

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03804716.0

[51] Int. Cl.

B01J 8/00 (2006.01)

B01J 8/06 (2006.01)

B01J 19/00 (2006.01)

B01J 12/00 (2006.01)

C01B 31/28 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1302842C

[22] 申请日 2003.2.12 [21] 申请号 03804716.0

[30] 优先权

[32] 2002. 2. 27 [33] DE [31] 10208398.3

[86] 国际申请 PCT/EP2003/001372 2003. 2. 12

[87] 国际公布 WO2003/072237 德 2003. 9. 4

[85] 进入国家阶段日期 2004. 8. 27

[73] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 G·奥尔贝特 T·马特克

L·范德韦恩 F·内韦扬斯

J·哈门埃克

[56] 参考文献

US 4231959A 1980. 11. 4

EP 0998973A1 2000. 5. 10

US 3876693A 1975. 4. 8

CN 1209109A 1999. 2. 24

US 3807963A 1974. 4. 30

WO 0202220A1 2002. 1. 10

审查员 万俊杰

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 隗永良 林柏楠

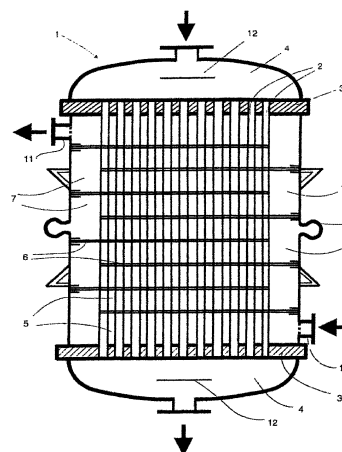
权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 11 页

[54] 发明名称

用于生产光气的反应器和方法

[57] 摘要

本发明涉及通过一种一氧化碳和氯在固定床催化剂存在下的气相反应而生产光气的反应器(1)。本发明反应器包括沿反应器纵向延伸且底端固定在管座(3)上的一束平行接触管(2)，反应器(1)的两端有罩(4)。反应器还包括导流板(6)，导流板(6)位于接触管(2)之间的空间(5)中，垂直于反应器的纵向方向延伸，而且不堵塞反应器内壁上的通道开口(7)，所述通道开口以交替的方式彼此相对放置。接触管(2)中填充有固定床催化剂，气相反应混合物由反应器(1)一端引入，通过罩(4)和接触管(2)，通过第二个罩(4)由反应器另一端离开。液体换热介质被引导通过接触管(2)之间的空间(5)，反应器(1)在通道开口(7)的区域内没有管。



1. 一种用一个或多个圆柱形反应器(1)，通过一氧化碳和氯在固体催化剂的存在下的气相反应制备光气的方法，所述反应器(1)具有端部固定在反应器两端的管板(3)中、且沿反应器纵向排列的一束平行催化剂管(2)，并在反应器(1)每一端有罩(4)，并具有在催化剂管(2)之间的中间空间(5)中垂直于反应器纵向的方向排列的导流板(6)、导流板(6)在反应器内壁侧彼此相对交替地留出自由通道(7)，催化剂管(2)中填充有固体催化剂，气相反应混合物从反应器一端通过罩(4)流过催化剂管(2)，并通过第二个罩(4)由反应器(1)相对一端排出，液体传热介质流过围绕催化剂管(2)的中间空间(5)，其中实施该方法反应器(1)在通道(7)的区域中没有管。

2. 如权利要求1所述的方法，其中导流板(6)构型为一个弓形圆，所有的导流板(6)留出相等尺寸的通道(7)，每个通道(7)的横截面积为反应器横截面积的5~20%。

3. 如权利要求1或2所述的方法，其中催化剂管(2)有100~10000根，催化剂管(2)的长度为1.5~6m，壁厚为2.0~4.0mm，内管直径为20~90mm。

4. 如权利要求1或2所述的方法，其中在催化剂管(2)和导流板(6)之间存在0.1~0.6mm的缝隙(8)，导流板(6)，除了在通道(7)的区域，以液密的方式固定在反应器内壁上。

5. 如权利要求1或2所述的方法，其中导流板的厚度为8~30mm。

6. 如权利要求1或2所述的方法，其中在管板(3)上提供通风孔和/或排出孔(9)，在反应器壁上有补偿器(10)，在反应器壁上提供端口或半环状的通道(11)，用来引入和排出传热介质，这些端口或半环状的通道(11)向反应器内部的开孔为圆形或矩形的横截面，并具有5~50%的开孔率。

7. 如权利要求1或2所述的方法，其中反应器(1)相对于反应器中心的横截面相对称。

8. 如权利要求1或2所述的方法，其中反应器(1)具有多个区，各个区彼此之间通过隔板(14)以液密的方式隔开，传热介质不能在反应器(1)内

部从一个区流入另一个区。

9. 如权利要求1或2所述的方法, 其中在至少一个催化剂管(2)上提供一个用于容纳具有两个或多个温度测量点的多级热电偶(18)的鞘(17), 该鞘在反应器(1)底部向外开口。

10. 如权利要求1或2所述的方法, 该方法使用两个或多个串联的反应器(1), 其中在上反应器下罩和下反应器上罩的联接处安装用于残余氯含量的浓度测量点(19)和/或一个温度测量点(20)。

11. 如权利要求10所述的方法, 其中下游反应器具有比上游反应器(1)更大内管直径的催化剂管(2), 两个或多个反应器(1)直接串联连接, 中间不安装罩(4), 在两个或多个反应器(1)之间提供一个垫片(16)。

12. 如权利要求1或2所述的方法, 其中反应器(1)被一个安全室封闭。

13. 如权利要求10所述的方法, 其中下游反应器(1)具有比上游反应器(1)更小的外部尺寸。

14. 如权利要求1或2所述的方法, 其中所用的传热介质为水、氢氧化钠水溶液或一种或多种氯代烃类, 气相反应混合物和液体传热介质以交叉逆向或交叉顺向的方式通过反应器(1)。

15. 如权利要求1或2所述的方法, 其中摩尔比为1.01~1.10的一氧化碳和氯从上端或下端通过催化剂管(2), 且反应器(1)的纵向轴是垂直的。

16. 如权利要求1或2所述的方法, 其中装填在催化剂管(2)中的固体催化剂是活性炭或一种至少部分开孔的碳泡沫, 在气相反应混合物进料的端部的催化剂管(2)区域填充有长度为催化剂管(2)总长度的5~20%长度的惰性材料。

17. 如权利要求1或2所述的方法, 其中催化剂管(2)在传热介质一侧具有 $500 \sim 2000 \text{ W/m}^2/\text{K}$ 的传热系数。

用于生产光气的反应器和方法

本发明涉及一种用于通过一氧化碳和氯在固体催化剂存在下的气相反应而制备光气的反应器，一种装置和一种用该反应器或装置制备光气的方法。

在工业上，光气是在固体催化剂、尤其是活性炭的存在下由一氧化碳和氯的催化气相反应制备的。该反应强烈放热，其生成焓为 -107.6kJ 。反应一般是按照Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Vol. A 19, 第413~414页所描述的方法在管壳式反应器中进行的。在这一过程中，粒度在3~5mm之间的粒状催化剂装入内径为50~70mm的反应管中。反应在40~50℃温度下开始，管内温度上升到大约400℃然后迅速下降。一氧化碳稍微过量以保证所有的氯参加反应并得到不含氯的光气。反应可以在常压或一般为2~3巴的高压下进行，以便光气可以借助于冷却水冷却。

事实上在所有化学领域中，光气都是制备中间体和最终产物的重要化学物质。用量最大的应用是聚氨酯化学中制备二异氰酸酯，尤其是甲苯二异氰酸酯和二苯基甲烷4,4-二异氰酸酯。

为了提高借助于催化剂管之间循环的传热介质而进行的反应热量移出，在催化剂管之间安装导流板，以产生传热介质在催化剂管间的横向流动。

公知的用于制备光气的管壳式反应器中布满了管子以达到反应器内部空间的最大利用，并且在催化剂管之间具有导流板。这些板相对较短，即，它们在导流区的安装并不延伸至反应器内壁，而是留出反应器总横截面约25~30%的部分，这是为了限制传热介质经历的压降及因此导致的传热介质循环泵的操作费用。在导流区域，传热介质围绕催化剂管从横向流动变为纵向流动。催化剂管并没有冷却，致使导流区域的催化剂管上出现腐蚀问题。

本发明的目的之一就是避免导流区催化剂管上的腐蚀问题，并且提供一种用于制备光气的反应器，该反应器使得可以具有提高的比表面速度和因此提高的生产能力。

我们发现,这一目的可由一种通过一氧化碳和氯在固定床催化剂存在下进行的气相反应而制备光气的反应器实现,该反应器包括沿反应器纵向排列且端部固定在管板上的一束平行催化剂管,而且具有在反应器每一端的罩,并且具有导流板,该导流板在催化剂管之间的中间空间内垂直于反应器的纵向排列,并留出在反应器内壁上彼此相对交替存在的空通道,而且其中,催化剂管中填充有固体催化剂,气体反应混合物经由罩从反应器一端通过催化剂管,并经由第二个罩而从反应器相对一端离开,传热介质流过围绕催化剂管的中间空间,而且本发明的反应器在通道区域没有管。

在本文中,术语“通道”是指导流板的自由端与反应器内壁之间的区域。

已经发现,如本发明所限定在反应器内部留出空通道区域,使得用于制备光气的反应器与完全充满管子的反应器相比,虽然反应器中容纳的催化剂管总量减少,但在相同内部体积和增加的冷却剂用量下,生产能力可提高1.5~2.0倍。

而且,已经发现,本发明的用于一氧化碳和氯在固体催化剂存在下的气相反应制备光气的反应器甚至可以在反应器壁上没有均衡热应力的补偿器的情况下建造:已经发现由放热反应导致的催化剂管壁温度上升仅出现在管壁的小区域中,因此能够很大程度上在整个催化剂的管长度上得到调节,且在催化剂管和管板间的焊接接缝处仅产生很小的应力。这种效应随催化剂管长度的增长而增加,尤其是当催化剂管的长度大于2.5m时。作为省去补偿器的结果,反应器整体上变得更坚固,而且管板可因此做得更薄。这有利地导致更轻的装置,另外,在不改变设备总长度的情况下,能够用于容纳催化剂装料的催化剂管的长度变得更大,同时伴随着反应器运行时间的相应延长。因此,例如就有可能加长催化剂装料大约40cm,使得反应器的运行时间延长一年。另外,不含补偿器的反应器更价廉。

本发明反应器的几何形状原则上不受任何约束。优选其具有圆柱形状,尽管也可能是诸如正方形或矩形截面的其它形状。

一束、即大量的催化剂管在反应器中沿反应器的纵向相互平行排列。催化剂管的数量优选为100~10000根,特别是1000~3500根。

催化剂管由耐腐蚀材料制造，例如不锈钢，优选双炼钢1.4462，不锈钢1.4571或不锈钢1.4541。整个反应器优选用上列材料制造，尤其是双炼钢或不锈钢。

每个催化剂管优选具有2.0~4.0mm、特别是2.5~3.0mm的壁厚，20~90mm、优选为30~35mm的内管直径。

催化剂管优选具有1.5~6.0m、特别是2.0~3.5m的长度。

催化剂管优选以这样一种方式排列在反应器内：直接相邻的催化剂管的中心间距与催化剂管的外直径的比例为1.15~1.4，优选为1.2~1.3，而且催化剂管以三角阵的方式排列在反应器中。

在两端接触管以优选焊接的液密方式固定在管板上。管板也由耐腐蚀材料制造，优选为不锈钢，特别是双炼钢，特别优选与催化剂管相同的材料。

反应器的内直径当反应器是圆柱形设备时为0.5~6.0m，优选为1.0~3.0m。

反应器的两端都从外部用罩封闭，反应混合物从一个罩进入催化剂管，产物通过反应器另一端的罩流出。

在罩上优选安装有用于均匀分布气流的气体分布器，例如板状、特别是多孔板状的形式。

在催化剂管之间的中间空间内，导流板以与纵向垂直的方向排列，以便在反应器内壁上交替留出彼此相对的自由通道。导流板以这样一种方式导流在反应器内部催化剂管之间进行循环的传热介质，从而使传热介质横向流过催化剂管，因此改善了热量的移出。为了达到催化剂管之间的有利的横向流动，导流板必须在反应器内壁的相对侧上为传热介质留出自由的通道。

导流板数量优选为大约6~21个。它们优选相互之间以相等距离排列，但是最低的导流板和最高的导流板距离管板优选比两连续导流板之间间距更长、优选的间距为两连续导流板之间间距的1.5倍。

留出的自由通道原则上可以具有任何形状。在圆柱形反应器的情况下，它们一般为一个弓形圆形状。

优选所有的导流板都留出相等尺寸的通道。

各通道的面积优选为反应器横截面的5~20%，优选为8~14%。

优选的是，导流板不是围绕催化剂管形成一个密封，而是允许有多达传

热介质总流动的40体积%的渗漏流动。为这一目的，在催化剂管和导流板之间提供一个宽度为0.1~0.6mm、优选为0.2~0.3mm的缝隙。

对导流板而言，有利的是在通道区域之外的反应器内壁上形成一个液密密封，从而在反应器内壁处没有多余的液体渗漏流。

导流板由耐腐蚀材料，优选不锈钢、尤其是双炼钢的耐腐蚀材料制造，而且优选具有8~30mm、优选10~20mm的厚度。

催化剂管装有优选为活性炭的固体催化剂。催化剂管中催化剂床优选具有0.33~0.5、尤其是0.33~0.40的自由体积。

两个管板优选在多个、优选为2~4个位置具有通风口和/或排出口，它们对称地分布在反应器横截面上，其开口朝向外侧，优选伸入反应器外壁上焊接的半壳中。

为了平衡热膨胀，优选在反应器外壁上提供一个补偿器。

传热介质进出催化剂管之间的中间空间优选通过反应器外壁上的端口或部分环状的通道而发生，所述端口或部分环状的通道具有伸入反应器内部的开口，而且优选地具有一个环形或矩形截面，以及5~50%、优选15~30%的开孔率。

反应器优选相对于反应器中心的横截面是对称的。在该优选实施方式中，直立的反应器因此具有相同的上部和下部。为了本发明的目的，这意味着所有的联接及支撑反应器的反应器托架都是对称排列的。随着反应的进行，在不同区域催化剂的消耗量不同，这是热点区域迁移的结果。类似地，催化剂管在不同的区域承受不同的应力，其中最大的应力发生在热点区域。在热点区域，首先出现催化剂管内壁的腐蚀，导致催化剂管泄漏的危险。催化剂管泄漏时，整个反应器必须清空催化剂装料和传热介质，取出的催化剂填料必须用氮气冲洗数天。泄漏的催化剂管或多个管必须更换并重新装填催化剂。上述对称结构可以减少这种危险，该结构可以在腐蚀达到某一临界程度之前的某一适当时间将反应器翻转，从而热点区域移到之前承受较低应力的催化剂管部分。这使得反应器的操作时间显著延长，常常可以加倍。

在有利的实施方式中，本发明反应器具有多个区，尤其是二个或三个区，区中使用不同的冷却。特别优选的是双区反应器。当使用很大程度上不含溴

的氯作为制备光气的原料时,该实施方式尤为有利地适用。已经发现在这种情况下,形成光气的反应比使用被溴污染的氯时进行得更慢。其原因可能是溴与活性炭生成了自由基,该自由基加速了氯的反应。如果形成光气的反应进行得更慢,例如是由于使用了很大程度上不含溴的氯,那么理论上就可能通过提高传热介质的进口温度来提高整体光气转化率。但是,这可能仅达到一定限度,因为传热介质可能在催化剂管外壁处沸腾,因此无法保证一致的传热和一致的反应条件。

因为这种原因,提供一种作为两区不同冷却的两区反应器的有利的实施方式,即在反应混合物流动方向上的第一区、即主反应区中有较强的冷却,在第二区,也就是后反应区或残余转化发生的区域中有较弱的冷却。第一区中的冷却是用比第二区中更冷的传热介质实现的。

这两个区借助于在催化剂管之间的中间空间上的一个隔板以一种液密的方式彼此隔开,从而传热介质不能在反应器内从一个区流入另一个区。催化剂管旋入分隔板中,或被液压式加宽以形成密封。隔板优选具有15~60mm、优选30~50mm的厚度。

在三区或多区反应器的情况下,相应地提供两个或多个隔板以使多个区彼此分开。

为平衡热张力,在各反应区的反应器壁上有利地提供一个补偿器。

双区反应器中,区1和区2的长度比在1:1~3:1之间,有利地为2:1。

双区反应器的催化剂管总长通常在2.5~6.0m之间,优选3.0~4.0m。

反应进程可以通过来自第二区的传热介质出口温度来控制,如果那里的温度明显上升,就表示反应前线已经转移到反应器底部区域。

第二区需要比第一区小的传热介质体积流量。离开第二区的传热介质流可以与进入第一区的传热介质流合并,使得较大总体积的传热介质流流过第一区。

传热介质的导流区在双区、三区或多区反应器的情况下优选都不含管。

优选在至少一个催化剂管中提供一个鞘,用于容纳一个具有两个或多个温度测量点的多级热电偶,该鞘的开口端在反应器下部。该鞘是通过一个贯通反应器下罩的孔而插入的。将其安置在下部催化剂管区域中是有利的,这是因

为该区域的反应温度较低。总的来说,光气反应器的上部的催化剂管区域的温度较高,同时由于含有光气和氯的侵蚀性反应混合物,材料上存在相应较大的应力。另一方面,如果根据所计划的那样使鞘位于下部的催化剂管区域,由于那里的较低反应温度,鞘材料上的应力就较低。多级热电偶优选固定安装,并具有两个或更多个,优选至多10个、有规律地间隔的温度测量点。温度测量使得反应进程能够被监视,而且可以获得催化剂的活性数据和对适当的更换催化剂时间得出结论。

本发明还提供一种用于通过一氧化碳和氯在固体催化剂存在下的气相反应而制备光气的装置,该装置包括串联的两个或多个上述类型的反应器,其中用于残余氯浓度的浓度测量点和/或温度测量点优选提供在上反应器的下罩和下反应器的上罩之间的联接部分中。

优选的是串联连接的两个反应器,并且第二个反应器具有比第一个反应器更大内直径的催化剂管,特别是管内直径为20~110mm,优选为60~90mm。

在另一个实施方式中,可以直接串联两个或多个反应器,而不必在其之间放置罩。优选直接串联两个反应器。邻近的管板,即第一个反应器的下管板和第二个反应器的上管板有利地借助于保持它们一定间距的垫片而彼此联接,从而使得离开第一反应器的催化剂管的反应混合物可以在进入第二反应器之前横向混合。

上述反应器或装置可以有利地被一个安全室封闭起来。在这种情况下,第二个和/或更多的反应器优选具有比上游反应器更小的外部尺寸,从而它们更容易更换。

本发明还提供一种通过在上述反应器中一氧化碳和氯在固体催化剂存在下的气相反应而制备光气的方法。

本发明的方法中所用的液体传热介质优选为水、氢氧化钠水溶液,或者一种或几种优选的氯代烃,尤其是一氯代苯。

本发明的方法在气相反应混合物和传热介质的流向上没有限制;使气相反应混合物和液体传热介质交叉逆向或交叉顺向地流过反应器是同等可能的。气体反应混合物同样可以从顶部或底部经由罩而流过反应器的催化剂管。

装填在催化剂管中的催化剂优选活性炭,尤其是球形、锥形、圆柱形、

挤出物形、环形或片形。位于气相反应混合物进料的端部的催化剂管区域尤其优选填充有占催化剂管总管长度的5~20%、优选5~10%的惰性材料。

一种至少部分开孔的碳泡沫能够有利地作为催化剂而填入催化剂管。这样的催化剂由于具有非常高的内表面积而尤其有利。

催化剂管优选以这样一种方式进行构型，特别是在反应器内部的排列构型，使得它们对传热介质的传热系数在 $500 \sim 2000 \text{ W/m}^2/\text{K}$ 范围内，特别是在 $1000 \sim 1500 \text{ W/m}^2/\text{K}$ 范围内。

本发明的方法优选通过使摩尔比为1.01~1.10、优选为1.03~1.06的一氧化碳和氯从顶端或底端通过催化剂管而实现，其中反应器的纵轴垂直放置。

本发明的方法中，反应器压力优选为2~10巴绝对压力，优选3~5巴绝对压力。

通过反应器的表面速度优选为每秒每平方米0.5~4 kg的光气流过所通过的反应管横截面，特别是每秒每平方米1.5~3 kg光气流过所通过的反应管横截面。与传统光气反应器相比，单位表面速度因此得以提高。

下面借助于附图和实施例说明本发明。

附图中：

图1表示根据本发明的反应器的第一优选实施方式的纵向截面，其中反应混合物和传热介质交叉逆向式流动，

图2表示根据本发明的反应器的另一个优选实施方式的纵向截面，其中反应混合物与热交换介质传热介质以交叉顺流式流动，而且在反应混合物进料的区域中的催化剂管填充有惰性材料，

图3表示图1或图2所示的根据本发明的反应器A-A平面的截面，

图4表示图3横截面的一部分，

图5~7各表示图1或图2的纵向截面的部分，

图8表示双区反应器的一个优选实施方式，

图9表示图8反应器的细节，

图10表示三区反应器的一个优选实施方式，

图11表示上下直接放置的两个反应器的一个优选实施方式，其中两个反应器在传热介质的导流区域都没有管，

图12 表示上下直接放置的两个反应器的一个优选实施方式，其中第二个反应器在所有区域都有管，

图13 表示一个串联两个反应器的装置，

图14表示图13的一部分，其中具有一个用于容纳热电偶的鞘。

附图中，同样的参考数字代表相同或相似的部件。

图1表示根据本发明反应器1的一种优选实施方式的纵向截面，其具有在反应器1的纵向上平行固定、且密封到管板3上的一束催化剂管2，反应器1两端有罩4，且气体分布板12优选地位于该反应器中。在液体传热介质流过的催化剂管2之间的中间空间5中，导流板垂直于反应器纵向放置，以在反应器内壁上彼此相对地交替留出自由通道7。

提供端口或部分的环状通道11，用来引入和排出传热介质。为了平衡热应力，在反应器壁上安装补偿器10。

图2所示的本发明的另一个优选实施方式与图1所示实施方式在反应混合物和传热介质流动上（交叉顺向）不同。

如图2所示，催化剂管优选在气相反应混合物进入的区域中填充惰性材料。

图3的截面图示出了由导流板6在反应器内壁区域内留出的通道7的优选形状，即一个弓形圆形状。

图4表示催化剂管2优选排列成三角阵，即直接相邻的催化剂管中心之间具有相同的距离 t 。

图5中的放大图表示优选在催化剂管2和导流板6之间提供缝隙8。

图6表示在管板3中通向外侧的通风孔和/或排出孔9。如图6所示，通向外侧的通风孔和/或排出孔优选被一个作为收集器的焊接上的半壳所覆盖。

图7表示借助于通风端口13的另一种通风型式。为了这一目的，优选在管板下方约20mm处在反应器壁上钻一个洞，然后焊上一个端口。

图8的纵向截面上有隔板14，它以液密的方式把催化剂管2之间的中间空间5分成第一，即上部区和第二，即下部区。由该图可以看出，在实施方法的一个优选方式中，离开第二区的传热介质支流可以合并到进入第一区的传热介质流中。

图9表示图8所示反应器的细节，即将催化剂管2液密旋入或液压扩管进入隔板14中，从而关闭催化剂管2和隔板14之间的缝隙15。

图10表示反应器1的另一优选实施方式，其具有通过隔板14以液密方式彼此分开的三个区。

图11表示两个反应器直接串联的排列方式，省去了上反应器的下罩和下反应器的上罩。上反应器的下管板和下反应器的上管板之间设置垫片16。两个反应器在传热介质的导流区域内都没有管。

图12所示的实施方式与前面的方式不同，因为第二个反应器在所有地方都有管，也就是说在传热介质的导流区域也有催化剂管。

图13表示一个包括串联连接的两个反应器1和一个鞘17的装置，该鞘通过第一反应器1的下罩4而向外开口，起到容纳多级热电偶18的作用。在两个反应器1的联接部分安装一个用于残余氯含量的浓度测量点19和一个温度测量点20。

图14中的部分表示带有多个温度测量点的的多级热电偶18在鞘17中的布置，该鞘17通过在反应器1的下罩4中的端口22而向外开口。图14所示的细节也示出了在催化剂管2中用于催化剂的支撑体21。

下面借助于实施例说明本发明：

使7087kg/h氯和2913 kg/h一氧化碳通过一个圆柱形反应器的催化剂管，该反应器有1256根催化剂管，每根管具有3000mm的管长，39.3mm的内管直径，2.6mm的壁厚，在反应混合物进料的区域中装填了200mm长的惰性陶瓷材料，并随后装填2700mm长的圆柱形催化剂床，该催化剂床由活性炭组成，且具有4mm的圆柱形催化剂直径，5mm的长度，和0.404的孔隙率，在4巴的反应气体绝对压力、即反应器上游的反应气体压力下，从而产生大约10000kg/h光气的产物流。

反应器有10个导流板，该导流板提供了自由通道，这些通道具有一个圆形的弓形形状，且每个通道相应于总反应器横截面的大约15%，而且它们交替地位于各导流板自由端和反应器内壁之间的区域中。

催化剂管由双炼钢1.4462制造。

一氧化碳和氯的摩尔比为1.04226的反应混合物从上端向下通过催化剂管。液体冷却介质，即一氯代苯，从底部向上在催化剂管之间的区域内通过反

应器。

反应混合物进口温度是50℃，液体冷却介质即一氯代苯的进口温度是60℃。

在根据现有技术的对照实施例和根据本发明的实施例中，上述装置和工艺条件不变。唯一的区别在于根据现有技术的反应器在用于传热介质的通道区域充满管，即在导流板端部的通道区域中有大约200根管。

相反地，根据本发明的反应器在传热介质的导流区域，即在导流板端部的通道区域中没有管。

对根据现有技术的反应器而言，下表1显示了在传热介质的导流区域内的催化剂管，和传热介质横向流过的催化剂管即传热介质的导流区域之外的催化剂管的明显不同：

	导流区域的催化剂管	横向流过的催化剂管
从冷却介质到管壁的传热系数	200W/m ² /K	800W/m ² /K
管壁内部温度	295.9℃	151.8℃
催化剂床中的平均最大反应温度	568.5℃	545.5℃

对导流区域中的催化剂管而言，从冷却介质到管壁的传热系数为200W/m²/K，远低于发生横向流动的催化剂管的传热系数800W/m²/K。

该结果可以如此解释：在根据现有技术的反应器内壁处填充了管子的导流区内，主要发生传热介质的纵向流，而基本上没有横向流。相应地，管温度升至损害材料的295.9℃。在某些区域传热介质甚至开始沸腾。由于相对较大的气泡的结果，冷却效果出现恶化。传热介质的分解在催化剂管外侧形成沉淀，而这些沉淀具有隔离的作用。

因此在使用根据现有技术的反应器的长期测试中，发现在导流区域的催化剂管上每年大约0.8mm的严重材料腐蚀，以及在催化剂管的冷却介质侧上传

热介质—氯代苯的某些碳化。

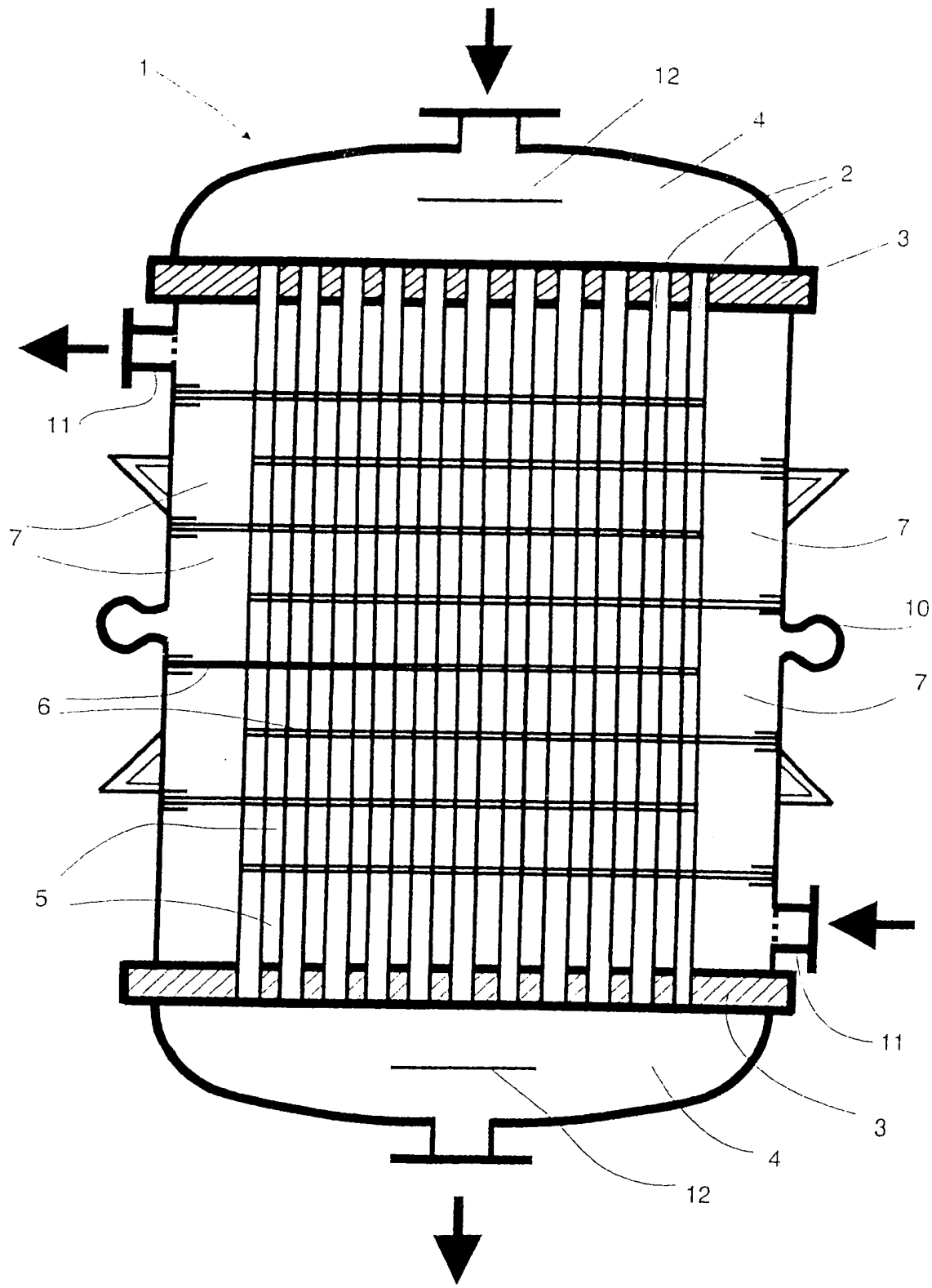
作为比较，在横向流动的区域，从传热介质到管壁的传热系数是其4倍。结果，催化剂管内壁达到的温度为不损坏材料的151.8℃，而且仍低于传热介质—氯代苯在环绕催化剂管的传热介质中的压力条件、即2.5巴绝对压力下的沸点。因此，在横向流动区域没有发现催化剂管的损坏。

而且，横向流动发生的催化剂管中催化剂床的平均反应温度最高升至545.5℃，因此远低于导流区域催化剂管中的568.5℃。

另一方面，根据本发明的反应器中，在导流板末端的通道区域，即用于传热介质的导流区域省去了催化剂管。根据本发明的反应器因此只具有传热介质横向流过的催化剂管，并且相对于在用于传热介质的导流区域中的主要发生纵向流的催化剂管而言，具有上述显著的工艺工程优点。

本发明所采用的方法使得可以在经济上得到显著的改善：从除了作为与现有技术的差别的、在用于传热介质的导流区没有管以外其它相同的反应器开始，当冷却介质的用量与根据现有技术的反应器同时增加时，能够增加气相反应混合物的产量大约两倍，从而导致反应器生产能力的相应增加，以及反应器操作时间的延长。

图 1



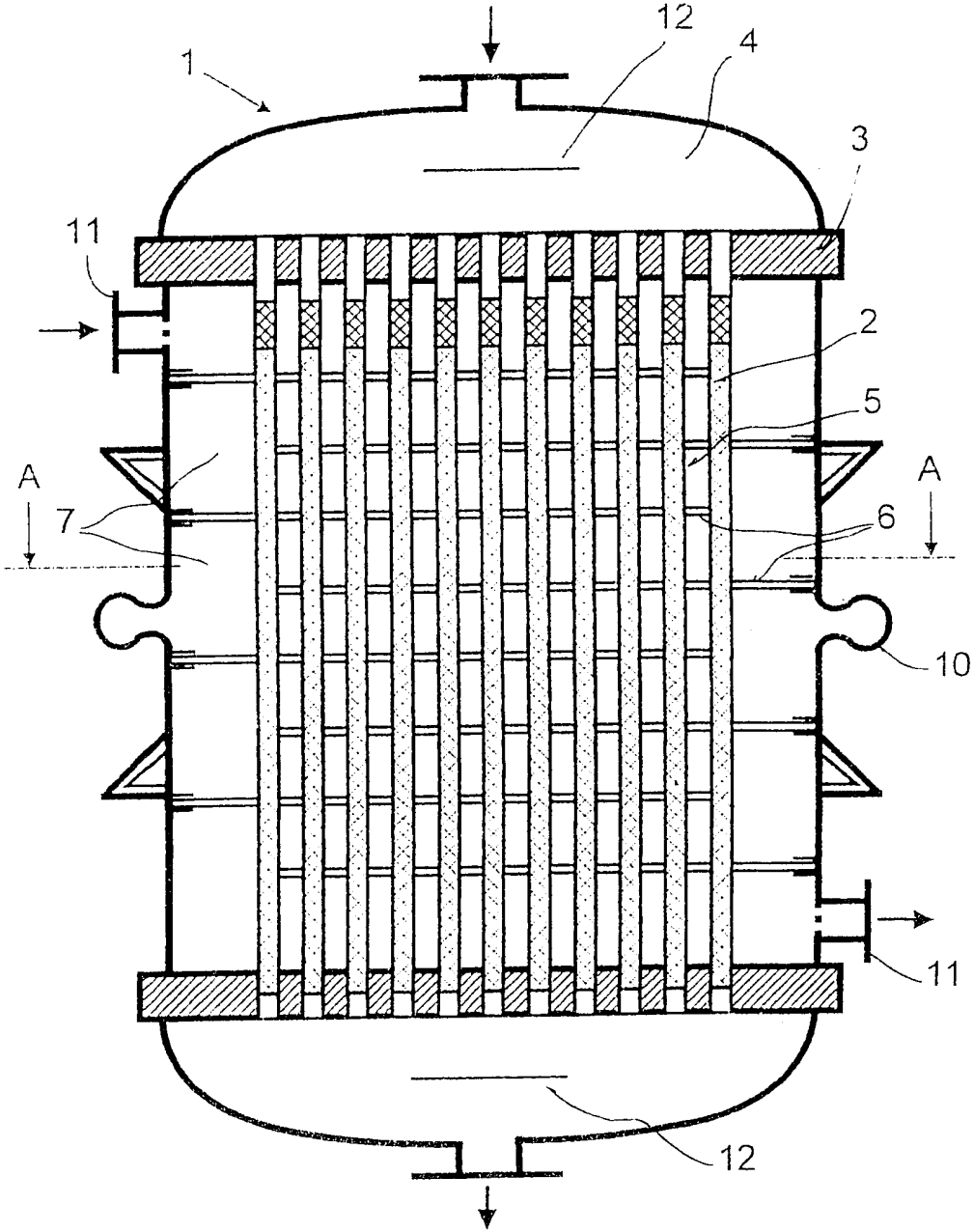


图 2

图 3

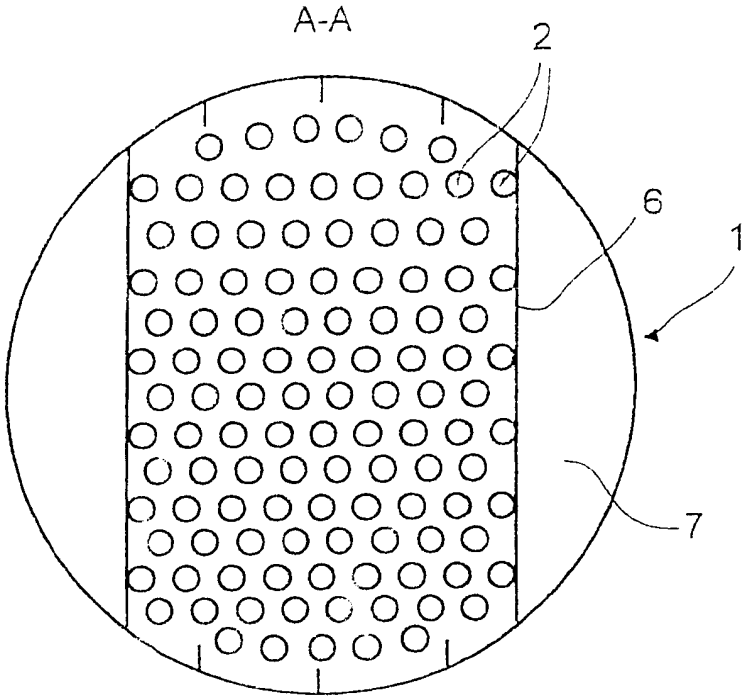


图 4

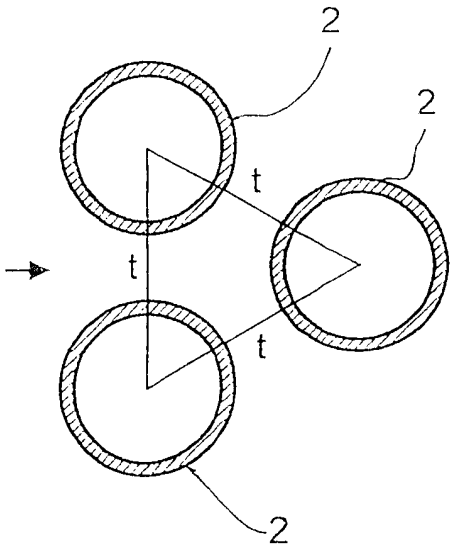


图 5

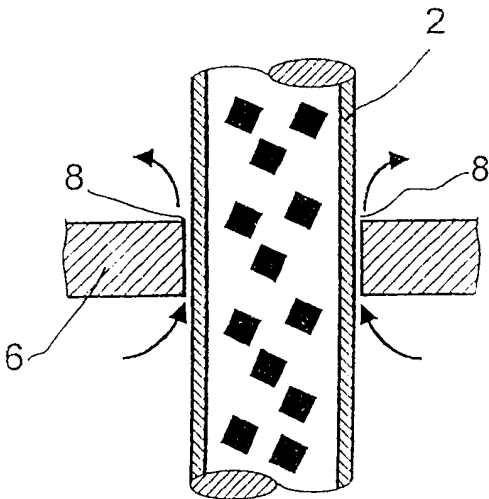


图 6

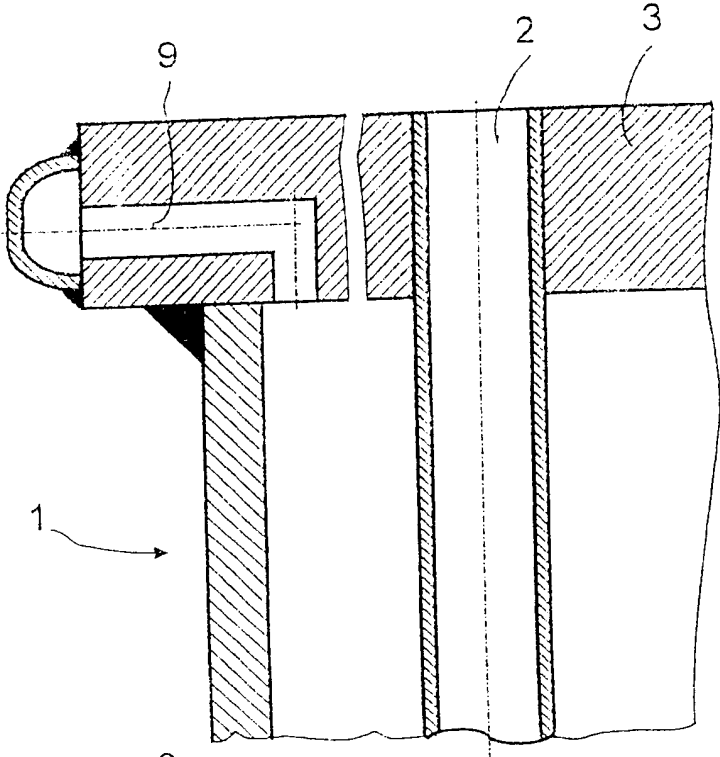
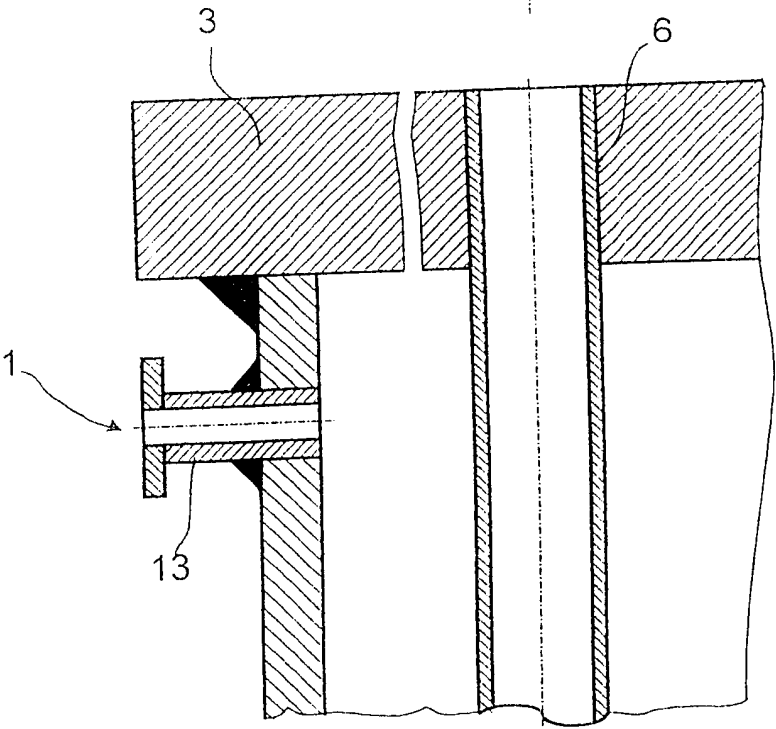


图 7



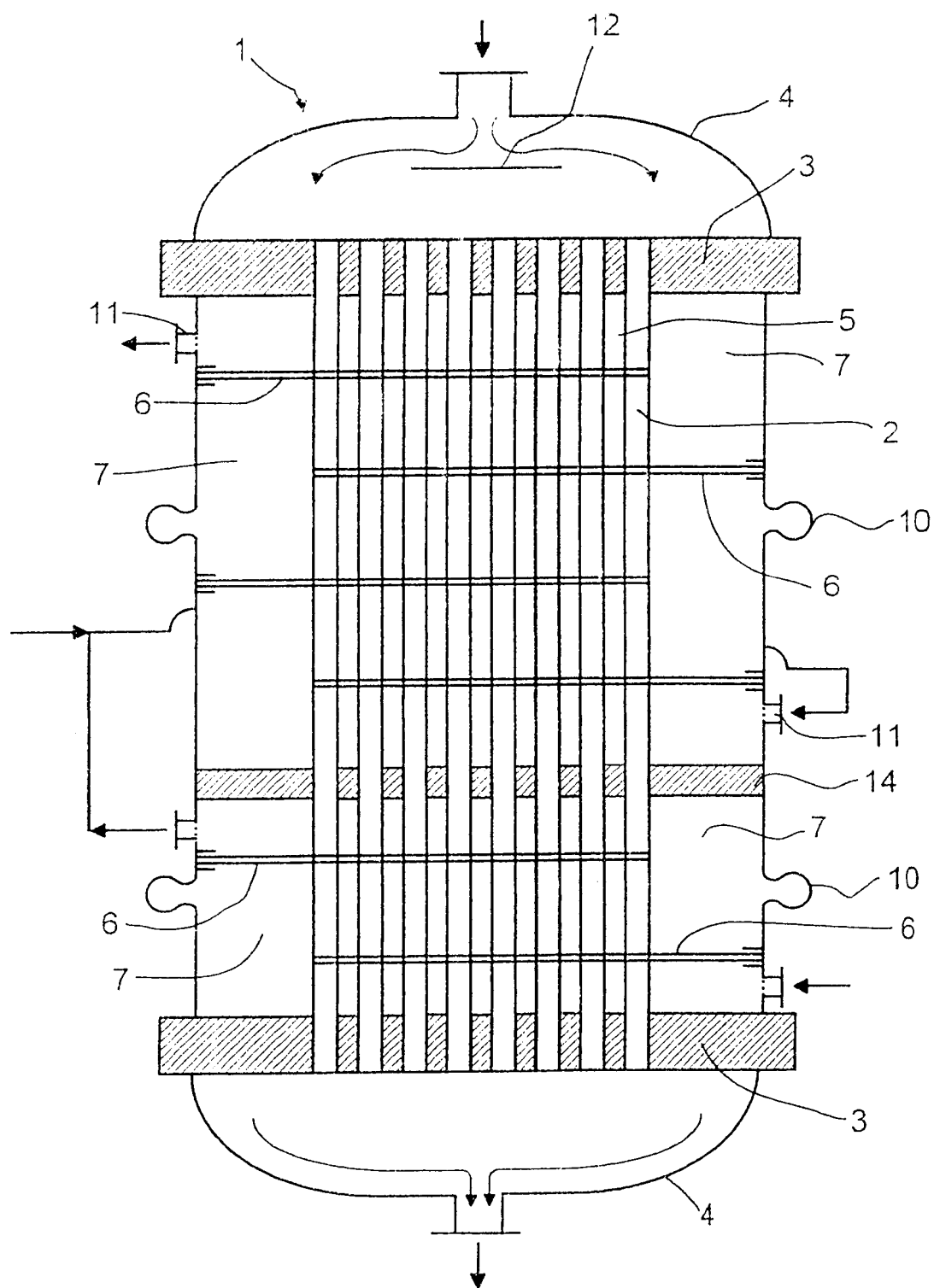


图 8

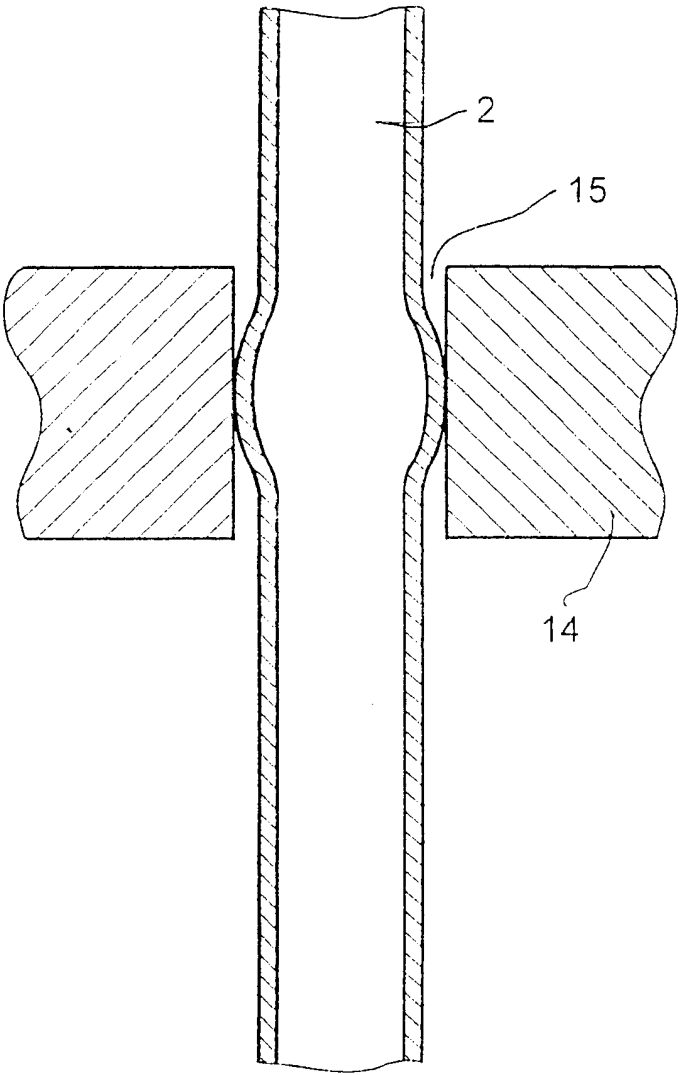


图 9

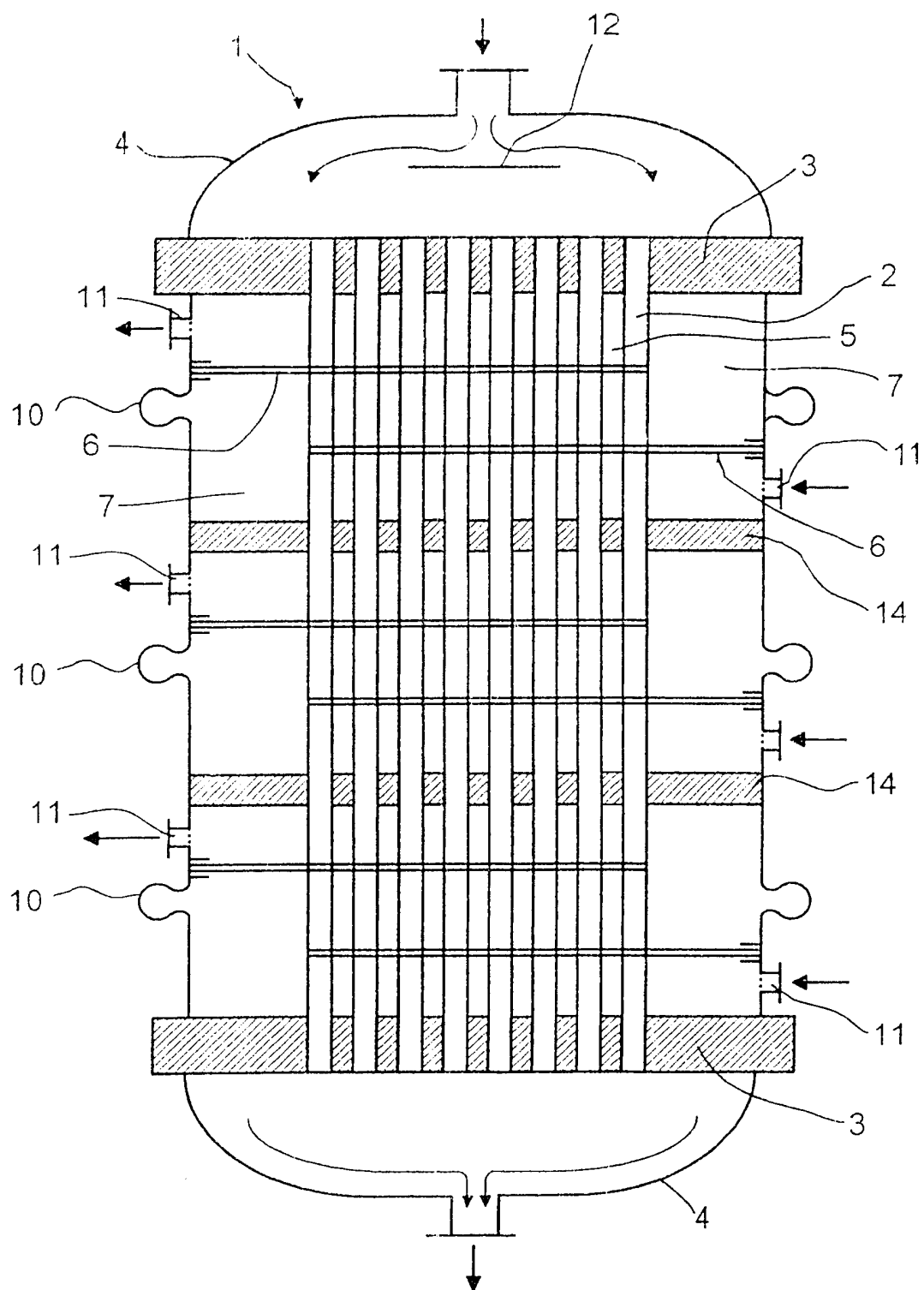


图 10

图 11

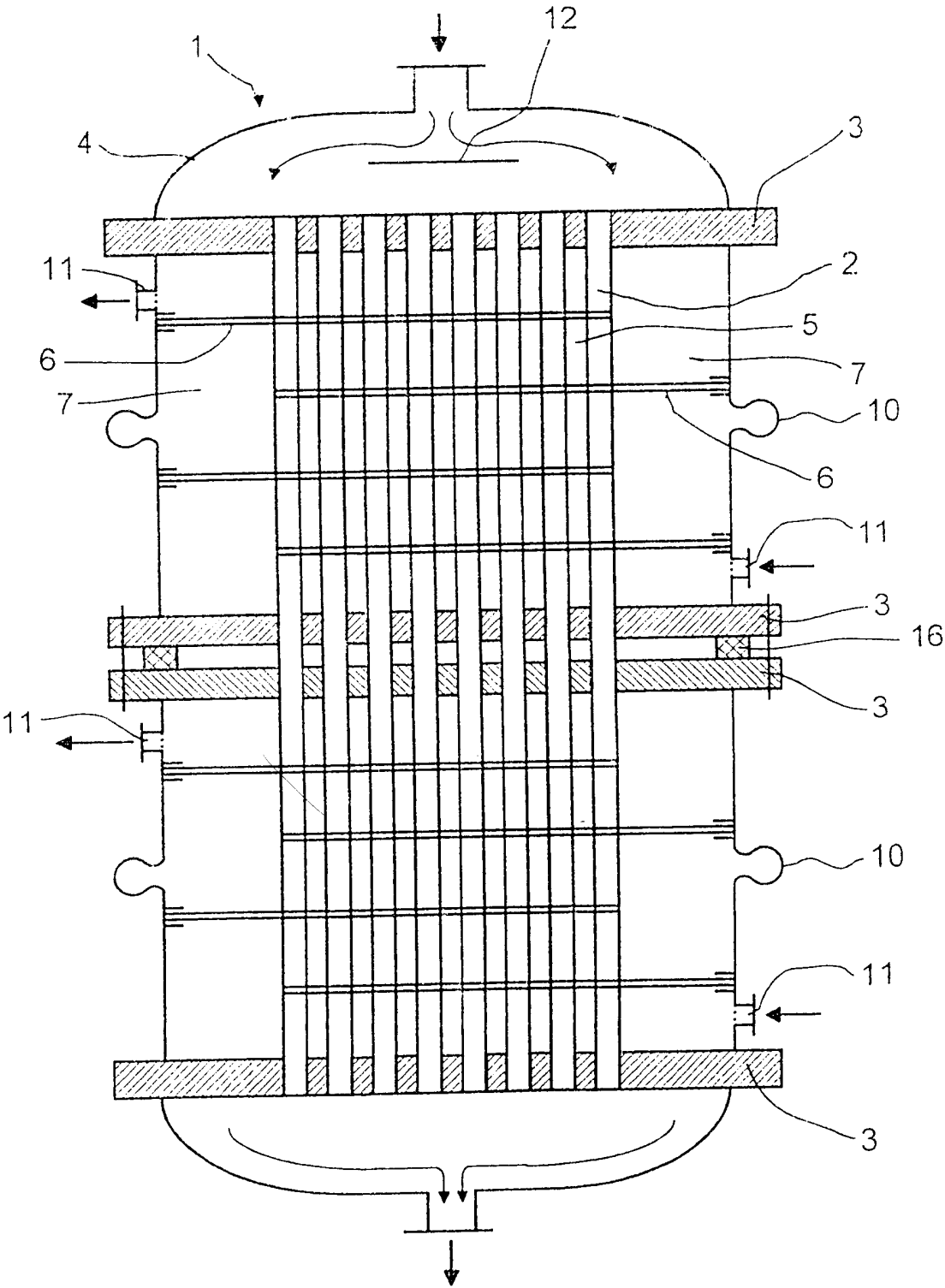


图 12

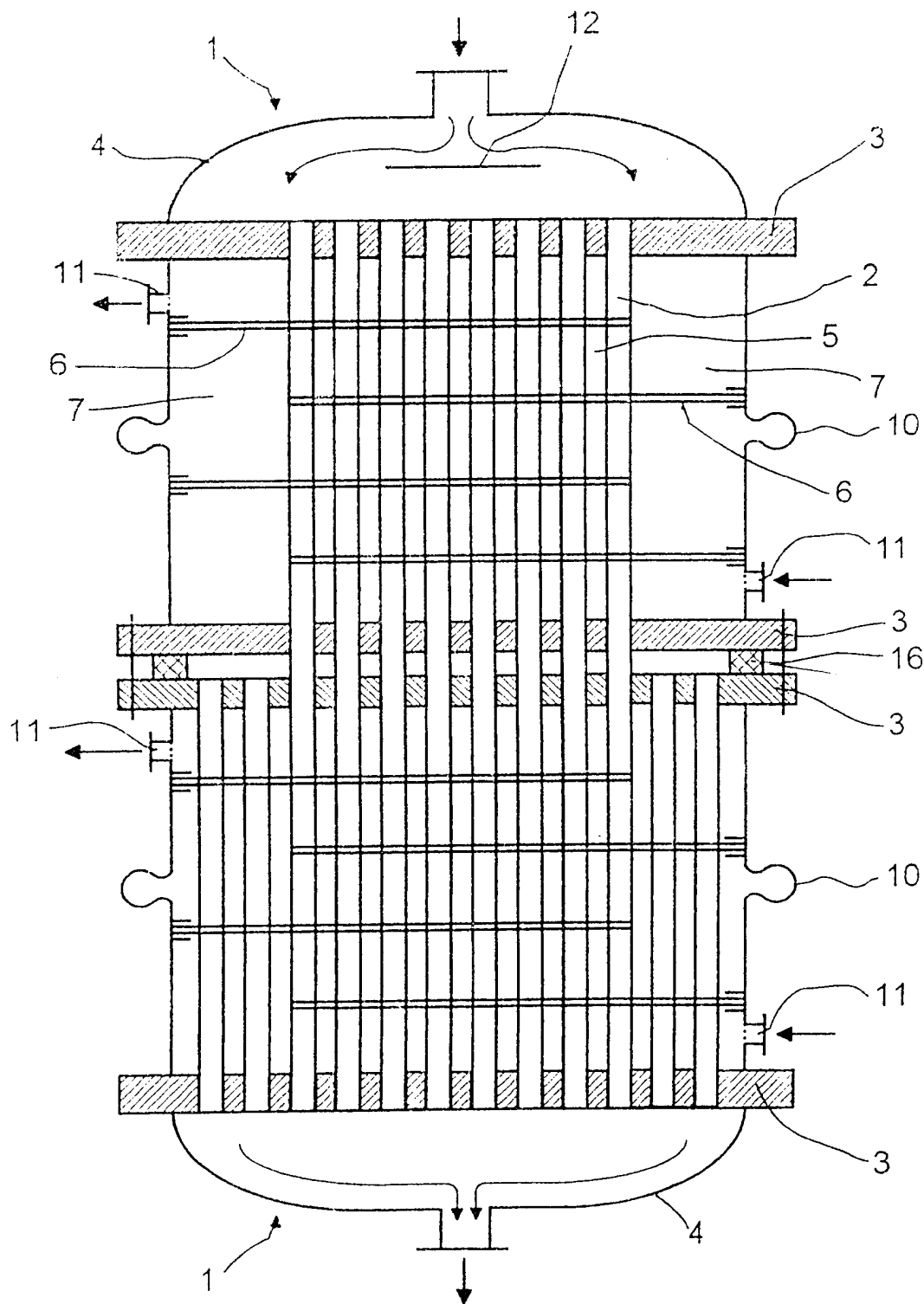


图 13

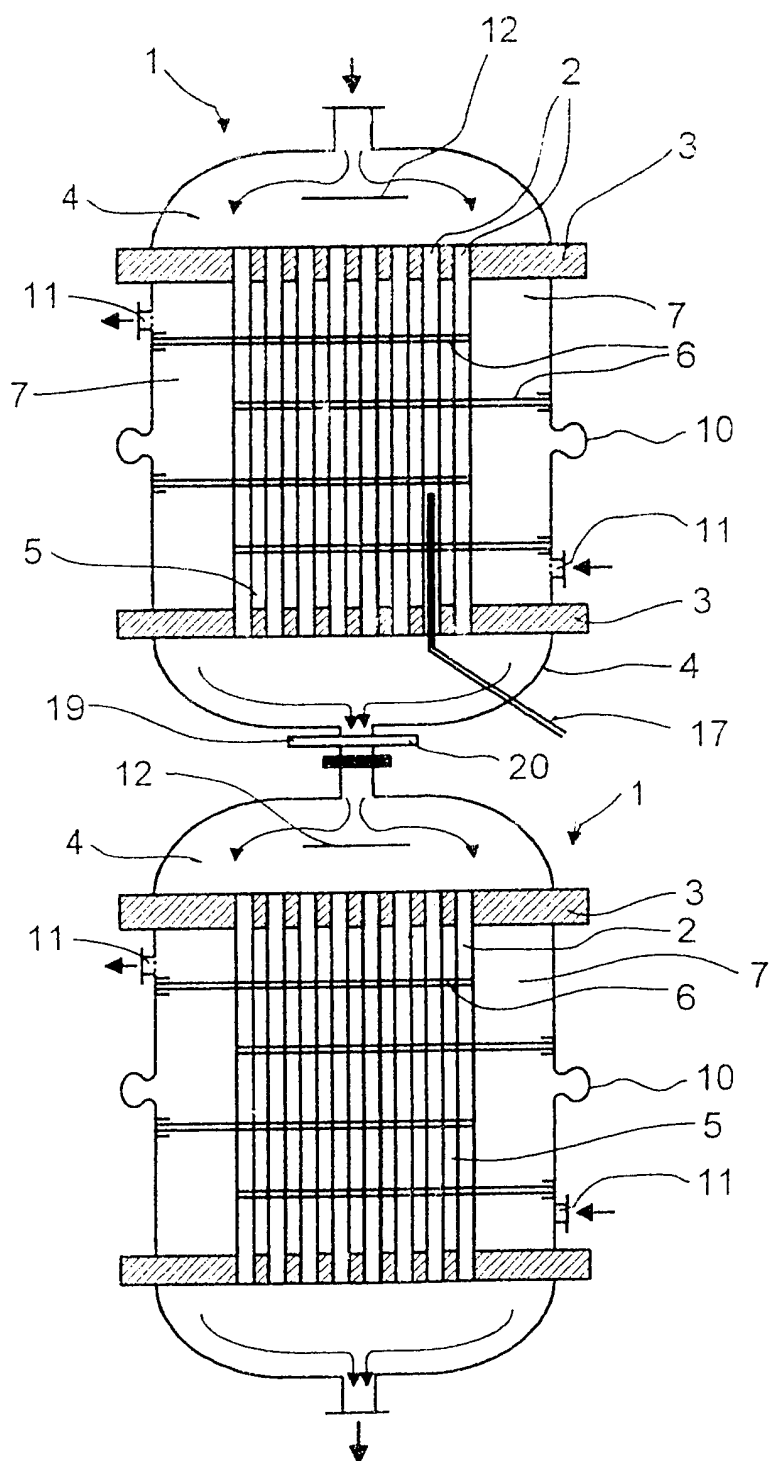


图 14

