



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년11월21일  
(11) 등록번호 10-1800070  
(24) 등록일자 2017년11월15일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*B01J 19/24* (2006.01) *F28D 9/00* (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2014-7000004  
(22) 출원일자(국제) 2012년06월01일  
    심사청구일자 2017년04월28일  
(85) 번역문제출일자 2014년01월02일  
(65) 공개번호 10-2014-0039020  
(43) 공개일자 2014년03월31일  
(86) 국제출원번호 PCT/FR2012/051233  
(87) 국제공개번호 WO 2012/168631  
    국제공개일자 2012년12월13일  
(30) 우선권주장  
    1154885 2011년06월06일 프랑스(FR)  
(56) 선행기술조사문헌  
    EP0995491 A  
    US20050158217 A1  
    WO2007101749 A1

- (73) 특허권자  
    아르꼬마 프랑스  
    프랑스 에프-92700 플롱브 뤼 데스티엔느 도르브  
    420  
(72) 발명자  
    뒤부아 장-뢰  
    프랑스 에프-69390 밀레리 뤼 뒤 꼬또 190  
(74) 대리인  
    특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 14 항

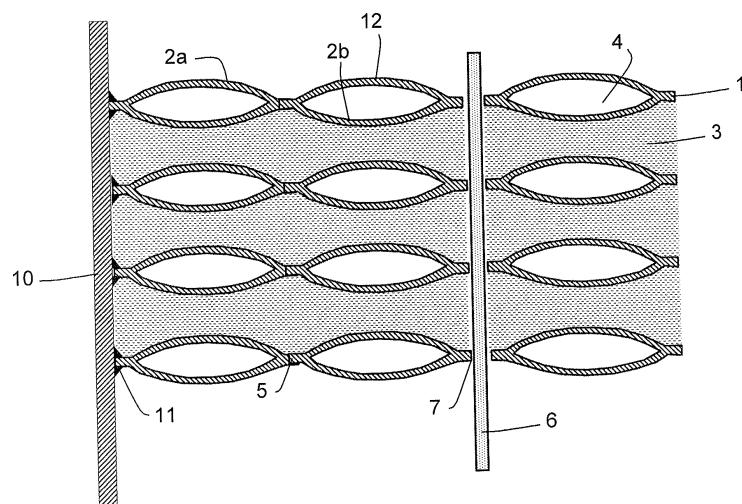
심사관 : 신창훈

(54) 발명의 명칭 현장 주입 플레이트형 반응기

**(57) 요 약**

본 발명은 화학 반응기에 관한 것으로, 이 화학 반응기는 사이에 반응 격실들 (3)을 규정하는 복수의 열교환 플레이트들 (1)을 포함하고, 상기 반응기에서 각각의 열교환 플레이트 (1)는 사이에 적어도 하나의 열교환 공간 (4)을 규정하는 2 개의 벽들 (2a, 2b)을 포함하고, 상기 각각의 벽들 (2a, 2b)은 접합 영역들 (5)에 의해 함께 고정되고, 상기 반응기는 또한 상기 반응 격실들 (3)로 물질을 주입하기 위한 적어도 하나의 주입 기기 (6)를 포함하고, 상기 물질 주입 기기 (6)는 상기 플레이트들의 각각의 접합 영역들 (5)에서 상기 열교환 플레이트들 (1)을 통과한다. 본 발명은 또한 이 반응기에서 수행될 수 있는 화학 반응 프로세스에 관한 것이다.

**대 표 도** - 도4



## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

반응 격실들 (3) 을 사이에서 규정하는 복수의 열교환 플레이트들 (1) 을 포함하는 화학 반응기로서,

상기 화학 반응기에서 각각의 상기 열교환 플레이트 (1) 는 적어도 하나의 열교환 공간 (4) 을 사이에서 규정하는 2 개의 벽들 (2a, 2b) 을 포함하고, 각각의 상기 벽들 (2a, 2b) 은 접합 영역들 (5) 에 의해 서로 고정되고, 상기 화학 반응기는 또한 상기 반응 격실들 (3) 로 물질을 주입하기 위한 적어도 하나의 물질 주입 기기 (6) 를 포함하고, 상기 물질 주입 기기 (6) 는 상기 열교환 플레이트들의 각각의 상기 접합 영역들 (5) 에서 상기 열교환 플레이트들 (1) 을 통과하는, 화학 반응기.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 물질 주입 기기 (6) 는 가스의 주입을 위한 기기인, 화학 반응기.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 물질 주입 기기 (6) 는 복수의 주입 오리피스를 나타내는 파이프인, 화학 반응기.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 접합 영역들 (5) 은 스트립들의 형태로 또는 포인트들의 형태로 상기 열교환 플레이트들 (1) 에 위치결정되는, 화학 반응기.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

서로 평행하고 물질 분배 시스템 (8) 에 연결된 복수의 물질 주입 기기들 (6) 을 포함하는, 화학 반응기.

#### 청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 열교환 플레이트들 (1) 은 방사상으로 또는 서로 평행하게 챔버에 위치결정되고 모듈들로 그룹화되어 있는, 화학 반응기.

#### 청구항 7

2 개의 열교환 플레이트들 (1) 사이에 규정된 반응 격실 (3) 의 입구에서 반응물질의 유입, 상기 반응 격실 (3) 의 출구에서 반응 생성물의 인출, 및 상기 반응 격실 (3) 로 물질의 주입을 포함하는 화학 반응 방법으로서,

상기 화학 반응 방법에서 각각의 열교환 플레이트 (1) 는 적어도 하나의 열교환 공간 (4) 을 사이에서 규정하는 2 개의 벽들 (2a, 2b) 을 포함하고, 각각의 상기 벽들 (2a, 2b) 은 접합 영역들 (5) 에 의해 서로 고정되고, 상기 물질의 주입은, 상기 열교환 플레이트들의 각각의 상기 접합 영역들 (5) 에서 상기 열교환 플레이트들 (1) 을 통과하는 적어도 하나의 물질 주입 기기 (6) 에 의해 수행되는, 화학 반응 방법.

#### 청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 반응은 이종 (heterogeneous) 촉매 유형이고 촉매는 고체 입자의 형태로 상기 반응 격실들 (3) 에 위치결

정되는, 화학 반응 방법.

### 청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 화학 반응 방법은 촉매의 생성 단계를 및 재생 단계들을 교번하여 포함하고, 상기 물질의 주입은 반응 단계들 및/또는 상기 재생 단계들 동안 수행되는, 화학 반응 방법.

### 청구항 10

제 7 항에 있어서,

상기 물질은 반응물질 또는 촉매 화합물 또는 촉매를 재생할 수 있는 화합물인, 화학 반응 방법.

### 청구항 11

제 7 항에 있어서,

상기 물질은 산소 포함 가스인, 화학 반응 방법.

### 청구항 12

제 7 항에 있어서,

상기 물질은 상기 반응 격실 (3) 에서 상기 반응물질의 루트의 여러 지점에서 주입되는, 화학 반응 방법.

### 청구항 13

제 7 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

제 1 항에 따른 화학 반응기에서 수행되는, 화학 반응 방법.

### 청구항 14

제 7 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

- 아크릴레이트를 제공하도록 글리세롤을 탈수하는 공정; 또는
- 아크릴산을 제공하도록 젖산을 탈수하는 공정; 또는
- 아크릴산을 제공하도록 3-하이드록시프로피온산을 탈수하는 공정; 또는
- 메타크릴산을 제공하도록 3-하이드록시이소부티르산을 탈수하는 공정; 또는
- 메타크릴산을 제공하도록 2-하이드록시이소부티르산을 탈수하는 공정; 또는
- 폴리오르화 화합물로 염소화 화합물을 변환하는 공정; 또는
- 포름알데히드 또는 디메톡시메탄을 제공하도록 메탄올의 산화; 아세트알데히드 또는 디에톡시에탄을 제공하도록 에탄올의 산화; 프탈산 무수물을 제공하도록 오르톡실렌 또는 나프탈렌의 산화; 말레산 무수물을 제공하도록 벤젠, 부텐, 부탄을 또는 부탄의 산화; 아크릴레이트를 제공하도록 프로필렌의 산화; 또는 메타크릴레이트를 제공하도록 이소부텐 또는 tert-부탄올의 산화 중에서 선택되는 선택적 산화 공정인, 화학 반응 방법.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 선택적으로 다단식으로 반응 매체로 산소와 같은 물질의 현장 주입을 가능하게 하는 플레이트형 기학적 구조를 보이는 화학 반응기에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 반응기를 사용하는 화학 반응 프로세스에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 고정 베드 반응기에서 특히 이종 (heterogeneous) 촉매작용을 포함하는 화학 반응의 사용은 공지되어 있다.

이 화학 반응이 고도로 흡열성이거나 고도로 발열성일 때, 반응에 의해 흡수되거나 방출되는 열의 제어는, 반응기가 이용 가능한 아주 넓은 열교환면을 가지는 것을 전제로 한다.

[0003] 예를 들어, 고정 베드 화학 반응기의 종래의 기하학적 구조는 다관식 기하학적 구조이다. 이 기하학적 구조는, 생산성의 손실을 유발하는, 촉매를 채우고 배출하기 위한 비교적 복잡하고 장시간이 걸리는 작동을 포함하는 단점을 특히 나타낸다. 또한, 다관식 반응기는 매우 높은 제조 비용뿐만 아니라 사용에 필요한 금속 질량과 관련된 매우 높은 중량을 보인다. 이 반응기에 대한 다른 제약은 그것의 제조 및 수송 방법에 관한 것으로: 그것은 공장에서 제조 및 테스트될 때 그것이 추후 최종 사용 장소로 수송되어야 하므로 크기가 제한된다.

[0004] 이 반응기에 대해 공지된 다른 기하학적 구조는 플레이트 기하학적 구조이다. 플레이트 반응기에서, 반응 격실은 열교환 플레이트에 의해 구획된다. 문헌 EP 0995491 및 EP 1147807은 이러한 플레이트 반응기의 예를 제공한다.

[0005] 다른 예는 문헌 US 2005/0020851에 나타나 있는데, 이 문헌은 아크릴레인, 메타크릴레인, 아크릴산 또는 메타크릴산을 제공하기 위해서  $C_3$  또는  $C_4$  전구체의 산화에 사용되는 이러한 반응기를 기술한다.

[0006] 문헌 US 2005/0158217은 또한 이 유형의 반응기를 기술하는데, 이 반응기에서 반응을 제어하도록 반응 격실에 (그것을 관통하지 않으면서) 열전대가 위치결정된다.

[0007] 문헌 US 2005/0226793은 열교환 플레이트의 특정 배열을 기술하는데, 이 배열에서 각 플레이트의 돌기는 온도 제어를 개선하기 위해서 인접한 플레이트의 보강부를 향하고 그 반대의 경우도 있다.

[0008] 끝으로, 문헌 US 2006/0276334는 이 유형의 반응기의 다른 예를 제공하는데, 이 반응기에서 열교환 플레이트는 균열 코팅 (피착물)을 포함한다.

[0009] 위의 모든 반응기들은 반응 단계 및/또는 재생 단계에서 반응기의 온도를 충분히 제어/관리할 수 없는 단점을 나타낸다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0010] 따라서, 고정 베드 반응기에서 온도의 더 양호한 제어를 가능하게 할 실체적 필요가 있다.

### 과제의 해결 수단

[0011] 먼저, 본 발명은 화학 반응기에 관한 것으로, 화학 반응기는 반응 격실들을 사이에서 규정하는 복수의 열교환 플레이트들을 포함하고, 상기 반응기에서 각각의 열교환 플레이트는 적어도 하나의 열교환 공간을 사이에서 규정하는 2개의 벽들을 포함하고, 각각의 상기 벽들은 접합 영역들에 의해 서로 고정되고, 상기 반응기는 또한 상기 반응 격실들로 물질을 주입하기 위한 적어도 하나의 물질 주입 기기를 포함하고, 상기 물질 주입 기기는 상기 열교환 플레이트들의 각각의 접합 영역들에서 상기 열교환 플레이트들을 통과한다.

[0012] 일 실시형태에 따르면, 상기 물질 주입 기기는 가스의 주입을 위한 기기, 바람직하게 산소 포함 가스의 주입을 위한 기기이다.

[0013] 일 실시형태에 따르면, 상기 물질 주입 기기는 복수의 주입 오리피스를 나타내는 파이프이다.

[0014] 일 실시형태에 따르면, 상기 접합 영역들은 스트립들, 바람직하게 평행 스트립들의 형태로 또는 포인트들의 형태로 상기 열교환 플레이트들에 위치결정된다.

[0015] 일 실시형태에 따르면, 화학 반응기는 바람직하게 서로 평행하고 바람직하게 물질 분배 시스템에 연결된 복수의 물질 주입 기기들을 포함한다.

[0016] 일 실시형태에 따르면, 상기 열교환 플레이트들은 방사상으로 또는 서로 평행하게 챔버에 위치결정되고 바람직하게 모듈들로 그룹화된다.

[0017] 본 발명은 또한 화학 반응 방법에 관한 것으로, 이 방법은 2개의 열교환 플레이트들 사이에 규정된 반응 격실의 입구에서 반응물질의 유입, 상기 반응 격실의 출구에서 반응 생성물의 인출, 및 상기 반응 격실로 물질의 주입을 포함하고, 상기 방법에서 각각의 열교환 플레이트는 적어도 하나의 열교환 공간을 사이에서 규정하는 2개

의 벽들을 포함하고, 각각의 벽들은 접합 영역들에 의해 서로 고정되고, 상기 물질의 주입은, 상기 열교환 플레이트들의 각각의 접합 영역들에서 상기 열교환 플레이트들을 통과하는 적어도 하나의 물질 주입 기기에 의해 수행된다.

- [0018] 일 실시형태에 따르면, 상기 반응은 이종 촉매 유형이고 촉매는 바람직하게 고체 입자의 형태로 상기 반응 격실들에 위치결정된다.
- [0019] 일 실시형태에 따르면, 상기 방법은 상기 촉매의 생성 단계들 및 재생 단계들을 교번하여 포함하고, 물질의 주입은 반응 단계들 및/또는 상기 재생 단계를 동안 수행된다.
- [0020] 일 실시형태에 따르면, 상기 물질은 반응물질 또는 촉매 화합물 또는 촉매를 재생할 수 있는 화합물이다.
- [0021] 일 실시형태에 따르면, 상기 물질은 산소 포함 가스이다.
- [0022] 일 실시형태에 따르면, 상기 물질은 상기 반응 격실에서 상기 반응물질의 루트의 여러 지점에서 주입된다.
- [0023] 일 실시형태에 따르면, 상기 방법은 전술한 대로 화학 반응기에서 수행된다.
- [0024] 일 실시형태에 따르면, 상기 방법은:
- [0025] - 아크릴레이트를 제공하도록 글리세롤을 탈수하는 공정; 또는
- [0026] - 아크릴산을 제공하도록 젖산을 탈수하는 공정; 또는
- [0027] - 아크릴산을 제공하도록 3-하이드록시프로파온산을 탈수하는 공정; 또는
- [0028] - 메타크릴산을 제공하도록 3-하이드록시이소부티르산을 탈수하는 공정; 또는
- [0029] - 메타크릴산을 제공하도록 알파-하이드록시이소부티르산으로 또한 알려진 2-하이드록시이소부티르산을 탈수하는 공정; 또는
- [0030] - 하이드로플루오로올레핀 또는 하이드로플루오로탄소를 제조하는 공정, 바람직하게 플루오로프로펜을 제조하는 공정, 매우 특히 바람직하게 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜을 제조하는 공정이다.

### 발명의 효과

- [0031] 본 발명은 종래 기술의 단점을 극복할 수 있도록 한다. 보다 특히, 본 발명은 반응기의 임의의 지점에서 온도 제어가 개선된 고정 베드 반응기를 제공한다.
- [0032] 이것은, 플레이트를 통과하는 주입 기기에 의하여 반응 격실로 현장에서 물질 주입이 수행되는 플레이트 반응기 기하학적 구조에 의해 달성된다. 이 주입은 현장에서 반응 스트림의 조성 또는 반응 조건을 변경함으로써 조합된 반응 격실에서 화학 프로세스에 대한 더 양호한 제어를 수행할 수 있도록 한다.
- [0033] 임의의 특정 실시형태에 따르면, 본 발명은 또한 이하 열거된 유리한 특징들 중 한 가지 또는 바람직하게 몇 가지를 보여준다.
- [0034] - 본 발명은 촉매가 코킹에 의해 비활성화되기 쉽고 연소에 의해 재생되어야 하는 반응을 구현하기에 특히 알맞다. 이것은, 현장에서 주입되는 물질로서 산소 포함 가스를 선택함으로써, 반응기 내 온도가 보다 양호한 균질성을 가지고, 훨씬 더 신속하게 재생을 수행할 수 있도록 하기 때문이다. 또한, 폭발 또는 폭주 (runaway)의 위험은 반응기의 입구에서 높은 산소 부분 압력을 회피함으로써 제한된다.
- [0035] - 본 발명은 대략 몇 퍼센트의 수율 증가를 달성할 수 있도록 한다. 본 발명은 또한 재생을 위해 반응기의 정지 시간 (down times)을 제한하여서 전형적으로 대략 25% ~ 100%의 생산성 증가를 얻을 수 있도록 한다.

### 도면의 간단한 설명

- [0036] 도 1은 본 발명의 일 실시형태에 따른 반응기 일부를 사시도 및 분해도로 나타낸다.
- 도 2 및 도 3은 본 발명의 일 실시형태에 따른 반응기에서 열교환 플레이트의 세부를 사시도 및 절단도로 나타낸다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시형태에 따른 반응기 일부의 절단도를 나타낸다.
- 도 5는 본 발명의 다른 실시형태에 따른 반응기에서 열교환 플레이트의 세부를 사시도 및 절단도로 나타낸다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] 이하, 본 발명은 뒤따르는 상세한 설명에 제한되지 않고 보다 상세히 설명된다.
- [0038] 반응기의 개괄적 설명
- [0039] 주로 도 1 및 도 4 를 참조하면, 일반적으로, 본 발명에 따른 반응기는 챔버를 포함하는데, 이것은 유리하게도 본질적으로 원형 절단부를 갖는 원통형이고, 그 내부에 열교환 플레이트들 (1) 의 어셈블리가 위치결정되고, 열교환 플레이트들 사이에 반응 격실 (3) 을 구획한다.
- [0040] 반응 격실 (3) 은 유리하게도 수행되는 반응에 알맞은 촉매로 충전되고, 이 촉매는 바람직하게 고체 입자 (비드, 그레인 또는 분말) 의 형태이거나 다공성 모놀리스 또는 다공성 모놀리스 블록의 형태이다.
- [0041] 반응기는 적어도 2 가지 모드, 즉 타겟된 화학 반응이 반응 격실에서 일어나는 생성 모드; 및 적어도 부분적으로 비활성화된 촉매가 재생되는 재생 모드에 따라 작동할 수 있다.
- [0042] 본 특허 출원과 관련해서, 표현 "반응 스트림" 은 넓은 의미 내에서 이해되고 반응 격실 (3) 을 통과하는 스트림 나타내는데, 반응 스트림의 조성은 반응 격실 (3) 의 입구와 출구 사이에서 변하는 것으로 이해된다.
- [0043] 생성 단계에서, 반응 격실 (3) 의 입구에서 반응 스트림은 반응물질의 전부 또는 일부를 포함하고 (반응물질의 다른 부분은 하기 설명된 물질 주입 기기를 통하여 선택적으로 도입될 수 있음) 반응 격실 (3) 의 출구에서 반응 스트림은 적어도 부분적으로 반응 생성물을 포함한다.
- [0044] 재생 단계에서, 반응 격실 (3) 의 입구에서 반응 스트림은 촉매를 재생할 수 있는 한 가지 이상의 화합물을 포함할 수 있고, 반응 격실 (3) 의 출구에서 반응 스트림은 재생으로부터 잔류물을 포함한다. 대안적으로, 반응 격실 (3) 의 입구에서 반응 스트림은 단순 불활성 스트림일 수 있다 (촉매를 재생할 수 있는 화합물은 이하 설명되는 물질 주입 기기 (6) 에 의해 주입될 수 있다).
- [0045] 다관식 기하학적 구조와 비교해, 플레이트 기하학적 구조는 제조, 사용 및 유지보수에서 더 많이 단순하다.
- [0046] 각각의 열교환 플레이트 (1) 는 평균 평면을 규정한다. 용어 "길이" 는 반응기 챔버의 주 축선 (일반적으로 원통형 축선) 을 따라 이 평면에서 플레이트 (1) 의 치수를 나타내고 용어 "폭" 은 이 동일한 평면에서 상기 치수에 직교하는 플레이트 (1) 의 치수를 나타낸다.
- [0047] 일반적으로, 반응기 챔버의 축선은 수직 방향을 따라 위치결정된다. 이것은, 플레이트 (1) 의 길이가 수직 방향을 따르고 플레이트 (1) 의 폭 및 두께가 수평 방향을 따르는 것을 의미한다.
- [0048] 플레이트 (1) 의 폭은 일반적으로 제조 고려사항에 의해 영향을 받고; 그것은, 예를 들어, 100 ~ 2,500  $\text{mm}$ , 특히 500 ~ 1,500  $\text{mm}$  일 수 있다. 플레이트 (1) 의 길이는 반응 및 특히 그것의 온도 프로파일에 의존한다. 그것은, 예를 들어, 500 ~ 7,000  $\text{mm}$ , 특히 3,000 ~ 4,000  $\text{mm}$  일 수 있다.
- [0049] 일 실시형태에 따르면, 열교환 플레이트 (1) 는 챔버에서 방사상 배열에 따라 위치결정된다. 이러한 반경방향 배열은, 예를 들어, 문헌 US 2005/0226793 에서, 특히 도 6 과 관련하여 기술된다. 챔버가 원형 단면을 가지는 원통형일 때, 이 배열은 반응기의 모든 챔버를 최적으로 사용할 수 있게 한다.
- [0050] 반응 스트림의 유동을 단순화시키고 균일하게 하기 위해서 바람직한, 전술한 바의 대안적인 실시형태에 따르면, 열교환 플레이트 (1) 는 본질적으로 서로 평행하게 위치결정되어서, 반응 격실 (3) 은 (열교환 플레이트 (1) 의 국부적 변형 외에는) 균일한 전체 두께를 가지는 용적이다.
- [0051] 이 경우에, 챔버에서 이용가능한 공간을 더 잘 활용할 수 있도록, 열교환 플레이트 (1) 및 개재된 반응 격실 (3) 을 직육면체 형태의 반응 모듈로 나누는 것이 유리할 수 있다. 열교환 플레이트 (1) 를 모듈로 이렇게 배열하는 것은, 예를 들어, 문헌 US 2005/0020851 에서, 특히 도 1a, 도 1c, 도 1d, 도 1e 및 도 1f 와 관련해 기술된다.
- [0052] 이러한 모듈식 구조는, 예를 들어 그것의 용량을 조절하기 위해서 반응기에 모듈의 일부만 설치함으로써, 또는 모듈을 반응 스트림으로부터 격리하기 위해서 일부 모듈을 폐쇄함으로써, 필요한 용량에 대해 유연하게 반응기를 맞출 수 있도록 한다.
- [0053] 모듈은 동일한 치수를 가질 수 있는데, 이것은 모듈의 제조를 단순화시킨다. 모듈은 반응기의 챔버에서 공

간 점유를 최적화하도록 또한 다른 치수를 가질 수 있다.

[0054] 바람직하게, 모듈은 개별적으로 인출, 교체 또는 교환될 수 있는데, 이것은 유지보수 작동을 단순화시킨다.

[0055] 바람직하게, 각각의 모듈은, 모듈의 플레이트 (1) 가 고정 수단 (11) 에 의해 고정될 수 있는 알맞은 가이드, 예를 들어 직사각형 프레임 (10) 에 의해 제자리에 유지되고 챔버에서 안정화된다. 다양한 모듈의 가이드 또는 프레임 (10) 은 하나의 모듈에서 다른 모듈로 임의의 유동을 방지하도록 서로 실링될 수 있다.

[0056] 챔버의 벽과 인접한 모듈(들) 사이에 위치한 중간 공간은, 이 영역에서 재료의 임의의 반응 또는 축적을 방지하도록, 실링에 의해 (그리고 선택적으로 불활성 재료로 충전함으로써 그리고 가압에 의해) 반응 격실 (3) 로부터 분리될 수 있다.

[0057] 챔버에 모듈을 설치하고 어셈블리를 실링하는 다양한 가능한 형태들이 문헌 US 2005/0020851 에서 상세히 기술된다.

[0058] 주로 도 2 내지 도 5 를 참조하면, 각각의 열교환 플레이트 (1) 는 2 개의 벽들 (2a, 2b) 로 형성되고, 그 벽들 사이에 적어도 하나의 열교환 공간 (4) 이 배열된다. 벽들 (2a, 2b) 은, 예를 들어, 일반적으로 직사각형 형상의 스테인리스 강으로 된 시트로 이루어질 수 있다. 벽들 (2a, 2b) 의 두께는, 예를 들어, 1 ~ 4 mm, 특히 1.5 ~ 3 mm, 특별히 2 ~ 2.5 mm 일 수 있다.

[0059] 2 개의 벽들 (2a, 2b) 은 접합 영역들 (5) 에 의해 서로 고정된다. 이 고정은 예를 들어 벽들 (2a, 2b) 을 서로 용접함으로써 수행될 수 있다. 접합 영역 (5) 은 임의의 형상을 가질 수 있다.

[0060] 일 실시형태에 따르면, 접합 영역 (5) 은 (도 1 내지 도 4 의 경우에서처럼) 포인트의 형태이다.

[0061] 여기에서, 용어 "포인트" 는 열교환 플레이트 (1) 의 전체 크기에 대해 비교적 작은 크기를 나타내는 접합 영역 (5) 을 의미하는 것으로 이해되어야 하고, 이것은 열교환 플레이트 (1) 의 길이 방향 및 폭 방향 모두의 경우이다.

[0062] 예로서, 포인트 유형의 각각의 접합 영역 (5) 은 플레이트의 전체 폭의 5% 이하 또는 1% 이하 또는 0.5% 이하의 폭을 나타내고, 또한 플레이트 (1) 의 전체 길이의 5% 이하 또는 1% 이하 또는 0.5% 이하의 길이를 나타낸다.

[0063] 따라서, "포인트 형태" 접합 영역 (5) 은 바람직하게 원형/원반형 형상뿐만 아니라 선택적으로 다각형 형상 (예를 들어, 정사각형 형상) 을 가질 수 있다.

[0064] 접합 영역 (5) 이 본 특허 출원의 의미 내에서 "포인트" 형태일 때, 이 포인트는 각각의 열교환 플레이트 (1) 에 대해 2 차원 망에 따라, 예를 들어 직사각형 메시를 가지거나 정사각형 메시를 가지는 망에 따라; 또는 예를 들어 육각형 페이빙 (paving) 에 따라 분배될 수 있다.

[0065] 특정 실시형태에 따르면, 포인트의 형태인 접합 영역 (5) 은 평행 선으로 분배되고, 하나의 동일한 선 내에서 연속 접합 영역들 사이의 간격은, 예를 들어, 30 ~ 80 mm, 또는 35 ~ 70 mm, 또는 40 ~ 60 mm 이다. 게다가, 포인트의 선들은, 선 사이에서 예를 들어 5 ~ 80 mm, 또는 8 ~ 70 mm, 또는 10 ~ 60 mm 로 분리되면서, 바람직하게 등거리에 있다. 포인트의 연속 선들은 예를 들어 하나의 동일한 선의 포인트들 사이 간격의 1/2 만큼 선의 방향을 따라 서로에 대해 오프셋될 수 있다. 다시 말해서, 이 경우에, 선들의 포인트들은 둘 중 하나의 선 부분에서 선에 직교 정렬된다.

[0066] 도 5 에 나타낸 다른 실시형태에 따르면, 접합 영역 (5) 은 스트립, 다시 말해서 선의 형태이다. 스트립은 곡선형이거나, 바람직하게, 직선형일 수 있다. (연속적인) 인접한 스트립은 바람직하게 서로 평행하고, 예를 들어, 등거리에 있다. 이 스트립은, 예를 들어, 열교환 플레이트 (1) 의 길이 방향으로 또는 열교환 플레이트의 폭을 따라 위치결정된다. 예로서, 스트립들 사이의 거리는, 스트립이 반응기의 길이 방향으로 배열될 때 100 ~ 1,500 mm, 바람직하게 400 ~ 1,000 mm 일 수 있고, 스트립이 반응기의 폭 방향으로 배열될 때 5 ~ 2,000 mm, 바람직하게 40 ~ 120 mm 일 수 있다.

[0067] 접합 영역 (5) 이 포인트 형태일 때, 열교환 플레이트 (1) 의 벽들 (2a, 2b) 사이의 열교환 공간 (4) 은 일반적으로 단일 공간이다. 한편, 접합 영역 (5) 이 스트립 형태일 때, 열교환 플레이트 (1) 의 벽들 (2a, 2b) 사이의 열교환 공간 (4) 은 일반적으로 연속 접합 영역들 (5) 에 의해 구획된 복수의 채널들로 구성된다.

[0068] 포인트 형태인 접합 영역 (5) 과 스트립의 형태인 접합 영역 (5) 을 조합할 수 있음에 주목해야 한다.

[0069] 전술한 접합 영역 (5) 이외에, 각각의 열교환 플레이트 (1) 의 벽들 (2a, 2b) 은 열교환 공간 (4) 에 열교환 유

체를 넣도록 유리하게도 서로 접합되거나 그것의 주연에서 실링된다. 바람직하게, 이 접합 또는 이 실링은, 열교환 공간 (4) 으로 열교환 유체의 진입을 위한 적어도 하나의 개구를 삽입하고 열교환 유체의 이탈을 위한 적어도 하나의 개구를 삽입하기 위해서, 완전하지 않다.

[0070] 일반적으로, 열교환 유체는 (흡열성 반응의 경우) 반응 격실 (3) 로 열을 도입하도록 또는 (발열성 반응의 경우) 반응 격실로부터 열을 제거하도록 각각의 플레이트 (1) 의 열교환 공간 (4) 에서 순환된다. 열교환 유체는 또한 미네랄 오일 또는 합성 오일, 예를 들어 Jarytherm 또는 Dowtherm 일 수 있다. 열교환 유체는 또한 용융된 질산염 및/또는 아질산염의 혼합물, 예를 들어, 낮은 융점과 높은 열 용량을 가지는, 질산나트륨, 질산칼륨 및 아질산나트륨의 공용 혼합물일 수 있다. 바람직하게, 열교환 유체는 열을 제거하기 위해 사용된다.

[0071] 특히, 열교환 유체는 하이드라진 또는 암모니아 또는 부식 억제제와 같은 첨가제를 선택적으로 포함한 수용액일 수 있다. 열교환 공간 (4) 에서 열교환 유체의 순환은, 인접한 반응 격실 (3) 에서 반응 스트림의 순환에 대해 병류 또는 대향류 또는 가로지르는 (횡단) 유형일 수 있다.

[0072] 최적 열 전달에 대해, 열교환 유체는 부분적으로 열교환 공간 (4) 을 통과하는 동안 상태가 변하고, 예를 들어, 그것은 발열성 반응인 경우에 액체 상태로부터 증기 상태로 적어도 부분적으로 변한다.

[0073] 열교환 공간 (4) 에 열교환 유체를 존재시킬 수 있도록, 열교환 플레이트 (1) 의 벽들 (2a, 2b) 은 접합 영역 (5) 으로부터 떨어져 변형 (팽윤) 된다. 다시 말해서, 각각의 열교환 플레이트 (1) 는, 사용시, 벽들 (2a, 2b) 의 접합 영역 (5) 에서 최소 두께 부분 (또는 함몰부), 및 벽들 (2a, 2b) 의 접합 영역 (5) 으로부터 떨어져 최대 두께 부분 (또는 융기부 (12)) 을 포함한다.

[0074] 각각의 플레이트 (1) 의 융기부 (12) 가 정렬되고 각각의 플레이트 (1) 의 함몰부가 플레이트에 직교하게 정렬되도록 플레이트 (1) 에 접합 영역 (5) 을 위치시키고 연속 열교환 플레이트 (1) 를 정렬할 수 있다. 이러한 배열은, 플레이트 (1) 에 수직으로, 이하 기재된 물질 주입 기기 (6) 의 설치를 용이하게 한다.

[0075] 하지만, 또한, 각각의 플레이트 (1) 의 융기부 (12) 가 오프셋되고 각각의 플레이트 (1) 의 함몰부가 오프셋되도록 플레이트 (1) 에 접합 영역 (5) 을 위치시키고 연속 열교환 플레이트 (1) 를 정렬할 수 있다. 예를 들어, 각 플레이트 (1) 의 융기부 (12) 는 플레이트 (1) 에 직교하여 그것의 이웃한 플레이트(들) (1) 의 함몰부와 정렬될 수 있고 그 반대의 경우일 수 있다. 이러한 배열은 반응 격실 (3) 의 두께 변화를 감소시킬 수 있다. 문헌 US 2005/0226793 은 이 유형의 배열의 예를 제공한다. 하지만, 본 발명과 관련하여, 이 배열은 이하 기술된 물질 주입 기기 (6) 가 플레이트 (1) 에 직교하는 방향에 대해 경사지게 위치되도록 요구하는데, 이것은 반응기의 설계를 복잡하게 할 수 있다.

[0076] 전형적으로, 반응 격실 (3) 의 최소 두께 (다시 말해서, 인접한 플레이트가 최소 이격된 지점(들)에서 두께) 는 8 ~ 150  $\text{mm}$ , 예를 들어 10 ~ 100  $\text{mm}$ , 특히 12 ~ 50  $\text{mm}$ , 특별히 14 ~ 25  $\text{mm}$  이고, 실례로서, 16 ~ 20  $\text{mm}$  이다.

어떤 경우에도, 반응 격실 (3) 의 두께는 예를 들어 그레인 형태인 측면으로 반응 격실 (3) 을 충전할 수 있도록 맞추어져야 한다. 측면 그레인은 일반적으로 1 ~ 10  $\text{mm}$ , 예를 들어 대략 5  $\text{mm}$  의 크기 (Dv50) 를 갖는다. 반응 격실을 용이하게 채울 수 있도록 반응 격실 (3) 의 두께는 적어도 대략 3 ~ 5 그레인인 것이 바람직하다. 예를 들어 20  $\text{mm}$  의 두께를 가지는 모놀리식 블록으로서 측면 형태가 또한 사용될 수도 있다.

[0077] 또한, 반응기 내에 다른 두께를 가지는 반응 격실 (3) 을 제공할 수 있다.

[0078] 반응 격실 (3) 은 실링 등에 의해 서로 격리될 수 있고, 그렇지 않으면 반응 격실은 그것의 단부를 통하여 연통할 수 있다.

[0079] 이격 요소는, 플레이트들 (1) 의 변형 및 플레이트들 (1) 의 상대 변위를 제한하도록, 연속 열교환 플레이트들 (1) 사이에 제공될 수 있다.

[0080] 열교환 유체를 분배하기 위한 시스템 및 열교환 유체를 수집하기 위한 시스템은 열교환 플레이트 (1) 의 어느 일측에 제공된다. 예를 들어, 모듈식 분배 시스템 및 모듈식 수집 시스템을 제공할 수 있다.

[0081] 열교환 유체는 열교환 공간 (4) 에서 자연적으로 또는 강제적으로 순환할 수 있다. 이 두 번째 경우에는, 펌프 수단이 입구에 제공될 수 있다.

[0082] 열 팽창 조인트가 챔버에 (챔버의 주연 및/또는 단부에) 제공될 수 있다. 전술한 분배 시스템은 유리하게도 곡선 또는 각진 부분을 보이는데 이것은 열 팽창을 보상할 수 있도록 한다.

- [0083] 반응 스트림의 분배 시스템 (9) 및 반응 스트림을 수집하기 위한 시스템 (미도시) 은 반응 격실 (3) 의 어느 일측에 제공된다. 예를 들어, 모듈식 분배 시스템 및 모듈식 수집 시스템을 제공할 수 있다. 반응 스트림은 액체형 또는 가스형 또는 혼합형일 수 있다. 반응 스트림은 챔버에 대해 상단에서 하향으로 또는 바닥에서 상향 순환할 수 있다.
- [0084] 촉매 보유 수단 (전형적으로 천공 플레이트) 은 반응 격실 (3) 의 입구 및 출구에 제공된다.
- [0085] 열교환 유체 및/또는 반응 스트림을 미리 정해진 루트를 따라 유동시킬 수 있도록, 반응 격실 (3) 및/또는 열교환 공간 (4) 에 배플링 (baffling) 을 제공할 수 있다.
- [0086] 반응 격실로 현장에서 물질 주입
- [0087] 본 발명은 반응 격실 (3) 에 적어도 하나, 바람직하게 복수의 물질 주입 기기 (6) 를 제공한다. 물질 주입 기기 (6) 는 열교환 플레이트 (1) 및 열교환 플레이트들 (1) 사이의 반응 격실 (3) 을 통과한다.
- [0088] 특히 구현하기에 간단한, 도면에 도시된 실시형태에 따르면, 물질 주입 기기 (6) 는 본질적으로 서로 평행하고 바람직하게 열교환 플레이트 (1) 에 직교하는 물질 주입 파이프 (6) 이다.
- [0089] 물질 주입 파이프 (6) 는, 예를 들어, 스테인리스 강 또는 다공성 세라믹으로 제조될 수 있다.
- [0090] 물질 주입 파이프 (6) 는 전술한 접합 영역 (5) 에서 열교환 플레이트 (1) 를 통과한다. 따라서, 열교환 유체에 의해 점유된 열교환 공간 (4) 과 반응 스트림에 의해 점유된 반응 격실 (3) 사이의 임의의 연통 위험은 회피된다.
- [0091] 이것을 수행하기 위해서, 접합 영역 (5) 은, 열교환 공간 (4) 의 누설방지를 유지하면서 이 접합 영역 (5) 내에서 개구 (7) 를 드릴링하기에 충분한 치수를 나타내야 하고, 개구 (7) 는 물질 주입 파이프 (6) 를 통과시키기 예 알맞다.
- [0092] 물질 주입 파이프 (6) 는, (주입 파이프가 조립을 허용하기에 충분한 강성을 가지고), 예를 들어, 10 ~ 100 mm, 바람직하게 20 ~ 50 mm 의 직경을 갖는다. 예를 들어, 원형 형상의 용접부로 이루어진 접합 영역 (5) 은, 바람직하게, 그것의 중심에 물질 주입 파이프 (6) 의 직경보다 약간 큰 직경 (예를 들어 1 ~ 5 mm) 을 갖는 각각의 개구 (7) 를 보여준다.
- [0093] 반응 격실들 (3) 사이에서 어떤 연통도 방지하는 것이 바람직하다면, 접합 영역 (5) 의 개구 (7) 에서 물질 주입 파이프 (6) 둘레에 실링 수단이 제공될 수 있다.
- [0094] 또한, 각각의 물질 주입 파이프 (6) 는, 바람직하게 반응 격실 (3) 을 통과하는 길이 전체에 대해, 간단한 오리피스일 수 있는 물질 주입 수단을 포함한다.
- [0095] 물질 주입 파이프들 (6) 모두 적어도 하나의 물질 분배 시스템 (8) (그 자체는 주입될 물질 공급부에 연결됨) 에 연결될 수 있다. 모듈들 사이에 독립적인 물질 분배 시스템 또는 모든 모듈을 위한 단일 물질 분배 시스템을 제공할 수 있다. 선택적으로, 적어도 하나의 물질 수집 시스템 (미도시) 또는 여러 개, 예를 들어 모듈마다 하나씩, 물질 분배 시스템(들) (8) 에 대해 물질 주입 파이프들 (6) 의 반대쪽 단부에 또한 제공된다. 이것은, (예를 들어 임의의 주입 지점에서 충분한 압력을 보장하도록) 통과한 반응 격실 (3) 안으로 파이프 (6) 에서 순환하는 물질 스트림의 일부만 통과하는 것이 바람직할 때 유용한 것으로 입증된다.
- [0096] 접합 영역 (5) 이 포인트의 형태일 때, 각각의 접합 영역 (5) 을 통과하는 물질 주입 기기 (6) 를 제공할 수 있고, 또는 그렇지 않으면 일부 접합 영역 (5) 만 통과하는 물질 주입 기기 (6) 를 제공할 수 있고, 그러면 다른 접합 영역 (5) 은 바람직하게 개구 (7) 가 없고: 그것은 도 1 내지 도 4 에 나타낸 이 실시형태이다.
- [0097] 접합 영역 (5) 이 스트립의 형태일 때, 각각의 스트립을 통과하는 물질 주입 기기 (6) 를 제공할 수 있고, 또는 그렇지 않으면 단지 일부 스트립만 통과하는 물질 주입 기기 (6) 를 제공할 수 있고, 다른 스트립은 그러면 바람직하게 개구 (7) 가 없다. 또한, 하나의 동일한 스트립을 통과하는 여러 물질 주입 기기 (6) 를 제공할 수 있고, 후자는 스트립을 통과하는 물질 주입 기기 (6) 의 수에 알맞은 개구 수로 드릴링된다.
- [0098] 바람직하게, 물질 주입 기기 (6) 의 배열은 반응 격실 (3) 로 본질적으로 균질한 물질의 주입을 가능하게 한다.
- [0099] 물질 주입 기기에 의하여 반응 격실 (3) 로 주입되는 물질은 가스 또는 액체 또는 그 두 가지의 혼합물일 수 있

다.

[0100] 그것은 반응물질 또는 촉매 화합물 또는 반응 격실 (3)에 존재하는 촉매를 재생할 수 있는 화합물일 수 있다.

[0101] 단지 생성 단계 중에만 또는 단지 재생 단계 중에만 또는 양 단계 중 반응 격실 (3)로 물질을 주입할 수 있다.

[0102] 또한 시간이 경과함에 따라 다른 물질들을 주입할 수 있다 (예를 들어, 반응기가 생성 단계에서 작동할 때는 제 1 물질이고 반응기가 재생 단계에서 작동할 때는 제 2 물질임).

[0103] 바람직하게, 주입된 물질은 산소 포함 가스, 예를 들어 거의 순수한 산소, 또는 공기, 또는 불활성 가스와 산소의 혼합물이다.

[0104] 이것은, 촉매가 코킹에 의해 비활성화되는 반응에 대해, 재생 단계 중 산소의 주입은 촉매의 연소 및 따라서 재생을 수행할 수 있도록 하기 때문이다. 이것은 모든 반응 격실에서 온도를 더 양호하게 제어하면서 더 큰 안전성을 가지고 수행된다. 특히, 따라서, 전체 촉매 베드를 통하여 고온 프レン트의 이동을 피할 수 있다. 게다가, 생성 단계 동안 산소의 주입은 온도 및 안전성의 개선된 제어 면에서 여전히 전술한 이점을 가지고 촉매의 비활성화 지속기간을 연장시킬 수 있도록 할 수 있다.

[0105] 산소의 주입은 또한 촉매에 유용하고, 촉매의 재생은, 예를 들어, 아크릴레이트를 제공하는 프로필렌 및 메타크릴레이트를 제공하는 이소부텐/t-부탄올의 산화에 사용되는 비스무트 몰리브덴산염 유형의 촉매, 또는 다중 반응에 사용되는 철 몰리브덴산염 유형의 촉매와 같은 산소화반응 (oxygenation), 예로 포름알데히드를 제공하는 메탄올의 산화, 아세트알데히드를 제공하는 에탄올의 산화, 디메톡시메탄을 제공하는 메탄올의 산화, 디에톡시에탄을 제공하는 에탄올의 산화 등을 수반한다.

[0106] 특히 플루오르화 반응의 실시와 관련해서, 주입되는 물질의 다른 예는 염소이다. 이것은, 생성 단계에서 염소 주입은 촉매가 비활성화되는 반응을 억제하는 것이 가능하기 때문이다.

[0107] 필요하다면, 주입된 물질의 스트림은 주입 장소에 따라 다르게 조절될 수 있다. 펌프 또는 압축 수단 및 밸브는 각각의 물질 주입 기기 (6) 및 각각의 반응 격실 (3)에서 물질의 유량을 조정할 수 있도록 한다.

#### 본 발명에 따라 수행될 수 있는 반응

[0109] 유리하게도, 본 발명은, 아크릴레이트를 제공하는 글리세롤 탈수의 제 1 단계, 및 그 후 이렇게 얻어진 아크릴레이트의 가스상에서 산화 단계를 포함하는, 재생 가능한 기원의 아크릴산의 생성, 특히 글리세롤로부터 아크릴산의 생성을 위해; 또는 2-하이드록시프로피온산 (젖산) 또는 3-하이드록시프로피온산 및 그것의 에스테르의 탈수에 의한 아크릴산의 생성에 이용된다.

[0110] 특히, 본 발명은 아크릴레이트를 제공하기 위해서 글리세롤의 탈수를 위한 프로세스를 수행할 수 있도록 한다. 이 유형의 프로세스에서, 글리세롤은 20 ~ 95 중량%의 농도를 가지는 수용액 형태로 공급된다. 글리세롤의 농도가 높을수록, 코크스를 형성하려는 촉매의 경향이 더 커지는데, 이것은 정기적으로 촉매 재생을 필요로 한다. 출원 WO 2006/087083에 기술된 프로세스에 따르면, 반응은 유리하게도 산소의 존재하에 수행되고, 글리세롤의 탈수를 위한 반응에 산소를 첨가하면 촉매의 수명을 연장하고 재생 간격을 넓게 할 수 있도록 한다.

[0111] 전형적으로, 220 ~ 350 °C, 바람직하게 280 ~ 320 °C의 온도에서, 그리고 대기압 ~ 수 바 (예를 들어 5)의 압력에서 반응이 수행된다. 반응물질의 농도는 가연 한계 (flammability limits)에 의해 부분적으로 영향을 받거나 한계를 부과받는다. 종래 기술의 반응기에서, O<sub>2</sub>/불활성 가스/글리세롤/스팀 가스 혼합물의 가연 한계는 가스상에서 낮은 농도의 글리세롤 및 산소를 규정한다.

[0112] 본 발명의 반응기에 대해, 부가적 산소가 현장에서 주입에 의해 도입됨에 따라, 종래 기술의 반응기에 대해서보다 글리세롤이 더 풍부한 혼합물을 이용할 수 있다. 예를 들어, 6%의 글리세롤 및 1 ~ 2%의 산소를 포함하는 혼합물을 이용할 수 있고, 잔부는 현장에서 도입된다.

[0113] 이 반응에 사용될 수 있는 촉매는, 예를 들어, 문헌 EP 1 848 681, WO 2009/12855, WO 2009/044081 또는 WO 2010/046227에 기술된 것과 같은 특히 +2 미만의 Hammett 산도를 가지는 산성 촉매이다. 많은 산성 촉매가 이 반응에 적합할 수도 있다. 인산화 지르코니아, 텅스텐화 지르코니아, 실리카 지르코니아, 텅스테이트 또는 포스포텅스테이트 또는 실리코텅스테이트로 함침된 산화 티타늄 또는 산화 주석, 인산화 알루미나 또는 실리카, 헤테로다중산 또는 헤테로다중산 염, 인산 철 및 촉진제를 포함하는 인산 철이 언급될 것이다.

- [0114] 이 프로세스와 관련해서, 촉매는 특히 코킹에 의해 비활성화된다. 하지만, 이 비활성화는 생성 단계에서 반응기의 반응 격실로 현장에서 산소 주입에 의해 지연될 수 있다. 반응기 입구에서 O<sub>2</sub>/글리세롤 몰 비는 0.1 ~ 1.5 (바람직하게 0.3 ~ 1.0)이고 산소 부분 압력은 7% 미만이다. 공기 또는 산소 및 반응에 불활성인 가스의 혼합물 중, 산소 분자 형태로, 보충 산소의 첨가는 반응기의 길이에 대해 분배된다. 바람직하게, 2 ~ 10 개의 주입 장소가 반응기의 길이에 대해 제공된다. 따라서, 반응기를 따라 부가된 산소의 누적 부분 압력은 1 ~ 10% 이다.
- [0115] 또한, 재생 단계에서, 반응기의 반응 격실로 현장에서 산소의 주입은 안전하게 제어하여 촉매를 재생할 수 있도록 한다.
- [0116] 일반적으로, 재생 단계에서, 비가역적으로 촉매를 손상시키고 심지어 반응기를 손상시킬 수 있는 촉매 온도의 매우 높은 상승을 유발하는, 반응의 폭주 조건을 방지하도록 촉매 온도를 적절히 제어할 필요가 있다. 따라서, 목적은, 가스 스트림을 매우 많이 희석시킴으로써 그리고/또는 스텀 또는 CO<sub>2</sub> 와 같은 불활성 열교환 화합물을 첨가함으로써 촉매가 도달할 수 있는 온도를 제한하는 것이다. 그러면, 고온 프レン트가 코크스의 연소에 대응하는 촉매 베드를 통하여 이동하므로 재생은 많은 시간이 걸린다. 따라서, 코크스의 연소에 의해 재생을 위한 반응을 가속화하는 것이 바람직하다. 이 재생은 온도 및/또는 산소 부분 압력을 증가시킴으로써 가속화될 수 있지만 그러면 전술한 단점들에 직면할 위험이 있다. 본 발명의 반응기는 반응기의 여러 지점에서 산소 첨가 간격을 벌려서 결과적으로 반응기에서 고온 프レン트를 크게 증가시키면서 재생을 수행할 수 있도록 한다. 따라서, 다중 라인으로 산소를 주입하고 바람직하게 라인은 반응기 길이의 5% ~ 33%, 바람직하게 반응기 길이의 10% ~ 20% 마다 이격되어 있는 것이 바람직하다.
- [0117] 본 발명은 또한 아크릴산을 제공하도록 젖산 또는 3-하이드록시프로피온산 (및 그것의 대응하는 에스테르)의 탈수를 위한 프로세스를 수행할 수 있도록 한다.
- [0118] 젖산은 217 °C 부근의 비점을 가지고 3-하이드록시프로피온산은 279 °C (계산값)의 비점을 갖는다. 공기 중 젖산에 대한 가연 한계는 3.1% (하한치) 및 18% (상한치)이다. 젖산의 메틸 에스테르는 (산에 대해서보다 더 큰 사용 유연성을 제공하는) 1.1% 및 3.6%의 가연 한계에 대해 145 °C의 비점을 갖는다. 3-하이드록시프로피온산의 메틸 에스테르는 179 °C의 비점을 갖는다 (계산값으로서 180 °C). 젖산의 에틸 에스테르는 154 °C의 비점 및 1.6% 및 10.6%의 가연 한계를 가지고 있다. 3-하이드록시프로피온산의 에틸 에스테르는 187.5 °C의 비점을 갖는다.
- [0119] 이 반응을 위해, 글리세롤의 탈수를 위한 구성과 실질적으로 동일한 반응기 구성이 사용된다. 탈수 조건은 220 ~ 400 °C, 바람직하게 250 ~ 350 °C의 온도 및 0.5 ~ 5 바의 압력이다.
- [0120] 이 반응에 적합할 수도 있는 촉매는 특히 +2 미만의 Hammett 산도를 가지는 산성 촉매이다. 촉매는 천연 또는 합성 규산질 물질 또는 산성 제올라이트; 모노-, 디-, 트리- 또는 다중산 무기 산으로 덮여있는 산화물과 같은 무기 담지체; W, Mo 및 V로 이루어진 군에서 선택된 특히 적어도 하나의 원소를 포함하는 산화물 또는 혼합 산화물 또는 헤테로다중산 또는 헤�테로다중산 염에서 선택될 수 있다. 특히, 혼합 산화물 중에서, 철 및 인을 기반으로 한 산화물과 세슘, 인 및 텉스텐을 기반으로 한 산화물이 언급될 수도 있다.
- [0121] 이 반응에 또한 적합할 수도 있는 다른 촉매는 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속 및 희토류 금속, 및 그것의 혼합물의 인산염 및/또는 황산염으로부터 얻게 된다. 따라서 이 군은 인산 란타늄과 옥시인산염, 인산 나트륨, 인산 칼슘, 황산 칼슘, 황산 마그네슘, 및 대응하는 인산수소, 인산 알루미늄, 인산 봉소를 포함한다. 전술한 모든 활성 재료는, 알루미나, 산화 티타늄, 산화 지르코늄 또는 실리카와 같은 임의의 유형의 담지체뿐만 아니라 대응하는 혼합 산화물 및 탄화 규소에 함침되거나 코팅될 수 있다.
- [0122] 젖산 또는 3-하이드록시프로피온산 부분 압력은 일반적으로 1% ~ 10%, 바람직하게 2% ~ 6% 이다.
- [0123] 여전히 이 반응과 관련해서, 촉매는 특히 코킹에 의해 비활성화된다. 이 비활성화는 생성 단계에서 반응기의 반응 격실로 현장에서 산소를 주입함으로써 지연될 수 있다. 산소 주입에 관한 조건은 글리세롤의 탈수와 관련해 전술한 조건과 동일하다.
- [0124] 또한, 재생 단계에서, 반응기의 반응 격실로 현장에서 산소의 주입은 안전한 제어 방식으로 촉매를 재생할 수 있도록 한다. 산소 주입에 관한 조건은 글리세롤의 탈수와 관련해 전술한 조건과 동일하다.
- [0125] 본 발명은 또한 메타크릴산을 제공하기 위해서 2-하이드록시이소부티르산 또는 3-하이드록시이소부티르산의 탈

수를 위한 프로세스를 수행할 수 있도록 한다.

- [0126] 이 유형의 반응에 대해, 글리세롤의 탈수를 위한 구성과 실질적으로 동일한 반응기 구성이 사용된다. 탈수 조건은 200 ~ 400 °C, 바람직하게 250 ~ 350 °C의 온도 및 0.5 ~ 5 바의 압력이다. 이 반응에 적합할 수도 있는 촉매는 특히 +2 미만의 Hammett 산도를 가지는 산성 촉매이다. 촉매는 천연 또는 합성 규산질 물질 또는 산성 제올라이트; 모노-, 디-, 트리- 또는 다중산 무기 산으로 덮여있는 산화물과 같은 무기 담지체; W, Mo 및 V로 이루어진 군에서 선택된 특히 적어도 하나의 원소를 포함하는 산화물 또는 혼합 산화물 또는 헤테로다중산 또는 헤테로다중산 염에서 선택될 수 있다. 특히, 혼합 산화물 중에서, 철 및 인을 기반으로 한 산화물과 세슘, 인 및 텉스텐을 기반으로 한 산화물이 언급될 수도 있다.
- [0127] 이 반응에 또한 적합할 수도 있는 촉매는 알칼리 금속, 알칼리 토류 금속 및 희토류 금속, 및 그것의 혼합물의 인산염 및/또는 황산염으로부터 얻게 된다. 따라서 이 군은 인산 란타늄과 옥시인산염, 인산 나트륨, 인산 칼슘, 황산 칼슘, 황산 마그네슘, 및 대응하는 인산수소, 인산 알루미늄, 인산 봉소를 포함한다. 전술한 모든 활성 재료는, 알루미나, 산화 티타늄, 산화 지르코늄 또는 실리카와 같은 임의의 유형의 담지체뿐만 아니라 대응하는 혼합 산화물 및 탄화 규소에 함침되거나 코팅될 수 있다.
- [0128] (2- 또는 3-)하이드록시이소부티르산 부분 압력은 일반적으로 1% ~ 10%, 바람직하게 2% ~ 6%이다.
- [0129] 여전히 이 반응과 관련해서, 촉매는 특히 코킹에 의해 비활성화된다. 이 비활성화는 생성 단계에서 반응기의 반응 격실로 현장에서 산소를 주입함으로써 지연될 수 있다. 산소 주입에 관한 조건은 글리세롤의 탈수와 관련해 전술한 조건과 동일하다.
- [0130] 또한, 재생 단계에서, 반응기의 반응 격실로 현장에서 산소의 주입은 안전한 제어 방식으로 촉매를 재생할 수 있도록 한다. 산소 주입에 관한 조건은 글리세롤의 탈수와 관련해 전술한 조건과 동일하다.
- [0131] 본 발명은 또한 포름알데히드 또는 디메톡시메탄을 제공하는 메탄올의 산화; 아세트알데히드 또는 디에톡시에탄을 제공하는 에탄올의 산화; 프탈산 무수물을 제공하는 오르톡실렌 또는 나프탈렌의 산화; 또는 말레산 무수물을 제공하는 벤젠, 부텐, 부탄을 또는 부탄의 산화와 같은 선택적 산화를 수행할 수 있도록 한다.
- [0132] 이 산화 반응에서, 공유된 문제점은 반응기의 폭주 위험 및 폭발 위험을 확실히 제한하면서 탄화수소 반응물질의 완전한 변환 또는 적어도 최고의 가능한 변환을 보장하도록 반응기 입구에서 충분한 양의 산소 (또는 다른 산화제)를 주입하는 것이다. 선택된 해결책은 탄화수소 화합물의 부분 압력을 제한함으로써 반응기의 생성성을 결국 제한한다. 본 발명은 반응기 입구에서 더 낮은 O<sub>2</sub>/탄화수소 반응물질 비를 사용할 수 있도록 하고, 반응에 필요한 나머지 산소는 주입 기기에 의해 도입된다.
- [0133] 포름알데히드 또는 디메톡시메탄을 제공하는 메탄올의 산화를 위한 반응 및 아세트알데히드 또는 디에톡시에탄을 제공하는 에탄올의 산화를 위한 반응인 경우에, 적합할 수도 있는 촉매는 비스무트, 바나듐, 텉스텐, 구리, 니켈 또는 코발트로부터 선택된 금속을 포함하는 산화철 몰리브덴 또는 산화 몰리브덴과 같은 혼합 산화물이다. 작동 조건은 200 ~ 350 °C, 바람직하게 250 ~ 300 °C의 온도, 및 1 ~ 5 바의 압력이다. 알코올 부분 압력은 원하는 생성물의 유형에 따라 3% ~ 50%, 바람직하게 5% ~ 40%의 넓은 범위 내에서 바뀔 수 있다. 알데히드가 원하는 생성물인 경우에, 알코올 부분 압력은 3% ~ 10%, 바람직하게 5% ~ 9%이다. 아세탈이 원하는 생성물인 경우에, 알코올 부분 압력은 10% ~ 50%, 바람직하게 20% ~ 40%이다.
- [0134] 프탈산 무수물을 제공하는 오르톡실렌 및 나프탈렌의 산화를 위한 반응인 경우에, 바람직하게 선택된 촉매는 바나듐 및 바람직하게 담지된 바나듐 산화물을 포함한다. 작동 조건은 1 ~ 5 바의 압력 및 280 ~ 450 °C의 반응 온도이다.
- [0135] 말레산 무수물을 제공하는 부탄, 부텐, 부탄을 및 벤젠의 산화를 위한 반응인 경우에, 적합한 촉매는 담지된 바나듐 산화물의 형태이거나 담지된 혼합 바나듐/인 산화물의 형태로 바나듐을 포함한다. 반응 온도는 350 ~ 500 °C이고 압력은 1 ~ 5 바이다.
- [0136] 아크릴레인을 제공하는 프로필렌 또는 메타크릴레인을 제공하는 이소부텐 또는 tert-부탄올의 산화를 위한 반응인 경우에, 적합한 촉매는 대부분 몰리브덴으로 이루어지고 다음 원소들: 니켈, 철, 코발트, 텉스텐, 칼륨, 비스무트, 안티몬 또는 크롬에서 (그러나 비배타적으로) 선택된 원소들을 포함한다. 반응 온도는 320 ~ 450 °C이다. 전체 압력은 1 ~ 5 바이다. 탄화수소 화합물 부분 압력은 5% ~ 15%이고 반응기 입구에서 O<sub>2</sub>/탄화수소 화합물 비는 0.5 ~ 4, 바람직하게 0.8 ~ 2, 보다 바람직하게 여전히 1 ~ 1.8, 보다 바람직하게 1.2 ~

1.6 이다.

[0137] 아크릴산을 제공하는 아크릴레이인의 산화 및 메타크릴산을 제공하는 메타크릴레이인의 산화를 위한 반응의 경우에, 적합한 촉매는 대부분 몰리브덴으로 이루어지고 다음 원소들: 바나듐, 텅스텐, 구리, 안티몬, 니오븀, 스트론튬, 인 또는 철에서 (그러나 비배타적으로) 선택된 원소들을 포함한다. 1 ~ 5 바의 전체 압력에 대해 작동 온도는 250 ~ 350 °C 이다. 알데히드 부분 압력은 5% ~ 15% 이고 반응기 입구에서 O<sub>2</sub>/알데히드 비는 0.3 ~ 1.2, 바람직하게 0.5 ~ 1 이다.

[0138] 본 발명에 따라 수행될 수 있는 다른 산화 반응은:

[0139] - 예를 들어 300 ~ 400 °C 의 온도 및 1 ~ 3 바의 압력에서, 프로필렌과 산소로부터 아크릴산의 생성이 있고, 부산물은 아크릴레이인, 아세트산, 말레산, 프로피온산, 아세트알데히드 및 아세톤이다.

[0140] - 예를 들어 230 ~ 290 °C 의 온도 및 10 ~ 30 바의 압력에서, 에틸렌 및 산소로부터의 에틸렌 산화물 생성이 있고, 부산물은 아세트알데히드와 포름알데히드이다.

[0141] - 예를 들어 220 ~ 300 °C 의 온도 및 2 ~ 6 바의 압력에서, 에틸렌, 염산 및 산소로부터 1,2-디클로로에탄의 생성이 있고, 부산물은 일산화탄소, 클로랄 및 다양한 염소화 화합물이다.

[0142] - 예를 들어 175 ~ 230 °C 의 온도 및 15 ~ 30 바의 압력에서, p-크실렌 및 산소로부터 테레프탈산의 생성이 있고, 부산물은 말레산 무수물, o-톨루엔산 및 벤조산이다.

[0143] 본 발명에 따른 반응기는 또한 암모니아 / 산소 / 불활성 가스 / 탄화수소 화합물을 혼합물을 포함한 가암모니아 산화 (ammonoxidation) 반응에 적합할 수도 있다. 사용될 수 있는 탄화수소 화합물은 프로필렌, 이소부텐, 아크릴레이인, 메타크릴레이인뿐만 아니라 방향족 화합물을 포함한다. 가암모니아산화 반응은 대응하는 산화 온도 보다 50 ~ 100 °C 높은 온도에서 수행된다. 본 발명에 따른 반응기는 주입 기기에 의해 하나 또는 다른 반응물질을 주입할 수 있도록 한다. 선택적으로, 주입된 반응물질은 반응기의 길이를 따라 교번될 수 있다.

바람직하게, 산소 (또는 공기/풍부 공기)는 주입 기기에 의해 주입된다. 그럼에도 불구하고, 아크릴레이인과 같은 알데히드의 가암모니아산화 반응의 경우에, 주입 기기에 의한 암모니아의 다단계 주입은 반응기 입구에서 피착물을 형성하려는 경향이 있는 부반응을 제한할 수 있다.

[0144] 예로서, (아세토니트릴, 하이드로시안산 및 일산화탄소를 공동 생성하면서) 아크릴로니트릴은 예를 들어 400 ~ 500 °C 의 온도 및 1 ~ 4 바의 압력에서 프로필렌 및/또는 프로판, 산소 및 암모니아로부터 생성될 수 있다.

[0145] 본 발명은 또한 플루오르화 프로세스, 다시 말해서 염소화 화합물로부터 플루오르화 화합물의 제조를 위한 프로세스를 수행할 수 있도록 한다. 바람직하게, 염소화 화합물을 플루오르화 수소 (HF) 와 반응시킴으로써 반응이 수행된다.

[0146] 염소화 화합물은 적어도 하나의 염소 원자를 가지는 임의의 분자일 수 있고 플루오르화 화합물은 적어도 하나의 플루오르 원자를 가지는 임의의 분자일 수 있다.

[0147] 바람직하게, 염소화 화합물은 F, Cl, I 및 Br (바람직하게 F 및 Cl)에서 선택된 하나 이상의 치환기를 포함하는 선형 또는 분지형 (바람직하게 선형) C<sub>2</sub> 또는 C<sub>3</sub> 또는 C<sub>4</sub> 또는 C<sub>5</sub> 알칸 또는 알켄이고, 치환기 중 적어도 하나는 Cl 이다.

[0148] 바람직하게, 플루오르화 화합물은 F, Cl, I 및 Br (바람직하게 F 및 Cl)에서 선택된 하나 이상의 치환기를 포함하는 선형 또는 분지형 (바람직하게 선형) C<sub>2</sub> 또는 C<sub>3</sub> 또는 C<sub>4</sub> 또는 C<sub>5</sub> 알칸 또는 알켄이고, 치환기 중 적어도 하나는 F 이다.

[0149] 보다 특히 바람직하게, 염소화 화합물은 F, Cl, I 및 Br (바람직하게 F 및 Cl)에서 선택된 하나 이상의 치환기를 포함하는 C<sub>3</sub> 알칸 또는 알켄이고, 치환기 중 적어도 하나는 Cl 이고, 플루오르화 화합물은 F, Cl, I 및 Br (바람직하게 F 및 Cl)에서 선택된 하나 이상의 치환기를 포함하는 C<sub>3</sub> 알켄이고, 치환기 중 적어도 하나는 F 이다.

[0150] 대안적으로, 염소화 화합물은 F, Cl, I 및 Br (바람직하게 F 및 Cl)에서 선택된 하나 이상의 치환기를 포함하는 C<sub>4</sub> 알칸 또는 알켄일 수 있고, 치환기 중 적어도 하나는 Cl 이고, 플루오르화 화합물은 F, Cl, I 및 Br (바람직하게 F 및 Cl)에서 선택된 하나 이상의 치환기를 포함하는 C<sub>4</sub> 알켄이고, 치환기 중 적어도 하나는 F 이다.

- [0151] 일 실시형태에 따르면, 플루오르화 화합물은 하이드로플루오로올레핀이다 (따라서 C1 치환기를 포함하지 않는다).
- [0152] 바람직하게, 반응하는 동안, 염소화 화합물의 적어도 하나의 C1 치환기는 F 치환기에 의해 대체된다.
- [0153] 플루오르화 화합물로 염소화 화합물의 변환은 직접 변환 (단 하나의 단계에서 또는 작동 조건의 단 하나의 조합에 따라) 및 간접 변환 (2 개 또는 2 개 초과 단계에서 또는 작동 조건의 한 가지 초과 조합을 이용함으로써) 을 포함한다.
- [0154] 보다 특히 바람직한 플루오르화 반응은:
- 2,3,3,3-테트라플루오로-1-프로펜 (HFO-1234yf) 을 제공하는 2-클로로-3,3,3-트리플루오로-1-프로펜 (HFCO-1233xf) 의 반응;
  - 2,3,3,3-테트라플루오로-1-프로펜 (HFO-1234yf) 을 제공하는 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판 (HCC-240db) 의 반응;
  - 2,3,3,3-테트라플루오로-1-프로펜 (HFO-1234yf) 을 제공하는 1,1,2,2,3-펜타클로로프로판 (HCC-240aa) 의 반응;
  - 2,3,3,3-테트라플루오로-1-프로펜 (HFO-1234yf) 을 제공하는 2,3-디클로로-1,1,1-트리플루오로프로판 (HCFC-243db) 의 반응;
  - 2,3,3,3-테트라플루오로-1-프로펜 (HFO-1234yf) 을 제공하는 1,1,2,3-테트라클로로-1-프로펜 (HCO-1230xa) 의 반응;
  - 2,3,3,3-테트라플루오로-1-프로펜 (HFO-1234yf) 을 제공하는 2,3,3,3-테트라클로로-1-프로펜 (HCO-1230xf) 의 반응;
  - 2-클로로-3,3,3-트리플루오로-1-프로펜 (HFCO-1233xf) 을 제공하는 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판 (HCC-240db) 의 반응;
  - 2-클로로-3,3,3-트리플루오로-1-프로펜 (HFCO-1233xf) 을 제공하는 1,1,2,2,3-펜타클로로프로판 (HCC-240aa) 의 반응;
  - 2-클로로-3,3,3-트리플루오로-1-프로펜 (HFCO-1233xf) 을 제공하는 2,3-디클로로-1,1,1-트리플루오로프로판 (HCFC-243db) 의 반응;
  - 2-클로로-3,3,3-트리플루오로-1-프로펜 (HFCO-1233xf) 을 제공하는 1,1,2,3-테트라클로로-1-프로펜 (HCO-1230xa) 의 반응;
  - 2-클로로-3,3,3-트리플루오로-1-프로펜 (HFCO-1233xf) 을 제공하는 2,3,3,3-테트라클로로-1-프로펜 (HCO-1230xf) 의 반응이다.
- [0166] 플루오르화 반응은, 6 ~ 100 초의 접촉 시간과 대기압 ~ 20 바의 압력으로, 전형적으로 3:1 ~ 150:1 의 HF 몰 비로 수행될 수 있다. 반응 온도는 200 ~ 450 °C 일 수 있다.
- [0167] HFCO-1233xf로부터 HFO-1234yf를 제조할 수 있도록 하는 프로세스의 구체적 예는 문헌 WO 2010/123154에 나타나 있다. 이 프로세스는 본 발명에 따른 반응기로 수행될 수 있다.
- [0168] 위의 플루오르화 반응에 사용되는 촉매는 담지될 수도 있고 그렇지 않을 수도 있다.
- [0169] 예를 들어, 그것은 금속 촉매, 다시 말해서 원소 금속, 금속 산화물, 금속 할로겐화물 및/또는 금속 염 유형, 특히 전이 금속 산화물 또는 할로겐화물 또는 이러한 금속의 옥시할로겐화물일 수 있다.
- [0170] 그것은 특히 안티몬 할로겐화물, 주석 할로겐화물, 탈륨 할로겐화물, 티타늄 할로겐화물, 철 할로겐화물 및 이 것의 조합물일 수 있다. 금속 염화물 및 플루오르화물, 예를 들어  $SbCl_5$ ,  $SbCl_3$ ,  $SbF_5$ ,  $SnCl_4$ ,  $TiCl_4$ ,  $FeCl_3$  및 이것의 조합물이 바람직하다.
- [0171] 다른 알맞은 촉매는 크롬을 기반으로 한 촉매, 예로, 크롬 옥시플루오르화물,  $Cr_2O_3$  (선택적으로 플루오르화 처리됨)과 같은 크롬 산화물, 크롬 플루오르화물 및 이것의 조합물이 있다.

- [0172] 다른 가능한 촉매는 알루미늄을 기반으로 한 촉매들이 있다 (예를 들어  $AlF_3$ ,  $Al_2O_3$  및 알루미늄 옥시플루오르화물).
- [0173] 촉매는 플루오르화 알루미나, 플루오르화 티타늄 이산화물, 플루오르화 스테인리스 강, 활성탄 및 흑연에서 선택될 수 있다.
- [0174] 그것은 크롬 및 마그네슘의 혼합물 (원소로, 염분, 산화물 또는 할로겐화물 형태) 또는 크롬 및 다른 금속의 혼합물 (원소로, 염분, 산화물 또는 할로겐화물 형태) 일 수 있다.
- [0175] 그것은 또한 담지체에 금속을 포함하는 촉매일 수 있다.
- [0176] 금속은 주기율표의 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 및 13 족에서 선택될 수 있고 특히  $Al$ ,  $Cr$ ,  $Mn$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Zn$ ,  $Ti$ ,  $V$ ,  $Ru$ ,  $Rh$ ,  $Pd$ ,  $Os$ ,  $Ir$ ,  $Pt$ ,  $Zr$ ,  $Mo$ ,  $Re$ ,  $Sc$ ,  $Y$ ,  $La$ ,  $Hf$ ,  $Cu$ ,  $Ag$ ,  $Au$ ,  $Ge$ ,  $Sn$ ,  $Pb$  또는  $Mg$ , 특히  $Al$ ,  $Cr$ ,  $Mn$ ,  $Ni$  또는  $Co$  일 수 있다. 그것은 란타나이드 (주기율표의 금속 58 내지 71) 일 수 있다. 촉매의 금속은 그 것의 활성화 또는 그것의 재생 중 금속 유도체로, 예를 들어 산화물, 할로겐화물 (플루오르화물, 브롬화물, 염화물), 옥시할로겐화물 또는 유사할로겐화물 (시안화물, 시안산염, 티오시안산염)로 변환될 수 있다.
- [0177] 담지체는 알루미늄, 알루미늄 할로겐화물 및 알루미늄 옥시할로겐화물, 알루미나, 활성 알루미나, 플루오르화 알루미나, 알루미늄 플루오르화물, 활성탄 (플루오르화 또는 비플루오르화) 및 흑연 (선택적으로 플루오르화)에서 선택될 수 있다.
- [0178] 촉매는, 예를 들어, 금속의 가용성 화합물 (예를 들어, 질산염 또는 염화물)의 용액에서 담지체의 침지에 의해 제조되거나, 대안적으로 용액은 담지체에 분무될 수 있다. 담지체는 건조되어 담지체 또는 금속을 부분적으로 또는 완전히 할로겐화하도록 가열에 의해 증기의 형태로 (예를 들어, 플루오르화 수소, 염산, 클로로플루오로탄화수소, 또는 또한  $SiF_4$ ,  $CCl_3F$ ,  $CCl_2F$ ,  $CHF_3$  또는  $CCl_2FCClF_2$ ) 할로겐화제와 접촉될 수 있다.
- [0179] 담지된 촉매의 예는 탄소에 담지된  $FeCl_3$ , 탄소에 담지된 알루미나, 탄소에 담지된 알루미늄 플루오르화물, 탄소에 담지된 플루오르화 알루미나, 알루미늄 플루오르화물에 담지된 마그네슘 플루오르화물, 보다 일반적으로 알루미늄 플루오르화물에 담지된 금속 (원소 금속, 금속 산화물, 금속 할로겐화물 및/또는 금속 염), 알루미나에 담지된 금속, 탄소에 담지된 금속, 또는 금속 혼합물이 있다.
- [0180] 담지된 촉매의 다른 예로는:  $Cr_2O_3$ 에 담지된 마그네슘 할로겐화물 또는 아연 할로겐화물, 탄소에 담지된 크롬 (III) 할로겐화물, 흑연에 담지된 크롬 및 마그네슘의 혼합물 (원소로, 산화물, 할로겐화물 또는 염분 형태), 흑연 또는 알루미나 또는 알루미늄 플루오르화물과 같은 알루미늄 할로겐화물에 담지된 크롬 및 다른 금속의 혼합물 (원소로, 염분, 산화물 또는 할로겐화물 형태) 이 있다.
- [0181] 담지된 촉매의 총 금속 함량은 (촉매의 총 종량에 대해) 바람직하게 0.1 중량% ~ 20 중량%, 예를 들어 0.1 중량% ~ 10 중량% 이다.
- [0182] 바람직한 실시형태는 크롬 및 니켈 양자를 포함하는 담지된 혼합 촉매인 특정 촉매를 사용한다. (금속 원소에 대해)  $Cr:Ni$  몰 비는 일반적으로 0.5 ~ 5, 예를 들어 0.7 ~ 2, 특히 1 균방이다. 촉매는 0.5 중량% ~ 20 중량% 의 크롬, 0.5 중량% ~ 20 중량% 의 니켈, 바람직하게 2% ~ 10% 의 각 금속을 포함할 수 있다. 이와 관련하여, 문헌 WO 2009/118628 및 특히 p.4, 1.30, ~ p.7, 1.16의 촉매에 대한 설명이 참조될 수 있다.
- [0183] 유리한 촉매는 결정질 알파-크롬 산화물 유형의 크롬 화합물을 포함하는 크롬계 촉매인데, 이 촉매에서 알파-크롬 산화물 래티스의 대략 0.05% ~ 6%의 원자는 3 가 코발트 원자로 대체된다 (선택적으로 플루오르화제로 처리됨). 이 주제에 대해 문헌 US 2005/0228202 가 참조된다.
- [0184] 촉매는 플루오르화될 수 있다. 플루오르화의 예로서, 가열과 함께 알루미나를 플루오르화 수소와 접촉시킴으로써 또는 주위 온도에서 수성 플루오르화 수소 용액을 분무함으로써 또는 용액에 알루미나를 침지시킴으로써, 그 후 건조시킴으로써 플루오르화 알루미나를 제조할 수 있다. 촉매의 플루오르화는 본 발명에 따른 반응기에서 수행될 수도 있고 그렇지 않을 수도 있다. 플루오르화 중 온도는 일반적으로 200 ~ 450 °C 이다.
- [0185] 촉매는 선택적으로  $Co$ ,  $Zn$ ,  $Mn$ ,  $Mg$ ,  $V$ ,  $Mo$ ,  $Te$ ,  $Nb$ ,  $Sb$ ,  $Ta$ ,  $P$  및  $Ni$  염과 같은 저 함량의 하나 이상의 공촉매를 포함할 수 있다. 바람직한 공촉매는 니켈이다. 다른 바람직한 공촉매는 마그네슘이다.
- [0186] 예를 들어, 미담지 크롬계 촉매는 선택적으로 코발트, 니켈, 아연 또는 망간에서 선택된 저 함량의 하나 이상의

공촉매를 포함할 수 있고 함침, 분말의 혼합 등과 같은 자체 공지된 프로세스에 의해 제조될 수 있다.

[0187] 공촉매가 존재할 때, 이 공촉매의 양은 1 중량% ~ 10 중량%, 바람직하게 1 중량% ~ 5 중량% 까지 다양할 수 있다. 공촉매는, 용매의 증발이 뒤따르는 수성 또는 유기 용액으로부터 흡착과 같은 자체 공지된 프로세스에 의해 촉매에 첨가될 수 있다. 바람직한 촉매는 공촉매로서 니켈 또는 아연을 갖는 순수 크롬 산화물이다. 대안적으로, 공촉매는 미세 혼합물을 제조하도록 분쇄함으로써 촉매와 물리적으로 혼합될 수 있다.

[0188] 다른 바람직한 촉매는 플루오르화 알루미나에 담지된 혼합된 크롬/니켈 촉매이다. 문헌 US 5,731,481 은 이 다른 촉매를 제조하기 위한 프로세스를 기술한다.

[0189] 활성화 전, 촉매는 바람직하게 질소와 같은 건조 가스로 건조하는 단계를 거친다. 건조 단계는 대기압 ~ 20 바 범위의 압력에서 수행될 수 있다. 건조 단계 중 촉매의 온도는 20 °C ~ 400 °C, 바람직하게 100 °C ~ 200 °C 의 범위에 있을 수 있다.

[0190] 촉매의 활성화는 바람직하게 HF 또는 플루오로- 또는 하이드로플루오로알칸 및/또는 산화제 (바람직하게 산소 또는 염소) 로 수행될 수 있다. 촉매의 재생은 하나 이상의 단계로 산화제 (바람직하게 산소 또는 염소) 및 선택적으로 HF 로 수행될 수 있다.

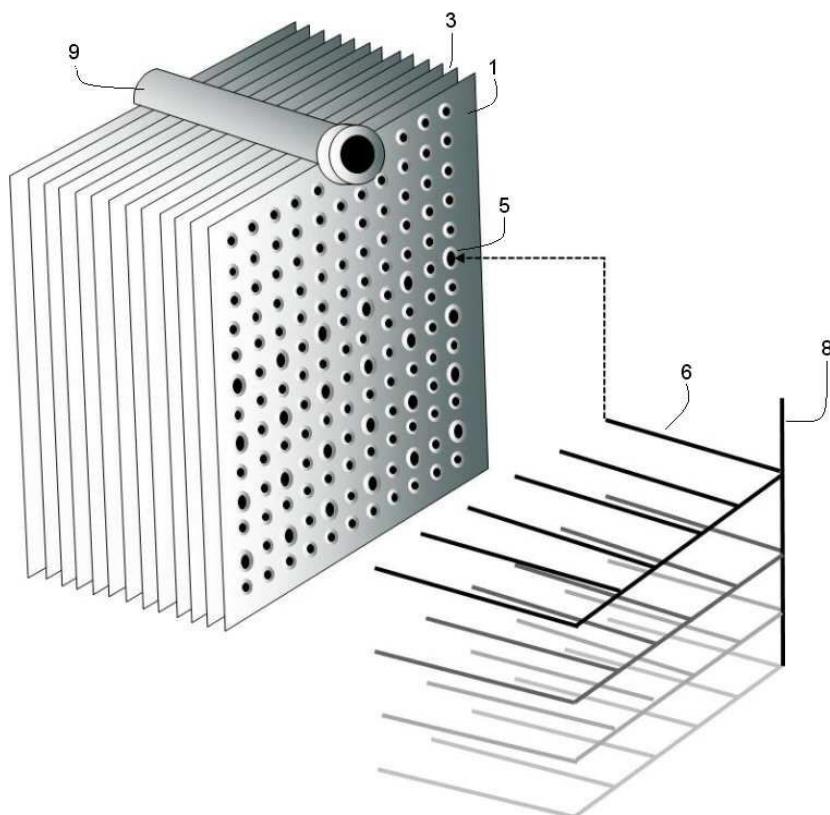
[0191] 촉매의 비활성화 지속기간을 연장하기 위해서, 산화제 및 염소화 화합물의 혼합물에 대해 예를 들어 0.05 mol% ~ 15 mol% 의 비율로 생성 단계 동안 산화제 (바람직하게 산소 또는 염소) 를 첨가할 수 있다.

[0192] 재생 단계 중 온도는 대략 250 ~ 500 °C 이고 대기압 ~ 대략 20 바의 압력일 수 있다. HF 가 산소와 조합하여 사용될 때, HF/산소 혼합물에 대해 산소 비율은 2 mol% ~ 98 mol% 일 수 있다.

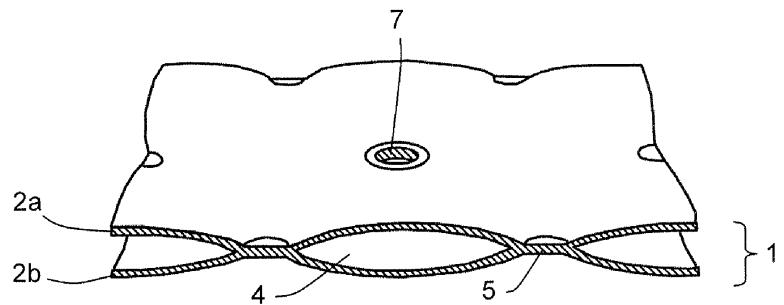
[0193] 본 발명은 특히 생성 단계 및/또는 재생 단계에서, 그리고 또한 선택적으로 촉매의 초기 활성화를 위해 반응기로 현장에서 산소 (염소) 의 주입을 수행할 수 있도록 한다.

## 도면

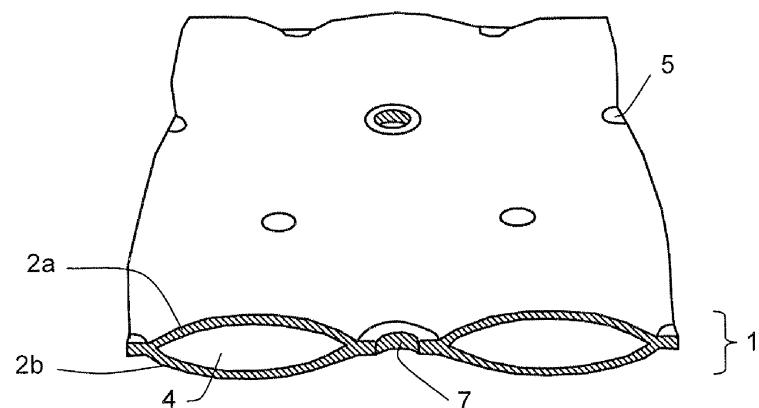
### 도면1



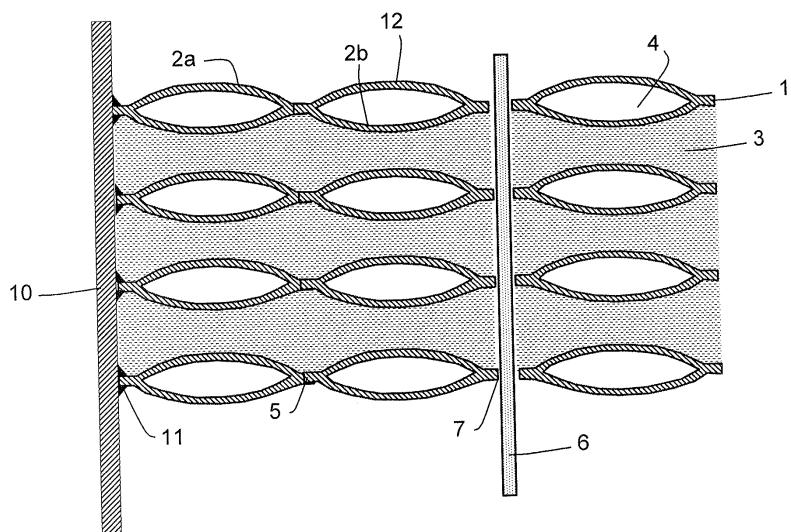
도면2



도면3



도면4



도면5

