터 이소시아네이트의 제조
- [0033] (2) 산 염화물 제조
- [0034] (3) 폴리카르보네이트 제조
- [0035] (4) 에틸렌 클로라이드로부터 비닐 클로라이드의 제조
- [0036] (5) 방향족의 염소화
- [0037] 가 있다.
- [0038] 액체 염화수소의 사용은 단순 방식으로 저온 범위(온도 < 20℃)에서 응축에 요구되는 "저온"을 제공하며 그리고 또한 염소 제거 컬럼으로 직접 도입하는 경우에 HCl 농도의 증가를 보장하는데, 그 결과로서 염화수소 산화 반응기로 재순환된 산소 함유 재순환 스트림 내의 염소 함량은 낮게 유지될 수 있다. 염소의 응축 동안 염소 중 용해된 HCl은 컬럼에서 오버헤드 생성물로서 또는 후속 염소 정제에서의 컬럼의 농후화 섹션에서 액체 사이드 도관 스트림으로서 증류에 의해 제거될 수 있다.
- [0039] 본 발명의 공정의 바람직한 실시양태에서, 액체 스트림(IV)이 제2 컬럼(K2)의 하부로 공급되고, 추가의 별도 제

공된 액체 염화수소 스트림(V)이 그 제2 컬럼의 상부로 공급되어, 염화수소와 산소를 포함하는 실질적으로 염소가 없는 기체 스트림(VI)과 실질적으로 염소로 구성되는 액체 스트림(VII)이 얻어진다.

- [0040] 기체 스트림(VI)은 일반적으로 오버헤드 도관 스트림으로서 얻어지고 액체 스트림(VII)은 일반적으로 기저부 도관 스트림으로서 얻어진다.
- [0041] 일반적으로, 컬럼(K2)은 1 내지 30 bar, 바람직하게는 3 내지 30 bar의 압력에서 작동된다. 컬럼의 기저부에서 온도는 -50℃ 내지 +90℃, 바람직하게는 -40℃ 내지 +60℃의 범위이고, 컬럼의 정상부에서 온도는 -80℃ 내지 +10℃, 바람직하게는 -60℃ 내지 -10℃이다.
- [0042] 하나의 변형예에서, 컬럼(K1)으로부터의 스트림(III) 및 임의로 컬럼(K2)으로부터의 스트림(VI)은 열 교환기에서 산소 및 염소를 포함하는 기체 스트림(I)을 예비 냉각하는데 사용된다.
- [0043] 추가의 바람직한 실시양태에서, 액체 스트림(VI)은 제2 컬럼(k2)으로 공급되어 염화수소 및 가능하게는 미량의 추가 기체, 예컨대 CO₂, N₂ 및 O₂를 포함하는 기체 스트림(VI)과 실질적으로 염소로 구성되는 액체 스트림(VII)으로 분리된다. 오버헤드 도관 스트림(VI)은 컬럼(K1)의 하부로 공급되며, 컬럼(K2)은 컬럼(K1)보다 더 높은 압력에서 작동된다.
- [0044] 일반적으로, 기체 스트림(VI)은 오버헤드 도관 스트림으로서 얻어지고, 액체 스트림(VII)은 기저부 도관 스트림으로서 얻어진다.
- [0045] 일반적으로, 컬럼(K1)은 1 내지 30 bar, 바람직하게는 3 내지 15 bar의 압력에서 작동된다. 컬럼의 기저부에서 온도는 -50℃ 내지 +90℃, 바람직하게는 -40℃ 내지 +50℃이고, 컬럼의 정상부에서 온도는 -80℃ 내지 +10℃, 바람직하게는 -60℃ 내지 -10℃이다.
- [0046] 여기서도 마찬가지로, 컬럼(K1)으로부터의 스트림(III)은, 하나의 변형예에서, 열 교환기에서 산소 및 염소를 포함하는 기체 스트림(I)의 간접 냉각에 사용될 수 있다.
- [0047] 본 발명의 공정의 구체적인 실시양태에서, 산소 및 염소를 포함하는 기체 스트림(I)은 열 교환기에서 액체 염화수소에 의해 간접적으로 예비 냉각된다.
- [0048] 산소 및 염소를 포함하는 기체 스트림(I)은 이산화탄소 및 가능하게는 추가 불활성 기체, 예컨대 질소 및 비활성 기체를 포함할 수 있다.
- [0049] 상기 기술된 실시양태의 변형예에서, 컬럼(K1) 및 컬럼(K2)은 조합되어 단일 컬럼(K1)을 형성한다. 이 컬럼(K1)은 농후화 섹션 및 스트림핑 섹션을 가지며, 여기서 기체 스트림(I)은 농후화 섹션과 스트림핑 섹션 사이에 있는 컬럼(K1)의 중앙에 공급되고 별도로 제공된 액체 염화수소 스트림(II)은 컬럼의 정상부에 공급되고, 상승하는 기체 스트림(I)은 컬럼의 농후화 섹션에서 하강하는 액체 스트림(II)과 접촉하게 된다. 이로써 염화수소 및 산소를 포함하는 실질적으로 염소가 없는 기체 스트림(III)이 오버헤드 도관 스트림으로서 얻어지고, 실질적으로 염소로 구성되는 액체 스트림(IV)이 기저부 도관 스트림으로서 얻어진다.
- [0050] 추가로, 본 발명은 염화수소로부터 염소를 제조하는 공정을 제공하며, 이 공정은 다음의 단계들:
- [0051] (a) 염화수소를 포함하는 스트림(a1) 및 산소를 포함하는 스트림(a2)을 산화 구역으로 도입하여 염화수소를 접촉 산화하여 염소를 생성함으로써, 염소, 물, 산소, 이산화탄소 및 불활성 기체를 포함하는 생성물 기체 스트림(a3)을 얻는 단계,
- [0052] (b) 생성물 기체 스트림(a3)을 상 접촉 장치에서 수성 염산(I)과 접촉시켜서 스트림(a3)으로부터 물 및 염화수소를 적어도 부분적으로 분리함으로써, 염화수소, 염소, 물, 산소, 이산화탄소 및 가능하게는 불활성 기체를 포함하는 기체 스트림(b)을 잔류시키는 단계,
- [0053] (c) 기체 스트림(b)을 건조시켜서 염화수소, 염소, 산소, 이산화탄소 및 가능하게는 불활성 기체를 포함하는 실질적으로 물이 없는 기체 스트림(c)을 잔류시키는 단계,
- [0054] (d) 임의로, 기체 스트림(c)을 압축 및 냉각하는 단계,
- [0055] (e) 기체 스트림(c)을 컬럼(K1)의 하부로 도입하고 별도로 제공된 액체 염화수소 스트림(e)을 동일 컬럼(K1)의 상부로 도입하여 상승하는 기체 스트림(c)을 하강하는 액체 스트림(e)과 접촉시킴으로써, 기체 염소를 스트림(c)으로부터 응축시키고 액체 염화수소를 스트림(e)로부터 기화하여 염화수소, 산소, 이산화탄소 및 가능하게는 불활성 기체를 포함하는 실질적으로 염소가 없는 기체 스트림(e1)과 염소를 포함하는 액체 스트림(e2)을 얻는

단계,

- [0056] (f) 염화수소, 산소, 이산화탄소 및 가능하게는 불활성 기체를 포함하는 실질적으로 염소가 없는 기체 스트림(e1)의 적어도 일부를 산화 단계 (a)로 재순환시키는 단계
- [0057] 를 포함한다.
- [0058] 산화 단계 (a)에서, 염화수소를 포함하는 스트림(a1)은 산소 함유 스트림(a2)과 함께 산화 구역으로 공급되어 접촉 산화된다.
- [0059] 본 발명에 따르면, 단계 (a)로 도입된 염화수소의 적어도 일부는 염소 제거 단계 (e)에 공급된 별도의 염화수소 스트림(e)으로부터 유래된다.
- [0060] 접촉 공정에서, 염화수소는 수증기를 생성하는 발열 평형 반응에서 산소에 의해 산화되어 염소를 생성하게 된다. 일반적인 반응 온도는 150 내지 500℃의 범위에 있고, 일반적인 반응 압력은 1 내지 25 bar의 범위에 있다. 화학양론적 이상의 양으로 산소를 사용하는 것이 유리하다. 예를 들어, 2배 또는 4배의 산소 과량이 일반적이다. 선택성의 감소를 염려할 필요가 없기 때문에, 비교적 높은 압력에서 그리고 이에 따라 대기압에서의 체류 시간보다 더 긴 체류 시간에서 작업하는 것이 경제적으로 유리할 수 있다.
- [0061] 적합한 촉매는, 예를 들면 지지체로서 이산화규소, 산화알루미늄, 산화티탄 또는 산화지르코늄 상의 산화루테튬, 염화루테튬 또는 다른 루테튬 화합물을 포함한다. 적합한 촉매는, 예를 들면 지지체에 염화루테튬을 도포하고 이어서 건조시키거나 건조 및 하소시킴으로써 얻어질 수 있다. 적합한 촉매는 또한 루테튬 화합물 이외에 또는 그 루테튬 화합물 대신에 다른 귀금속, 예를 들면 금, 팔라듐, 백금, 오스뮴, 이리듐, 은, 구리 또는 레늄의 화합물을 포함할 수도 있다. 적합한 촉매는 또한 산화크롬(III)을 포함할 수도 있다.
- [0062] 염화수소의 접촉 산화가 수행되는 일반적인 반응 장치는 고정층 또는 유동층 반응기이다. 염화수소의 산화는 복수개의 단으로 수행될 수 있다.
- [0063] 염화수소의 접촉 산화는 유동층 공정 또는 고정층 공정으로서 단열적으로 또는 바람직하게는 등온적으로 또는 대략 등온적으로, 배치 방식으로, 바람직하게는 연속 방식으로 수행될 수 있다. 그 산화는 320 내지 450℃의 온도 및 2 내지 10 bar의 압력으로 유동층 반응기에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0064] 산화가 고정층에서 수행될 때, 또한 추가적인 중간 냉각을 구비한 일렬로 연결된 복수개, 바람직하게는 2 내지 10개, 특히 바람직하게는 2 내지 6개, 특히 바람직하게는 2 내지 5개, 구체적으로 2 또는 3개의 반응기를 사용하는 것도 가능하다. 산소는 제1 반응기의 상류에서 염화수소와 함께 모두 도입될 수 있거나, 또는 산소의 도입은 다양한 반응기들에 걸쳐 분배될 수 있다. 이러한 개별 반응기들의 배열은 또한 하나의 장치에서 조합될 수 있다.
- [0065] 형상화된 촉매 본체로서는 어떠한 형상이라도 적합하지만, 그 형상은 펠릿형, 환형, 실린더형, 성상형, 웨이곤 휠형 또는 구형이 바람직하고, 환형, 실린더형 또는 성상형 압출물이 특히 바람직하다.
- [0066] 적합한 불균일 촉매는 특히 지지체 물질 상의 루테튬 화합물 또는 구리 화합물이며, 그 촉매는 또한 도핑될 수 있고, 임의로 도핑된 루테튬 촉매인 것이 바람직하다. 적합한 지지체 물질로는 예를 들면 이산화규소, 흑연, 루틸형 또는 아나타제형 구조를 갖는 이산화티탄, 산화지르코늄, 산화알루미늄 또는 이들의 혼합물, 바람직하게는 이산화티탄, 산화지르코늄, 산화알루미늄 또는 이들의 혼합물, 특히 바람직하게는 감마- 또는 알파-알루미늄 산화물 또는 이들의 혼합물이 있다.
- [0067] 지지된 구리 또는 루테튬 촉매는, 예를 들면 지지체 물질을 CuCl_2 또는 RuCl_3 의 수용액 및 임의로 도핑을 위한 조촉매로 함침시킴으로써, 바람직하게는 염화물 형태로 얻어질 수 있다. 촉매의 형상화는 지지체 물질의 함침 후에 또는 바람직하게는 전에 수행될 수 있다.
- [0068] 도핑에 적합한 조촉매(promoter)는 알칼리 금속, 예컨대 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐 및 세슘, 바람직하게는 리튬, 나트륨 및 칼륨, 특히 바람직하게는 칼륨, 알칼리 토금속, 예컨대 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 및 바륨, 바람직하게는 마그네슘 및 칼슘, 특히 바람직하게는 마그네슘, 희토류 금속, 예컨대 스칸듐, 이트륨, 란타넘, 세륨, 프라세오디뮴 및 네오디뮴, 바람직하게는 스칸듐, 이트륨, 란타넘 및 세륨, 특히 바람직하게는 란타넘 및 세륨, 또는 이들의 혼합물이 있다.
- [0069] 바람직한 조촉매로는 칼슘, 은 및 니켈이 있다. 특히 바람직한 것은 루테튬과 조촉매로서 은 및 칼슘과의 조합

및 루테튬과 조촉매로서 니켈과의 조합이다.

- [0070] 지지체 물질은, 함침 및 도핑 후에, 건조될 수 있으며, 그리고 임의로 100 내지 500℃, 바람직하게는 100 내지 400℃의 온도에서, 예를 들면 질소, 아르곤 또는 공기 대기 하에 하소될 수 있다. 지지체 물질은 먼저 100 내지 200℃에서 건조되고, 이어서 200 내지 400℃에서 하소되는 것이 바람직하다.
- [0071] 반응기 유입구에서 염화수소 대 산소의 부피비는 일반적으로 1:1 내지 20:1, 바람직하게는 2:1 내지 8:1, 특히 바람직하게는 2:1 내지 5:1의 범위에 있다.
- [0072] 단계 (b)에서, 생성물 기체 스트림(a3)이 상 접촉 장치에서 수성 염산(I)과 접촉되어, 물 및 염화수소가 스트림(a3)으로부터 부분적으로 분리되고, 염화수소, 염소, 물, 산소, 이산화탄소 및 가능하게는 불활성 기체를 포함하는 기체 스트림(b)이 잔류하게 된다. 또한 켄칭 및 흡수 단계라고 칭할 수도 있는 이 단계에서, 생성물 기체 스트림(a3)이 냉각되어, 물 및 염화수소가 생성물 기체 스트림(a3)으로부터 수성 염산으로서 적어도 부분적으로 분리된다. 고온 생성물 기체 스트림(a3)은 적당한 상 접촉 장치, 예를 들면 충전된 칼럼 또는 트레이 칼럼, 제트 스크리버 또는 분무 탑에서 켄칭 매질로서 회석된 염산(I)과 접촉시킴으로써 냉각되는데, 그 결과 염화수소의 일부가 그 켄칭 매질 중에 흡수된다. 그 켄칭 및 흡수 매질은 염화수소에 의해 포화되지 않은 염산이다.
- [0073] 본 발명의 공정의 바람직한 실시양태에서, 상기 접촉 장치는 2 단, 즉 제1 단이 파이프 켄칭 장치이고 제2 단이 강하 막 열 교환기인 2 단을 갖는다. 파이프 켄칭으로서 상 접촉 장치의 그러한 구성은 오직 생성물과 접촉하게 되는 켄칭 장치의 부품이 냉각된 염산과 접촉하기 때문에 고가의 내식성 물질, 예컨대 탄탈이 사용될 필요가 없다는 이점을 갖는다. 그러므로, 흑연과 같은 저가 재료를 사용하는 것이 가능하다.
- [0074] 일반적으로, 상 접촉 장치는 순환하는 염산(I)에 의해 작동된다. 바람직한 실시양태에서, 상 접촉 장치에서 순환하는 수성 염산의 적어도 일부, 예를 들면 1 내지 20%가 상 접촉 장치로부터 취해지고 이어서 증류되어, 기체 염화수소와 염화수소가 고갈된 수성 염산(II)이 얻어지고, 염화수소가 단계 (a)로 재순환되고 수성 염산(II)의 적어도 일부가 상 접촉 장치로 재순환된다.
- [0075] 염산 증류는 복수의 단으로 수행될 수 있다. 예를 들면, 압력 증류가 먼저 수행될 수 있어서, 염화수소가 컬럼의 정상부에서 얻어지고, 예를 들어 15 내지 22 중량%의 범위에 있는 염화수소 함량을 갖는 공비적으로 비등하는 회석된 염산이 기저부에서 얻어진다. 이어서, 압력 증류 컬럼으로부터의 기저부 도관 스트림이 진공 증류로 처리되어, 물이 진공 증류 컬럼의 정상부에서 얻어지고, 예를 들어 20 내지 20 중량%의 염화수소 함량을 갖는 보다 고도로 농축된 공비적으로 비등하는 염산이 컬럼의 기저부에서 얻어진다. 압력 증류 및 진공 증류 동안 얻어지는 염산은 각각의 경우 상 접촉 장치로 일부 또는 전부 재순환되어 순환 중인 액체와 조합될 수 있다.
- [0076] 상 분리 장치에 잔류하는 기체 스트림(b)은 염소, 염화수소, 물, 산소, 이산화탄소 및 일반적으로 불활성 기체를 포함한다. 이는 후속적인 건조 단계 (c)에서 적합한 건조제와의 접촉에 의해 미량의 수분이 제거될 수 있다. 적합한 건조제로는 예를 들면 농축된 황산, 분자체 및 흡습성 흡착제가 있다. 이로써, 염소, 산소, 이산화탄소 및 가능하게는 불활성 기체를 포함하는 실질적으로 물이 없는 기체 스트림(c)이 얻어진다.
- [0077] 기체 스트림(b)은 일반적으로 건조 단계(c) 전에 냉각된다.
- [0078] 단계 (d)에서, 기체 스트림(c)은 임의로 압축되고 임의로 냉각되어서, 압축, 또는 냉각, 또는 압축 및 냉각된 기체 스트림(c)을 생성하게 된다.
- [0079] 본 발명의 공정의 한 실시양태에서, 기체 스트림(c)은 열 교환기에서 액체 염화수소 스트림에 의해 냉각된다. 냉각된 스트림은 일반적으로 2 내지 25 bar의 범위에 있는 압력 및 -50 내지 0℃의 범위에 있는 온도를 갖는다.
- [0080] 단계 (e)에서, 스트림(c)이 컬럼(K1)의 하부에 공급되고, 별도로 제공된 액체 염화수소 스트림(e)이 동일 컬럼(K1)의 상부에 공급되며, 상승하는 기체 스트림(c)이 하강하는 액체 스트림(e)과 접촉되고, 그 결과로서 기체 염소가 스트림(c)으로부터 응축되고, 액체 염화수소가 스트림(e)으로부터 기화되어 염화수소, 산소, 이산화탄소 및 가능하게는 불활성 기체를 포함하는 실질적으로 염소가 없는 기체 스트림(a1)과 염소를 포함하는 액체 스트림(e2)을 생성하게 된다.
- [0081] 일반적으로, 실질적으로 염소가 없는 기체 스트림(e1)은 오버헤드 도관 스트림으로서 얻어지고, 액체의 염소 함유 스트림(e2)은 기저부 도관 스트림으로서 얻어진다.
- [0082] 바람직한 실시양태에서, 액체 스트림(e2)이 제2 컬럼(K2)의 하부로 공급되고 추가의 별도로 제공된 액체 염화수소 스트림(e3)이 동일 컬럼의 상부로 공급되어, 염화수소 및 산소를 포함하는 실질적으로 염소가 없는 기체 스

트림(e4)이 오버헤드 도관 스트림으로서 얻어지고, 실질적으로 염소로 구성되는 액체 스트림(e5)이 기저부 도관 스트림으로서 얻어진다.

[0083] 일반적으로, 실질적으로 염소가 없는 기체 스트림(e4)은 오버헤드 도관 스트림으로서 얻어지고, 액체 스트림(e5)은 기저부 도관 스트림으로서 얻어진다.

[0084] 하나의 변형예에서, 컬럼(K1)으로부터의 오버헤드 도관 스트림(e1) 및 임의로 컬럼(K2)으로부터의 오버헤드 스트림(e4)이 열 교환기에서 산소 및 염소를 포함하는 기체 스트림(d)을 예비 냉각하는데 사용된다.

[0085] 추가의 바람직한 실시양태에서, 액체 스트림(e2)이 제2 컬럼(K2)으로 공급되어 염화수소 및 산소를 포함하는 기체 오버헤드 도관 스트림(e4)과 실질적으로 염소로 구성되는 액체 기저부 도관 스트림(e5)으로 분리되고, 오버헤드 도관 스트림(e4)이 컬럼(K1)의 하부로 공급되고, 컬럼(K2)이 컬럼(K1)보다 더 높은 압력에서 작동된다.

[0086] 일반적으로, 스트림(e4)은 오버헤드 도관 스트림으로서 얻어지고, 스트림(e5)은 기저부 도관 스트림으로서 얻어진다.

[0087] 하나의 변형예에서, 산소 및 염소를 포함하는 기체 스트림(c)은 열 교환기에서 액체 염화수소에 의해 예비 냉각된다.

[0088] 염화수소를 포함하는 오버헤드 도관 스트림(e1) 및 임의로, 염화수소를 포함하는 오버헤드 도관 스트림(e4)은 공정의 산화 단계 (a)로 적어도 부분적으로 공급된다.

[0089] 서브스트림이, 이산화탄소 및 가능하게는 추가의 불활성 기체(퍼지 기체 스트림)을 배출하기 위해서, 스트림이 산화 단계로 공급되기 전에, 염화수소 함유 오버헤드 도관 스트림(들)으로부터 분리되는 것이 바람직하다.

[0090] 분리된 퍼지 기체 스트림은 물 또는 수성 염산을 사용하는 스크러빙으로 처리하여 염화수소를 분리하게 된다.

[0091] 추가의 임의 단계에서, 퍼지 기체 스트림은, 매우 적은 양의 염소를 분리 제거하기 위해서, 탄산수소나트륨 및 아황산수소나트륨을 포함하고 7 내지 9의 pH를 갖는 용액과 접촉하게 된다.

[0092] 퍼지 기체 스트림은 스크러빙 컬럼에서 약 7.0-9.0의 pH를 갖는 탄산수소나트륨 및 아황산나트륨을 포함하는 펌프 순환 스트림과 접촉되는 것이 바람직하다. 그 펌프 순환 스트림은 스크러빙 컬럼의 정상부에 도입된다. 여기서서는 실질적으로 다음의 (평균) 반응이 일어난다:

[0093] $(1) \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

[0094] $(2) \text{Cl}_2 + \text{NaHCO}_3 \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{HOCl} + \text{CO}_2$

[0095] $(3) \text{HOCl} + \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow \text{NaCl} + \text{NaHSO}_4$

[0096] NaCl, NaHSO₄/Na₂SO₄, NaHSO₃/Na₂SO₃ 및 NaHSO₃을 포함하는 기저부 도관 스트림의 일부가 배출된다. 펌프 순환 스트림에는 새로운 알칼리 수성 아황산나트륨 용액이 보충된다. 단지 약간의 이산화탄소가 이러한 방식의 조작에 의해 결합되기 때문에, 결과적으로 스크러빙 단계에서는 비교적 낮은 NaOH 소모가 일어난다.

도면의 간단한 설명

[0097] 본 발명은 도 1 내지 4에 의해 예시된다. 도 1은 종래 기술에 따른 실시양태를 도시한 것이다. 도 2 내지 도 4에는 본 발명의 공정의 구체적인 실시양태가 도시되어 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0098] 도 1은, 예를 들면 산소, 염소, 염화수소 및 불활성 기체를 포함하는 미정제 기체 스트림으로부터 염소의 분리의 종래 기술을 도시한 것이다. 가열 통합 수단(heat integration measure)이 마찬가지로 예를 들어 도시되어 있다.

[0099] 염소 및 산소 그리고 또한 추가의 기체, 예컨대 HCl, CO₂ 및 질소를 주로 포함하는 건조된 기체 스트림(1)은, 예를 들어 압축기의 압력 사이드에서 얻어지는 바와 같은 것으로, 열 교환기(W1)에서 추가 냉각된다. 응축은 종래의 냉각 매체를 사용하여 조작된 열 교환기(W2)에서 주로 일어난다. 응축된 미정제 염소(2)가, 정제 목적으로, 기화기로서 W3 및 환류 응축기로서 W4를 구비한 증류 컬럼(K1)에 공급된다. 명세서내(in-specification) 액체 염소는 컬럼의 기저부에서 스트림(4)으로서 얻어진다. 분리 제거된, 실질적으로 염화수소,

산소, 이산화탄소 및 질소를 포함하는 저급 보일러(5)는 정상부에서 기체 형태로 배출되거나 또는 응축기(W4)를 통해 경유한다. 그 보일러는 W2로부터의 미응축된 기체(3)와 조합되고 열 교환기(W1)를 통해 이송되어 그 미정제 기체 스트림(1)을 예비 냉각하게 된다. 가온된 기체 스트림(7)은 HCl, 산소, 이산화탄소, 염소 및 질소를 포함하고, 염화수소 산화에 주로 복귀된다.

[0100] 도 2는 예를 들어 본 발명에 따른 염소, 염화수소, 산소, 이산화탄소 및 추가의 불활성 기체를 포함하는 기체 혼합물로부터의 염소의 응축을 도시한 것이다. 가열 통합 장치가 역시 마찬가지로 예를 들어 도시되어 있다.

[0101] 염소 및 산소 그리고 또한 추가의 기체, 예컨대 HCl, CO₂ 및 질소를 주로 포함하는 건조된 미정제 기체 스트림(1)은, 예를 들어 압축기의 압력 사이드에서 얻어지는 바와 같은 것으로, 열 교환기(W1)에서 추가 냉각된다.

[0102] 2개의 상으로 구성될 수도 있는 냉각된 미정제 기체 스트림(1)은 역류식 컬럼(K1)의 기저부로 공급된다. 컬럼(K1)의 정상부에서, 액체 염화수소(5)가 런백으로서 도입된다. 염화수소는 컬럼에서 집중적인(intensive) 열 이동 및 질량 이동에 의해 기화되고 염소는 기체 스트림으로부터 응축된다. 컬럼(10)으로부터의 기체 오버헤드 도관 스트림(10)은 단지 소량만의 염소를 포함한다. 액체 기저부 도관 스트림(7)은 주로 염소를 포함한다. 이 응축된 미정제 염소(7)는, 미정제 기체 스트림의 임의 액체 서브스트림(2)과 함께 추가 정제를 위해 증류 컬럼(K2)에 공급된다. 명세서에서 액체 염소(9)는 컬럼의 기저부에서 얻어진다. 컬럼(K2)은 오버헤드 응축기를 갖지 않지만, 대신 액체 염화수소(6)는 컬럼(K1)에서와 같이 컬럼의 정상부에서 런백으로서 도입된다. 컬럼(K1)의 경우에서와 같이, 염화수소는 또한 컬럼(K2)에서 집중적인 열 이동 및 질량 이동에 의해 기화되고, 기체 오버헤드 도관 스트림 내의 비교적 고 염소 농도가 방지된다. 실질적으로 산소, 염화수소, 이산화탄소 및 불활성 기체를 포함하는 컬럼(K2)으로의 공급물 내에 존재하는 저 보일러가 정상부에서 기체 형태로 스트림(11)으로서 컬럼으로부터 배출된다. 기체 오버헤드 도관 스트림(10 및 11)이 조합되어 스트림(12)을 생성하게 되고 열 교환기(W1)에 통과되어 미정제 기체 스트림(1)을 예비 냉각하게 된다. 가온 기체 스트림(13)은 염화수소 산화에 주로 공급된다.

[0103] 도 3a는 예를 들어 본 발명에 따른 염소, 염화수소, 산소, 이산화탄소 및 추가의 불활성 기체를 포함하는 미정제 기체 혼합물로부터 염소의 응축의 변형예를 도시한 것이다.

[0104] 염소 및 산소 그리고 또한 추가의 기체, 예컨대 HCl, CO₂ 및 질소를 주로 포함하는 건조된 미정제 기체 스트림(1)은, 예를 들어 압축기의 압력 사이드 상에서 얻어지는 바와 같은 것으로, 열 교환기(W1)에서 추가 냉각된다.

[0105] 2개 상으로도 구성될 수 있는 냉각된 기체 스트림(3)은 역류식 컬럼(K1)의 기저부로 공급된다. 액체 염화수소(4)가 런백으로서 컬럼(K1)의 정상부에 공급된다. 염화수소가 컬럼에서 집중적인 열 이동 및 질량 이동에 의해 기화되고, 염소가 기체 스트림으로부터 응축된다. 액체 기저부 도관 스트림(5)은 염소를 주로 포함한다. 응축된 미정제 염소는, 미정제 기체 스트림의 임의 액체 서브스트림(2)과 함께 추가 정제를 위해서 증류 컬럼(K2)에 스트림(6)으로서 공급된다. 명세서내 액체 염소(8)가 컬럼의 기저부에서 얻어진다. 실질적으로 산소, 염화수소 및 이산화탄소 그리고 또한 추가의 불활성 기체를 포함하는 컬럼(K2)으로의 공급물 내에 존재하는 저 보일러는 기체 형태로 정상부에서 스트림(7)으로서 컬럼으로부터 배출된다. 이는 마찬가지로 컬럼(K1)의 기저부로 공급된다. 이는 컬럼(K1)보다 약간 더 높은 압력에서 작동되는 컬럼(K2)에 의해 달성된다. 이어서, 컬럼(K2)으로부터의 오버헤드 도관 스트림에 여전히 포함된 염소가 컬럼(K1)에서 응축된다.

[0106] 액체 염화수소 스트림은 컬럼(K2)에 도입되지 않는다. 컬럼(K1)으로부터의 기체 오버헤드 도관 스트림(9)은 주로 염소가 없다. 이는 열 교환기(W1)에서 미정제 기체 스트림을 예비 냉각하는데 사용된다. 스트림(10)은 주로 염화수소 산화에 공급된다.

[0107] 도 3b는 2개의 컬럼(K1 및 K2)이 동일 압력에서 작동되고 조합되어 하나의 컬럼을 형성하는 도 3a의 실시양태의 변형예를 도시한 것이다. 따라서, 이 단일 컬럼은 농후화 섹션 및 스트립핑 섹션을 포함하고, 냉각된 미정제 기체 스트림(3)과 미정제 기체 스트림의 액체 서브스트림(2)은 컬럼의 중앙에서 도입된다. 액체 염화수소는 컬럼(K1)의 정상부에서 런백으로서 도입된다. 염화수소는 도 3a에서 컬럼(K1)에 해당하는 컬럼의 농후화 섹션에서 집중적인 열 이동 및 질량 이동에 의해 기화되고, 염소는 기체 스트림으로부터 응축된다. 도 3a에서 컬럼(K2)에 상응하는 컬럼의 스트립핑 섹션에서, 응축된 염소의 고도의 정제가 달성된다. 액체 기저부 도관 스트림은 실질적으로 순수한 염소를 포함한다. 컬럼(K1)으로부터의 기체 오버헤드 도관 스트림(9)은 주로 염소가 없다. 이는 열 교환기(W1)에서 미정제 기체 스트림을 예비 냉각하는데 사용되고 염화수소 산화에 스트림(10)으로서 주로 공급된다.

- [0108] 도 4는 예를 들어 열 교환기에서 액체 염화수소에 의해 미정제 기체 스트림의 추가적인 간접 냉각을 구비한 본 발명의 공정의 변형예를 도시한 것이다.
- [0109] 염화수소 및 산소 그리고 임의로 추가 기체, 예컨대 HCl , CO_2 및 질소를 주로 포함하는 건조된 미정제 기체 스트림(1)은, 예를 들어 압축기의 압력 사이드에서 얻어지는 바와 같은 것으로, 열 교환기(W1)에서 추가 냉각된다.
- [0110] 또한 2개의 상으로도 구성될 수 있는 냉각된 미정제 기체 스트림은 이것이 추가로 대부분 응축되는 제2 열 교환기(W2)에 공급된다. W2에서 제거된 열은 열 교환기 표면의 다른 측면 상에서 액체 염화수소의 기화를 수행한다.
- [0111] 또한 2개의 상으로 구성될 수도 있는, 열 교환기(W2)로부터 배출되는 기체 스트림(3)은 역류식 컬럼(K1)의 기저부로 공급된다. 액체 염화수소(7)은 컬럼(K1)의 정상부에서 런백으로서 도입된다. 염화수소는 컬럼에서 집중적인 열 이동 및 질량 이동에 의해 기화되고, 추가 염소는 미정제 기체 스트림으로부터 응축된다. 컬럼으로부터의 기체 오버헤드 도관 스트림(11)은 단지 소량만의 염소를 포함한다. 액체 기저부 도관 스트림(9)은 주로 염소를 포함하고 W2로부터의 미정제 염소의 임의 액체 서브스트림(2)과 조합된다. 그 조합된 염소 스트림(10)은 추가 정제를 위해서 증류 컬럼(K2)에 공급된다. 명세서내 액체 염소는 컬럼의 기저부에서 스트림(12)으로서 얻어진다. 컬럼(K2)은 오버헤드 응축기를 갖지 않으나, 대신 액체 염화수소(8)는 컬럼의 정상부에서 런백으로서 도입된다. 컬럼(K2)으로의 공급물에 여전히 존재하는 저 보일러는 실질적으로 산소, 염화수소, 이산화탄소 및 추가 불활성 기체를 포함하는 것으로, 기체 오버헤드 도관 스트림(13)으로서 컬럼으로부터 배출된다. 기체 오버헤드 도관 스트림(11 및 13)은 조합되어 스트림(14)으로서 열 교환기(W1)를 통과하여 미정제 기체 스트림을 예비 냉각하게 된다. 가온된 기체 스트림(15)은 염화수소 산화 반응기에 주로 공급된다.
- [0112] **실시예**
- [0113] 도 1 내지 4에 따른 공정은 다수 모의 실험하였다.
- [0114] 표 1은 도 1 자체로서 공정에서 스트림들의 조건 및 성분을 나타낸 것이다.
- [0115] 표 2a 및 표 2b는 도 2 자체로서 공정에서 스트림들의 조건 및 조성을 나타낸 것이다.
- [0116] 표 3a 및 표 3b는 도 3a 자체로서 공정에서 스트림들의 조건 및 조성을 나타낸 것이다.
- [0117] 표 3c는 도 3b 자체로서 공정에서 스트림들의 조건 및 조성을 나타낸 것이다.
- [0118] 표 4는 도 4 자체로서 공정에서 스트림들의 조건 및 조성을 나타낸 것이다.

[표 1]

질량 흐름	스트림 번호 1	스트림 번호 2	스트림 번호 3	스트림 번호 4	스트림 번호 5	스트림 번호 6	스트림 번호 7
N ₂	kg/h 181.7	1.1	180.6	0.0	1.1	181.7	181.7
아르곤	kg/h 104.8	1.0	103.8	0.0	1.0	104.8	104.8
O ₂	kg/h 1205.3	13.4	1191.9	0.0	13.4	1205.3	1205.3
CO ₂	kg/h 163.1	35.7	127.4	0.0	35.7	163.1	163.1
HCl	kg/h 345.6	141.3	204.3	0.0	141.3	345.6	345.6
Cl ₂	kg/h 2999.6	2749.4	250.1	2749.4	0.0	250.2	250.2
총 스트림	kg/h 5000.0	2941.9	2058.1	2749.4	192.5	2250.6	2250.6
온도	°C 40.0	-50.0	-50.0	29.8	-44.1	-49.6	10.0
압력	bar 7.9	7.8	7.8	8.8	7.8	7.8	7.7
상태	기체	액체	기체	액체	기체	기체	기체
질량 비율							
N ₂	중량% 3.6%	0.0%	8.8%	0.0%	0.6%	8.1%	8.1%
아르곤	중량% 2.1%	0.0%	5.0%	0.0%	0.5%	4.7%	4.7%
O ₂	중량% 24.1%	0.5%	57.9%	0.0%	6.9%	53.6%	53.6%
CO ₂	중량% 3.3%	1.2%	6.2%	0.0%	18.5%	7.2%	7.2%
HCl	중량% 6.9%	4.8%	9.9%	0.0%	73.4%	15.4%	15.4%
Cl ₂	중량% 60.0%	93.5%	12.2%	100.0%	0.0%	11.1%	11.1%

[0119]

[0120]

[0121]

[표 2a]

		스트림 번호 1	스트림 번호 2	스트림 번호 3	스트림 번호 4	스트림 번호 5	스트림 번호 6	스트림 번호 7
질량 흐름	kg/h	181.7	0.1	181.6	0.0	0.0	0.0	0.4
N ₂	kg/h	104.8	0.1	104.8	0.0	0.0	0.0	0.4
아르곤	kg/h	1205.3	0.8	1204.5	0.0	0.0	0.0	5.4
O ₂	kg/h	163.1	1.0	162.0	0.0	0.0	0.0	8.9
CO ₂	kg/h	345.6	5.3	340.3	2689.4	2187.9	501.4	62.3
HCl	kg/h	2999.6	391.3	2608.3	0.0	0.0	0.0	2607.9
Cl ₂	kg/h	5000.0	398.5	4601.5	2689.4	2187.9	501.4	2685.3
총 스트림	kg/h	40.0	-7.2	-7.2	-39.9	-39.9	-39.9	-11.4
온도	°C	7.9	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8
압력	bar	기체	액체	기체	액체	액체	액체	액체
상태								
질량 비율								
N ₂	중량%	3.6%	0.0%	3.9%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
아르곤	중량%	2.1%	0.0%	2.3%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
O ₂	중량%	24.1%	0.2%	26.2%	0.0%	0.0%	0.0%	0.2%
CO ₂	중량%	3.3%	0.3%	3.5%	0.0%	0.0%	0.0%	0.3%
HCl	중량%	6.9%	1.3%	7.4%	100.0%	100.0%	100.0%	2.3%
Cl ₂	중량%	60.0%	98.2%	56.7%	0.0%	0.0%	0.0%	97.1%

[0122]

[표 2b]

		스트림 번호 8	스트림 번호 9	스트림 번호 10	스트림 번호 11	스트림 번호 12	스트림 번호 13
질량 흐름							
N ₂	kg/h	0.5	0.0	181.2	0.5	181.7	181.7
아르곤	kg/h	0.4	0.0	104.4	0.4	104.8	104.8
O ₂	kg/h	6.1	0.0	1199.1	6.1	1205.3	1205.3
CO ₂	kg/h	9.9	0.0	153.2	9.9	163.1	163.1
HCl	kg/h	67.6	0.0	2465.9	569.1	3035.0	3035.0
Cl ₂	kg/h	2999.2	2999.1	0.4	0.1	0.5	0.5
총 스트림	kg/h	3083.7	2999.1	4104.2	586.1	4690.3	4690.3
온도	°C	-10.8	29.8	-54.5	-40.5	-52.5	10.0
압력	bar	7.8	8.8	7.8	7.8	7.8	7.7
상태		액체	액체	기체	기체	기체	기체
질량 비율							
N ₂	중량%	0.0%	0.0%	4.4%	0.1%	3.9%	3.9%
아르곤	중량%	0.0%	0.0%	2.5%	0.1%	2.2%	2.2%
O ₂	중량%	0.2%	0.0%	29.2%	1.0%	25.7%	25.7%
CO ₂	중량%	0.3%	0.0%	3.7%	1.7%	3.5%	3.5%
HCl	중량%	2.2%	0.0%	60.1%	97.1%	64.7%	64.7%
Cl ₂	중량%	97.3%	100.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%

[0123]

[0124]

[표 3a]

질량 흐름		스트림 번호 1	스트림 번호 2	스트림 번호 3	스트림 번호 4	스트림 번호 5
N ₂	kg/h	181.7	0.1	181.6	0.0	0.5
아르곤	kg/h	104.8	0.0	104.8	0.0	0.4
O ₂	kg/h	1205.3	0.7	1204.6	0.0	5.8
CO ₂	kg/h	163.1	0.9	162.1	0.0	10.5
HCl	kg/h	345.6	4.8	340.8	2489.8	87.4
Cl ₂	kg/h	2999.6	358.0	2641.6	0.0	2984.5
총 스트림	kg/h	5000.0	364.5	4635.5	2489.8	3089.2
온도	°C	40.0	-7.0	-7.0	-39.9	-10.8
압력	bar	7.9	7.8	7.8	7.8	7.8
상태		기체	액체	기체	액체	액체
질량 비율						
N ₂	중량%	3.6%	0.0%	3.9%	0.0%	0.0%
아르곤	중량%	2.1%	0.0%	2.3%	0.0%	0.0%
O ₂	중량%	24.1%	0.2%	26.0%	0.0%	0.2%
CO ₂	중량%	3.3%	0.3%	3.5%	0.0%	0.3%
HCl	중량%	6.9%	1.3%	7.4%	100.0%	2.8%
Cl ₂	중량%	60.0%	98.2%	57.0%	0.0%	96.6%

[표 3b]

질량 흐름		스트림 번호 6	스트림 번호 7	스트림 번호 8	스트림 번호 9	스트림 번호 10
N ₂	kg/h	0.5	0.5	0.0	181.7	181.7
아르곤	kg/h	0.5	0.5	0.0	104.8	104.8
O ₂	kg/h	6.5	6.5	0.0	1205.3	1205.3
CO ₂	kg/h	11.4	11.4	0.0	163.1	163.1
HCl	kg/h	92.2	92.2	0.0	2835.4	2835.4
Cl ₂	kg/h	3342.6	343.4	2999.1	0.4	0.4
총 스트림	kg/h	3453.7	454.6	2999.1	4490.7	4490.7
온도	°C	-10.4	9.2	29.9	-53.2	10.0
압력	bar	7.8	7.8	8.9	7.8	7.7
상태		액체	기체	액체	기체	기체
질량 비율						
N ₂	중량%	0.0%	0.1%	0.0%	4.0%	4.0%
아르곤	중량%	0.0%	0.1%	0.0%	2.3%	2.3%
O ₂	중량%	0.2%	1.4%	0.0%	26.8%	26.8%
CO ₂	중량%	0.3%	2.5%	0.0%	3.6%	3.6%
HCl	중량%	2.7%	20.3%	0.0%	63.1%	63.1%
Cl ₂	중량%	96.8%	75.5%	100.0%	0.0%	0.0%

[표 3c]

		스트림 번호 1	스트림 번호 2	스트림 번호 3	스트림 번호 4	스트림 번호 8	스트림 번호 9	스트림 번호 10
질량 흐름								
N ₂	kg/h	181.7	0.1	181.6	0.0	0.0	181.7	181.7
아르곤	kg/h	104.8	0.0	104.8	0.0	0.0	104.8	104.8
O ₂	kg/h	1205.3	0.7	1204.6	0.0	0.0	1205.3	1205.3
CO ₂	kg/h	163.1	0.9	162.1	0.0	0.0	163.1	163.1
HCl	kg/h	345.6	4.8	340.8	2489.8	0.0	2835.4	2835.4
Cl ₂	kg/h	2999.6	358.0	2641.6	0.0	2999.1	0.4	0.4
물 스트림	kg/h	5000.0	364.5	4635.5	2489.8	2999.1	4490.7	4490.7
온도	°C	40.0	-7.0	-7.0	-39.9	29.9	-53.2	10.0
압력	bar	7.9	7.8	7.8	7.8	8.9	7.8	7.7
상태		기체	액체	기체	액체	액체	기체	기체
질량 비율								
N ₂	중량%	3.6%	0.0%	3.9%	0.0%	0.0%	4.0%	4.0%
아르곤	중량%	2.1%	0.0%	2.3%	0.0%	0.0%	2.3%	2.3%
O ₂	중량%	24.1%	0.2%	26.0%	0.0%	0.0%	26.8%	26.8%
CO ₂	중량%	3.3%	0.3%	3.5%	0.0%	0.0%	3.6%	3.6%
HCl	중량%	6.9%	1.3%	7.4%	100.0%	0.0%	63.1%	63.1%
Cl ₂	중량%	60.0%	98.2%	57.0%	0.0%	100.0%	0.0%	0.0%

[0129]

[0130]

[0131] [표 4a]

		스트림 번호 1	스트림 번호 2	스트림 번호 3	스트림 번호 4	스트림 번호 5	스트림 번호 6	스트림 번호 7	스트림 번호 8
질량 흐름									
N ₂	kg/h	181.7	0.7	181.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
아르곤	kg/h	104.8	0.6	104.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
O ₂	kg/h	1205.3	8.0	1197.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
CO ₂	kg/h	163.1	16.2	146.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
HCl	kg/h	345.6	75.2	270.4	3142.8	2014.5	2014.5	723.7	404.6
Cl ₂	kg/h	2999.6	2346.0	653.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
총 스트림	kg/h	5000.0	2446.6	2553.4	3142.8	2014.5	2014.5	723.7	404.6
온도	°C	40.0	-32.9	-32.9	-30.0	-30.0	-51.9	-30.0	-30.0
압력	bar	8.0	7.8	7.8	12.0	12.0	5.0	12.0	12.0
상태		기체	액체	기체	액체	액체	기체	액체	액체
질량 비율									
N ₂	중량%	3.6%	0.0%	7.1%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
아르곤	중량%	2.1%	0.0%	4.1%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
O ₂	중량%	24.1%	0.3%	46.9%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
CO ₂	중량%	3.3%	0.7%	5.8%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
HCl	중량%	6.9%	3.1%	10.6%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%	100.0%
Cl ₂	중량%	60.0%	95.9%	25.6%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%

[0132]

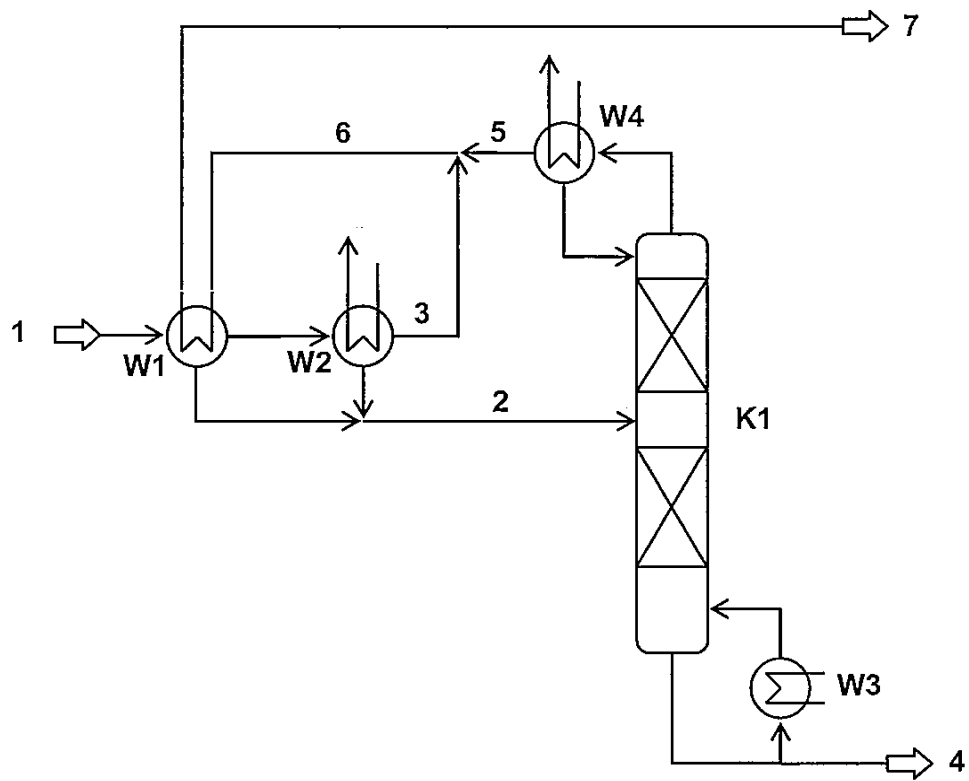
[0133] [표 4b]

		스트림 번호 9	스트림 번호 10	스트림 번호 11	스트림 번호 12	스트림 번호 13	스트림 번호 14	스트림 번호 15
질량 흐름								
N ₂	kg/h	0.2	0.9	180.8	0.0	0.9	181.7	181.7
아르곤	kg/h	0.2	0.8	104.1	0.0	0.8	104.8	104.8
O ₂	kg/h	2.3	10.3	1194.9	0.0	10.3	1205.3	1205.3
CO ₂	kg/h	5.2	21.5	141.6	0.0	21.5	163.1	163.1
HCl	kg/h	25.6	100.8	968.4	0.0	505.5	1473.9	1473.9
Cl ₂	kg/h	653.4	2999.3	0.3	2999.3	0.1	0.3	0.3
총 스트림	kg/h	686.9	3133.6	2590.1	2999.3	538.9	3129.0	3129.0
온도	°C	-35.0	-33.4	-66.0	29.8	-41.0	-61.7	10.0
압력	bar	7.8	7.8	7.8	8.8	7.8	7.8	7.7
상태		액체	액체	기체	액체	기체	기체	기체
질량 비율								
N ₂	중량%	0.0%	0.0%	7.0%	0.0%	0.2%	5.8%	5.8%
아르곤	중량%	0.0%	0.0%	4.0%	0.0%	0.1%	3.3%	3.3%
O ₂	중량%	0.3%	0.3%	46.1%	0.0%	1.9%	38.5%	38.5%
CO ₂	중량%	0.8%	0.7%	5.5%	0.0%	4.0%	5.2%	5.2%
HCl	중량%	3.7%	3.2%	37.4%	0.0%	93.8%	47.1%	47.1%
Cl ₂	중량%	95.1%	95.7%	0.0%	100.0%	0.0%	0.0%	0.0%

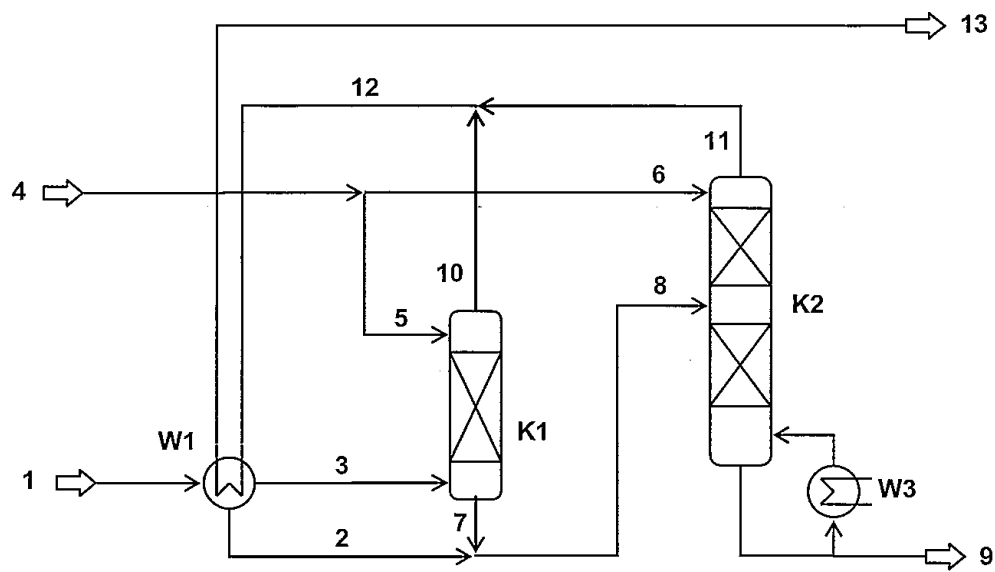
[0134]

도면

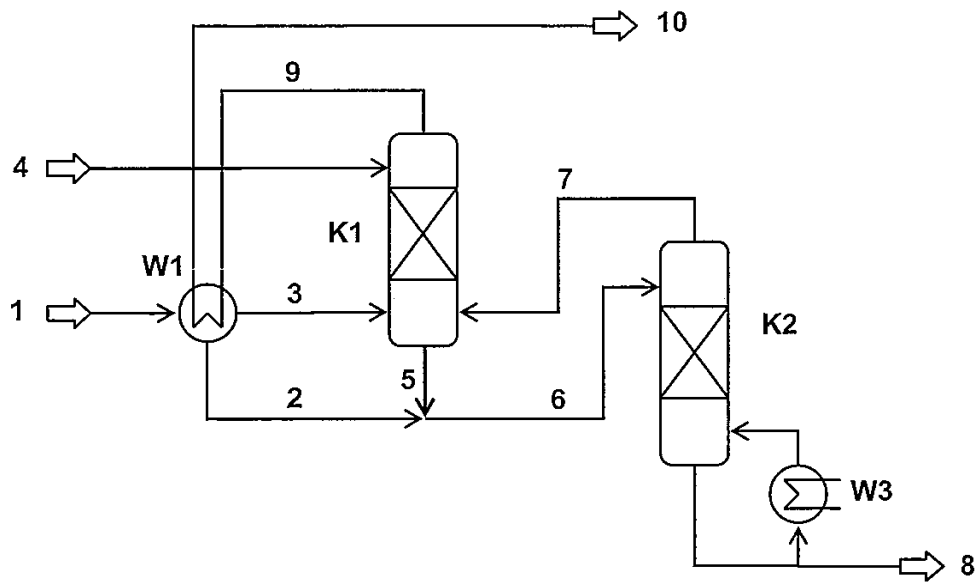
도면1



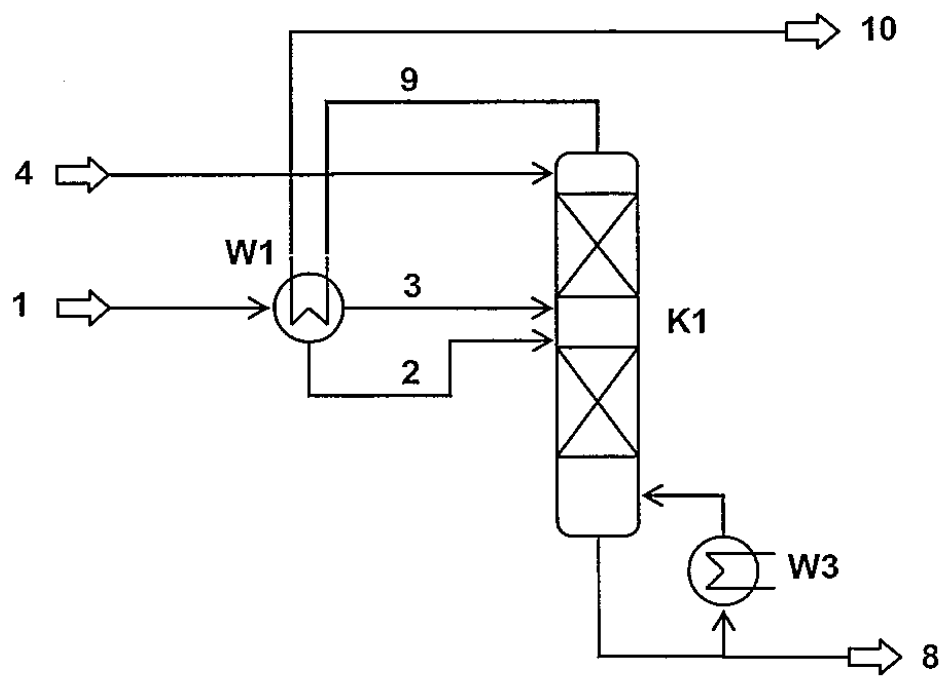
도면2



도면3a



도면3b



도면4

