



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년02월25일

(11) 등록번호 10-2081402

(24) 등록일자 2020년02월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07C 263/10 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7017617

(22) 출원일자(국제) 2012년11월28일

심사청구일자 2017년11월27일

(85) 번역문제출일자 2014년06월26일

(65) 공개번호 10-2014-0103997

(43) 공개일자 2014년08월27일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2012/073809

(87) 국제공개번호 WO 2013/079517

국제공개일자 2013년06월06일

(30) 우선권주장

11191097.2 2011년11월29일

유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020050039633 A

KR1020100075863 A

(73) 특허권자

바스프 에스이

독일 67056 루드비히스하펜 암 라인 칼-보쉬-슈트라쎈 38

(72) 발명자

마트케 토르슈텐

독일 67251 프라인스하임 라이볼트슈트라쎈 14디

크너셰 카르스텐

독일 67150 니더키르헨 암 구텐브루넨 25

레르 바네사 시모네

독일 68199 만하임 임 로르 20

(74) 대리인

김태홍, 김진희

전체 청구항 수 : 총 18 항

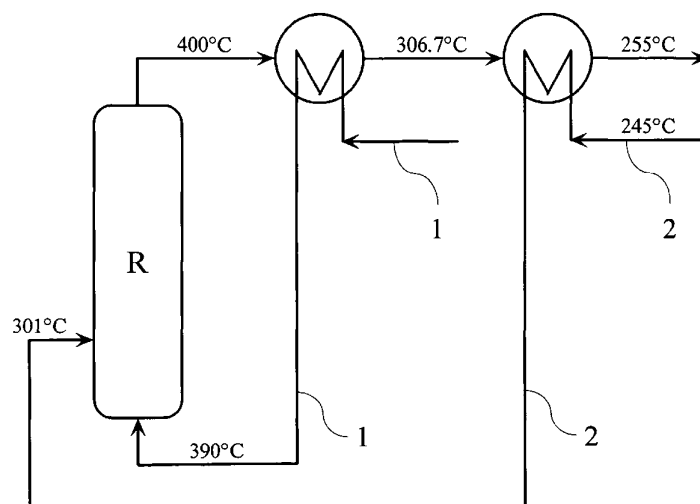
심사관 : 정영훈

(54) 발명의 명칭 기상 중 상응하는 아민의 포스겐화에 의한 이소시아네이트의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 유동층 반응기(R)에서, 이소시아네이트를, 상응하는 아민의 포스겐화에 의해 제조하는 방법으로서, 포스겐 함유 가스 스트림(1)이 스윙(swirl) 가스로서 사용되고 불활성 고체를 부유 상태로 유지하고, 아민 함유 액체 스트림(2)을 유동층 내로 공급하며, 아민을 부분적으로 또는 완전히 기화시키고 포스겐과 반응시켜, 상응하는 이소시아네이트를 포함하는 반응 가스 혼합물을 얻고, 이것을 유동층 반응기(R)로부터 인출하는 것인 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

유동층 반응기(R)에서, 이소시아네이트를, 상응하는 아민의 포스겐화에 의해 제조하는 방법으로서,

- 포스겐 함유 가스 스트림(1)이 유동화 가스로서 사용되고 불활성 고체를 부유 상태로 유지하고,
- 아민 함유 액체 스트림(2)을 유동층 내로 공급하며,
- 아민을 부분적으로 또는 완전히 기화시키고 포스겐과 반응시켜, 상응하는 이소시아네이트를 포함하는 반응 가스 혼합물을 얻고, 이것을 유동층 반응기(R)로부터 인출하는 것인, 이소시아네이트의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 유동층 반응기(R)는 수직 종축을 갖는 회전 대칭 장치인 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 유동층 반응기(R)는 원통형인 장치인 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 포스겐 함유 가스 스트림의 총 중량을 기준으로 50 중량% 내지 100 중량%의 포스겐을 포함하는 포스겐 함유 가스 스트림(1)을, 유동층 반응기 내로 공급하기 전에, 유동층 반응기(R)에서의 작동 조건(압력) 하의 아민의 기화점보다 적어도 5℃ 더 높은 온도로 가열하는 것인 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 아민 함유 액체 스트림의 총 중량을 기준으로 50 중량% 내지 100 중량%의 아민을 포함하는 아민 함유 액체 스트림(2)을, 유동층 내로 공급하기 직전에, 유동층 반응기에서의 작동 조건 하의 아민의 비등점보다 적어도 1℃ 더 낮은 온도로 예열하는 것인 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 반응 가스 혼합물 및 불활성 고체를 포함하는 혼합물이 유동층 반응기(R)의 상부 영역에서 반응기(R)로부터 흘러나와 분리를 위해 이동하는 것인 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 반응 가스 혼합물과 불활성 고체로의 분리는 사이클론(cyclone) 및 여과기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 이상의 장치에서 수행하는 것인 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 분리되는 반응 가스 혼합물에서, 사용된 아민기의 50% 내지 100%가 반응한 것인 제조 방법.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 반응 가스 혼합물은 후속 체류 시간 반응기로 공급되어 아민기의 완전 반응을 실현하는 것인 제조 방법.

청구항 10

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 반응 가스 혼합물을 직접 또는 간접 열 전달에 의해 1 이상의 단계로 냉각시키고, 냉각 중에 액상을 임의로 응축시키는 것인 제조 방법.

청구항 11

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 고체를 유동층의 아래 부분으로 일부 또는 전부 재순환시키는 것인 제조 방법.

청구항 12

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 고체를 일부 또는 전부 후처리하고, 후처리된 고체를 유동층 반응기(R)로 일부 또는 전부 재순환시키는 것인 제조 방법.

청구항 13

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 불활성 고체는 모든 반응물 및 반응 생성물에 대해 불활성인 물질인 제조 방법.

청구항 14

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 불활성 고체의 평균 입자 크기는 20 μm 내지 2000 μm 의 범위인 제조 방법.

청구항 15

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 사용되는 아민은 디아민인 제조 방법.

청구항 16

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 아민 함유 및/또는 포스겐 함유 공급물 스트림을 불활성 성분으로 희석하는 것인 제조 방법.

청구항 17

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 아민 함유 액체 스트림을, 단일 유체 또는 2유체 노즐로서 구성된 1 이상의 노즐을 사용하여 유동층 내로 공급하고, 여기서 2유체 노즐의 경우 무화 가스는 포스겐 함유 가스인 제조 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 무화 가스가 포스겐 함유 가스인 경우 2유체 노즐은 외부 혼합으로서 구성되는 것인 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 상응하는 아민의 포스겐화에 의해 이소시아네이트를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 포스겐화는 단연코 이소시아네이트의 합성을 위해 산업에서 가장 널리 쓰이는 공정이다. 이소시아네이트, 특히 디이소시아네이트는, 주로 폴리우레탄 산업에서 출발 물질로 사용된다.

[0003] 공지된 공정에서, 포스겐화는 일반적으로 액상에서 수행된다.

[0004] 기상 포스겐화가 액상 포스겐화에 비해 여러가지 장점을 가지기 때문에, 보다 최근의 공정들은 기상에서 수행된다:

[0005] 액상 포스겐화에서, 아민 염산염은, 포스겐화에서 제거되는 염화수소와 사용되는 아민과의 반응의 결과로서 고체로 침전된다. 아민 염산염이 또한 포스겐과 추가 반응하여 목표 생성물인 이소시아네이트를 생성하지만, 이것은 고체를 수반하는 느린 반응이며, 2차 반응, 특히 요소를 형성하는 아민 염산염과 목표 생성물 이소시아네이트와의 반응의 발생을 증가시킨다.

- [0006] 반면, 기상 포스겐화에서는, 아민 대 아민 염산염 평형은 심하게 아민 측으로 치우치고, 따라서 현저하게 더 적은 양의 부산물이 생성되며 수율은 이에 상응하여 더 높다. 추가로, 독성 포스겐의 보유량은 액상 포스겐화에서보다 기상 포스겐화에서 더 낮다.
- [0007] 그러나, 기상 포스겐화는 액상 포스겐화보다 공정 공학 관점에서 현저히 더 부담이 크다: 구체적으로, 아민과 생성된 이소시아네이트의 분해 위험성은 매우 크기 때문에, 아민은 매우 빠르게 기화되어야 한다. 이 목적을 위해 매우 큰 비표면적이 필요하다. 추가로, 반응 중에는 고온 영역에서 매우 짧은, 제한된 체류 시간이 보장되어야 하며 생성물 혼합물은 반응 후에 매우 빨리 냉각되어야 한다.
- 발명의 내용**
- [0008] 본 발명의 목적은 상기 과제들을 극복한 기상에서의 상응하는 아민의 포스겐화에 의한 이소시아네이트의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0009] 상기 목적은 유동층 반응기에서, 이소시아네이트를, 상응하는 아민의 포스겐화에 의해 제조하는 방법으로서, 포스겐 함유 가스 스트림이 유동화 가스로서 사용되고 불활성 고체를 부유 상태로 유지하고, 아민 함유 액체 스트림을 유동층 내로 공급하며, 아민을 부분적으로 또는 완전히 기화시키고 포스겐과 반응시켜, 상응하는 이소시아네이트를 포함하는 반응 가스 혼합물을 얻고, 이것을 유동층 반응기(R)로부터 인출하는 것인 방법에 의해 달성된다.
- [0010] 본 발명에 따라, 출발 물질인 아민을 액체 상태로 포스겐화 반응의 반응열에 의해 가열된 유동층 내로 스프레이한 결과로서, 아민은 매우 빠르게 기화 및 과열되어 유동층을 형성하는 불활성 고체 상에서의 침착물의 위험성은 낮아진다. 불활성 고체는 방출될 수 있으며 임의 침착물은 연소될 수 있다. 대체적으로, 이것은 침착물에 의해 폐색되는 위험에 시달리지 않는 매우 견실한(robust) 시스템이다.
- [0011] 본 공정이 포스겐화 반응 자체의 반응열을 이용하기 때문에, 이전에 공지된 공정에서 기상 포스겐화로부터의 반응 혼합물을 켄칭함으로써 소멸되는 매우 값비싼 고온 에너지는 기상 포스겐화의 작동 온도로 출발 물질을 가열하도록 생성되는 곳에서 이용된다.
- [0012] 추가로, 상응하는 열 교환기는 절감되거나 더 작아질 수 있다.
- [0013] 기상 포스겐화에서 방출된 반응열은 유동층에서의 순환에 의해 공급물 스트림의 가열, 기화, 또는 과열을 위한 영역 내로 수송된다.
- [0014] 본 발명의 방법이 유동층에서 수행되는 방식의 추가 장점은 반응 혼합물의 단열 온도 증가 및 따라서 반응 혼합물의 높은 출구 온도가 회피될 수 있다는 점이다.
- [0015] 유동층 반응기는 바람직하게는 수직 종축을 갖는 회전 대칭 장치이다. 유동층 반응기는 더욱 바람직하게는 주로 원통형인 장치이다.
- [0016] 출발 물질인 포스겐을 포함하고 유동층 반응기에서 유동화 가스로서 사용되는 포스겐 함유 가스 스트림은, 바람직하게는 유동층 반응기 내로 공급되기 전에 유동층 반응기에서의 작동 조건 하의 아민의 기화점보다 적어도 5℃ 더 높은 온도로 가열된다.
- [0017] 포스겐 함유 가스 스트림은, 바람직하게는 포스겐 함유 가스 스트림의 총 중량을 기준으로 50 중량% 내지 100 중량%의 포스겐을, 바람직하게는 포스겐 함유 가스 스트림의 총 중량을 기준으로 75 중량% 내지 100 중량%의 포스겐을, 더욱 바람직하게는 포스겐 함유 가스 스트림의 총 중량을 기준으로 90 중량% 내지 99.9 중량%의 포스겐을 포함한다.
- [0018] 유동층 내로 공급되는 아민 함유 액체 스트림은, 바람직하게는 유동층 내로 공급되기 직전에, 유동층 반응기에서의 작동 조건 하의 아민의 비등점보다 적어도 1℃ 더 낮은, 바람직하게는 적어도 5℃ 더 낮은 온도로 예열된다.
- [0019] 아민 함유 액체 스트림은, 바람직하게는 아민 함유 액체 스트림의 총 중량을 기준으로 50 중량% 내지 100 중량%의 아민을, 더욱 바람직하게는 아민 함유 액체 스트림의 총 중량을 기준으로 70 중량% 내지 100 중량%의 아민을, 특히 아민 함유 액체 스트림의 총 중량을 기준으로 90 중량% 내지 99.99 중량%의 아민을 포함한다.
- [0020] 상응하는 이소시아네이트를 형성하기 위한 반응에 대한 본 발명의 방법에서 사용되는 아민은, 아민, 상응하는 중간체, 및 상응하는 이소시아네이트가 선택되는 반응 조건 하에서 기체 형태로 존재하는 경우의 아민이다. 아

민은 반응 조건 하의 반응의 진행 중에 2 mol% 이하, 특히 바람직하게는 1 mol% 이하, 매우 특히 바람직하게는 0.5 mol% 이하의 정도로 분해되는 것이 바람직하다. 특히 여기서 적합한 아민은, 2~18개의 탄소 원자를 갖는 지방족(지환족) 탄화수소에 기초한 아민, 특히 디아민이다. 예시로는 1,6-디아미노헥산, 1,5-디아미노펜탄, 1,3-비스(아미노메틸)시클로헥산, 1-아미노-3,3,5-트리메틸-5-아미노메틸시클로헥산(IP-DA) 및 4,4'-디아미노디시클로헥실메탄이 있다. 1,6-디아미노헥산(헥사메틸렌디아민, HDA)을 사용하는 것이 바람직하다.

[0021] 본 발명의 방법에서, 마찬가지로 상당한 분해 없이 기상 내로 도입될 수 있는 방향족 아민을 사용하는 것이 가능하다. 바람직한 방향족 아민의 예로는, 2,4 또는 2,6 이성체로서 또는 이들의 혼합물로서, 예를 들어 80:20 내지 65:35(mol/mol) 혼합물로서의 톨릴렌디아민(TDA), 디아미노벤젠, 2,6-크실리딘, 나프틸디아민(NDA) 및 2,4'- 또는 4,4'-메틸렌디(페닐아민)(MDA) 또는 이들의 이성체 혼합물이 있다. 이들 중에서, 디아민이 바람직하며 2,4- 및/또는 2,6-TDA 또는 2,4'- 및/또는 4,4'-MDA가 특히 바람직하다.

[0022] 모노이소시아네이트를 제조하기 위해서, 마찬가지로 지방족, 지환족 또는 방향족 아민, 보통 모노아민을 사용하는 것이 가능하다. 아닐린이 방향족 모노아민으로서 특히 바람직하다.

[0023] 더 나아가, 트리아민 또는 더 고차인 아민을 또한 사용할 수 있다.

[0024] 기상 포스겐화에서, 반응 중에 발생하는 화합물, 즉 출발 물질(아민 및 포스겐), 중간체(특히 중간체로서 생성된 카바모일 클로라이드 및 아민 염산염), 최종 생성물(다이소시아네이트) 및 또한 도입된 임의 불활성 화합물이, 반응 조건 하에 기상에 잔류하는 것이 바람직하다. 상기 또는 다른 성분들이 기상으로부터 예를 들어 반응기 벽 또는 장치의 다른 부품 상에 침전되는 경우, 이 침착물은 바람직하지 않은 방식으로 영향받은 성분들을 통해 열 전달 또는 흐름을 변화시킬 수 있다. 이것은 특히 유리 아미노기 및 염화수소로부터 형성되는 아민 염산염에 적용되는데, 이는 이들이 쉽게 침전되고 재기화되기 매우 어렵기 때문이다.

[0025] 부산물의 형성을 회피하기 위해, 포스겐은 과량으로 도입되는 것이 바람직하다. 반응에 필요한 비율의 아민만을 도입하기 위해, 아민을 불활성 기체와 혼합하는 것이 가능하다. 아민 및 포스겐에 대한 공급물 개구부의 주어진 기하학적 구조에서 도입되는 아민의 양은 아민 중 불활성 기체의 비율에 따라 설정될 수 있다. 첨가될 수 있는 불활성 매질은 반응 공간에서 기체 형태로 존재하고 반응 중에 발생하는 화합물들과 반응하지 않는 것들이다. 불활성 매질로서, 예를 들어, 질소, 비활성 기체, 예컨대 헬륨 또는 아르곤, 방향족, 예컨대 클로로벤젠, o-디클로로벤젠, 트리클로로벤젠, 톨루엔, 크실렌, 클로로나프탈렌, 데카히드로나프탈렌, 이산화탄소 또는 일산화탄소를 사용할 수 있다. 질소 및/또는 클로로벤젠을 불활성 매질로서 사용하는 것이 바람직하다.

[0026] 그러나, 대안으로서, 예를 들어 과도하게 많은 과량의 포스겐을 회피하기 위하여, 포스겐 내에 불활성 매질, 바람직하게는 질소를 또한 혼합할 수 있다.

[0027] 일반적으로, 불활성 매질은 아민 또는 포스겐에 대한 불활성 매질의 가스 부피의 비가 < 0.0001 내지 30, 바람직하게는 < 0.01 내지 15, 특히 바람직하게는 < 0.1 내지 5이 되도록 하는 이러한 양으로 첨가된다.

[0028] 유리한 실시양태에서, 본 방법은 반응 가스 혼합물 및 불활성 고체를 포함하는 혼합물이 유동층 반응기의 상부 영역에서 반응기로부터 흘러나와 분리를 위해 이동하도록 수행된다.

[0029] 반응 가스 혼합물과 불활성 고체로의 분리는 바람직하게는 사이클론(cyclone) 및 여과기로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 이상의 장치에서 수행된다.

[0030] 분리된 반응 가스 혼합물에서, 사용된 아민기의 바람직하게는 50% 내지 100%, 더욱 바람직하게는 75% 내지 100%, 특히 바람직하게는 90% 내지 100%가 반응한다.

[0031] 반응 가스 혼합물은 유리하게는 후속 체류 시간 반응기로 공급되어 아민기의 완전 반응을 실현한다.

[0032] 반응 가스 혼합물을 또한 유리하게는 직접 또는 간접 열 전달에 의해 1 이상의 단계로 냉각시키고, 냉각 중에 액상을 임의로 응축시킬 수 있다.

[0033] 분리된 고체를 유리하게는 유동층의 아래 부분으로 일부 또는 전부 재순환시킨다.

[0034] 고체를, 바람직하게는, 특히 제2 유동층에서, 일부 또는 전부 후처리하고, 후처리된 고체를 바람직하게는 유동층 반응기로 일부 또는 전부 재순환시킨다. 고체의 후처리는 특히 바람직하게는 고체 상의 탄소 함유 침착물의 연소에 의해 실질적으로 수행된다.

[0035] 불활성 고체는 바람직하게는 모든 반응물 및 반응 생성물에 대해 불활성인 물질, 바람직하게는 무기 물질, 특히

바람직하게는 SiO_2 또는 Al_2O_3 , 구체적으로 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 이다.

- [0036] 불활성 고체의 평균 입자 크기는, 특히, 20 μm 내지 2000 μm 의 범위, 바람직하게는 20 μm 내지 500 μm 의 범위, 특히 바람직하게는 50 μm 내지 150 μm 의 범위이다.
- [0037] 아민 함유 액체 스트림은, 특히, 단일 유체 또는 2유체 노즐, 바람직하게는 2유체 노즐로서 구성된 1 이상의 노즐을 사용하여 유동층 내로 공급되고, 여기서 2유체 노즐의 경우 무화 가스는 바람직하게는 포스겐 함유 가스, 더욱 바람직하게는 과열된 아민, 불활성 기체 또는 이들의 혼합물이다.
- [0038] 무화 가스가 포스겐 함유 가스인 경우 2유체 노즐은 바람직하게는 외부 혼합으로서 구성된다.
- [0039] 2 이상의 노즐을 아민 함유 액체 스트림의 공급을 위해 사용하는 경우, 이것은 유리하게는 단면 상에 균일하게 분포할 수 있다.
- [0040] 본 발명은 도면 및 실시예의 도움으로 하기 설명된다.

도면의 간단한 설명

- [0041] 상세 사항:
 도 1은 열 집적을 구비한 공정을 수행하는 바람직한 방식에 대한 흐름도를 나타내며,
 도 2는 순환 유동층을 구비한 반응기의 바람직한 실시양태를 도식적으로 나타내고,
 도 3은 도 2에 상응하는 순환 유동층 셋업(set-up)에서의 실시예에 대한 라이저(riser)에서의 온도 프로필을 도식적으로 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0042] 도면에서, 동일한 참조 부호는 동일하거나 상응하는 특징을 의미한다.
- [0043] 도 1은 열 집적을 구비한 공정을 수행하는 바람직한 방식에 대한 흐름도를 나타낸다. 390℃로 예열된 포스겐 함유 가스 스트림(1)은 도식적으로 그려진 유동층 반응기(R) 내로 도입된다. 예를 들어, 톨릴렌디아민 함유 스트림(2)은 40 bar 스틱을 사용하여 245℃로 및 이어서 포스겐화의 반응 혼합물을 사용하여 301℃로 가열된 후 액체 상태로 유지된다. 후속적으로 스트림(2)은 유동층 반응기 내로 스프레이된다. 톨릴렌디아민의 기화 및 이의 포스겐과의 반응은 유동층 반응기에서 약 400℃의 온도로 수행된다. 여기서, 방출된 반응열은 출발 물질의 기화 및 가열에 필요한 열에 해당한다.
- [0044] 도 2는 라이저(RI), 사이클론(Z), 재생기(RE)로서의 기포 발생 유동층 및 사이펀(siphon, S)을 포함하는 순환 유동층 셋업으로서 구성된 바람직한 유동층 반응기(R)를 나타낸다.
- [0045] 포스겐 함유 가스 스트림(1) 및 톨릴렌디아민 함유 스트림(2) 및 또한 고체의 불활성 스트림(8)은 라이저(RI)의 하단부에서 라이저(RI) 내로 공급된다. 고체 입자/반응 가스 혼합물인 스트림(3)은, 라이저(RI)의 상단부로부터 하류의 사이클론(Z) 내로 도입된다. 생성물 스트림(4)은 오버플로(overflow)를 거쳐 사이클론(Z)으로부터 인출되고 순환 고체를 포함하는 스트림(5)은 바닥부에서 인출된다. 스트림(5)은 재생기(RE)로서 기능하는 기포 발생 유동층 내로 스탠드파이프(standpipe)를 경유하여 도입된다. 오프가스 스트림인 스트림(6)을 재생기(RE)의 상부 영역으로부터 배출한다.
- [0046] 순환 불활성 고체를 포함하는 스트림(7)은 재생기의 하부 영역에서 재생기로부터 인출되고 스트림(8)로서 사이펀(S)을 경유하여 라이저(RI)의 하부 영역으로 재순환된다.
- [0047] 스탠드파이프 및 사이펀(S)은 불활성 기체인 스트림(9)을 사용하여 유동화되며, 따라서 스트리퍼(stripper)로서 작동한다. 재생기(RE)로서 사용되는 기포 발생 유동층은 마찬가지로 불활성 기체인 스트림(9)을 사용하거나, 또는 이와 달리 불활성 기체 대신 공기, 즉 스트림(10)을 사용하여 작동될 수 있다. 공기를 사용하는 작동의 경우, 고체 입자 상의 탄소 함유 침착물은 연소된다. 라이저(RI)는 마찬가지로 불활성 기체가 공급되어 불활성화 및 유동화 보조를 제공할 수 있다.
- [0048] 도 3은 라이저(RI)에서의 특징적인 온도 프로필을 나타내며, 온도(T)는 횡좌표에 단위 ℃로 기재되어 있고 라이저(RI)의 높이(h)는 종좌표 상에 단위 m로 나타나 있다.
- [0049] 실시예

- [0050] 본 실시예는 도 2의 도시예에 상응하는 반응기에 관한 것이다.
- [0051] 라이저(RI)에서의 플랜트 압력은 3 bar(절대)이고, 반응 온도는 400℃이다.
- [0052] 공급물 스트림들을 1.8 kg/h의 톨릴렌디아민(스트림(2)) 및 9 kg/h의 포스겐(스트림(1))으로 설정하였다. 포스겐은 전부 기상에서 도입하고, 톨릴렌디아민은 전부 액상에서 도입하였다.
- [0053] 포스겐(스트림(1)) 및 톨릴렌디아민(스트림(2))을 2개의 단일 유체 노즐을 사용하여 라이저(RI)의 하부 영역 내로 도입하였다. 대안으로서, 포스겐(스트림(1)) 및 톨릴렌디아민(스트림(2))을 또한 2유체 노즐을 사용하여 라이저(RI)의 하부 영역 내로 도입하였다. 질소(스트림(9))는 유동화 역할을 하였다. 대안으로서, 공기가 또한 유동화를 위해 사용될 수 있다.
- [0054] 사용된 불활성 고체 입자의 사우터(Sauter) 직경은 65 μm 이고, 겉보기 밀도, 즉 입자의 외부 기하학적 표면에 대한 비균질 다공성 입자의 평균 밀도는 1900 kg/m^3 이었다. 순환율은 저온 실험에 기초하여 약 50 $\text{kg/m}^3/\text{s}$ 였다.
- [0055] 상기 조건 하에서, 라이저(RI)에서의 가스 속도는 약 2 m/s이고 따라서 가스의 체류 시간은 2초였다.
- [0056] 상기 실시예에 대한 라이저(RI)의 특징적인 온도 프로파일은 도 3에 나타나 있다.
- [0057] 3 bar(절대)에서 톨릴렌디아민의 비등점은 약 337℃이다. 톨릴렌디아민의 기화가 반응 전에 발생하고 포스겐 및 톨릴렌디아민의 가열 및 기화에 295 W가 요구되며 1.5 kJ/kgK의 불활성 고체의 c_p 가 필요한 극단적인 가정 하에서, 385℃ 이하로의 국부 온도 감소가 발생한다. 그러므로 40℃ 내지 70℃의 연속 온도 구배는 기화에서 추정될 수 있다. 라이저에서의 작동은 라이저의 하부 영역에서 기화 지배적이고 라이저의 상부 영역에서 반응 지배적이다.
- [0058] 다양한 온도에 대한 에너지 평형은 하기 표 1에 나타나 있다.

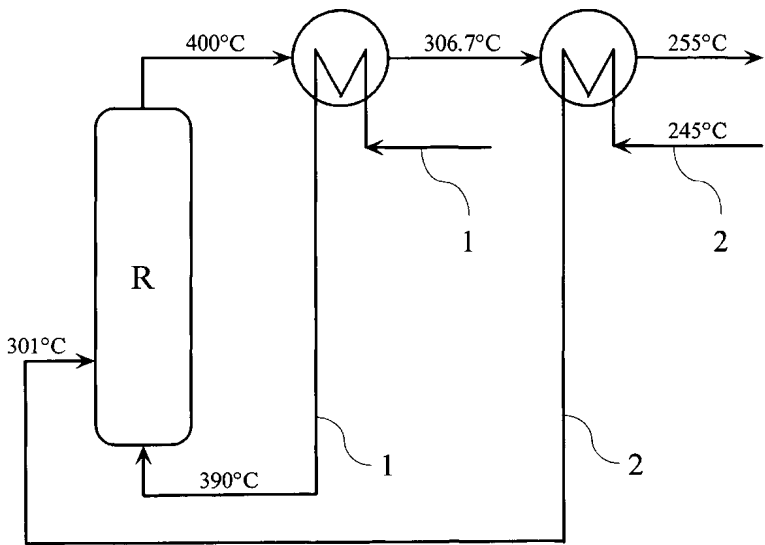
표 1

톨릴렌디아민		포스겐		목표 온도로의 톨릴렌디아민의 가열 및 기화	목표 온도로의 포스겐의 가열	가열력 (Heating power)	
T_{in} [℃]	T_{out} [℃]	T_{in} [℃]	T_{out} [℃]	가열력 [W]	가열력 [W]	총 [W]	반응열 [W]
332	400	400	400	295	0	295	295
336	350	314	350	233	65	297	295
313	338	313	338	252	45	296	295

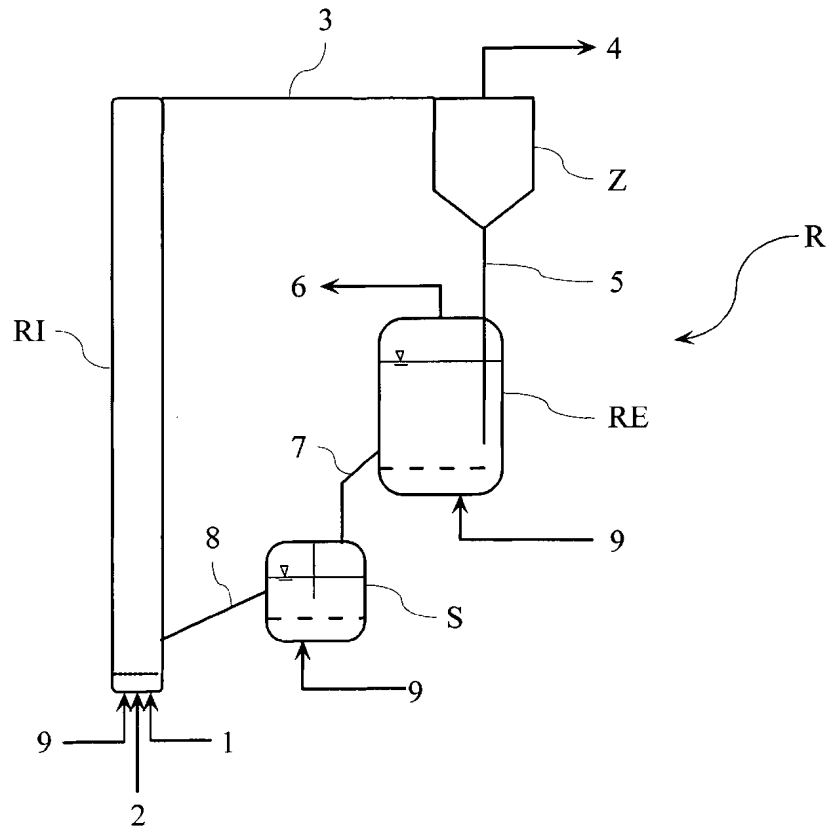
- [0060] 놀랍게도, 400℃의 바람직한 반응 온도 및 기화점보다 약간 낮은(약 5℃) 톨릴렌디아민의 액체 도입 및 가스 스트림의 반응 온도로의 예열의 경우에 대한 에너지 평형은 정확했다.

도면

도면1



도면2



도면3

