



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C01B 7/04 (2006.01)

C01B 7/01 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0126736

(43) 공개일자 2006년12월08일

(21) 출원번호 10-2006-7014777

(22) 출원일자 2006년07월21일

심사청구일자 없음

번역문 제출일자 2006년07월21일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2004/014671

(87) 국제공개번호 WO 2005/063616

국제출원일자 2004년12월23일

국제공개일자 2005년07월14일

(30) 우선권주장 103 61 519.9 2003년12월23일 독일(DE)

(71) 출원인 바스프 악티엔게젤샤프트
독일 데-67056 루드빅샤펜

(72) 발명자
올버트 게르하르트
독일 도센하임 69221 프랑켄백 11
슈베르트 올라
독일 루드빅샤펜 67063 프리드리히-프로뫓-슈트라쎈 10
세싱 마르틴
독일 발트쎈 67165 오슈트프로이쎈슈트라쎈 7
슈트뢰퍼 에크하르트
독일 만하임 68163 칼-쿤츠-백 9
피네, 마르틴
독일 니더키르헨 67150 아호른백 10

(74) 대리인 강승욱
김성기

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 염화수소의 기체상 산화에 의한 염소의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 고체층 촉매의 존재 하에 산소 분자를 포함하는 기체 스트림을 포함하는, 염화수소의 기체상 산화를 이용하여 염소를 제조하는 방법에 대한 것이다. 본 발명은 서로 반응기(1)의 종방향에서 거리를 두고 배열된 열적 시트 금속 플레이트(2)를 포함하는 반응기(1)에서 수행된다. 상기 열적 시트-금속 플레이트는 열적 시트-금속 플레이트(2)를 형성하기 위해, 열 캐리어를 위한 공급 장치 및 제거 장치(3,4) 이외에, 열적 시트-금속 플레이트(2) 사이에 배열되며 고체층 촉매로 충전되어 염화수소와 산소 분자를 포함하는 기체 흐름으로 인도하는 갭(5)을 포함하는 열 캐리어에 의해 흐름 통로가 제공된다.

대표도

도 1A

특허청구의 범위

청구항 1.

고정층 촉매의 존재하에 산소 분자를 포함하는 기체 스트림을 사용하는 염화수소의 기체상 산화에 의한 염소의 제조 방법으로서,

반응기(1)에 종방향으로 배열되며 플레이트 사이에 공간을 지니고 열 전달 매질이 통과하여 흐르는 열-교환 플레이트(2), 열-교환 플레이트(2)에 대한 열 전달 매질의 주입구 및 배출구 설비(3,4), 및 또한 고정층 촉매가 존재하고 산소 분자 함유 기체 스트림 및 염화수소가 통과하는 열-교환 플레이트(2) 사이의 갭(5)을 보유하는 반응기(1)에서 수행하는 것인 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 반응기(1)에서 취해진 생성물 기체 스트림은 에틸렌의 직접 염소화를 거쳐 1,2-디클로로에탄을 형성하는 것인 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 에틸렌은 반응기(1) 내로 추가의 출발 물질로서 공급하고, 동시에 1,2-디클로로에탄은 반응기(1) 내에서 소정의 생성물로서 수득하는 것인 방법.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 열-교환 플레이트(2)는 반응기(1) 내에서 서로 평행하게 배열하는 것인 방법.

청구항 5.

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 반응기(1)는 원통형이며, 열-교환 플레이트(2)는 방사상 배열하여 원통형 반응기(1) 내에 중심 공간(6)을 남기고 주변 채널(8)을 공동화시키며, 염화수소와 산소 분자를 포함하는 기체 스트림은 바람직하게는 열-교환 플레이트(2) 사이의 갭(5)내로 방사상 공급하는 것인 방법.

청구항 6.

제5항에 있어서, 열-교환 플레이트(2)의 반경 방향으로의 신장도(r)는 반응기 반경(R)의 0.1 내지 0.95, 바람직하게는 반응기 반경(R)의 0.3 내지 0.9인 것인 방법.

청구항 7.

제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 있어서, 반응기(1)는 2개 이상의, 특히 탈착가능한 반응기 섹션으로 이루어지며, 각 반응기 섹션은 바람직하게는 별개의 열 전달 매질 회로를 구비하는 것인 방법.

청구항 8.

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 반응기(1)는 1개 이상의 입방형 열-교환 플레이트 모듈(9)을 구비하며, 각 모듈은 플레이트 사이의 갭(5)을 남기도록 서로 평행하게 배열되어 있는 2개 이상의 직사각형 열-교환 플레이트(2)로 이루어지는 것인 방법.

청구항 9.

제8항에 있어서, 반응기(1)는 각각 동일한 치수를 갖는 2개 이상의 입방형 열-교환 플레이트 모듈(9)을 보유하는 것인 방법.

청구항 10.

제9항에 있어서, 반응기(1)는 4개, 7개, 10개 또는 14개의 열-교환 플레이트 모듈(9)을 보유하는 것인 방법.

청구항 11.

제1항 내지 제10항 중의 어느 한 항에 있어서, 열-교환 플레이트(2)는 각각 종방향 측부 및 단부 상에서 롤형 심(rolled seam) 용접에 의해 접합되는 2개의 직사각형 금속 시트로 이루어지며, 롤형 심을 지나 돌출하는 금속 시트의 가장자리는 롤형 심의 외부 가장자리에서 또는 롤형 심 자체 내에서 분리하는 것인 방법.

청구항 12.

제8항 내지 제11항 중의 어느 한 항에 있어서, 반응기(1)는 원통형이며 불활성 기체는 열-교환 플레이트 모듈(9)과 반응기(1)의 원통형 벽 사이의 공간 내로 공급하는 것인 방법.

청구항 13.

제1항 내지 제12항 중의 어느 한 항에 있어서, 갭(5) 내의 고정층 촉매는 다른 촉매 활성을 갖는, 특히 반응 기체 혼합물의 흐름 방향으로 증가하는 촉매 활성을 갖는 구역에 배열하는 것인 방법.

청구항 14.

제1항 내지 제13항 중의 어느 한 항에 있어서, 2 내지 8 mm 범위의 입자 동경(d_p)을 갖는 입자로 이루어진 고정층 촉매를 사용하는 것인 방법.

청구항 15.

제1항, 제2항 및 제6항 내지 제14항 중의 어느 한 항에 있어서, 갭(5)의 폭은 10 내지 50 mm 범위, 바람직하게는 15 내지 40 mm 범위, 보다 바람직하게는 18 내지 30 mm 범위, 특히 20 mm이며, 입자 동경에 대한 갭(5)의 폭의 비(s/d_p)는 2 내지 10, 바람직하게는 3 내지 8, 특히 바람직하게는 3 내지 5인 것인 방법.

청구항 16.

제1항 내지 제15항 중의 어느 한 항에 있어서, 깎(5) 내에서 반응 기체 혼합물의 계면 속도는 3.0 m/s 이하, 바람직하게는 0.5 내지 2.5 m/s 범위, 특히 바람직하게는 약 1.5 m/s인 것인 방법.

청구항 17.

제1항 내지 제16항 중의 어느 한 항에 있어서, 반응 기체 혼합물 및 열 전달 매질은 반응기(1)를 통해 동시에 이송하는 것인 방법.

청구항 18.

제1항 내지 제17항 중의 어느 한 항에 있어서, 단지 예열된 불활성 플러싱 기체, 특히 질소만은 반응기(1)의 개시부터 종료까지 동안 150℃ 이하의 온도에서 반응기를 통해 통과시키는 것인 방법.

명세서**기술분야**

본 발명은 고정층 촉매의 존재하에 염화수소의 기체상 산화에 의하여 염소를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

1868년 Deacon에 의해 개발된 발열 평형 반응에서 산소를 이용한 염화수소의 촉매적 산화 방법으로 염소 화학 산업이 시작되었다. 이러한 Deacon 방법은 클로르알칼리 전해에 의하여 뒷전으로 밀려나, 현재 제조되는 실질적으로 모든 염소는 염화나트륨 수용액의 전해에 의하여 얻어진다.

그러나, 전세계적으로 염소에 대한 요구가 수산화나트륨에 대한 요구보다 더욱 급속히 커지고 있으므로, 최근 Deacon 방법은 더욱 관심을 끌고 있다. 염화수소의 산화에 의한 염소의 제조 방법은 수산화나트륨 제조로부터 분리되므로 이러한 개발은 매력적이다. 또한, 염화수소는 예컨대 포스겐화 반응, 예컨대 이소시아네이트 제조에서 공생성물로서 다량으로 얻어진다. 이소시아네이트 제조에서 형성된 염화수소는 대부분 에틸렌의 1,2-디클로로에탄(염화비닐 및 이후 PVC로 추가 처리됨)으로의 옥시염소화에 사용된다. 염화수소를 형성하는 추가 방법의 예로는 염화비닐의 제조, 폴리카르보네이트의 제조 또는 PVC 재순환이다.

염화수소의 염소로의 산화 반응은 평형 반응이다. 평형 위치는 온도가 증가함에 따라서 소정 최종 생성물로부터 변화된다. 따라서, 저온에서 반응이 진행될 수 있도록 활성이 매우 높은 촉매를 사용하는 것이 유리하다. 이러한 촉매는 특히 구리계 촉매 또는 루테튬계 촉매, 예컨대 DE-A 197 48 299호에 개시되고 활성 조성물로서 산화루테튬 또는 혼합된 산화루테튬을 포함하는 지지된 촉매이다. 이들 촉매의 산화루테튬 함량은 0.1~20 중량%이고, 산화루테튬의 평균 입경은 1.0~10.0 mm이다. 산화티탄 및 산화아연 화합물을 하나 이상 포함하는 염화루테튬 촉매, 루테튬-카르보닐 착물, 무기산의 루테튬 염, 루테튬-니트로실 착물, 루테튬 아민 착물, 유기 아민의 루테튬 착물 또는 루테튬-아세틸아세토네이트 착물과 같은 다른 루테튬계 지지 촉매는 DE-A 197 34 412호에 공지되어 있다.

기체상 산화(여기서는 염화수소의 염소로의 산화)에서 공지된 기술적인 문제는 열점, 즉 촉매 및 촉매관 재료의 파괴를 초래할 수 있는 국지적 과열 구역의 형성이다. 따라서, 열점의 형성을 감소 또는 방지하기 위하여, WO 01/60743호는 촉매관의 상이한 구역에서 상이한 활성을 갖는 촉매 충전물, 즉 반응의 온도 프로필에 부합되는 활성을 갖는 촉매를 사용할 것을 제안하였다. 불활성 재료로 촉매 층을 표적 희석시킴으로써 유사한 결과가 얻어진다고 한다.

특히 400℃ 이상의 열점 구역에서, 루테튬 함유 촉매는 특히 휘발성 산화루테튬의 형성에 의해 손상된다.

발명의 상세한 설명

상기 배경기술에 대하여, 본 발명의 목적은 고정층 반응기의 존재하에 산소 분자가 포함된 기체 스트림을 사용하는 염화수소의 기체상 산화에 의하여 산업적 규모로 염소를 제조하는 방법으로서, 고부식성 반응 혼합물에도 불구하고 만족할만한 가동 시간을 가지며 효과적으로 열을 제거하는 방법을 제공하는 것이다. 또한, 열점의 문제는 촉매 활성을 감소시키거나 또는 조금씩 단계적으로 감소시키는 일이 없고 촉매를 회색시키는 일 없이 감소 또는 회피되어야 하며, 또한 열점 형성의 결과로서 촉매 손상이 감소 또는 회피되어야 한다.

한 구체예에서, 본 발명의 목적은 염화수소의 기체상 산화를 이용한 염소 제조를 위한 반응기의 개시부터 종료에 이르는 공정을 제공하는 것으로, 상기 방법은 부식 문제를 감소시킬 수 있다.

이에, 본 발명자들은 반응기에 종방향으로 배열되며 플레이트 사이에 공간을 지니고 열 전달 매질이 통과하여 흐르는 열-교환 플레이트, 열-교환 플레이트에 대한 열 전달 매질의 주입구 및 배출구 설비, 및 또한 고정층 촉매가 존재하고 산소 분자 함유 기체 스트림 및 염화수소가 통과하는 열-교환 플레이트 사이의 갭을 보유하는 반응기 내에서, 고정층 촉매의 존재하에 산소 분자를 포함하는 기체 스트림을 사용하는 염화수소의 기체상 산화에 의해 염소를 제조하는 방법을 발견하였다.

Deacon 방법에서, 반응 온도는 보통 150 내지 500°C 범위이고 반응 압력은 1 내지 25 bar이다.

반응은 평형 반응이기 때문에, 촉매가 만족할 만한 활성을 가지는 가능한 가장 낮은 온도에서 수행하는 것이 유리하다. 또한, 초화학량론적 양의 산소를 사용하는 것이 유리하다. 예를 들면, 2 내지 4배 초과량의 산소가 통상적이다. 선택성이 감소되는 것이 염려되지 않으므로, 대기압에 비해 상대적으로 고압에서 작업하여 더 긴 체류 시간을 가지는 것이 경제적으로 유리하다.

염화수소의 촉매적 산화는 180 내지 500°C, 바람직하게는 200 내지 400°C의 반응기 온도, 및 1 내지 25 bar, 바람직하게는 1.2 내지 20 bar, 특히 바람직하게는 1.5 내지 17 bar, 특히 2.0 내지 15 bar의 압력에서 고정층 공정으로, 단열적으로 또는 바람직하게는 등온적으로 또는 거의 등온적으로, 배치방식 또는 바람직하게는 연속적으로 수행될 수 있다.

등온 또는 거의 등온적인 작동 방식의 경우, 추가적인 매개 냉각기에 일렬로 연결된, 복수개의 반응기, 즉 2 내지 10개의 반응기, 바람직하게는 2 내지 6개의 반응기, 특히 바람직하게는 2 내지 5개 반응기, 특히 2 또는 3개의 반응기를 이용하는 것도 가능하다. 산소는 제1 반응기의 염화수소 상류와 함께 첨가될 수 있거나, 또는 다양한 반응기 상에 분포되어 첨가될 수 있다. 개별적인 반응기의 일련의 배열은 한 장치 내에서 조합될 수도 있다.

본 발명의 방법은 원칙적으로 염화수소를 염소로 산화하는데 사용되는 공지된 모든 촉매, 예를 들어, DE-A 197 48 299 또는 DE-A 197 34 412에 공개된 상기 언급된 루테튬계 촉매를 사용하여 수행될 수 있다. 추가적으로 특히 유용한 촉매로는 DE-A 102 44 996에 기술된 금을 주성분으로 하는 촉매가 있으며, 이 촉매는 지지체 상에 촉매 총중량에 기초하여 각각의 경우, 0.001 내지 30 중량%의 금, 0 내지 3 중량%의 1개 이상의 알칼리 토금속, 0 내지 3 중량%의 1개 이상의 알칼리 금속, 0 내지 10 중량%의 하나 이상의 희토류 금속, 및 0 내지 10 중량%의 루테튬, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐, 은, 구리 및 레늄으로 구성된 군에서 선택된 1개 이상의 추가적인 금속을 포함한다.

바람직한 구체예는 촉매 활성이 흐름 방향으로 증가하는 구조화된 촉매층을 사용하는 것을 포함한다. 이러한 촉매층의 구조화는 활성 조성물로서 촉매 지지체의 함침을 다르게 하거나 또는 불활성 물질로 촉매의 회색을 다르게 함으로써 달성될 수 있다. 불활성 물질로서, 예를 들어, 산화티탄, 산화지르코늄 또는 이의 혼합물, 산화알루미늄, 스테아타이트, 세라믹, 유리, 그래파이트 또는 스테인레스강의 고리, 원통 또는 반구를 사용하는 것이 가능하다. 성형된 촉매체의 바람직한 사용의 경우에, 불활성 물질은 바람직하게는 유사한 외적 치수를 가진다.

기체 반응 혼합물을 위한 주입구에 가장 근접한 열-교환 플레이트 사이의 갭 구역은 유리하게는 초기에 특히 갭 총 길이의 5 내지 20%, 바람직하게는 5 내지 10%의 길이까지 불활성 물질로 그리고 이어서 촉매만으로 충전될 수 있다.

적절한 성형된 촉매체는 임의의 형태일 수 있다: 바람직하게는 펠렛, 고리, 원통, 별, 마차 바퀴(wagon wheel) 또는 반구, 특히 바람직하게는 고리, 원통, 별형 압출물 또는 압출된 막대이다.

적절한 지지체 물질은 예를 들어, 이산화규소, 그래파이트, 금홍석 또는 아나스타즈 구조를 갖는 산화티탄, 이산화지르코늄, 산화알루미늄 또는 이의 혼합물, 바람직하게는 이산화티탄, 이산화지르코늄, 산화알루미늄 또는 이의 혼합물, 특히 바람직하게는 γ - 또는 δ -산화알루미늄 또는 이의 혼합물이 있다.

지지된 구리 또는 루테튬 촉매는 예를 들어, CuCl_2 또는 RuCl_3 의 수용액 및, 적절하게는 바람직하게 이들의 염화물 형태인 도핑용 프로모터로 지지체 물질을 함침시킴으로써 수득될 수 있다. 촉매의 성형은 지지체 물질의 함침 후 또는 바람직하게는 함침 전에 수행될 수 있다.

적절한 도핑용 프로모터는 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비등 및 세슘, 바람직하게는 리튬, 나트륨 및 칼륨, 특히 바람직하게는 칼륨, 알칼리토류 금속 예컨대 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 및 바륨, 바람직하게는 마그네슘 및 칼슘, 특히 바람직하게는 마그네슘, 희토류 금속 예컨대 스칸듐, 이트륨, 란탄, 세륨, 프라세오디뮴 및 네오디뮴, 바람직하게는 스칸듐, 이트륨, 란탄 및 세륨, 특히 바람직하게는 란탄 및 세륨, 또는, 이의 혼합물이다.

성형체는 후속 건조될 수 있고 적절하게는 예를 들어 질소, 아르곤 또는 공기 대기 하에서 100 내지 400°C, 바람직하게는 100 내지 300°C의 온도에서 소성처리될 수 있다. 성형체는 바람직하게는 먼저 100 내지 150°C에서 건조되고 이어서 200 내지 400°C에서 소성처리된다.

Deacon 방법에 따른 본 발명의 방법으로 수득된 염소 스트림은 유리하게는 에틸렌의 직접 염소화를 거쳐 1,2-디클로로에탄을 수득할 수 있다. 상기 염소를 이용한 에탄의 직접 염소화는 DE-A 102 52 859에 기술되어 있으며, 이의 개시는 본 특허 출원에 참조로서 전부 포함된다.

대안으로서, 반응기 내에 직접 추가의 출발 물질로서 에텐을 도입해 산소 분자를 포함하는 기체 스트림을 이용한 염화수소의 기체상 산화를 수행하여 1,2-디클로로에탄을 수득하는 것도 가능하다.

또한, Deacon 방법에 의한 본 발명에 따라 수득된 염소 스트림은 또한 Deacon 방법에서 사용된 염화수소가 충분히 낮은 브롬과 요오드 함량을 가지는 한, 일산화탄소와 반응을 거쳐 포스젠을 형성할 수 있다. 이러한 방법은 예를 들어, DE-A 102 35 476에 기술되어 있으며, 이의 개시는 본 특허 출원에 참조로서 전부 포함된다.

반응기의 물질로서, 순수한 니켈 또는 니켈계 합금을 선택하는 것이 유리하다. 니켈계 합금으로서는, Inconell 600 또는 Inconell 625를 사용하는 것이 바람직하다. Inconell 600은 약 15%의 크로뮴 및 철과 함께 약 80%의 니켈을 포함한다. Inconell 625는 주로 니켈을 포함하며, 21%의 크로뮴, 9%의 몰리브데늄 및 소량%의 니오븀을 포함한다. Hastelloy C-276도 유리하게 사용될 수 있다.

반응 기체 혼합물이 접촉하고 있는 반응기의 모든 성분들, 특히 분배기, 수집기, 촉매를 위한 지지체 격자(grid) 및 또한 열-교환 플레이트는 바람직하게는 상기 언급한 재료인 순수한 니켈 또는 니켈계 합금으로 이루어진다.

그러나, 스테인레스강, 예를 들어 재료 번호 1.4541 또는 1.4404, 1.4571 또는 1.4406, 1.4539 및 또는 1.4547을 갖는 스테인레스강 또는 다른 합금강으로 열-교환 플레이트를 제조하는 것도 가능하다.

반응 과정에 걸쳐 온도 프로파일은 공정이 2개 이상의 반응 구역을 갖는 반응기에서 수행되는 점에서 특히 상세히 거론될 수 있다. 2개 이상의 반응 구역을 갖는 단일 반응기 대신에 2개 이상의 별개의 반응기에서 공정을 수행하는 것도 가능하다.

추가로 또는 대안으로서, 열점에 의해 위험해지는 반응 하부섹션에서 서로 평행하게 배열된 2개 이상의 반응기를 배열하고, 이후 반응 혼합물을 단일 반응기를 통해 혼합하는 것도 가능하다.

본 발명에 따르면, 반응열의 간접적 제거를 위해 사용되는 열 전달 매질은 반응기에 위치한 열-교환 플레이트를 통해 통과된다.

열-교환 플레이트는 플레이트형 열 교환기인데, 즉 내부 공간을 가지며 주입구와 배출구 라인이 제공되고, 이의 면적에 대해 상대적으로 얇은 두께를 갖는 주로 평면 구조이다.

열 전달 매질을 위한 주입구 및 배출구 설비는 일반적으로 열-교환 플레이트의 맞은편 말단에 위치한다. 사용되는 열 전달 매질은 주로 물 아니면 Diphyl[®] (디페닐 에테르 70 내지 75 중량% 및 비페닐 25 내지 30 중량%)인데, 이는 또한 비등 공정에서 부분적으로 증발된다. 낮은 증기압을 가지는 다른 유기 열 전달 매질 및 이온성 액체도 가능하다.

열 전달 매질로서 이온성 액체의 사용은 DE-A 103 16 418에 기술되어 있다. 설페이트, 포스페이트, 보레이트 또는 실리케이트 음이온을 포함하는 이온성 액체가 바람직하다. 특히 유용한 이온성 액체는 또한 1가 금속 양이온, 특히 알칼리 금속 양이온, 및 또한 추가의 양이온, 특히 이미다졸륨 양이온을 포함하는 것들이다. 이미다졸륨, 피리디늄 또는 포스포늄 양이온을 포함하는 이온성 액체도 유리하다.

플레이트형 열 교환기는 동일한 의미로 열-교환 플레이트로 및 열 전달 플레이트 및 열 교환기 플레이트로서 지칭된다.

용어 열-교환 플레이트는 특히, 개별의, 보통 두개의 금속 시트가 접 및/또는 롤형 심(rolled seam) 용접으로 접합되고 있어서 수압하에서 가소적으로 성형되어 쿠션형을 수득하는 열 전달 플레이트에 대해 사용된다.

용어 열-교환 플레이트는 본원에서 상기 정의에 따라 사용될 것이다.

바람직한 구체예에서, 열-교환 플레이트들은 반응기에서 서로 평행하게 배열된다.

원통형 반응기의 경우, 중심 공간을 남기고 반응기 벽에 대해 주변 채널이 공동화되기 위한 열-교환 플레이트의 방사상 배열도 유리하다.

열-교환 플레이트 사이의 즉각적인 공간으로 또는 그 공간으로부터 반응 매질을 위한 주입구 및 배출구 설비와 적절하게 접촉되는 중심 공간은 사실상 임의의 형태, 예를 들면 직사각형, 특히 삼각형, 사각형, 바람직하게는 정육각형 또는 바람직하게는 정팔각형의 형태일 수 있으며, 또한 실질적으로 원형일 수도 있다.

열-교환 플레이트는 바람직하게는 반응기 말단을 제외하고 본래의 원통형 반응기의 전체 길이에 걸쳐서 반응기의 종방향으로 신장될 수 있다.

반응 매질은 바람직하게는 열-교환 플레이트 사이의 매개 공간을 통해 방사상(radially) 방향으로 이송된다.

주변 채널은 바람직하게는 고리형이다. 이는 반응 매질을 위한 수집 및/또는 분배 챔버로서 작용한다. 주변 채널은 적절한 보유(retention) 장치, 바람직하게는 원통형 스크린 또는 천공 플레이트로 열-교환 플레이트 사이의 매개 공간으로부터 분리될 수 있고; 유사하게, 적절한 보유 장치는 중심 공간으로부터 열-교환 플레이트 사이의 매개 공간을 분리시킬 수 있다. 상기 구체예는 반응이 열-교환 플레이트 사이의 매개 공간 내에 축적되며 반응 매질과의 배출이 보유 장치 내의 개구의 적절한 선택에 의해 방지되는 고정층 촉매를 이용하여 수행되기 때문에 특히 유용하다.

반응 매질의 방사상 방향 이송은 원심 또는 구심력으로 발생할 수 있는데, 방사상 흐름이 단일 방향인 경우 반응 매질의 원심력 이송이 특히 유리하다.

방사상으로 배열된 열-교환 플레이트 사이의 반응 매질의 반경 방향의 흐름은 낮은 압력 강하의 이점을 가진다. 염화수소의 산화가 부피가 감소하면서 일어나기 때문에, 구심력 이송의 경우에 현저한 압력 조건은 열-교환 플레이트들 사이의 거리가 중심 방향으로 감소하기 때문에 특히 유리하다.

모든 열-교환 플레이트의 반경은 바람직하게는 동일하며; 따라서 반응기 내부벽에 열-교환 플레이트를 맞추는 것이 반드시 요구되는 것은 아니다. 반대로, 단일 구조형의 플레이트가 사용될 수 있다.

열-교환 플레이트의 반경은 바람직하게는 반응기 반경(R)의 0.1 내지 0.95 범위, 바람직하게는 반응기 반경(R)의 0.3 내지 0.9 범위이다.

열-교환 플레이트는 본질적으로 평면이다. 이것은 이들이 모두 평면 구조인 것이 아니라, 특히 보통의 곡선, 접합, 주름 또는 물결 모양(corrugated)일 수 있다는 것을 의미한다. 열-교환 플레이트는 공지된 방법에 의해 제조된다.

주기적으로 프로파일된 구조 부재들, 특히 물결 모양 플레이트는 바람직하게는 열-교환 플레이트에 존재할 수 있다. 이러한 구조적 부재들은 정적 혼합기에서 부재들을 혼합하는 것으로 공지되어 있으며, 예를 들어 DE-A 19623051에 기재되어 있다. 본원의 경우에는, 이들은 특히 열 전달을 최적화하도록 작용한다.

요구되는 열 프로파일에 부합하기 위해, 내부 반응기 구역에 비해 외부 반응기 구역에서, 특히 다른 열-교환 플레이트에 비해 더 작은 반경, 바람직하게는 다른 열-교환 플레이트의 반경의 0.1 내지 0.7 범위, 특히 바람직하게는 0.2 내지 0.5 반경을 갖는 외부 반응기 구역에 추가의 플레이트에, 더 높은 플레이트 밀도를 제공하는 것이 가능하다. 추가의 플레이트는 각각 동일한 치수를 가질 수 있지만, 또한 반경 및/또는 길이가 서로 다른 추가의 플레이트의 구조형을 갖는 추가의 플레이트 2개 이상의 구조형을 사용하는 것도 가능하다.

추가의 열-교환 플레이트는 바람직하게는 다른 열-교환 플레이트 사이에 대칭적으로 배열된다. 이들은 기체상 산화의 온도 프로파일에의 부합을 개선시킨다.

바람직한 구체예는 2개 이상의, 특히 탈착가능한 반응기 섹션으로 이루어지는 반응기를 제공한다. 특히, 각 반응기 섹션은 별개의 열 전달 매질 회로를 구비한다.

개별 반응기 섹션은 필요에 따라 플랜지(flange)를 이용하여 어셈블링될 수 있다. 두 연속적인 반응기 섹션 사이에서의 반응 매질의 흐름은 바람직하게는 편향 및/또는 분리 기능을 갖는 적절한 편향판을 이용하여 달성된다. 반응 매질의 다중 편향은 적절한 수의 편향판을 선택하여 달성될 수 있다.

1개 이상의 반응기 섹션 상에서, 특히 주변 채널을 통해 반응 매질을 위한 매개물 도입 지점을 제공하는 것이 가능하다. 이러한 방식으로 반응 조건 및 온도 프로파일이 유리한 방식으로 최적화될 수 있다.

단일 열 전달 매질 회로를 갖는 복수개의 반응기 섹션을 가지는 반응기를 제공하는 것이 가능하다. 그러나, 소정의 방식의 열-교환 플레이트를 통한 2개 이상의 별개의 열 전달 매질 회로도 바람직할 수 있다. 이러한 방식으로, 화학 반응이 진행됨에 따라 다른 열 전달 필요조건에 대한 개선된 부합이 달성될 수 있다.

상기 방법은 바람직하게는 1개 이상의 입방형 열-교환 플레이트 모듈을 구비하며, 각 모듈은 플레이트 사이의 갭을 남기도록 서로 평행하게 배열되어 있는 2개 이상의 직사각형의 열-교환 플레이트로 이루어지는 반응기에서 수행된다.

열-교환 플레이트 모듈을 포함하는 반응기는, 예를 들어, DE-A 103 33 866에 공지되어 있으며, 이의 개시는 모두 본 특허 출원에 참조로서 포함된다.

상기 목적을 위해 사용되는 금속 시트의 재료 두께는 1 내지 4 mm, 1.5 내지 3 mm, 2 내지 2.5 mm, 또는 2.5 mm 이하일 수 있다.

일반적으로, 두 직사각형 금속 시트는 이들의 종방향 측면 상에서 접합되고 롤형 심 용접 또는 측부 용접의 용접선 또는 이 두 가능한 조합으로 마무리되어, 열 전달 매질이 후에 위치하게 되는 공간의 모든 면이 봉인된다. 열-교환 플레이트의 가장자리는 바람직하게는 종방향 가장자리의 측부 롤형 심에 또는 그 내부에서 분리되어, 측매가 보통 존재하는 불량하게 냉각되거나 또는 냉각되지 않은 가장자리 구역은 아주 적은 기하학적 치수를 가진다.

금속 시트들은 직사각형 영역에 걸쳐 적용되는 점 용접을 이용하여 서로 접합된다. 직선 또는 곡선 및 원형 롤형 심을 이용한 적어도 부분적인 연결도 가능하다. 열 전달 매질이 흐르는 부피는 또한 추가의 롤형 심을 이용하여 복수개의 개별 영역으로 나눌 수 있다.

열-교환 플레이트의 폭은 본래 제조상 측면에서 제한되는데, 100 내지 2500 mm, 또는 500 내지 1500 mm일 수 있다. 열-교환 플레이트의 길이는 반응, 특히 반응의 온도 프로파일에 따라 다른데, 1000 내지 7000 mm, 또는 2000 내지 6000 mm일 수 있다.

2개 이상의 열-교환 플레이트들은 이들 사이에 공간을 가지면서 서로 평행하게 배열되어 열-교환 플레이트 모듈을 형성한다. 이는 플레이트들 사이에 가장 좁은 지점에서 인접 플레이트들 사이에 예를 들어 10 내지 50 mm, 바람직하게는 15 내지 40 mm, 보다 바람직하게는 18 내지 30 mm, 특히 20 mm의 폭을 갖는 축(shaft) 유사 갭을 초래할 수 있다.

갭은 유리하게 다른 구역에 비해 열점의 위험이 있는 구역에 제공되는 보다 협소한 갭 폭을 갖는, 변화가능한 폭을 가질 수 있다.

추가 스페이서가 플레이트의 공간 또는 위치를 변화시킬 수 있는 변형을 방지하기 위해, 예를 들어 넓은 면적의 플레이트의 경우, 열-교환 플레이트 모듈의 개별 열-교환 플레이트 사이에 설치될 수 있다. 이러한 스페이서를 설치하기 위해, 플레이트의 구역은 예를 들어, 원형의 롤형 심을 이용하여 열 전달 매질의 흐름 통로 구역으로부터 분리될 수 있어서, 예를 들어 스페이서의 나사를 조이기 위한 구멍이 플레이트 내로 도입될 수 있다.

열-교환 플레이트 모듈에서 촉매 입자로 충전된 겹은 예를 들어 용접으로 서로 봉인될 수 있거나, 또한 서로 공정 측면에서 연결될 수 있다.

개별 열-교환 플레이트의 어셈블링 상에서 소정의 공간 설정으로 모듈을 형성하기 위해, 플레이트를 플레이트 사이의 거리를 고정시키기 위해 위치상 고정시킨다.

인접 열-교환 플레이트의 용접 지점은 서로 맞은편이 될 수 있거나 오프셋 될 수 있다.

일반적으로, 제조적 이유 때문에, 2개 이상의 입방형 열-교환 플레이트 모듈이 사용되는 경우, 이들은 각각 동일한 치수를 가질 것이다. 10개 또는 14개의 열-교환 플레이트 모듈을 어셈블링하는 경우, 전체 장치의 압축성의 관점에서 다른 가장자리 길이 또는 다른 가장자리 길이 비율을 갖는 두 모듈형을 선택하는 것이 유리할 수 있다.

각각 동일한 치수를 갖는 4개, 7개, 10개 또는 14개의 열-교환 플레이트 모듈의 어셈블리가 바람직하다. 흐름 방향에서 모듈의 가시적인 돌출부는 사각형일 수 있지만 또한 1.1 또는 1.2의 면비를 갖는 직사각형일 수 있다. 직사각형 모듈의 돌출부를 갖는 모듈 7개, 10개 또는 14개 모듈의 조합은 외부 원통형 셸의 직경이 최소화되도록 하는 것이 유리하다. 특히 유리한 기하학적 배열은 상기 지시된 것과 같이, 4개, 7개 또는 10개의 열-교환 플레이트 모듈이 선택되는 경우 달성될 수 있다.

열-교환 플레이트 모듈은 예를 들어, 열-교환 플레이트의 누출, 변형 또는 촉매와 관련된 문제가 있는 경우에 개별적으로 대체되는 것이 바람직하다. 열-교환 플레이트 모듈은 직사각형 안정화 박스에 각각 위치하는 것이 바람직하다.

각각의 열-교환 플레이트 모듈은 적합한 홀더에 의해, 예를 들어, 연속적인 측면 벽을 가지는 직사각형 안정화 박스에 의해, 또는 예를 들어, 각 구성체(angle construction)에 의해 위치가 유지되는 것이 바람직하다.

한 구체예에서, 인접한 열-교환 플레이트 모듈의 직사각형 안정화 박스는 서로 밀봉되어 있다. 이러한 방식으로, 반응 혼합물은 개별적인 열-교환 플레이트 모듈 사이를 흐를 수 없어, 이들을 지나치게 된다. 주로 원통형 반응기에서 입방형 열-교환 플레이트 모듈의 설치에 원통형 벽 옆에 외부 가장자리에 상대적으로 큰 빈 공간을 남기게 된다. 불활성 기체는 유리하게는 열-교환 플레이트 모듈과 반응기의 원통형 벽 사이에 이 공간 내로 공급될 수 있다.

입방형 열-교환 플레이트 모듈은 원통형 반응기 뿐만 아니라 유리하게는 다각도의 단면도, 특히 직사각 단면도를 갖는 반응기에서 유리하게 설치될 수 있다.

고정층 촉매는 바람직하게는 반응 기체 혼합물의 흐름 방향으로 다른 촉매 활성을 갖는 구역에서 열-교환 플레이트 사이의 겹 내에, 특히 반응 기체 혼합물의 흐름 방향으로 증가하는 촉매 활성을 갖는 구역에 설치된다.

2 내지 8 mm 범위의 입자 동경(equivalent particle diameter)을 갖는 촉매 입자가 본 발명의 방법에 특히 적절하다. 용어 입자 동경은 공지된 것으로 입자의 표면적에 대한 부피의 비가 6배가 되는 경우를 지칭한다.

상기 방법은 반응 기체 혼합물의 계면속도 3.0 m/s 이하, 바람직하게는 0.5 내지 2.5 m/s 범위, 특히 바람직하게는 약 1.5 m/s에서 수행된다.

본 발명의 방법에서의 반응기가 반응 온도 이하에서 작동하는 경우 및 또는 반응기가 반응 후에 정지되는 경우에는, 150°C 이하의 반응기의 온도에서 반응기를 통해, 단지 염산의 축합 온도 초과 온도까지 가열된 불활성 기체, 바람직하게는 질소만을 통과시키는 것이 유리하다. 본 발명의 목적을 위해, 기체는 본 발명의 방법의 작업 조건 하에 방법에서 내부에 존재하고 있는 물질들과 반응하지 않는 경우, 불활성인 것으로 간주된다. 상기 반응기의 개시부터 종료까지 동안 상기 특정 절차는 반응기의 구조적 재료에 대한 부식 손상을 피할 수 있다.

도면의 간단한 설명

이하 본 발명을 도면을 참고하여 설명한다.

각각의 도면에서,

도 1A는 본 발명 공정용 반응기의 바람직한 구체예의 단면도를 보여주며, 도 1B는 종단면도를, 도 1C는 열교환 플레이트를 관통하는 종단면도를 보여주고,

도 2A는 본 발명 공정용 반응기의 추가적으로 바람직한 구체예의 단면도로 보여주며, 도 2B는 종단면도를, 도 2C는 복수개의 반응 섹션을 가지는 변형예를 보여주고,

도 3A는 추가적으로 바람직한 구체예를 단면도로 보여주며, 도 3B는 열교환 플레이트를 관통하는 종단면도를 보여주고,

도 4A는 본 발명 공정용 반응기의 다른 구체예를 보여주며, 도 4B는 종단면도를, 도 4C는 복수개의 반응 섹션을 가지는 변형예를 보여주고,

도 5는 본 발명 공정용 반응기의 구체예를 종단면도로 보여주고,

도 6은 일렬로 연결된 2개의 반응기에 대한 추가적인 구체예를 보여주고,

도 7A 내지 7C는 열교환 플레이트 모듈의 상이한 배열을 단면도로 보여주고,

도 8은 열교환 플레이트 모듈 사이의 갭을 보여준다.

도 1A의 단면도는 그 안에 배열된 평행 열교환 플레이트(2)를 가지는 반응기(1)를 관통하는 도면을 보여주며, 열교환 플레이트 사이에 공동화된 갭(5)이 존재하며, 갭(5)은 고품 촉매로 충전되어 있다. 주입구 라인(3)과 배출구 라인(4)은 열교환 플레이트(2)를 순환하는 열 전달 매질을 위해 제공된다.

도 1B에 나타난 종단면도는 반응기(1) 중의 열교환 플레이트(2)의 구성, 및 주입구 라인(3)과 배출구 라인(4)의 배열을 나타낸다. 바닥으로부터 상향으로 통과하는 반응 가스의 작동 방식은 예시적으로 나타난 것이다: 상부로부터 하향으로의 반대 흐름 방향도 동일하게 가능하다.

도 1C는 열교환 플레이트(2)를 관통하는 종단면도를 보여준다. 이 도면에는 열교환 플레이트(2)의 두 말단에 고품 촉매용 보유 장치도 나타내었다.

도 2A에 나타난 도면은 그 안에 방사상으로 배열된 열교환 플레이트(2) 및 열교환 플레이트(2) 사이가 고품 촉매로 충전된 갭(5)을 가지는 반응기(1)를 보여준다.

가상의 체부(dummy body)가 중심 공간(6)에 위치하여, 특히 도 2B의 종단면도에 화살표에 의해 나타난 바와 같이, 반응기를 통해 반응 혼합물이 필수적으로 종단면으로 흐르도록 해준다.

도 2C에 나타난 종단면도는 복수개의, 예를 들어, 4개의 반응기 섹션을 가지는, 도 2B의 종단면도에서 나타난 장치의 변형예를 보여준다.

도 3A는 중심 공간(6)에 모형 물체가 없는 경우의 본 발명 공정용 반응기의 추가적인 구체예의 단면도를 보여준다. R은 반응기의 반경을 나타내며, r은 반응기 반경 R의 방향으로 각각의 열교환 플레이트의 신장도를 나타낸다. 도 3B에 나타난 열교환 플레이트(2)의 단면도는 열 전달 매질용 편향판(7)을 보여준다.

도 4A에 나타난 단면도는 반응 가스 혼합물을 수집하여 이를 통과시키기 위한 주변 채널(8)을 가지는 추가적인 구체예를 보여준다. 도 4B에 나타난 종단면도는 특히 중심 공간(6) 및 주변 채널(8)을 통한 반응 가스 혼합물의 흐름 프로파일을 보여준다.

도 4C에 나타난 종단면도는 일렬로 배열된 복수개의, 예를 들어, 2개의 반응기 섹션을 가지는 추가적인 변형예를 보여준다.

도 5에 나타난 종단면도는 예시적으로 3개의 반응기 섹션을 가지는 반응기(1)를 보여주며, 각각의 반응기 섹션에는 열 전달 매질을 위한 주입구 라인(3)과 배출구 라인(4) 및 열교환 플레이트(2)가 제공된다.

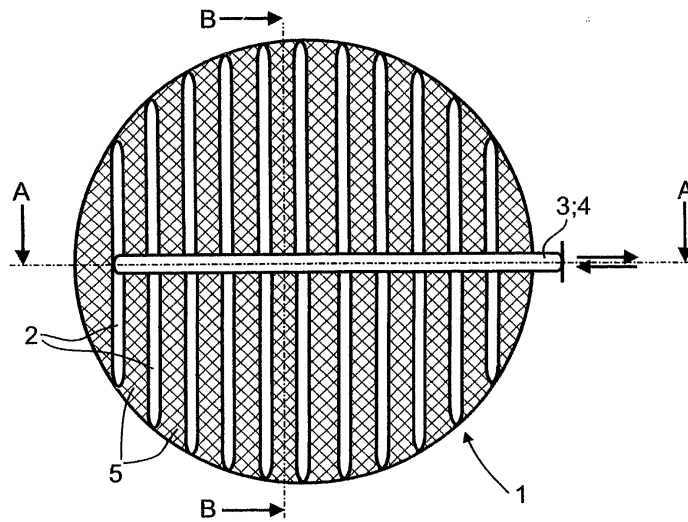
도 6의 종단면도는 일렬로 연결된 2개의 반응기(1)를 보여주며, 각각의 반응기 섹션에는 열 전달 매질을 위한 주입구 라인(3)과 배출구 라인(4) 및 열교환 플레이트(2)가 제공된다.

도 7A 내지 7C는 원통형 반응기 중의 4개, 1개 및 7개의 열교환 플레이트 모듈(9)의 배열을 단면도로 보여준다.

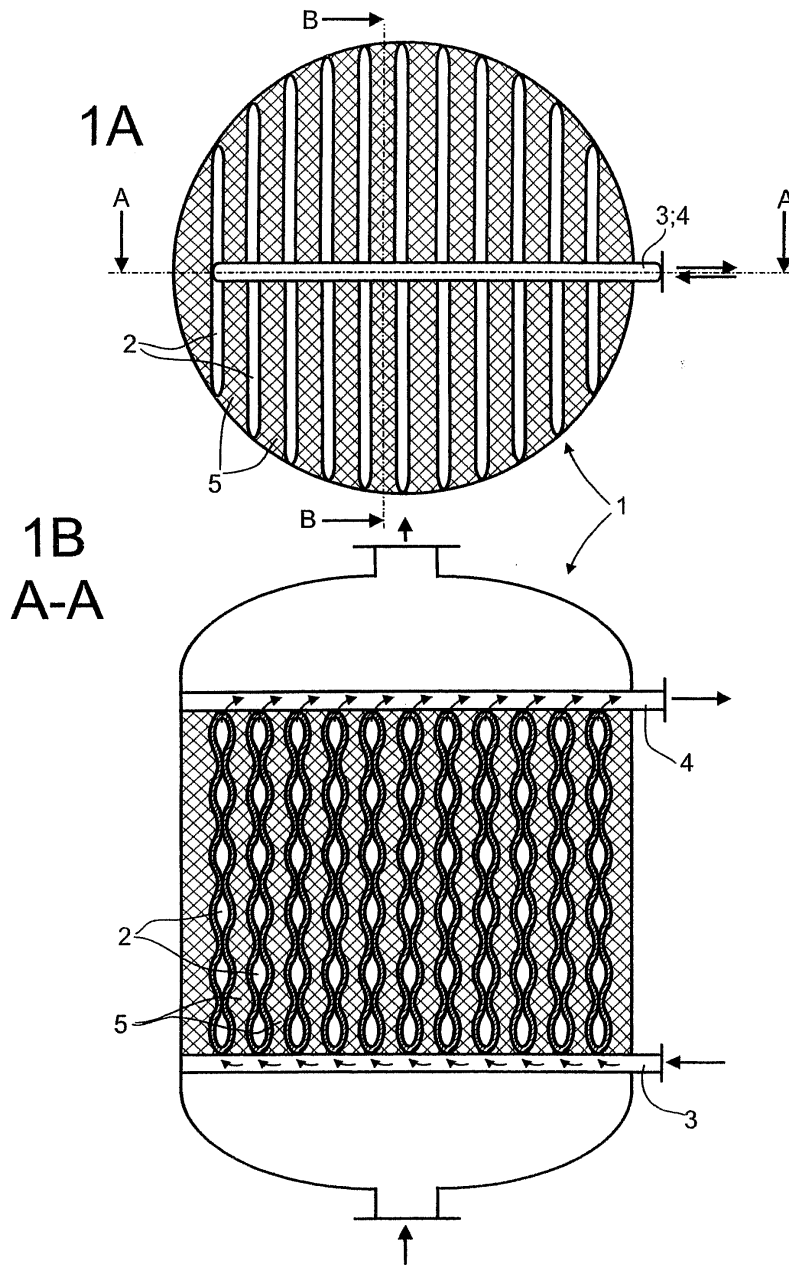
도 8은 열교환 플레이트(2) 및 그 사이에 위치한 갭(5)의 구성을 보여주며, 이는 그 안에 동일한 입자 직경 d_p 를 가지는 고정층 촉매를 가진다. 갭(5)의 폭(s)은 2개의 인접한 열교환 플레이트(2) 간의 최단 거리임을 이 도면으로부터 알 수 있을 것이다.

도면

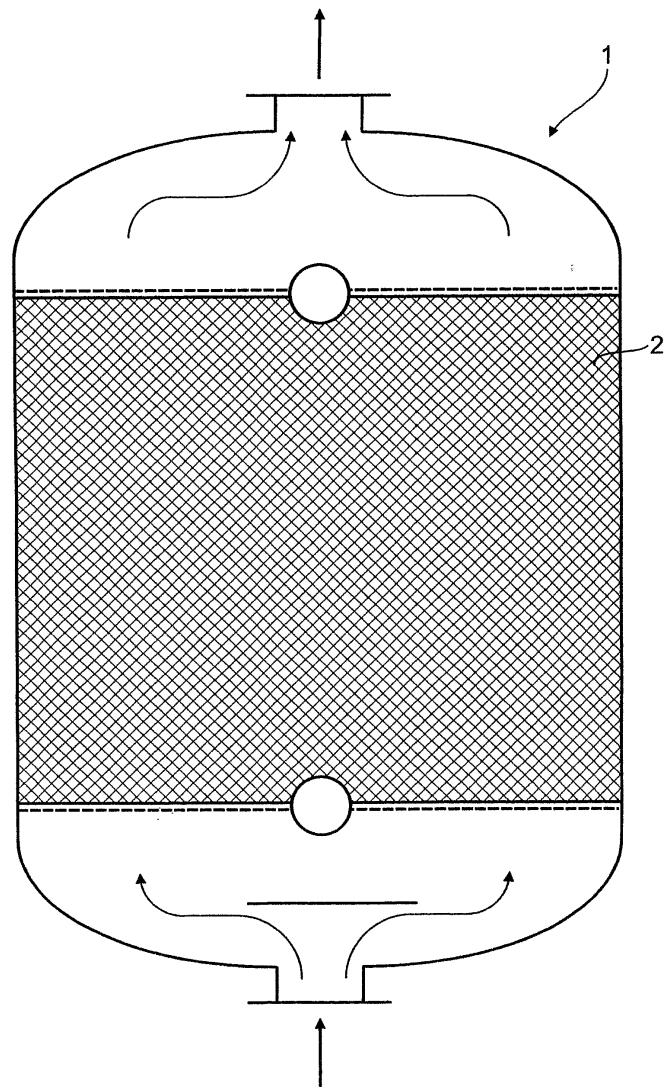
도면1A



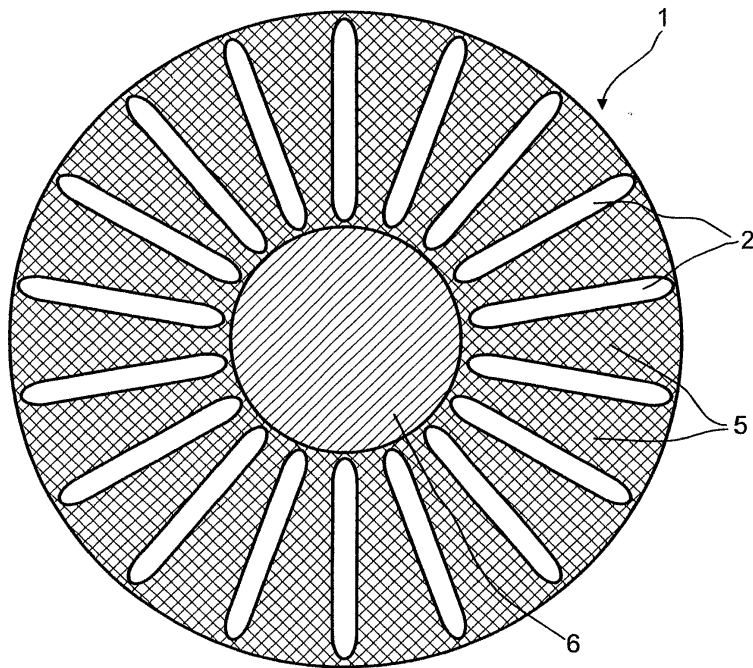
도면1B



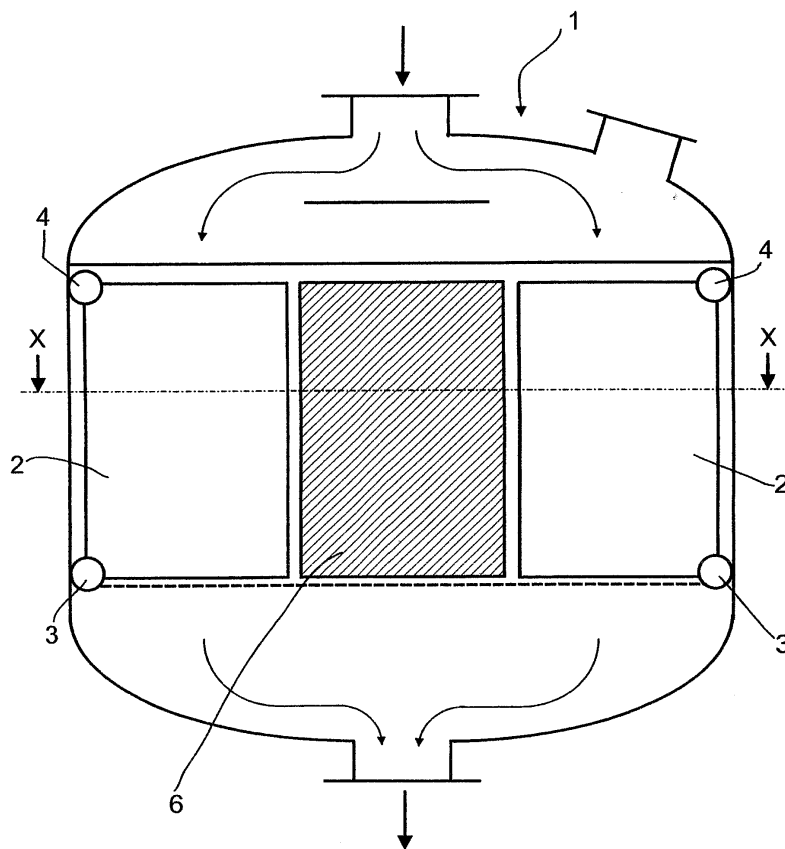
도면1C



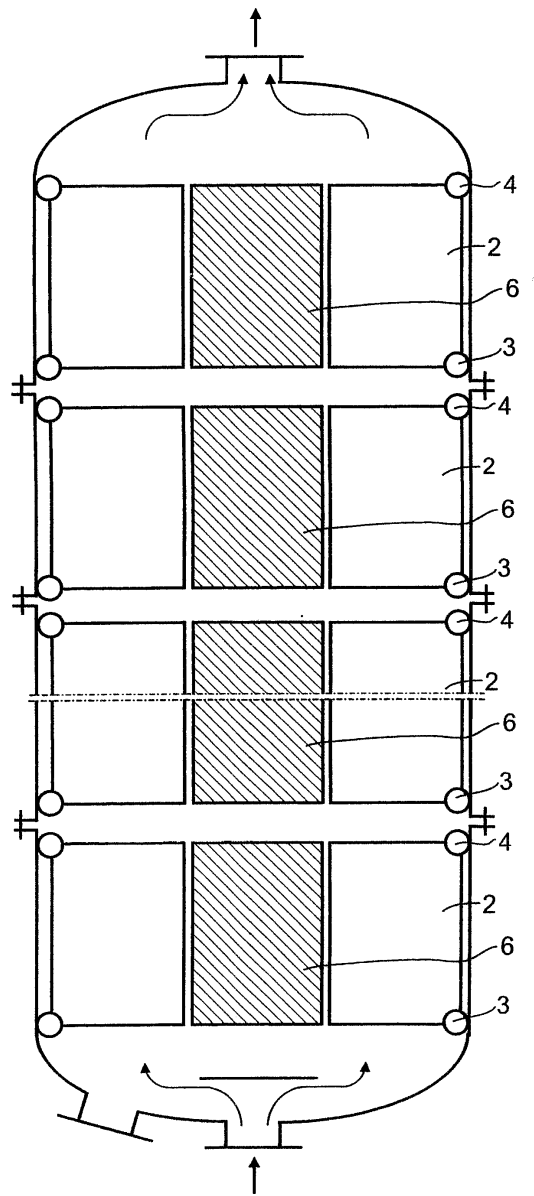
도면2A



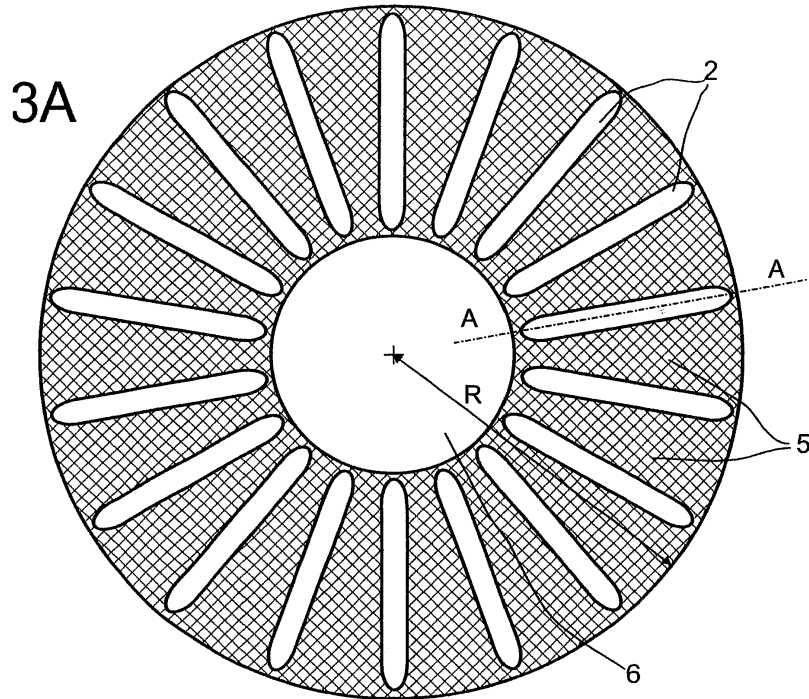
도면2B



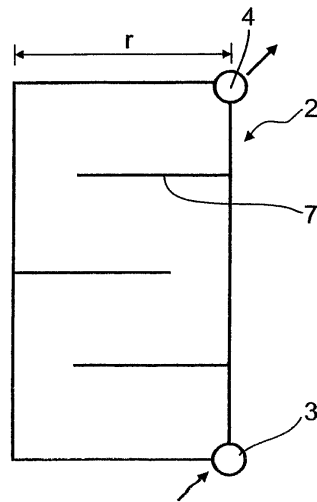
도면2C



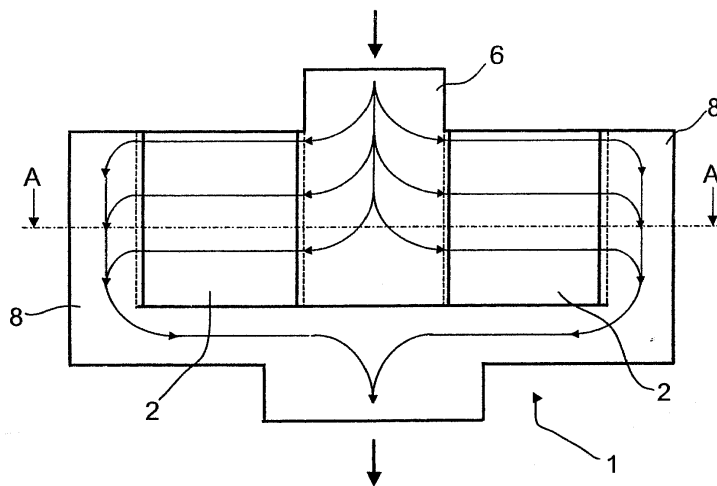
도면3



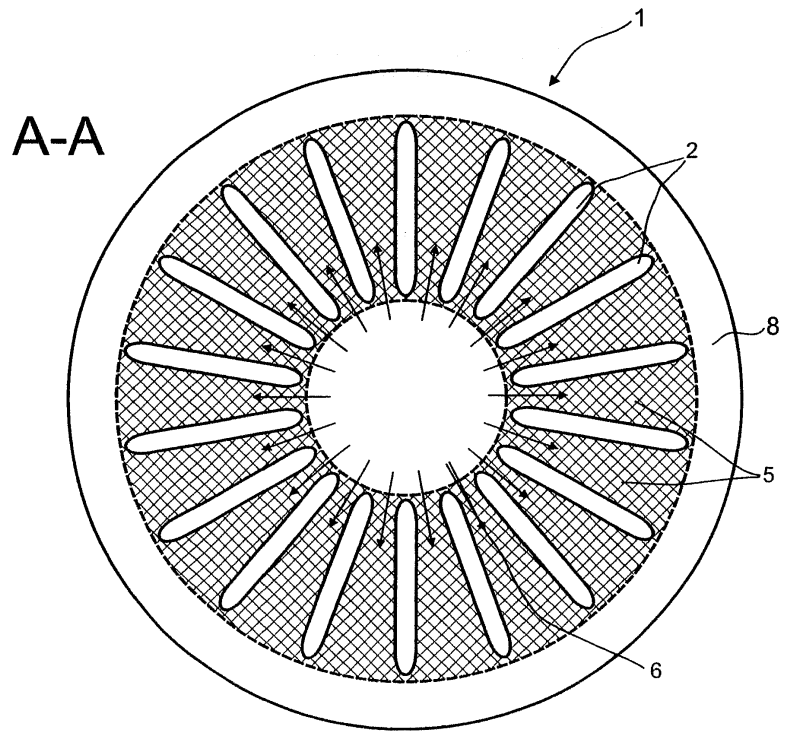
3B
A-A



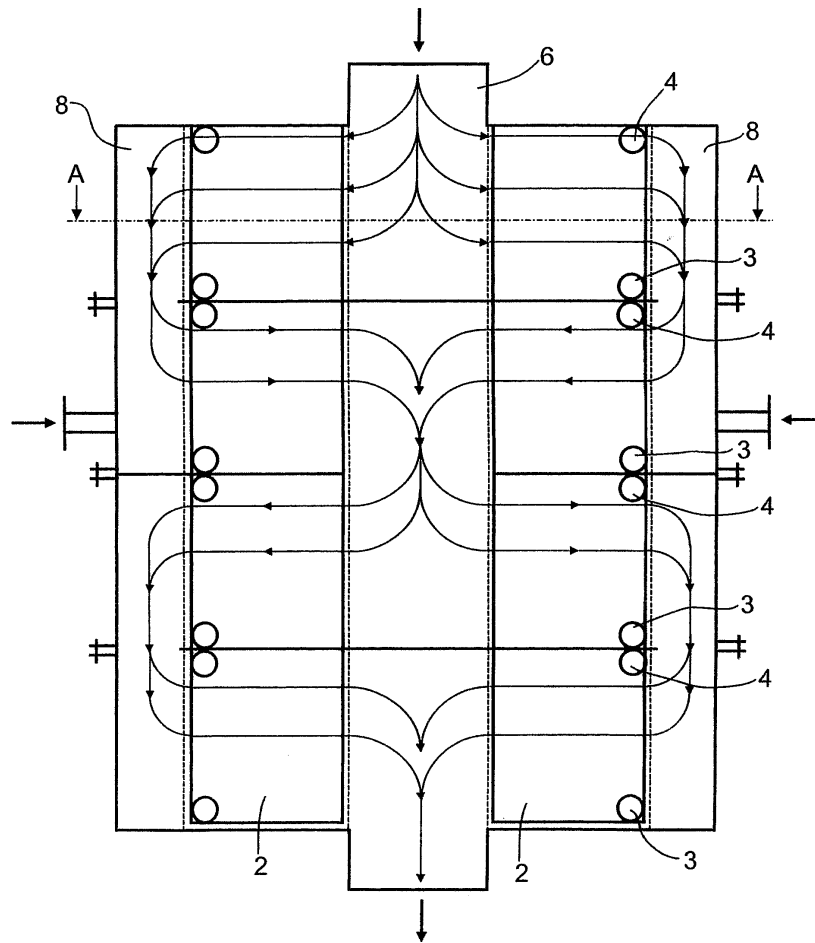
도면4B



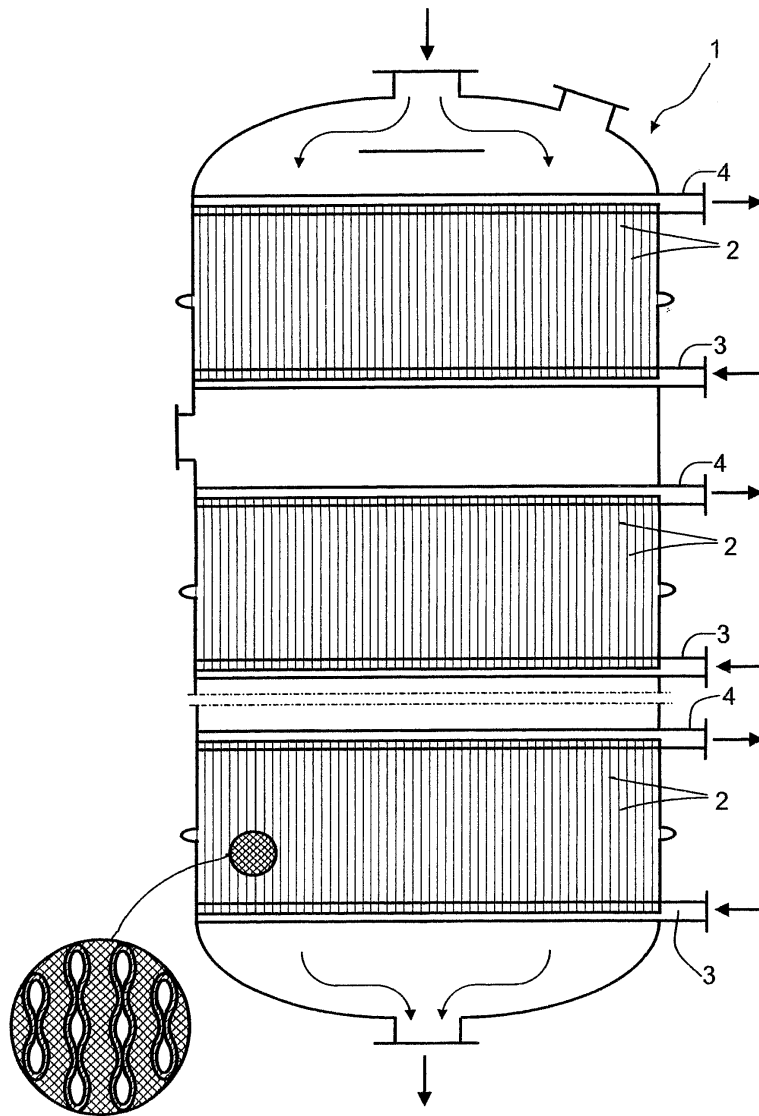
도면4A



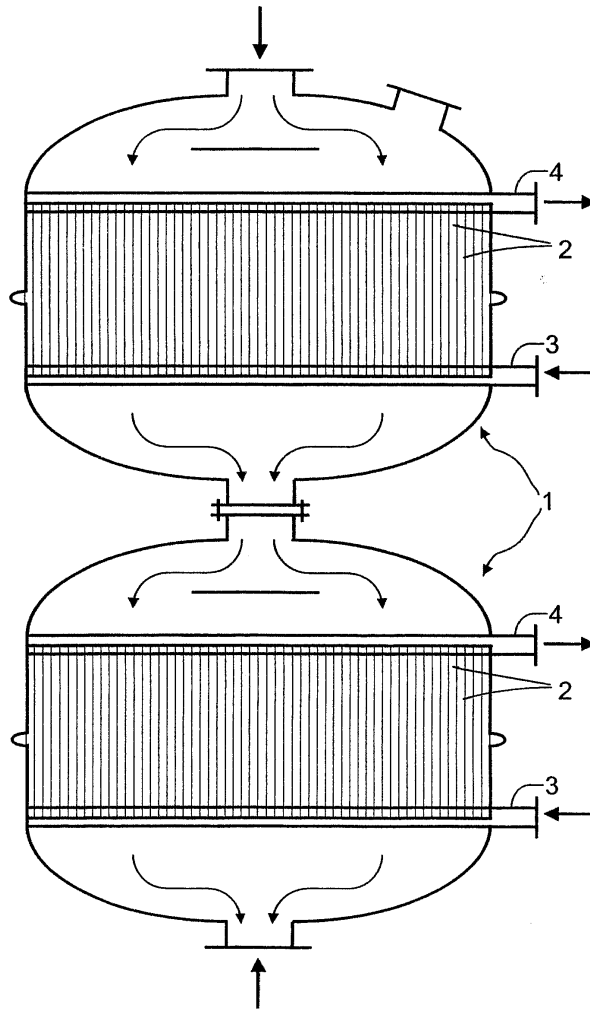
도면4C



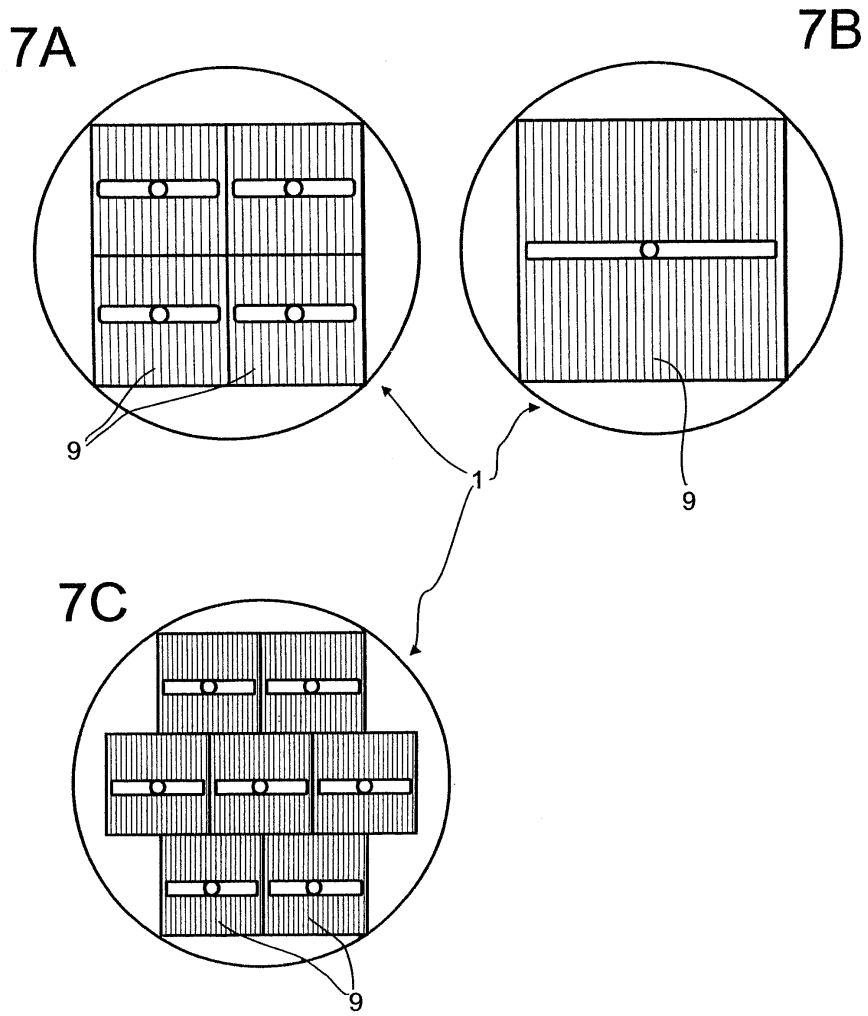
도면5



도면6



도면7



도면8

