



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0086391  
(43) 공개일자 2015년07월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B01J 19/24 (2006.01) B01J 8/04 (2006.01)  
C07C 5/48 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
B01J 19/2485 (2013.01)  
B01J 8/0453 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7018226
- (22) 출원일자(국제) 2013년12월11일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2015년07월08일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2013/076154
- (87) 국제공개번호 WO 2014/090841  
국제공개일자 2014년06월19일
- (30) 우선권주장  
12196666.7 2012년12월12일  
유럽특허청(EPO)(EP)

- (71) 출원인  
바스프 에스이  
독일 데-67056 루드비히스펜
- (72) 발명자  
올베르트, 게르하르트  
독일 69221 도센하임 프랑켄베르크 11  
텔라에체 헤란츠, 카를로스  
독일 69126 하이델베르크 에렌비이젠슈트라세 11  
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
양영준, 이귀동

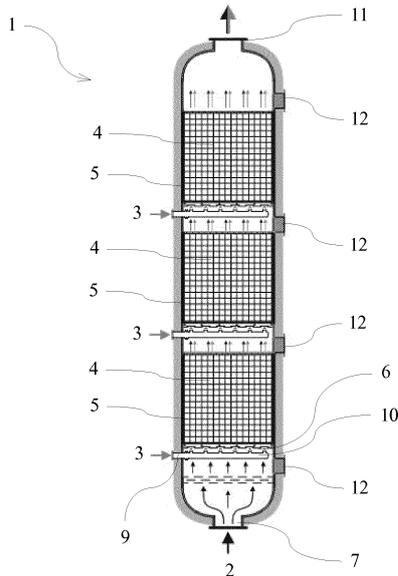
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **자열 기체-상 탈수소화의 수행을 위한 반응기**

**(57) 요약**

본 발명은, 반응기(1)의 내부에, 좌우로 및/또는 상하로 적층된 단일체(4)들로 구성된 패키지를 각각 포함하는 하나 이상의 촉매 활성 대역(5)이 배열되고, 각각의 촉매 활성 대역(5)의 상류에, 고정된 내부물을 갖는 혼합 대역(6)이 제공된 것인, 단일체(4)로서 구성된 불균질 촉매 상에서, 반응 기체 혼합물을 제공하는, 산소-포함 기체 (뒷면에 계속)

**대표도** - 도1



스트림(3)에 의한 탄화수소-포함 기체 스트림(2)의 자열 기체-상 탈수소화를 수행하기 위한, 수직 종축을 갖는 원통 형태의 반응기(1)에 관한 것이다. 반응기는, - 그의 하단부에 탈수소화될 탄화수소-포함 기체 스트림(2)에 대한 하나 이상의 공급 라인(7); - 각각의 혼합 대역(6)으로 유동하는 산소-포함 기체 스트림(3)에 대한, 각각 하나 이상의 분배기(10)를 제공하는 서로 독립적으로 조절가능한 하나 이상의 공급 라인(9); 및 - 반응기(1)의 상단부에 자열 기체-상 탈수소화로부터의 반응 기체 혼합물에 대한 하나 이상의 배출 라인(11)을 가지며, 여기서 반응기(1)의 내벽에는 연속적 단열층(13,14,15)이 제공되고, 여기서 반응기 외부로부터의 복수의 촉매 활성 대역(5) 중 하나 또는 각각의 접근성이, - 하나 이상의 맨홀(12)을 통해 보장되거나, 또는 여기서 - 각각의 촉매 활성 대역(5)의 상류에 제공되고 고정된 내부물을 갖는 혼합 대역(6), - 서로 독립적으로 조절가능한 하나 이상의 공급 라인(9), 및 - 각 경우에 각각의 공급 라인(9)을 통해 제공되는 하나 이상의 분배기(10)를 포함하는, 좌우로 및/또는 상하로 적층된 단일체들로 구성된 패키징을 각각 포함하는 복수의 촉매 활성 대역(5) 중 하나 또는 각각이, 개별적으로 설치가능 및 제거가능한 하나의 모듈(24)로서 구성된다.

(52) CPC특허분류

*B01J 8/0492* (2013.01)

*C07C 5/48* (2013.01)

*B01J 2208/00265* (2013.01)

*B01J 2208/00283* (2013.01)

*B01J 2208/0053* (2013.01)

*B01J 2208/00849* (2013.01)

*B01J 2208/00911* (2013.01)

*B01J 2208/00938* (2013.01)

(72) 발명자

**아스프리온, 노르베르트**

독일 67063 루드빅샤펜 클라겐푸르터슈트라쎄 10

**베크, 알렉산더**

독일 67251 프라인샤임 부트슈타터 슈트라쎄 9

**달호프, 엘렌**

독일 67117 림부르게르호프 아우슈트라쎄 24아

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

- 반응기(1)의 내부 공간 내에, 좌우로 및/또는 상하로 적층된 단일체(4)들로 구성된 패키징을 각각 포함하는 하나 이상의 촉매 활성 대역(5)이 배열되고, 각각의 촉매 활성 대역(5)의 상류에, 고정된 내부물을 갖는 혼합 대역(6)이 제공되고,

- 반응기(1)의 하단부에는 탈수소화될 탄화수소-포함 기체 스트림(2)에 대한 하나 이상의 공급 라인(7)을 갖고,

- 각각의 혼합 대역(6)으로의 산소-포함 기체 스트림(3)에 대한 하나 이상의 독립적으로 조절가능한 공급 라인(9)으로서, 여기서 각각의 공급 라인(9)은 하나 이상의 분배기(10)를 제공하는 것인 공급 라인(9)을 갖고,

- 반응기(1)의 상단부에는 자열 기체-상 탈수소화의 반응 기체 혼합물에 대한 하나 이상의 배출 라인(11)을 가지며,

여기서 반응기(1)의 내벽에는 그의 전체 영역 상에 단열층(13,14,15)이 제공되고, 여기서 반응기 외부로부터의 복수의 촉매 활성 대역(5) 중 하나 또는 각각의 접근성이

- 각 경우에 하나 이상의 맨홀(12)을 통해 보장되거나, 또는

- 여기서,

- 각각의 촉매 활성 대역(5)의 상류에 제공되고 고정된 내부물을 갖는 혼합 대역(6),

- 하나 이상의 독립적으로 조절가능한 공급 라인(9), 및

- 각 경우에 하나의 공급 라인(9)에 의해 제공된 하나 이상의 분배기(10)

를 포함하는, 좌우로 및/또는 상하로 적층된 단일체들로 구성된 패키징을 각각 포함하는 복수의 촉매 활성 대역(5) 중 하나 또는 각각이, 각각 개별적으로 설치가능 및 제거가능한 하나의 모듈(24)로서 구성된 것인,

단일체(4)로서 구성된 불균질 촉매 상에서, 반응 기체 혼합물을 제공하는, 산소-포함 기체 스트림(3)에 의한 탄화수소-포함 기체 스트림(2)의 자열 기체-상 탈수소화를 수행하기 위한, 수직 중축을 갖는 원통 형태의 반응기(1).

**청구항 2**

제1항에 있어서, 모듈(24)이 플랜지(25)에 의해 개별적으로 설치가능 및 제거가능한 것인 반응기(1).

**청구항 3**

제1항에 있어서,

- 반응기(1)의 내부 공간 내에, 좌우로 및/또는 상하로 적층된 단일체(4)들로 구성된 패키징을 각각 포함하는 하나 이상의 촉매 활성 대역(5)이 배열되고, 각각의 촉매 활성 대역(5)의 상류에, 고정된 내부물을 갖는 혼합 대역(6)이 제공되고,

- 반응기(1)의 하단부에는 탈수소화될 탄화수소-포함 기체 스트림(2)에 대한 하나 이상의 공급 라인(7)을 갖고,

- 각각의 혼합 대역(6)으로의 산소-포함 기체 스트림(3)에 대한 하나 이상의 독립적으로 조절가능한 공급 라인(9)으로서, 여기서 각각의 공급 라인(9)은 하나 이상의 분배기(10)를 제공하는 것인 공급 라인(9)을 갖고,

- 반응기(1)의 상단부에는 자열 기체-상 탈수소화의 반응 기체 혼합물에 대한 하나 이상의 배출 라인(11)을 가지며,

여기서 복수의 촉매 활성 대역(5) 중 하나 또는 각각이 반응기(1)의 외부로부터 각 경우에 하나 이상의 맨홀(12)을 통해 접근가능하고,

반응기(1)의 내벽에는 그의 전체 영역 상에 단일층(13,14,15)이 제공된 것인,

단일체(4)로서 구성된 불균질 촉매 상에서, 반응 기체 혼합물을 제공하는, 산소-포함 기체 스트림(3)에 의한 탄화수소-포함 기체 스트림(2)의 자열 기체-상 탈수소화를 수행하기 위한, 수직 종축을 갖는 원통 형태의 반응기(1).

**청구항 4**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 단일층(13,14,15)이, 촉매 활성 대역(5)의 영역 내에서는 반응기(1)의 내벽에 대하여 유지되는 제1 내압성 층(13) 및 반응기의 내부를 향하는 팽창성 매트에 의해 형성된 제2층(14)을 갖는 이중층이고, 다른 영역에서는 반응기의 내부를 향하는 측에 시트 금속 클래딩이 제공된 고온-안정성 섬유 매트(15)로 구성된 단일층의 형태인 반응기(1).

**청구항 5**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 좌우로 및 상하로 적층된 단일체(4)들로 구성된 패키지가 지지체 격자(16) 상에서 유지되며, 여기서 지지체 격자(16)와 바로 인접한 영역에, 지지체 격자(16)로부터 보다 멀리 위치하는 다른 단일체(4)에 비해 더 큰 단면을 갖는 채널을 갖는 단일체(4)들의 하나 이상의 층이 제공된 것인 반응기(1).

**청구항 6**

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 지지체 격자(16)와 바로 인접한 영역에, 70 내지 90%의 유동이 발생할 수 있는 겹 부피를 갖는 개방-세공 포움 세라믹의 층이 제공된 것인 반응기(1).

**청구항 7**

제5항 또는 제6항에 있어서, 지지체 격자(16)와 바로 인접한 영역에, 특히 10 내지 100 mm 정도, 바람직하게는 40 내지 60 mm 정도의 고-다공성 개방-세공 포움 세라믹의 제1층이 제공되고, 지지체 격자(16)로부터 보다 멀리 위치하는 다른 단일체(4)에 비해 더 큰 단면을 갖는 채널을 갖는 단일체(4)들에 의해 형성된 제2층이 제1층 위에 위치하는 것인 반응기(1).

**청구항 8**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 최상단 촉매 활성 대역(5)의 위에 또는 반응기(1)의 외부에 열 교환기(17)가 배열되고, 여기서 탈수소화될 탄화수소-포함 기체 스트림(2)이 공급 라인(7)을 통해 열 교환기(17)로 도입되고, 열 교환기(17)에서의 간접적 열 교환에 의해 향류로 반응 기체 혼합물에 의해 가열되고, 반응기(1)의 하단부로 추가로 이송되고, 포트(18)를 통해 반응기(1)로 도입되고, 혼합 대역(6)에서 산소-포함 기체 스트림(3)과 혼합되고, 이에 따라 자열 기체-상 탈수소화가 반응기(1)에서 수행되는 것인 반응기(1).

**청구항 9**

제8항에 있어서, 열 교환기(17)가 플랜지(25)에 의해 설치가능 및 제거가능한 것인 반응기(1).

**청구항 10**

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 탈수소화될 탄화수소-포함 기체 스트림(2)이 2개 이상의 지점에서, 바람직하게는 비교적 높은 질량 유동을 갖는 주요 스트림 및 주요 스트림에 비해 보다 낮은 질량 유동을 갖는 하나 이상의 이차적 스트림으로서 열 교환기(17)로 도입되는 것인 반응기(1).

**청구항 11**

제8항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 탄화수소-포함 기체 스트림(2)을 탈수소화시키기 위해, 열 교환기(17)에 추가로, 하나 이상의 보충 가열 설비가 제공된 것인 반응기(1).

**청구항 12**

제11항에 있어서, 탈수소화될 탄화수소-포함 기체 스트림(2)이 열 교환기(12)로부터 배출된 후, 탈수소화될 탄화수소-포함 기체 스트림(2) 내에, 플러그-인 시스템으로서 또는 머플 버너로서, 바람직하게는 탈착가능하게 되

도록 구성된 전기 가열 부재가 보충 가열 설비로서 제공된 것인 반응기(1).

**청구항 13**

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 반응기(1) 내에, 좌우로 및 상하로 적층된 단일체(4)들로 구성된 패키징을 각각 갖는 2개 이상의 촉매 활성 대역(5)이 제공된 것인 반응기(1).

**청구항 14**

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 동일한 촉매 활성 대역(5) 내의 단일체(4)들이 각 경우에 상이한 촉매 활성을 갖는 것인 반응기(1).

**청구항 15**

제13항 또는 제14항에 있어서, 2개 이상의 촉매 활성 대역(5)들이 각 경우에 상이한 촉매 활성을 갖는 것인 반응기(1).

**청구항 16**

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 좌우로 및 상하로 적층되어 패키징을 형성하는 단일체(4)들이 팽창성 매트릭스 또는 광물 섬유 부직물로 둘러싸이고, 클램핑 장치를 갖는 케이스 내에 삽입된 것인 반응기(1).

**청구항 17**

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 각각의 혼합 대역(6)이, 각 경우에, 복수의 평행한 플러그-인 튜브(19)로서 구성된 튜브 분배기를 포함하며, 상기 플러그-인 튜브는 반응기(1)의 종방향에 대해 수직인 면 내에 배열되고, 하나 이상의 분배 챔버에 연결되고, 플러그-인 튜브(19)로부터의 산소-포함 기체 스트림(3)에 대한 복수의 균일 간격 출구 개구부 및 또한 복수의 균일 간격 혼합 부재를 갖는 것인 반응기(1).

**청구항 18**

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 따른 반응기를 사용하여 자열 기체-상 탈수소화를 수행하는 방법이며, 여기서 자열 기체-상 탈수소화는 바람직하게는 프로판의, 부탄의, 이소부탄의, 부텐의 부타디엔으로의, 에틸벤젠의 스티렌으로의, 또는 에탄의 에틸렌으로의 탈수소화인 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 단일체(monolith)로서 구성된 불균질 촉매를 사용하는 자열 기체-상 탈수소화를 수행하기 위한 반응기 및 또한 상기 반응기를 사용하는 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 세라믹 또는 금속성 단일체는 이동식 및 고정식 오프가스 정제에서 귀금속 촉매에 대한 촉매 지지체로서 확립되어 있다. 채널은 기체 반응 매질에 대하여 외부 촉매 표면에 대한 균일한 접근성과 조합된 낮은 유동 저항성을 제공한다. 이는, 입자 주위의 유동에서의 많은 편향으로 인해 큰 압력 강하가 발생하고 촉매 표면이 균일하게 사용될 수 없는 불규칙 층에 비해 유리하다. 단일체의 사용은 고온에서의 단일 반응 조건 및 높은 부피 유동을 갖는 촉매적 공정에 있어 일반적 중요성을 갖는다. 화학 공정 기술에서, 이들 특징은 특히 400°C 내지 700°C의 온도 범위에서 진행되는 탈수소화 반응에 적용된다.

[0003] 촉매 기술에서의 진보는, 예를 들어, US 7,034,195에 기재된 바와 같이, 탄화수소의 존재 하에서의 탈수소화 수소의 선택적 연소를 가능하게 만들었다. 적합한 작업 방식은 자열 탈수소화로서 언급되고, 이는 탈수소화 반응기가 직접적으로 가열될 수 있게 하여, 반응 혼합물의 간접적 예열 및 중간 가열을 위한 복잡한 장치가 생략된다. 이러한 방법은, 예를 들어, US 2008/0119673에 기재되어 있다. 그러나, 이러한 방법은, 탈수소화가 펠릿 형태의 불균질 촉매 상에서 수행되는 심각한 단점을 갖는다: 펠릿 층의 높은 유동 저항은 촉매 활성 층에서의 압력 강하를 제한하기 위해 큰 반응기 단면 및 상응하게 낮은 유속을 필요로 한다. 이러한 단점은, 산소의 계량 첨가 및 분포를 위한 매우 복잡한 장치에 의해 보상되고, 이는 자열 탈수소화의 이점을 거스르는 것이다.

- [0004] EP-A 2 506 963은,
- [0005] - 반응기의 내부 공간이, 반응기의 종방향으로 배열되고 원주 방향으로 기밀식이며 두 단부면에서 개방되어 있는 탈착가능한 원통형 또는 각주형 하우징 G에 의해,
- [0006] - 각 경우에 상하로, 좌우로, 또한 전후로 적층된 단일체들로 구성된 패키징, 및 각 경우에 각각 촉매 활성 대역의 상류의 고정된 내부물을 갖는 혼합 대역이 제공된, 하나 이상의 촉매 활성 대역을 갖는 내부 영역 A, 및
- [0007] - 내부 영역 A와 동축 배열된 외부 영역 B
- [0008] 로 분할되고,
- [0009] - 외부 영역 B로의 탈수소화될 탄화수소-포함 기체 스트림에 대한 하나 이상의 공급 라인, 반응기의 한쪽 단부에서의 탈수소화될 탄화수소 스트림의 편향 및 유동 균등화기를 통한 내부 영역 A로의 도입을 갖고,
- [0010] - 하나 이상의 독립적으로 조절가능한 공급 라인을 갖고, 여기서 각각의 공급 라인은 혼합 대역 각각으로의 산소-포함 기체 스트림에 대한 하나 이상의 분배 챔버를 제공하고,
- [0011] - 탈수소화될 탄화수소 스트림에 대한 공급 라인과 동일한 반응기 단부에 자연 기체-상 탈수소화의 반응 혼합물에 대한 배출 라인을 갖는,
- [0012] 단일체로서 구성된 불균질 촉매 상에서 반응 혼합물을 얻기 위해 산소-포함 기체 스트림에 의해 탄화수소-포함 기체 스트림의 자연 기체-상 탈수소화를 수행하기 위한, 본질적으로 수평한 실린더 형태의 반응기를 제공한다.
- [0013] 유리하게는, 자연 기체-상 탈수소화의 반응 기체 혼합물에 대한 배출 라인이 배열되어 있는 반응기 단부에는, 자연 기체-상 탈수소화를 위한 반응 기체 혼합물이 통과하는 튜브 다발을 갖고, 탈수소화되는 탄화수소-포함 기체 스트림이 자연 기체-상 탈수소화의 반응 혼합물과 향류로 통과하는 튜브들 사이의 중간 공간을 갖는 셸-앤-튜브(shell-and-tube) 열 교환기가 제공된다.
- [0014] EP-A 2 506 963으로부터 나아가, WO 2012/084609에는, 외부 영역 B에 자연 기체-상 탈수소화의 반응 조건 하에 불활성인 기체가 공급되고, 탈수소화될 탄화수소-포함 기체 스트림이 공급 라인을 통해 열 교환기로 도입되고, 그에 의해 반응 기체 혼합물이 간접적 열 교환에 의해 향류로 가열되고, 이것이 열 교환기의 반대쪽의 반응기 단부로 추가로 이송되고, 여기에서 편향되어, 유동 균등화기를 통해 내부 영역 A로 도입되고, 산소-포함 기체 스트림과 혼합 대역에서 혼합되고, 이에 따라 자연 기체-상 탈수소화가 반응기의 내부 영역 A에서 수행되는, 안전성의 관점에서 개선된 반응기가 제안되었다.
- [0015] 그러나, 특히 반응기의 내부가 반응기의 종방향으로 배열된 하우징의 제공에 의해 내부 영역 및 외부 영역으로 분할되는 결과로, 상기 반응기의 디자인은 복잡하다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0016] 따라서, 본 발명의 목적은, 상기에 언급된 것보다 현저히 더 간단한 디자인을 갖고, 요구되는 바에 따라 단일체의 간단한 교체를 보장하는, 단일체로서 구성된 불균질 촉매를 사용하는 자연 기체-상 탈수소화를 수행하기 위한 반응기를 제공하는 것이었다.

**과제의 해결 수단**

- [0017] 상기 목적은,
- [0018] - 반응기의 내부 공간 내에, 좌우로 및/또는 상하로 적층된 단일체들로 구성된 패키징을 각각 포함하는 하나 이상의 촉매 활성 대역이 배열되고, 각각의 촉매 활성 대역의 상류에, 고정된 내부물을 갖는 혼합 대역이 제공되고,
- [0019] - 반응기의 하단부에는 탈수소화될 탄화수소-포함 기체 스트림에 대한 하나 이상의 공급 라인을 갖고,
- [0020] - 각각의 혼합 대역으로의 산소-포함 기체 스트림에 대한 하나 이상의 독립적으로 조절가능한 공급 라인으로서, 여기서 각각의 공급 라인은 하나 이상의 분배기를 제공하는 것인 공급 라인을 갖고,
- [0021] - 반응기의 상단부에는 자연 기체-상 탈수소화의 반응 기체 혼합물에 대한 하나 이상의 배출 라인을 가지며,
- [0022] 여기서 반응기의 내벽에는 그의 전체 영역 상에 단열층이 제공되고, 여기서 반응기 외부로부터의 복수의 촉매

활성 대역 중 하나 또는 각각의 접근성이

- [0023] - 각 경우에 하나 이상의 맨홀을 통해 보장되거나, 또는
- [0024] - 여기서,
- [0025] - 각각의 촉매 활성 대역의 상류에 제공되고 고정된 내부물을 갖는 혼합 대역,
- [0026] - 하나 이상의 독립적으로 조절가능한 공급 라인, 및
- [0027] - 각 경우에 하나의 공급 라인에 의해 제공된 하나 이상의 분배기
- [0028] 를 포함하는, 좌우로 및/또는 상하로 적층된 단일체들로 구성된 패키징을 각각 포함하는 복수의 촉매 활성 대역 중 하나 또는 각각이, 각각 개별적으로 설치가능 및 제거가능한 하나의 모듈로서 구성된 것인,
- [0029] 단일체로서 구성된 불균질 촉매 상에서, 반응 기체 혼합물을 제공하는, 산소-포함 기체 스트림에 의한 탄화수소-포함 기체 스트림의 자열 기체-상 탈수소화를 수행하기 위한, 수직 종축을 갖는 원통 형태의 반응기에 의해 달성된다.
- [0030] 개개의 모듈은, 예를 들어, 용접선에 의해 함께 연결되고 서로 분리될 수 있다.
- [0031] 개개의 모듈은, 예를 들어, 플랜지에 의해 함께 연결되고 서로 분리될 수 있다.
- [0032] 하나의 실시양태에서, 상기 목적은,
- [0033] - 반응기의 내부 공간 내에, 좌우로 및/또는 상하로 적층된 단일체들로 구성된 패키징을 각각 포함하는 하나 이상의 촉매 활성 대역이 배열되고, 각각의 촉매 활성 대역의 상류에, 고정된 내부물을 갖는 혼합 대역이 제공되고,
- [0034] - 반응기의 하단부에는 탈수소화될 탄화수소-포함 기체 스트림에 대한 하나 이상의 공급 라인을 갖고,
- [0035] - 각각의 혼합 대역으로의 산소-포함 기체 스트림에 대한 하나 이상의 독립적으로 조절가능한 공급 라인으로서, 여기서 각각의 공급 라인은 하나 이상의 분배기를 제공하는 것인 공급 라인을 갖고,
- [0036] - 반응기의 상단부에는 자열 기체-상 탈수소화의 반응 기체 혼합물에 대한 하나 이상의 배출 라인을 가지며,
- [0037] 여기서 복수의 촉매 활성 대역 중 하나 또는 각각은 반응기의 외부로부터 각 경우에 하나 이상의 맨홀을 통해 접근가능하고,
- [0038] 반응기의 내벽에는 그의 전체 영역 상에 단열층이 제공된 것인,
- [0039] 단일체로서 구성된 불균질 촉매 상에서, 반응 기체 혼합물을 제공하는, 산소-포함 기체 스트림에 의한 탄화수소-포함 기체 스트림의 자열 기체-상 탈수소화를 수행하기 위한, 수직 종축을 갖는 원통 형태의 반응기에 의해 달성된다.
- [0040] 따라서, 수직 종축을 갖는 원통 형태인 반응기, 즉 직립형 장치가 본 발명에 따라 제안된다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0041] 단일체는, 단일체의 채널을 통한 유동이 수직 방향으로 일어나도록 촉매 활성 대역 내에 설치된다.
- [0042] 자열 기체-상 탈수소화는 단일체 형태로 존재하는 불균질 촉매 상에서 수행된다.
- [0043] 본 발명의 목적상, 단일체는, 약 0.36 내지 9 mm<sup>2</sup> 범위의 좁은 단면적을 갖고 블록을 통해 수직으로 진행되는 복수의 평행한 채널을 갖는 일체형의 평행육면체 블록이다. 채널은 바람직하게는, 특히 0.6 내지 3 mm, 특히 바람직하게는 1.0 내지 1.5 mm 범위의 정사각형의 변 길이를 갖는 정사각형 단면을 갖는다.
- [0044] 단일체는 바람직하게는, 촉매 활성 층이 적용되는 (바람직하게는 위시코팅 공정에 의해) 지지 물질로서 세라믹 물질로 제조된다.
- [0045] 단일체 구조에 대한 가장 통상적인 물질은 근청석 (2:5:2 비율의 산화마그네슘, 산화규소 및 산화알루미늄으로 구성된 세라믹 물질)이다. 단일체 구조가 통상적으로 입수가 가능한 다른 물질은 금속, 멀라이트 (산화규소 및 산화알루미늄의 2:3 비율의 혼합 산화물) 및 탄화규소이다. 이들 물질은, 근청석과 같이, 낮은 BET 비표면적 (BET = 브루нау어(Brunauer), 에멧(Emmet) 및 텔러(Teller)) (예를 들어, 근청석의 경우, 전형적으로 0.7

m<sup>2</sup>/g)을 갖는다.

- [0046] 단일체 세라믹 부재는, 25 내지 1600 cpsi의 셀 밀도 (정사각형 인치 당 셀, 5 내지 0.6 mm의 셀 크기에 상응함)로 얻어질 수 있다. 기하학적 표면적은, 보다 높은 셀 밀도 사용에 의해 증가하고, 따라서 촉매가 더욱 효율적으로 사용될 수 있다. 비교적 높은 셀 밀도의 단점은, 다소 더 어려운 제조, 더 어려운 위시코트의 코팅 및 반응기 상에서의 보다 높은 압력 강하이다. 또한, 웹은 큰 셀 밀도의 경우에 일반적으로 보다 얇고, 이는 단일체의 기계적 안정성을 감소시킨다. 원통형 반응기에서, 단일체는 적절한 절단에 의해 주변 영역에서 적합화되어야 한다. 그러나, 압력 강하는, 랜덤한 패킹 부재로 패킹된 반응기에 비해 높은 셀 밀도를 갖는 단일체에서 매우 낮게 유지되고 (일반적으로 10배 더 낮음), 이는 일직선형 단일체 채널에 기인하는 것일 수 있다.
- [0047] 단일체 세라믹 부재를 제조하기 위해서는, 활석, 점토 및 산화알루미늄-공급 성분 및 이산화규소의 혼합물을 제조하고, 혼합물을 혼합하여 성형 조성물을 형성하고, 혼합물을 성형하고, 원료 생성물을 건조시키고, 이를 1200 내지 1500°C의 온도에서 가열하여, 주로 근청석을 포함하고 낮은 열 팽창 계수를 갖는 세라믹을 형성할 수 있다. 일반적으로, 적절한 레올로지 특성 및 적절한 레올로지 조성을 갖는 페이스트를 압출시켜 단일체 지지체를 형성할 수 있다. 페이스트는 일반적으로 적절한 크기의 세라믹 분말, 무기 및/또는 유기 첨가제, 용매 (물), pH를 설정하기 위한 해고제 (산) 및 영구적 결합제 (콜로이드 용액 또는 졸)의 혼합물을 포함한다. 첨가제는 가소제 또는 페이스트의 점도를 설정하기 위한 계면활성제 또는 나중에 소진될 수 있는 일시적 결합제일 수 있다. 단일체의 기계적 강도를 증가시키기 위해 유리 또는 탄소 섬유가 때때로 첨가된다. 영구적 결합제는 단일체의 내부 강도를 향상시키도록 의도된다.
- [0048] 근청석 단일체는, 함께 45 내지 55 중량%의 SiO<sub>2</sub>, 32 내지 40 중량%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 12 내지 15 중량%의 MgO의 화학적 화합물을 형성하는 활석, 카올린, 소성 카올린 및 산화알루미늄을 포함하는 배치로부터 제조될 수 있다. 활석은, 규산마그네슘 수화물, Mg<sub>3</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>를 주성분으로 하는 물질이다. 활석은 또한, 공급원 및 순도에 따라, 트레몰라이트 (CaMg<sub>3</sub>(SiO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>), 세르펜틴 (3MgO.2SiO<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O), 안토피라이트 (Mg<sub>7</sub>(OH)<sub>2</sub>(Si<sub>4</sub>O<sub>11</sub>)<sub>2</sub>), 마그네사이트 (MgCO<sub>3</sub>), 운모 및 녹니석(chlorite) 등의 다른 광물과 연합될 수 있다.
- [0049] 단일체는 또한, 압출에 의해 SiC, B<sub>4</sub>C, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, BN, AlN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, 멀라이트, Al 티타네이트, ZrB<sub>2</sub>, 시알론 (Sialon), 페로브스카이트, 탄소 및 TiO<sub>2</sub> 등의 다른 물질로부터 제조될 수 있다.
- [0050] 압출에 의해 생성된 단일체 생성물의 특성을 결정하는 데 있어 중요한 요소는 다이의 품질, 성형가능 혼합물의 제조에 사용되는 물질의 유형 및 특성 및 또한 첨가되는 첨가제, pH, 수분 함량 및 압출에 이용되는 힘이다. 압출에 사용되는 첨가제는, 예를 들어, 셀룰로스, CaCl<sub>2</sub>, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 알콜, 왁스, 파라핀, 산 및 내열성 무기 섬유이다. 물과 별도로, 케톤, 알콜 및 에테르 등의 다른 용매를 사용할 수도 있다. 첨가제의 첨가는 단일체의 특성 개선, 예를 들어 온도 변화 내성을 향상시키는 미소균열의 형성, 보다 우수한 다공성 및 보다 우수한 흡수능 및 증가된 기계적 강도 또는 낮은 열 팽창을 제공할 수 있다.
- [0051] 그 자체의(bare) 단일체 구조는 하나 이상의 세라믹 산화물을 포함하는 촉매 지지체 층 또는 촉매 활성 금속 및 이전에 세라믹 산화물 지지체 물질에 적용된 임의의 추가의 (촉진제) 부재를 포함하는 촉매 층으로 코팅되고, 여기서 코팅은 위시코트 코팅 방법에 의해 형성된다.
- [0052] 반응기 내의 단일체의 설치에 대한 바람직한 변형법을 하기에 보다 상세히 기재한다:
- [0053] 변형법 1:
- [0054] 단일체를, 단일체 서로에 대하여, 좌우로 및 상하로, 간격을 두지 않고 적층시키고, 여기서는 수직 방향으로의 모든 단일체를 통한 유동이 보장되어야 한다.
- [0055] 제조 방법의 결과로, 단일체는 요철 및 왜곡을 갖고, 따라서 적층 동안 바로 인접한 단일체들 사이에 상이한 폭을 갖는 갭이 형성된다. 이는 반응 기체 혼합물의 우회로를 제공한다. 따라서, 단일체가 또한 그의 외벽 상에 촉매 코팅을 갖는 것이 필수적이다.
- [0056] 반응기의 굴곡을 절단함으로써 단일체를 반응기의 원통형 내벽에 매칭시켜야 한다. 일정 크기로의 절단은 바람직하게는 반응기 내의 설치를 위한 단일체의 전달 전에 수행되는데, 이는 이러한 방식으로 얻어진 분진 및 단편 조각이 귀금속 재순환으로 직접적으로 통과될 수 있기 때문이다.

- [0057] 단일체를, 상하로 또는 서로에 대해 오프셋(offset)으로, 간격을 두지 않고 하나 이상의 층으로 설치한다. 5 내지 30개의 층, 특히 15 내지 20개의 층을 상하로 설치하는 것이 바람직하다.
- [0058] 바람직한 변형법에서, 개개의 층은 각각 서로에 대해 45° 만큼 회전되고, 따라서 패키징 내의 연속적 겹이 형성되지 않는다. 층은 바람직하게는, 4개의 단일체가 하부 층에서 연결되어 있는 지점 상에 다음 층의 단일체의 모서리가 유지되는 방식으로 중첩된다.
- [0059] 수평 층의 설치를 위해, 바람직하게는 하기에 기재되는 절차가 사용된다:
- [0060] 일정 크기로 절단된 주변 부품들을 먼저 반응기의 내벽을 따라 배치하고, 이어서 개개의 단일체를 외부로부터 내부를 향해 설치한다. 층의 중앙을 충전시키는 마지막 4개의 단일체를 함께 삽입하고, 층의 나머지 단일체를 반응기의 내벽에 이웃한 주변 영역에 도입된 팽창성 매트 시일(seal) 내로 견고히 압착시킨다.
- [0061] 상기 변형법에서, 온도 모니터링 부재의 설치는, 이들이 제조 방법의 결과로 단일체의 채널 폭보다 더 큰 두께를 갖고, 따라서 이들을 통한 유동을 막기 때문에 어렵다. 그러나, 단일체들 사이의 겹에 온도 모니터링 부재를 설치하고, 이들을 팽창성 매트 시일 내로 외부로 향해 끌어당기고, 이로부터 포트를 통해 이들을 반응기의 외부로 유도하는 것은 가능하다. 온도 모니터링 부재의 또 다른 설치 변형법은, 단일체를 통한 천공 및 열전쌍 시스(sheath)의 삽입 (이어서 다중열전쌍이 설치됨)이다.
- [0062] 변형법 1a:
- [0063] 하기 변형법에서는, 온도 모니터링을 위한 열전쌍을, 단일체 채널을 이들로 점유시켜야 할 필요 없이 간단한 방식으로 설치할 수 있다. 이를 위해, 단일체를 변형법 1 하에 기재된 바와 같이 설치하지만, 예를 들어, 개개의 부재로서 또는 격자 형태로 설치된 얇은 시트 금속 스페이서의 도입에 의해 각 경우에 직접적으로 중첩된 층들 사이에 간격을 보장한다. 이는, 각 경우에 직접적으로 중첩된 단일체들 사이의, 10 내지 50 mm 범위, 바람직하게는 10 내지 20 mm 범위의 간격을 보장한다.
- [0064] 변형법 2:
- [0065] 변형법 2는 변형법 1a에 상응하고, 즉, 스페이서에 의해 간격을 갖는 상하로 설치된 복수의 단일체의 수평 층이 제공된다. 변형법 2는, 각각의 층의 단일체가 각 경우에, 팽창성 매트 또는 광물 섬유 부직 매트 내에서 반응 기체 혼합물이 유동하지 않는 층에 매립되고, 따라서 서로에 대해 시일링된다는 점에서 변형법 1a와 상이하다.
- [0066] 변형법 3:
- [0067] 변형법 3에서는, 좌우로 및/또는 상하로 적층된 2개 이상의 단일체들로 구성된 모듈이 사용되고, 여기서 단일체 모듈은 이들이 또한 맨홀(접근 포트)을 통해 반응기 내에 설치될 수 있도록 치수조절된다. 개개의 모듈은 그의 주변이 둘러싸여서, 팽창성 매트 내에 또는 광물 섬유 부직물(특히 세라믹 섬유, 바람직하게는 다결정성 밀라이트 섬유로 구성됨) 내에, 반응 기체 혼합물을 단일체 채널로 통과시키기 위한 개구부를 남기고, 이는 클램핑 장치를 갖는 금속성 케이싱 내에 삽입된다. 개개의 모듈은 좌우로, 또한 변형법 1a 하에 기재된 바와 같이 시트 금속 스페이서 설치 하에 상하로 층으로 배열된다.
- [0068] 반응기는 500 내지 690°C, 바람직하게는 550 내지 620°C 범위의 온도에서 작동되고, 반응기를 통한 유동은 저부로부터 상부를 향해 수행된다. 반응기의 작동 동안, 반응기의 금속성 외벽은 세라믹 단일체에 비해 더 큰 정도로 팽창하고, 그 결과 이것이 보다 헐거워질 수 있다.
- [0069] 따라서, 본 발명에 따라, 반응기의 내벽은 단일체의 영역 내에서 압력-안정성 단열재로 라이닝되고, 단일체는 팽창성 매트에 의해 이에 대하여 시일링된다.
- [0070] 내벽 단열의 이점은 반응기 벽 온도의 감소 및 그에 따른 반응기 벽의 보다 낮은 열 팽창이다. 또한, 보다 낮은 반응기 벽 온도로 인해 외부 반응기 벽에 대해 저가의 물질이 선택될 수 있고, 팽창성 매트는 주변 영역에서 보다 적은 시일링 효과를 제공하여야 한다.
- [0071] 변형법 1 및 1a에 따른 단일체는 그의 전체 표면 상에, 즉, 채널 내에 및 또한 그의 외부 표면 상에 코팅되어야 한다.
- [0072] 세라믹 단일체의 매크로다공성 구조는 위시코트 층의 앵커링(anchoring)을 돕는다. 위시코트층의 코팅 방식은 두가지 방법으로 분할될 수 있다: 매크로다공성 지지체를 큰 표면적을 갖는 위시코트 물질로(부분적으로) 충전시킬 수 있거나, 또는 위시코트를 세라믹 지지체의 세공 내에 층으로서 침착시킬 수 있다. 세공의 충전은, 위

시코트 층의 주요 부분이 실제로 지지체의 세공 내에 고정되고, 또한 단일체 채널의 외부 표면에 결합되기 때문에 단일체와 위시코트 사이의 매우 강한 상호작용을 제공한다. 이러한 유형의 코팅은 침착되는 물질의 용액(또는 졸)을 사용하여 또는 매우 작은 콜로이드 입자를 포함하는 용액을 사용하여 수행된다. 세공 충전에 의한 코팅의 단점은, 세공이 언젠가는 완전히 충전되고 위시코트가 접근 불가능하게 되기 때문에, 침착될 수 있는 코팅량이 제한된다는 점이다.

- [0073] 단일체는 탄화수소의 자열 탈수소화의 수행을 위한 유리한 예비조건을 제공한다: 특히, 불규칙 패킹된 고정층에 비해 보다 좁은 반응기 단면 및 보다 높은 유속이 달성될 수 있고, 따라서 탄화수소를 포함하는 주요 스트림으로의 산소의 효과적이고 단계적인 도입이 가능하다. 불규칙 패킹된 고정층에 비해 더 작은 반응기 단면으로 인해, 혼합 대역의 분배기 및 고정된 내부물 둘 다 보다 적은 기계적 응력에 놓이고, 즉, 이들은 보다 짧은 앵커링 길이로 인해 보다 적은 정도로 새김(sagging)한다. 또한, 반응기를 통한 주요 유동 방향이 불규칙 패킹된 고정층의 경우에서와 같이 하향 유동으로 제한되지 않는다.
- [0074] 연장된 작동 기간 후에, 본원에서 권고되는 촉매는 통상적으로 간단한 방식으로, 예를 들어 먼저 제1 재생 단계에서(바람직하게는) 질소 및/또는 수증기로 희석된 공기를 300 내지 600°C (극심한 경우에는 또한 최대 750°C), 빈번하게는 500 내지 600°C의 입구 온도에서 고정 촉매층으로 통과시킴으로써 재생될 수 있다. (재생된 촉매의 총량을 기준으로 하여) 촉매 상에서의 재생 기체의 공간 속도는, 예를 들어, 50 내지 10,000 h<sup>-1</sup>일 수 있고, 재생 기체의 산소 함량은 0.5 내지 20 부피%일 수 있다.
- [0075] 그 후, 순수한 분자 수소 또는 불활성 기체(바람직하게는 수증기 및/또는 질소)로 희석된 분자 수소(수소 함량은 ≥ 1 부피%이어야 함)를 사용하여 다른 것은 동일한 조건 하에 추가의 재생을 수행하는 것이 일반적으로 바람직하다.
- [0076] 좌우로 및 상하로 간격을 두지 않고 적층되어 패킹을 형성하는 단일체는 바람직하게는 팽창성 매트 또는 광물 섬유 부직물로 둘러싸이고, 클램핑 장치를 갖는 케이싱 내에 삽입된다. 광물 섬유 부직물로서는, 오프가스 촉매에 사용되는 것으로 공지된 부직물, 예를 들어 3M<sup>®</sup>으로부터의 인터람(Interam)<sup>®</sup> 마운팅 매트가 바람직하다.
- [0077] 촉매적 오프가스 정제로부터 팽창성 매트가 공지되어 있고, 이는, 예를 들어, DE-A 40 26 566에 기재되어 있다(이들은 매립된 온도, 특히 질석을 갖는 세라믹 섬유를 주성분으로 함). 매립된 온도로 인해, 팽창성 매트는 온도 증가에 따라 팽창될지 시도하고, 그 결과 그 안에 둘러싸인 물체는 비교적 고온에서도 특히 단단히 고정된다.
- [0078] 광물 부직물 또는 팽창성 매트는, 이들이 열의 작용 하에 팽창되고 일반적으로 하우징으로부터 세라믹 단일체를 시일링하고, 특히 하우징에 대한 단일체의 마찰 및 또한 하우징의 내벽에서의 반응 기체 혼합물의 우회 유동을 막도록 선택된다.
- [0079] 단일체를 둘러싼 주변 영역 내의 팽창성 매트는, 이들이 열 팽창시 클램핑 힘을 생성하기 때문에 단일체의 안정적 위치를 보장한다. 그러나, 클램핑 힘은 부정확한 작동 동안 감소할 수 있다. 따라서, 유리하게는 클램핑 장치가 제공될 수 있다.
- [0080] 좌우로 및/또는 상하로 적층된 단일체들로 구성된 패킹은 유리하게는, 각각 개별적으로 금속성 베즐이 제공되어 있고, 반응기의 단면을 완전히 점유하고 우회를 막도록 서로에 대해 시일링가능하여 조립가능한 4개 이상의 서브패킹으로부터 형성될 수 있다.
- [0081] 대안적으로 또는 추가로, 높이 상에 2개 이상의 서브패킹으로 구성된 패킹을 조립하는 것이 가능하다.
- [0082] 상기에 언급된 모든 서브패킹은 유리하게는 하우징 내에서 조합되어 이들이 보다 용이하게 취급되도록 할 수 있다.
- [0083] 각 경우에 좌우로 및/또는 상하로 적층된 단일체들로 구성된 패킹은 지지체 격자 상에서 유지된다.
- [0084] 지지체 격자는 유리하게는, 이들이 반응 기체 혼합물의 유동을 위한 채널을 차단하지 않도록 구성된다. 이를 확실하게 막기 위해, 지지체 격자와 바로 인접한 영역 내에, 지지체 격자로부터 보다 멀리 위치하는 다른 단일체에 비해 현저히 더 큰 채널 단면을 갖는 단일체들의 하나 이상의 층을 제공하는 것이 유리하다. 채널들 사이의 웹 두께는, 웹이 이들 상에 위치하는 채널을 차단하지 않도록 충분히 얇아야 한다.
- [0085] 대안으로서, 지지체 격자 상에 하나 이상의 와이어 메쉬 층이 제공될 수 있고, 여기서 지지체 격자 바로 위에 위치하는 층의 메쉬 개구는 단일체 방향으로 다소 더 크거나 점점 더 작아진다. 5 내지 15 mm의 메쉬 개구 및

0.2 내지 2 mm의 와이어 직경이 바람직하다.

- [0086] 추가로 또는 대안으로서, 개방-세공 포움 세라믹의 층, 바람직하게는 70 내지 90%의 유동이 발생할 수 있는 겹부피를 갖는 것이 지지체 격자와 바로 인접한 영역 상에 제공될 수 있다.
- [0087] 특히 바람직하게는, 고-다공성 포움 세라믹의 제1층, 특히 약 70%의 자유 겹 부피 및 10 내지 100 mm 범위, 바람직하게는 40 내지 60 mm 범위의 높이를 갖는 것이 지지체 격자와 바로 인접한 영역 내에 제공되고, 50 mm의 두께 및 지지체 격자로부터 보다 멀리 위치하는 다른 단일체에 비해 더 큰 단면을 갖는 단일체에 의해 형성된 제2층이 중첩될 수 있다.
- [0088] 반응기의 내벽에는, 연속적으로, 즉 그 전체 길이 상에, 완전히 단열층이 제공된다.
- [0089] 촉매 활성 대역의 영역 내에서, 내벽의 단열층은 내압성이고 매우 기밀식이어야 한다. 촉매 활성 대역의 영역 내의 단열층은 바람직하게는, 반응기의 내벽에 대하여 유지되는 제1 내압성 층 및 반응기의 내부를 향하며 팽창성 매트에 의해 형성된 제2층을 갖는 이중층으로서 구성된다.
- [0090] 반응기의 내벽 상에 제공된 내압성 층 사이에는, 바람직하게는, 내압성 층이 반응기의 내벽과 매우 우수하게 접촉되도록 보장하기 위해, 비교적 현저히 더 얇고 팽창성 매트에 의해 형성된 추가의 층이 존재한다.
- [0091] 반응기의 내벽의 다른 영역 내에서, 즉, 분배기 및 혼합 대역의 영역 내에서, 단열층은 바람직하게는, 반응 혼합물이 단열층 내로 침투되는 것을 막기 위해, 반응기의 내부를 향하는 측에 시트 금속 클래딩을 갖는, 고온-안정성 섬유 매트, 특히 다결정성 멀라이트 섬유로 구성된 단일층으로서 구성된다.
- [0092] 탈수소화될 탄화수소-포함 기체 스트림은 반응기의 하단부에서 반응기로 도입되고, 반응기를 통해 저부로부터 상부를 향해 유동한다.
- [0093] 유리하게는, 탈수소화될 탄화수소-포함 기체 스트림은, 유리하게는 반응기 내의 최상단 촉매 활성 대역 위에 또는 반응기 외부에 배열된 열 교환기 내에서 예열되고, 여기서 탈수소화될 탄화수소-포함 기체 스트림은 공급 라인을 통해 열 교환기로 도입되고, 열 교환기에서의 간접적 열 교환에 의해 향류로 반응 기체 혼합물에 의해 가열되고, 열 교환기의 반대쪽의 반응기의 하단부로 추가로 이송되고, 여기서 편향되고, 포트를 통해 반응기로 도입되고, 혼합 대역에서 산소-포함 기체 스트림과 혼합되고, 이에 따라 자열 기체-상 탈수소화가 반응기 내의 촉매 활성 대역에서 수행된다.
- [0094] 반응기 내에 일체화된 열 교환기는, 특히, 향류로 작동되는 쉘-앤-튜브 또는 플레이트 열 교환기로서 구성될 수 있다.
- [0095] 쉘-앤-튜브 열 교환기는 유리하게는 매우 내열성인 스테인레스강, 특히 1.4541 또는 1.4910의 재료 번호를 갖는 스테인레스강으로 제조된다. 쉘-앤-튜브 열 교환기의 튜브는 튜브 플레이트 내의 튜브의 양단에, 바람직하게는 겹 없이, 백플레이트 용접에 의해 설치되고, 쉘-앤-튜브 열 교환기의 튜브 플레이트는 내열성 스테인레스강, 특히 재료 번호 1.4841을 갖는 스테인레스강으로 튜브 플레이트의 고온 기체측 상에 클래딩된다. 유동두(floating head) 디자인을 갖는 열 교환기가 특히 유리하다.
- [0096] 탈수소화될 탄화수소-포함 기체 스트림은 유리하게는 2개 이상의 지점에서, 바람직하게는 비교적 높은 질량 유동을 갖는 주요 스트림 및 주요 스트림에 비해 보다 낮은 질량 유동을 갖는 하나 이상의 이차적 스트림으로서 열 교환기로 도입된다.
- [0097] 반응기의 시동을 위해서는 열 교환기를 우회시킬 수 있는 것이 유리하다.
- [0098] 반응기 시스템의 시동, 즉 시스템의 자열 기체-상 탈수소화의 반응 온도로의 가열을 하기에 기재한다.
- [0099] 반응기 시스템, 즉, 반응기, 열 교환기 및 연결 라인에 초기에 주변 온도에 있고, 이를 자열 기체-상 탈수소화의 작업 온도 (부탄의 탈수소화의 경우에는 약 550°C)로 가열하여야 한다.
- [0100] 단계 1: 반응기의 약 200°C로의 가열.
- [0101] 반응기 시스템을, 예를 들어 재순환 기체 또는 질소일 수 있고 공급 라인을 통해 약 230°C에서 도입되는 가열 기체에 의해 가열한다. 이 절차 동안, 열 교환기를 쉘측에서 단락 (우회)시키고, 즉, 가열 기체를 반응기로 직접적으로 유동시키고, 이를 약 200°C로 가열하고, 이어서 단지 열 교환기의 튜브를 통해 유동시키고 (마찬가지로 가열), 이어서 반응 시스템으로부터 배출시킨다. 가열 기체는 열 교환기의 튜브를 둘러싼 쉘 내의 공간을 통해서 유동하지 않는다.

- [0102] 단계 2: 셀 내의 공간을 플러싱하여 이를 주로 산소-비함유 상태로 만듦.
- [0103] 온도 측정 장치를 열 교환기로부터의 튜브측 출구에 제공한다. 이것이 약 200℃의 온도를 가리키자마자, 열 교환기 상의 우회를 중단시키고, 가열 기체를 열 교환기를 통해 향류로 셀측 상에 이송한다. 이러한 방식으로, 셀 내의 공간을 플러싱한다.
- [0104] 단계 3: 반응기에서 연소된 연료 기체에 의한 반응 시스템의 추가 가열.
- [0105] 반응기로의 공급 라인 내에 적절한 하류 혼합 장치를 갖는 하나 이상의 연료 기체 공급 도관을 제공한다. 적합한 연료 기체는, 특히, 수소, 천연 가스 또는 다른 탈수소화될 탄화수소이다. 약 200℃에서 귀금속-포함 촉매 코팅 상에서 점화하고, 반응기를 요구되는 작업 온도, 특히 약 550℃로 가열하는 수소가 특히 바람직하다. 이러한 목적상, 산소-포함 스트림, 희박 공기(lean air) 또는 특히 바람직하게는 공기를 공급 기체로서 공급할 수 있다. 연료 기체의 주입으로부터 귀금속-포함 촉매까지의 거리는 가능한 한 짧아야 한다. 사용되는 연료 기체의 농도는, 특히, 반응기 시스템 중의 기체 조성이 폭발 범위 외에, 또한 특히 지배적인 작동 조건 하에 폭발 범위 외에 있도록 제한되어야 한다. 최소 연료 기체 농도는 바람직하게는 마찬가지로, 반응기의 유입구에서의 연소에 의해 달성된 온도 증가가 축열식 열 교환기에서 저온 공급 기체의 온도를 증가시키기에 충분한 방식으로 규정된다. 수소가 연료 기체로서 사용되는 경우, 약 1.4 부피%의 수소 농도가 특히 바람직하다.
- [0106] 탄화수소-포함 기체를 탈수소화시키기 위해, 열 교환기에 추가로, 바람직하게는 하나 이상의 보충 가열 설비가 제공된다.
- [0107] 특히 바람직하게는, 보충 가열 설비로서, 특히, 탈착가능한 방식으로, 열 교환기로부터의 탈수소화될 탄화수소-포함 기체 스트림의 배출 후에 탈수소화될 탄화수소-포함 기체 스트림 내에 머물 버너로서 또는 플러그-인 시스템으로서 설치된 전기 가열 부재가 제공된다.
- [0108] 탄화수소-포함 기체 스트림은 저부로부터 포트를 통해 반응기 내로 유동하고, 이는 혼합 대역 내의 각 경우에 각각의 촉매 활성 대역 전에 고정된 내부물에 의해, 혼합 대역의 하류의 기체 스트림의 유속이 반응기 단면 상에서의 평균으로부터 +/- 2% 이하의 편차를 갖도록 균등화된다.
- [0109] 산소-포함 기체 스트림은, 각각 하나 이상의 분배기를 제공하는, 하나 이상의 독립적으로 조절가능한 공급 라인을 통해 각각의 혼합 대역으로 도입된다.
- [0110] 분배기는, 특히, 고리형 분배기로서 또는 평행 막대형 분배기로서 구성될 수 있다.
- [0111] 산소-포함 기체의 탄화수소-포함 기체 스트림으로의 도입 후 체류 시간이 매우 짧아야, 특히 60 ms 미만이어야 하기 때문에, 혼합 강도를 증가시키기 위해, 혼합 플레이트, 세장형 또는 고리형의 금속 스트림과 같은 추가의 장치가 유리하다.
- [0112] 산소-포함 기체 스트림에 대한 공급 라인은 유리하게는 반응기 벽에 대한 홀딩 브라켓에 의해 열적으로 보상되고 체결된다.
- [0113] 각각의 혼합 대역은 바람직하게는 각 경우에, 반응기의 종방향에 대해 수직인 면 내에 배열되고 하나 이상의 분배기 챔버에 연결되고 플러그-인 튜브로부터의 산소-포함 기체 스트림에 대한 복수의 균일 간격 출구 개구부 및 또한 복수의 균일 간격 혼합 부재를 갖는 복수의 평행한 플러그-인 튜브에 의해 형성된 튜브 분배기를 포함한다.
- [0114] 혼합 부재는 특히 바람직하게는 혼합 플레이트로서 구성된다.
- [0115] 본 발명에 따라, 반응기 외부로부터 하나의 촉매 활성 대역 또는 복수의 촉매 활성 대역 각각에 대한 접근을 제공하기 위해, 작업자가 이들을 통해 반응기의 내부 공간으로 통과할 수 있도록 치수조절된 맨홀, 즉, 접근 포트가 제공된다. 그 결과, 특히 반응기의 직립 배열과 연관되어, 각각의 촉매 활성 대역은, 이러한 목적을 위해 취출되어야 하는 장치 부분 없이 장치 외부로부터 개별적으로 접근될 수 있다. 맨홀을 통한 간단한 접근은 촉매 활성 패키징 및 상응하는 지지체 격자를 개별적으로 제거 또는 설치할 수 있게 한다.
- [0116] - 반응기의 내부 공간 내에, 좌우로 및/또는 상하로 적층된 단일체들로 구성된 패키징을 각각 포함하는 하나 이상의 촉매 활성 대역이 배열되고, 각각의 촉매 활성 대역의 상류에, 고정된 내부물을 갖는 혼합 대역이 제공되고,
- [0117] - 반응기의 하단부에는 탈수소화될 탄화수소-포함 기체 스트림에 대한 하나 이상의 공급 라인을 갖고,
- [0118] - 각각의 혼합 대역으로의 산소-포함 기체 스트림에 대한 하나 이상의 독립적으로 조절가능한 공급 라인으로서,

여기서 각각의 공급 라인은 하나 이상의 분배기를 제공하는 것인 공급 라인을 갖고,

- [0119] - 반응기의 상단부에는 자열 기체-상 탈수소화의 반응 기체 혼합물에 대한 하나 이상의 배출 라인을 가지며,
- [0120] 여기서 반응기의 내벽에는 그의 전체 영역 상에 단열층이 제공되고,
- [0121] 여기서 복수의 촉매 활성 대역 중 하나 또는 각각의 접근성이, 이를 위한 맨홀을 제공하지 않지만, 각각, 각각의 촉매 활성 대역의 상류에 제공되고 고정된 내부물을 갖는 혼합 대역, 하나 이상의 독립적으로 조절가능한 공급 라인, 및 또한 하나 이상의 분배기를 포함하는, 좌우로 및/또는 상하로 적층된 단일체들로 구성된 패키징을 포함하는 복수의 촉매 활성 대역 중 하나 또는 각각이, 각 경우에 개별적으로 장착 및 탈착될 수 있는 하나의 모듈을 형성하게 함으로써 보장되는 것인,
- [0122] 단일체로서 구성된 불균질 촉매 상에서, 반응 기체 혼합물을 제공하는, 산소-포함 기체 스트림에 의한 탄화수소-포함 기체 스트림의 자열 기체-상 탈수소화를 수행하기 위한, 수직 중축을 갖는 원통 형태의 반응기의 하나의 실시양태에 의해, 특히 시간절약적 및 간단한 촉매 교체가 보장된다.
- [0123] 이러한 실시양태에서, 개개의 모듈은 각각 개별적으로, 주로 완전한 형태로, 특히 상응하는 플랜지를 탈착시킴으로써 설치제거될 수 있다 (예를 들어 촉매의 실활이 이를 필요하게 하고, 단지 요구되는 연결 라인 및 측정 및 조절 장치가 추가로 탈착을 필요로 하자마자). 촉매를 형성하는 또는 이를 포함하는 단일체의 교체 후 개개의 모듈의 재장비 또한 상응하게 간단하다.
- [0124] 이러한 구성에서, 맨홀이 장착된 동일한 유형의 반응기에 비해 셋-업 시간이 1/10까지 감소할 수 있다.
- [0125] 맨홀의 생략은 또한, 연속적인 단일체 패키징들 사이의 촉매-비함유 사이공간을 현저히 감소시킬 수 있고, 따라서 동일한 용량을 갖지만 감소된 높이를 갖는 반응기가 구성될 수 있고, 또한 촉매-비함유 사이공간에서의 반응 혼합물의 체류 시간이 그의 감소된 부피로 인해 감소하고, 이는 비-조절가능한 부반응이 일어나더라도 현저히 감소된 정도로 일어나기 때문에 특히 이점을 갖는다.
- [0126] 본 발명은 또한, 상기 반응기를 사용하는 자열 기체-상 탈수소화를 수행하는 방법을 제공한다.
- [0127] 하나 이상의 반응기는 자열 기체-상 탈수소화에 사용하고, 동시에 하나 이상의 추가의 반응기는 재생시켜, 2개 이상의 반응기를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0128] 자열 기체-상 탈수소화는 바람직하게는 프로판의, 부탄의, 이소부탄의, 부텐의 부타디엔으로의, 에틸벤젠의 스티렌으로의, 또는 에탄의 에틸렌으로의 탈수소화이다.
- [0129] 본 발명의 반응기는 기술적으로 간단한 방식으로 제조될 수 있다; 반응기 벽이 원통형이기 때문에, 반응기의 양단에서, 간단하고 저가인 반구형 플레이트를 사용하는 것이 가능하다. 이러한 방식으로, 반응기가 내압성으로, 또한 경제적인 방식으로 제조될 수 있다.
- [0130] 내부에 연속적인 단열층을 갖는 외부 반응기 벽으로 인해, 부담이 적고, 따라서 보다 저가의 재료로 제조하는 것이 가능하다.
- [0131] 본 발명을 도면을 참조로 하여 하기에서 예시한다.
- [0132] 도면에서, 상세하게,
- [0133] 도 1은 본 발명에 따른 반응기의 바람직한 실시양태를 개략적으로 나타내고,
- [0134] 도 2는 일체화된 열 교환기를 갖는 본 발명에 따른 반응기의 추가의 바람직한 실시양태를 나타내고, 상세도는 도 2a에 나타내었고,
- [0135] 도 3은 열 교환기의 헬축 우회로를 갖는 가열용 설비를 갖는 본 발명에 따른 반응기의 추가의 바람직한 실시양태를 나타내고,
- [0136] 도 4는 반응기 외부에 수직으로 배열된 열 교환기를 갖는 본 발명에 따른 반응기의 추가의 바람직한 실시양태를 나타내고,
- [0137] 도 5는 반응기 외부에 수평으로 배열된 열 교환기를 갖는 본 발명에 따른 반응기의 추가의 바람직한 실시양태를 나타내고,
- [0138] 도 6은 본 발명에 따른 반응기의 바람직한 실시양태의 단면을 나타내고,

- [0139] 도 7은, 반응 혼합물이 반응기를 통해 저부로부터 상단으로 유동하는, 플랜지를 통해 개별적으로 연결된 모듈을 갖는 본 발명에 따른 반응기의 하나의 실시양태를 개략적으로 나타내고, 상세도는 도 7a 및 도 7b에 나타내었고,
- [0140] 도 8은 도 7에서의 것과 유사하나 반응 혼합물이 반응기를 통해 상단으로부터 저부로 유동하는, 본 발명에 따른 반응기의 하나의 실시양태를 개략적으로 나타내고,
- [0141] 도 9는, 반응기 외부에 수직으로 배열된 열 교환기가 배치된, 도 7에서의 것과 유사한 본 발명에 따른 반응기의 하나의 실시양태를 개략적으로 나타낸다.
- [0142] 도에서, 동일한 참조 번호는 각 경우에 동일한 또는 상응하는 특징부를 나타낸다.
- [0143] 도 1에서의 개략도는, 반응기의 하단부에서 공급 라인(7)을 통해 탄화수소-포함 기체 스트림(2)이 도입되는 반응기(1)를 나타낸다. 산소-포함 기체 스트림(3)은 공급 라인(9)을 통해, 각 경우에 좌우로 및 상하로 적층된 단일체(4)들로 구성된 촉매 활성 대역(5)에 의해 인접하는 각각의 혼합 대역(6)으로 도입된다. 반응 기체 혼합물은 반응기의 상단부에서 포트(11)를 통해 반응기로부터 배출된다.
- [0144] 도 2에 나타난 실시양태는, 반응기의 상단부에서 반응기(1) 내에 일체화된 열 교환기가 제공되었다는 점에서 도 1의 실시양태와 상이하다.
- [0145] 도 2a에서의 상세도는, 산소-포함 기체 스트림(3)에 대한 공급 라인(9), 및 촉매 활성 대역(5) 내의 패키지의 단일체에 대한 접근을 보장하는 맨홀(12)을 포함하는, 촉매 활성 대역(5)의 개개의 기술적 부재를 나타낸다.
- [0146] 도 3에 나타난 실시양태는, 열 교환기(17)의 셀측 우회로를 갖는, 반응기 시스템의 작업 온도로의 가열을 위한 추가의 설비를 포함한다.
- [0147] 가열 기체(20)는 초기에 반응기(1)를 통해 저부로부터 상부를 향해, 또한 이어서 열 교환기(17)의 튜브를 통해 유동한다. 반응기의 상단부에서 반응기로부터 배출되는 기체 스트림이 약 200℃의 온도를 달성하자마자, 열 교환기(17)의 셀측 우회로가 중단되고, 가열 기체는 또한 열 교환기의 셀 내의 공간을 통해 유동한다. 반응기(1)로의 가열 기체에 대한 공급 라인 내에 추가의 열 교환기(21)가 제공된다. 반응기 시스템의 추가 가열을 위해, 연료 기체(22)가 반응기(1)의 혼합기(23)를 통해 반응기의 하단부에서 도입된다.
- [0148] 도 4는 반응기(1)의 외부측에 위치하는 수직으로 배열된 열 교환기(17)를 갖는 본 발명에 따른 반응기(1)의 추가의 바람직한 실시양태를 나타낸다.
- [0149] 도 5는 반응기(1)의 외부측에 위치하는 수평으로 배열된 열 교환기(17)를 갖는 본 발명에 따른 반응기의 추가의 바람직한 실시양태를 나타낸다.
- [0150] 도 6에 나타난 단면은 반응기의 내벽 상에 제공된 단열층의 구조를 나타내고, 촉매 활성 대역(5)의 영역 내에는 반응기의 내벽에 대하여 유지되고 내압성 물질로 제조된 제1층(13) 및 또한 반응기의 내부 공간을 향하며 팽창성 매트로 구성된 제2층을 갖는 이중층이 존재한다.
- [0151] 다른 영역 내에는, 섬유 매트로 제조되고 반응기의 내부 공간을 향하는 측에 시트 금속 클래딩을 갖는 단열층의 단열층(15)이 제공된다.
- [0152] 단면은, 반응기의 종방향으로 배열된 복수의 플러그-인 튜브(19)에 의해 형성된 분배기(10)를 통한 산소-포함 기체 스트림(3)의 도입을 나타낸다.
- [0153] 이 도는 또한 지지체 격자(16)를 나타낸다.
- [0154] 도 7은, 예를 들어, 3개의 개별적으로 설치가능 및 제거가능한 모듈(24)을 갖는 디자인을 갖는 본 발명에 따른 반응기의 하나의 실시양태를 나타내고, 중앙 모듈(24)의 상세도를 도 7a에, 또한 하부 모듈(24)의 상세도를 도 7b에 나타내었다.
- [0155] 도 8에 나타난 반응기(1)는 도 7에서의 반응기(1)와 유사하지만, 반응 혼합물에 대한 유동 방향이 반대이고, 상응하게 또한 산소-포함 기체 스트림(3)에 대한 공급 라인(9)의 배열이 변경되어 있다.
- [0156] 도 7 및 도 8에 나타난 반응기(1) 둘 다 개별적으로 설치가능 및 제거가능한 모듈(24)로부터 조립된다.
- [0157] 도 9에 나타난 반응기(1)는 도 3에 나타난 반응기(1)에 상응하지만, 단일체로의 접근을 위해 맨홀이 제공되지 않았으며, 대신에 개개의 모듈(24)이 플랜지(25)를 통해 서로에 대해 탈착가능하게 연결되어 있다.

**부호의 설명**

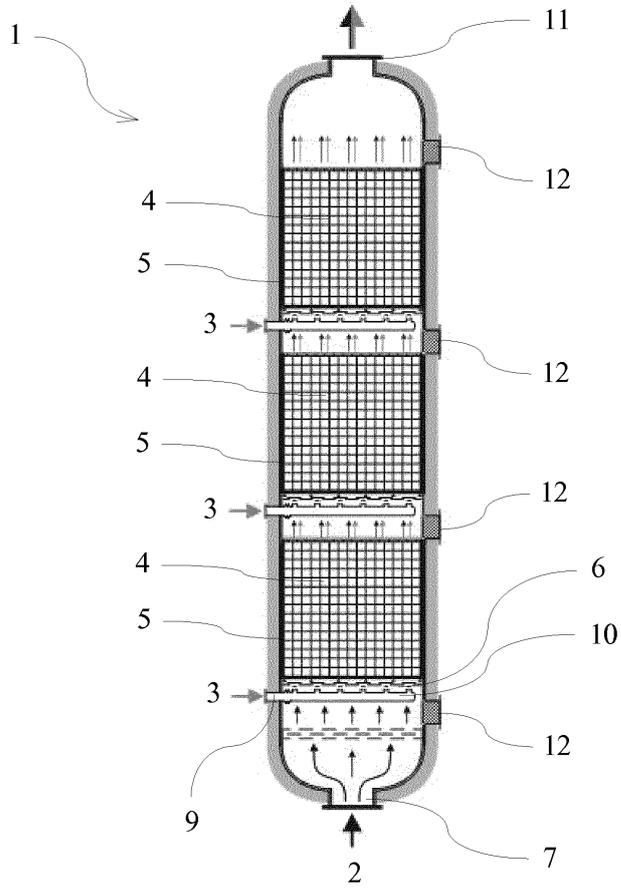
[0158]

참조 번호 목록

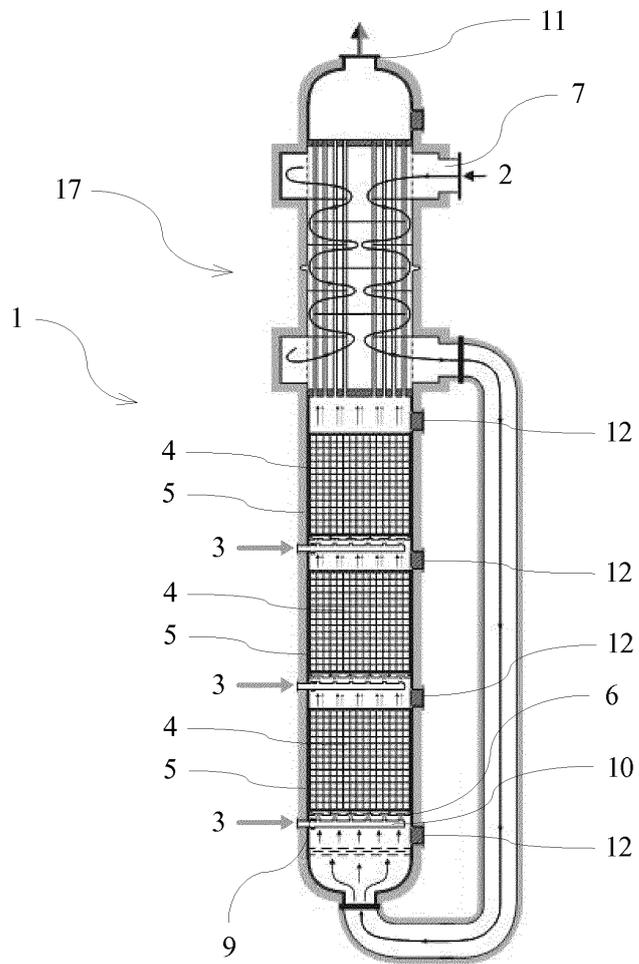
- 1 반응기
- 2 탄화수소를 포함하는 기체 스트림
- 3 산소를 포함하는 기체 스트림
- 4 단일체(들)
- 5 촉매 활성 대역
- 6 혼합 대역
- 7 기체 스트림(2)에 대한 공급 라인
- 8 외부 단열재
- 9 기체 스트림(3)에 대한 공급 라인
- 10 분배기
- 11 배출 라인
- 12 맨홀
- 13 치수 안정성 단열재
- 14 시일
- 15 보호 단열재
- 16 지지체 격자
- 17 열 교환기
- 18 포트
- 19 플러그-인 튜브
- 20 가열 기체
- 21 추가의 열 교환기
- 22 연료 기체
- 23 혼합기
- 24 모듈
- 25 플랜지

도면

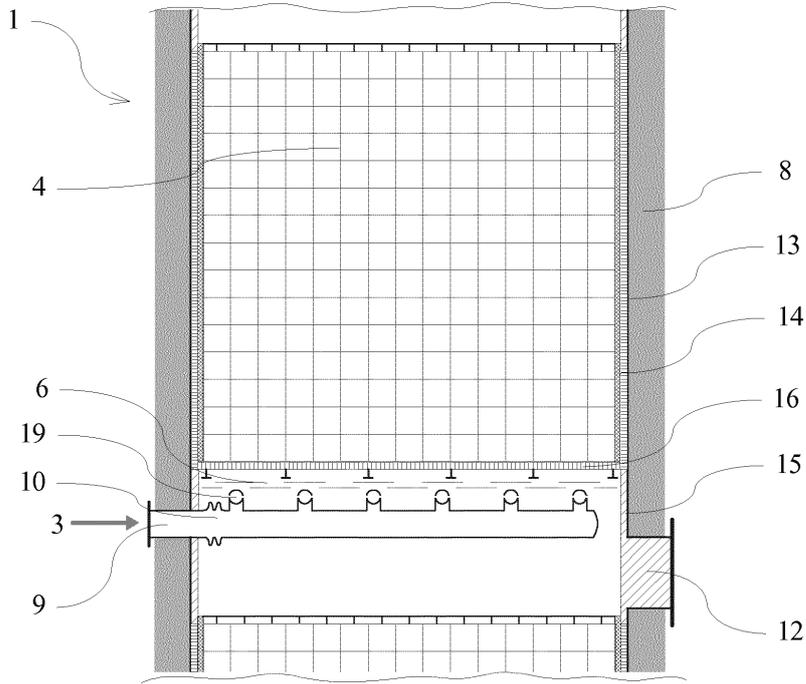
도면1



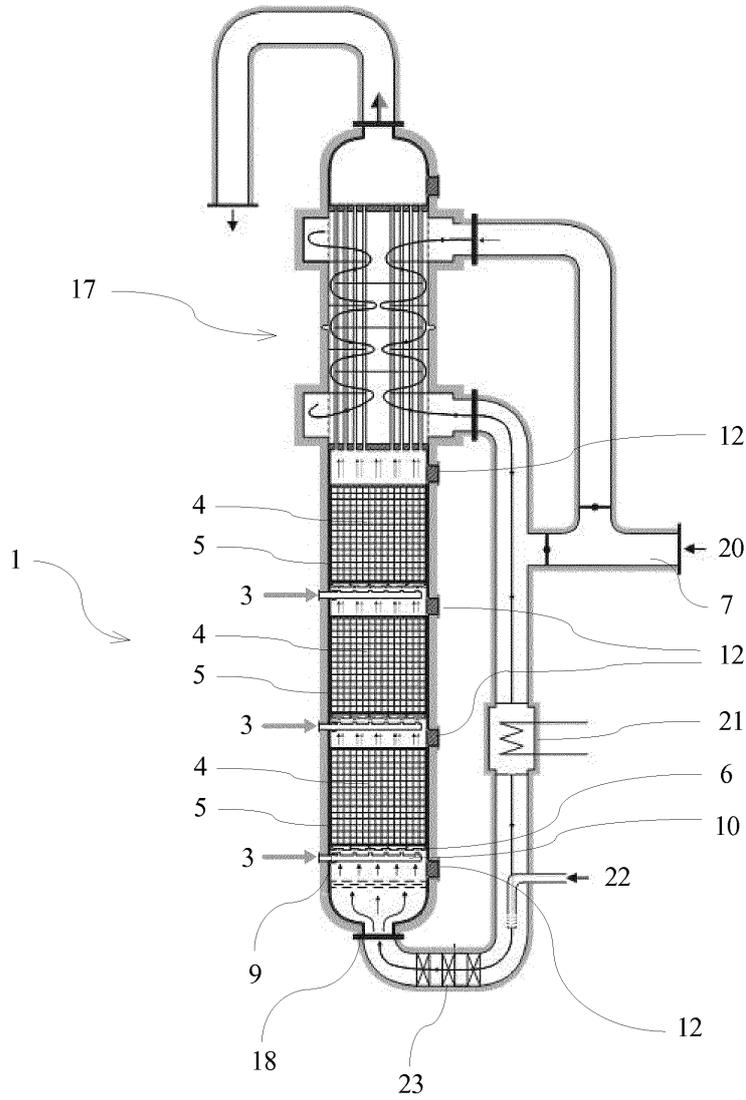
도면2



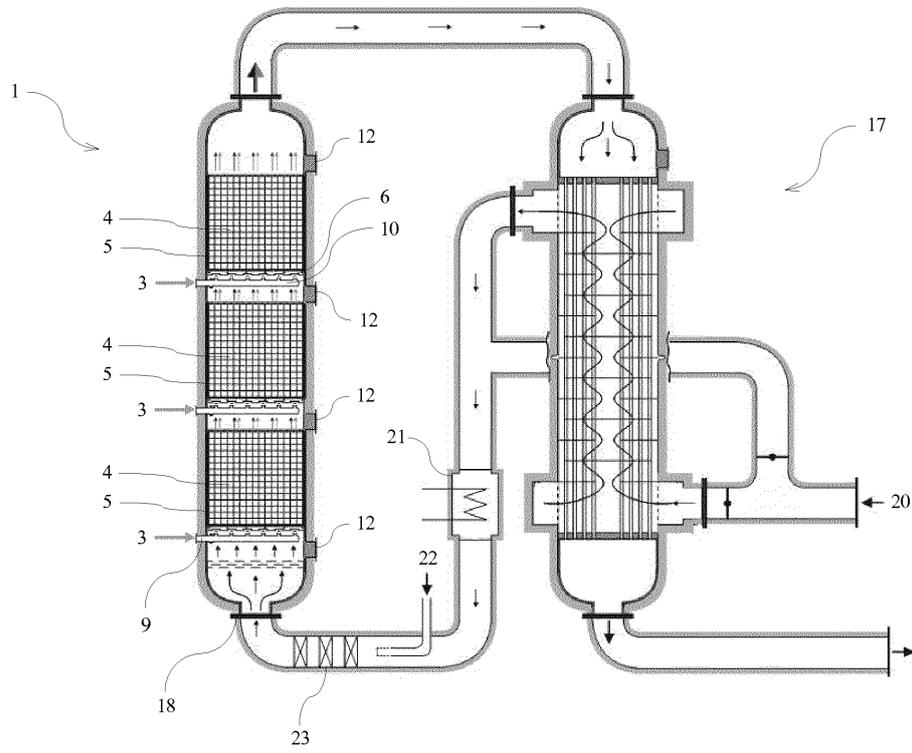
도면2a



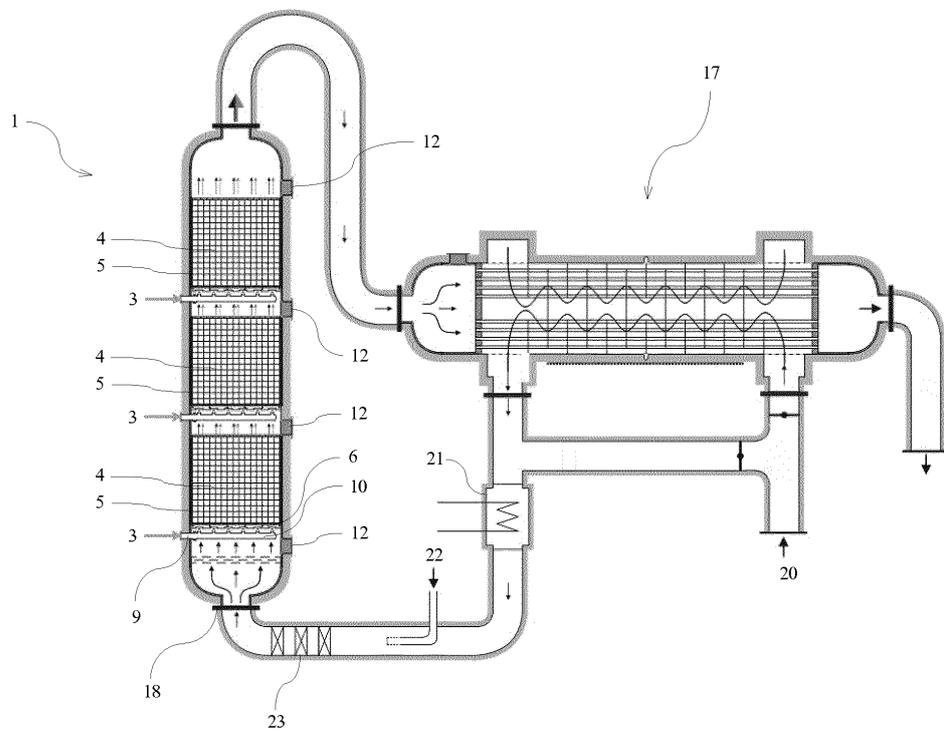
도면3



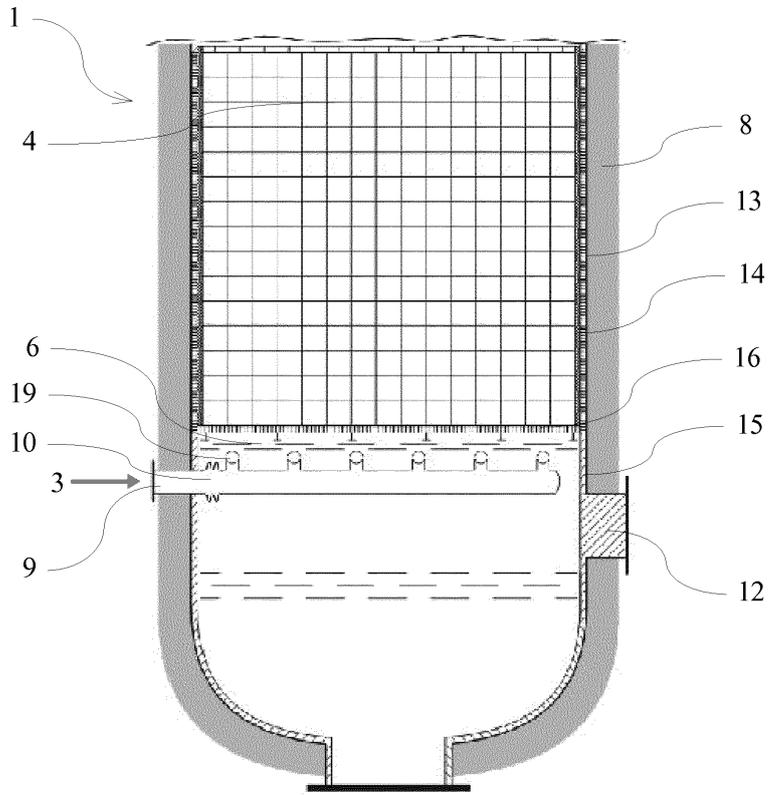
도면4



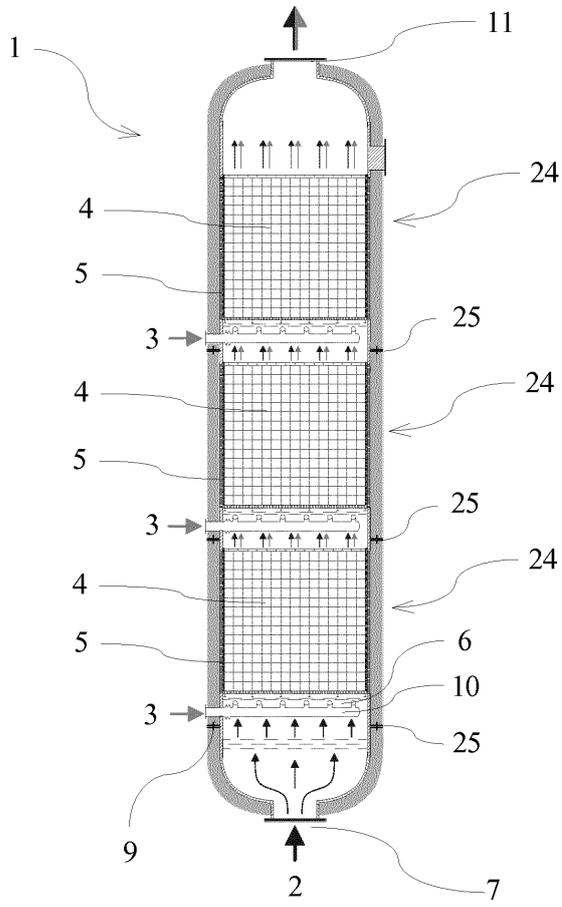
도면5



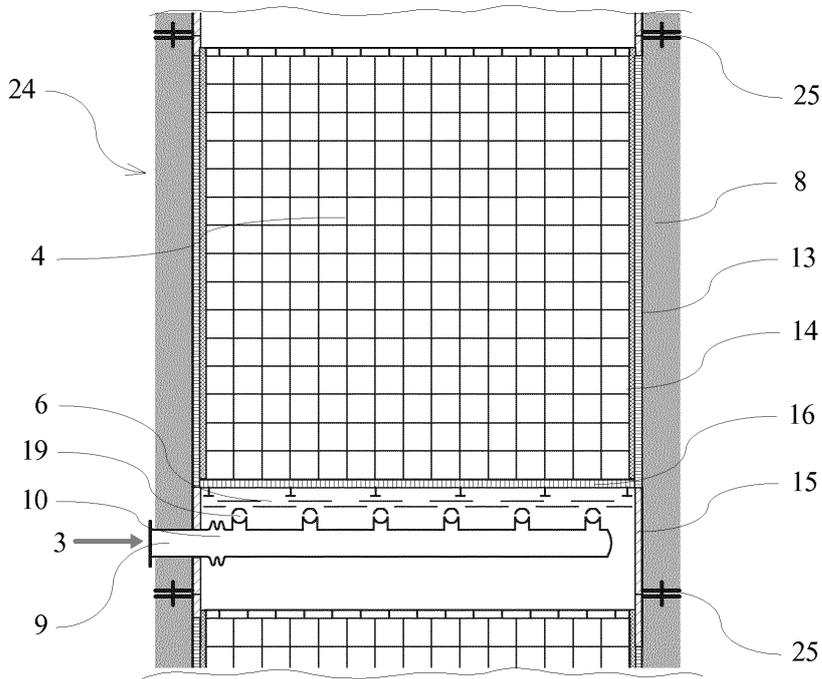
도면6



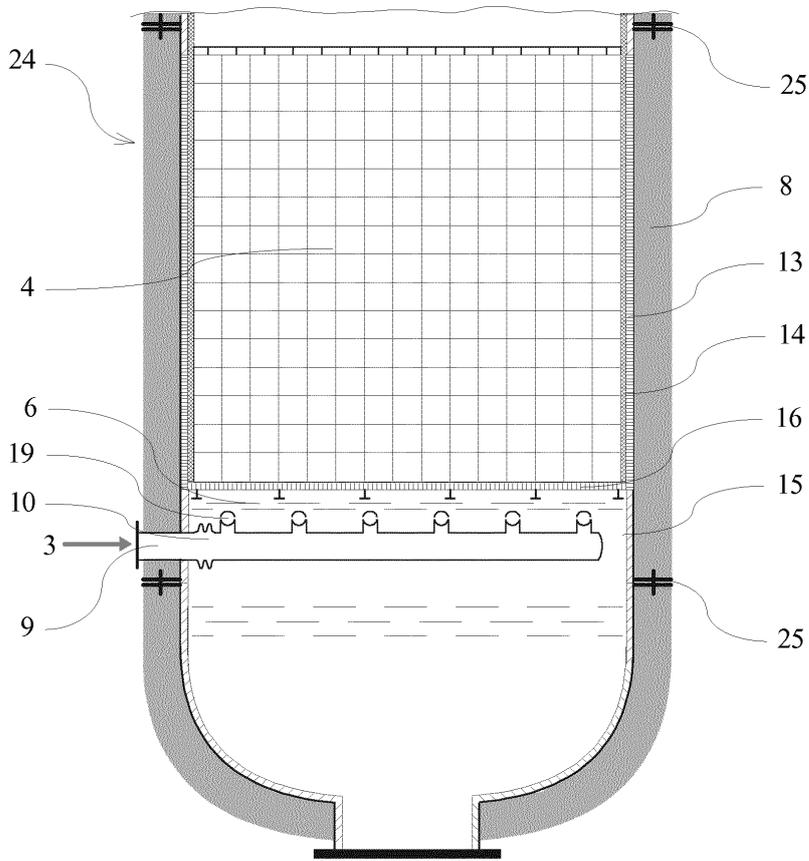
도면7



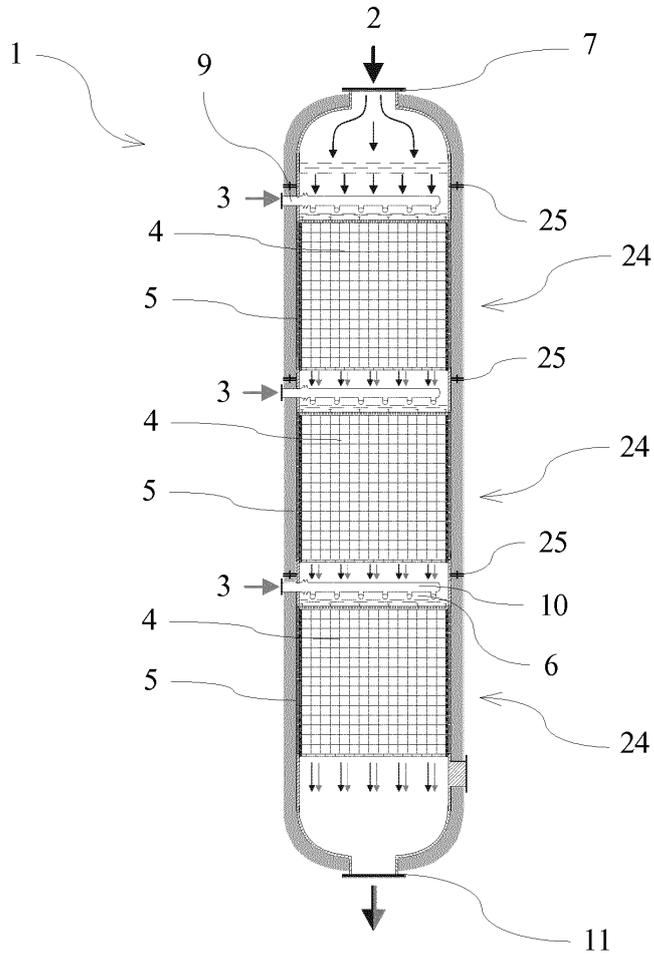
도면7a



도면7b



도면8



도면9

