

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4424991号
(P4424991)

(45) 発行日 平成22年3月3日 (2010.3.3)

(24) 登録日 平成21年12月18日 (2009.12.18)

(51) Int. Cl.

F I

CO 1 B 31/28 (2006.01)

CO 1 B 31/28

BO 1 J 8/06 (2006.01)

BO 1 J 8/06

請求項の数 22 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2003-570972 (P2003-570972)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成15年2月12日 (2003.2.12)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2005-525986 (P2005-525986A)		ア
(43) 公表日	平成17年9月2日 (2005.9.2)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/001372		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02003/072237		D - 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a f e n , G e r m a n y
(87) 国際公開日	平成15年9月4日 (2003.9.4)	(74) 代理人	100100354
審査請求日	平成16年10月27日 (2004.10.27)		弁理士 江藤 聡明
(31) 優先権主張番号	102 08 398.3	(72) 発明者	オルベルト, ゲールハルト
(32) 優先日	平成14年2月27日 (2002.2.27)		ドイツ、69221、ドセンハイム、フランクエンヴェーク、11
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ホスゲンを製造するための反応器およびホスゲンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1 基以上の円筒形の反応器 (1) において固体触媒の存在下で一酸化炭素と塩素の気相反応によってホスゲンを製造する方法であって、

反応器の長手方向に平行に並設され、末端部が管状プレート (3) に固定されている触媒管 (2) の束と、

反応器 (1) の各末端部にキャップ (4) と、

触媒管 (2) の間の中間空間 (5) に反応器の長手方向に対して垂直に並設され、反応器の内壁で相互に対向して交互に配置される通路 (7) を開放状態とする偏向板 (6) と、を有し、

触媒管 (2) に固体触媒が充填され、

気体の反応混合物が一方のキャップ (4) を介して反応器の一端側から触媒管 (2) を通って流れ、そして反応器 (1) の反対側の末端部から第 2 のキャップ (4) を介して取り出され、

液体の熱移動媒体が触媒管 (2) の周囲の中間空間 (5) を通って通過し、且つ、

当該方法の行われる 1 基以上の反応器が通路 (7) の領域に配管を有していないことを特徴とするホスゲンの製造方法。

【請求項 2】

偏向板 (6) は管状部として形成され、全ての偏向板 (6) は、それぞれ同寸法通路 (7) を開放し、各通路 (7) の面積は反応器の断面積に対して 5 ~ 2 0 % である請求項 1

に記載の方法。

【請求項 3】

100～1000本の触媒管(2)が含まれ、各々の触媒管(2)は、1.5～6.0mの範囲の長さ、2.0～4.0mmの範囲の壁厚、20～90mmの範囲の内径を有している請求項1又は2に記載の方法。

【請求項 4】

触媒管(2)と偏向板(6)の間に0.1～0.6mmの範囲の間隙(8)が設けられ、偏向板(6)が通路(7)の領域を除いて反応器の内壁に液密形態で固定される請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 5】

偏向板の厚さは8～30mmの範囲である請求項1～4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 6】

管状プレート(3)に通気孔及び/又は排出孔(9)が設けられ、補正機(10)が反応器の壁部に設けられ、そして出入口又は一部環状の溝(11)が熱移動媒体を導入及び排出するために反応器の壁部に設けられ、該出入口又は一部環状の溝(11)の反応器の内部へ向けた開口部は、円形または矩形の断面を有し、5～50%の範囲の開口割合を有している請求項1～5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 7】

反応器は、該反応器の中段の横断面に対して対称に構成されている請求項1～6のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 8】

反応器(1)は複数の領域を有し、個々の領域を分割板(14)によって液密形態で相互に分離して、熱移動媒体が反応器(1)内で所定の領域からその他の領域に流れないようにしたことを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 9】

2箇所以上の温度計測部を備えるマルチ熱電対(18)を収納し、反応器(1)より下方に開口する覆い(17)が1本以上の触媒管(2)に設けられている請求項1～8のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 10】

直列に連結された2基以上の反応器(1)で行われ、塩素残留量の濃度計測部(19)及び/又は温度計測部(20)を設けたことを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 11】

塩素残留量の濃度計測部(19)及び/又は温度計測部(20)は、上流側の反応器の下側キャップと下流側の反応器の上側キャップとの間の連結部材に設けられている請求項10に記載の方法。

【請求項 12】

直列に連結された2基以上の反応器(1)で行われる請求項1～10のいずれか1項に記載の方法であって、2番目の反応器の触媒管(2)は、最初の反応器(1)と比較して大きな内径の配管であり、20～110mmの範囲の内径を有し、反応器(1)は、これらの間にキャップ(4)を配設することなく直列に直接連結され、そしてスペーサー(16)が各反応器(1)の間に設けられていることを特徴とする方法。

【請求項 13】

2番目の反応器(1)及び/又はさらに他の反応器(1)は上流側の反応器(1)より小さな外部寸法を有している請求項10～12のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 14】

反応器(1)を安全チャンバーで包囲する請求項1～13のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 15】

熱移動媒体として、水、水酸化ナトリウム水溶液又は1種以上の炭化水素を使用し、気

10

20

30

40

50

体の反応混合物及び液体の熱移動媒体を交差向流又は交差並流で反応器（１）に通過させる請求項１～１４のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１６】

一酸化炭素と塩素を１．０１～１．１０の範囲のモル割合で上側から又は下側から触媒管（２）を通して通過し、そして反応器（１）の長手方向軸は鉛直方向にある請求項１～１５のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１７】

触媒管（２）に配置される固体触媒は、球、円錐、円筒、押出物、リング又はペレットの形の活性炭又は少なくとも部分的に開放気孔を有する炭素フォームであり、触媒管（２）の、気体の反応混合物が供給される末端部の領域に、該触媒管（２）の全長に対して５～２０％の長さに不活性材料が充填されている請求項１～１６のいずれか１項に記載の方法。

10

【請求項１８】

触媒管（２）は、熱移動媒体側で $500 \sim 2000 \text{ W/m}^2/\text{K}$ の範囲の熱移動係数を有している請求項１～１７のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１９】

固体触媒の存在下一酸化炭素と塩素の気相反応によってホスゲンを製造するのに用いられる円筒形の反応器（１）であって、

該反応器は、

反応器の長手方向に平行に並設され、末端部が管状プレート（３）に固定されている触媒管（２）の束と、

20

反応器（１）の各末端部にキャップ（４）と、

触媒管（２）の間の中間空間（５）に反応器の長手方向に対して垂直に並設され、反応器の内壁で相互に対向して交互に配置される通路（７）を開放状態とする偏向板（６）と、を有し、

通路（７）の領域に配管を有しておらず、

触媒管（２）に固体触媒が充填され、

気体の反応混合物が一方のキャップ（４）を介して反応器の一端側から触媒管（２）を通して通過し、そして反応器（１）の反対側の末端部から他方のキャップ（４）を介して取り出され、

30

液体の熱移動媒体が触媒管（２）の周囲の中間空間（５）を通して通過し、且つ、

最下部の偏向板（６）と最上部の偏向板（６）は、連続する偏向板（６）の間の距離と比較してそれぞれ管状プレート（３）からなおいっそう離れており、触媒管（２）と偏向板（６）の間に $0.1 \sim 0.6 \text{ mm}$ の範囲の間隙（８）が設けられ、そして触媒管（２）がステンレススチール又は２相スチールから作製されていることを特徴とする反応器（１）。

【請求項２０】

最下部の偏向板（６）と最上部の偏向板（６）は、二枚の連続する偏向板（６）の間の距離と比較して、それぞれの管状プレート（３）から１．５倍離れている請求項１９に記載の反応器（１）。

40

【請求項２１】

偏向板（６）は管状部として形成され、全ての偏向板（６）は、同寸法通路（７）を開放し、各通路（７）の面積は反応器の断面積に対して５～２０％であり、触媒管（２）と偏向板（６）との間に $0.2 \sim 0.3 \text{ mm}$ の範囲の間隙（８）が設けられている請求項１９又は２０に記載の反応器（１）。

【請求項２２】

$100 \sim 10000$ 本の触媒管（２）を有し、各々の触媒管（２）は、 $1.5 \sim 6.0 \text{ m}$ の範囲の長さ、 $2.0 \sim 4.0 \text{ mm}$ の範囲の壁厚、 $20 \sim 90 \text{ mm}$ の範囲の内径を有している請求項１９～２１のいずれか１項に記載の反応器（１）。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体触媒の存在下において一酸化炭素と塩素の気相反応によってホスゲンを製造するための反応器、装置、および該反応器または装置を用いるホスゲンの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ホスゲンは、固体の触媒、好ましくは活性炭の存在下において一酸化炭素と塩素との接触気相反応により工業的に製造される。反応は、強い発熱反応であり；形成エンタルピーは -107.6 kJ/mol である。反応は、多管式反応器中においてUllmanns Enzyklopaedie der technischen Chemie, 第A19巻, 413-414頁に記載の方法によって行われるのが一般的である。この方法において、3～5mmの範囲の粒径を有する顆粒状の触媒が50～70mmの範囲の内径を有する配管に設けられている。反応は40～50℃で開始し、配管の温度が約400℃の昇温し、その後急速に低下する。全ての塩素を反応させて、塩素非含有ホスゲンが得られるように一酸化炭素を僅かに過剰に用いる。反応は、大気圧下か、または過圧下、屢々、2～3パールの範囲の条件で行うことができ、これにより、ホスゲンを冷却水によって凝縮することができる。

10

【0003】

ホスゲンは、化学における実質的に全ての部門において中間体および最終生成物の製造で重要な化学物質である。量の点から見て、最も大きな用途は、ウレタン化学でのジイソシアネートの製造、特にトリレンジイソシアネートおよびジフェニルメタン4,4'-ジイソシアネートの製造である。

20

【0004】

触媒管の間で循環する熱移動媒体を用いた反応熱の除去を改善するために、触媒管の間に偏向板を設置し、触媒管に対して熱移動媒体の横方向の流れを生じさせている。

【0005】

ホスゲンを製造するのに用いられる公知の多管式反応器には、反応器の内部の空間を最大限利用するために配管が完全に充填され、そして触媒管の間に偏向板が設けられている。これらの偏向板は、比較的短く保持され、すなわち、これらの偏向板は、反応器の内壁まで及ばない偏向領域に設置されるが、その代わりにこれらの偏向板により、反応器の全断面積に対して約25～30%の割合を開放している。偏向板をこのように設置するのは、熱移動媒体によりもたらされる圧力降下とこれによる熱移動媒体の循環ポンプに対する稼働コストを制限するためである。偏向領域において、熱移動媒体の流れを、触媒管の周囲で横方向の流れから長手方向の流れに変更する。さらに触媒管は冷却されていないので、偏向領域において腐食についての問題が触媒管で生じる。

30

【0006】

【非特許文献1】Ullmanns Enzyklopaedie der technischen Chemie, 第A19巻, 413-414頁

【発明の開示】

【0007】

本発明の目的は、偏向領域における触媒管の腐食についての不具合を回避し、そしてホスゲンの製造に用いられ、特定の見かけ速度 (superficial velocity) を上昇可能であることから、より高い能力を有する反応器を提供することにある。

40

【0008】

本発明者等は、上記目的が固体触媒の存在下で一酸化炭素と塩素の気相反応によってホスゲンを製造するのに用いられる反応器であって、該反応器は、反応器の長手方向に平行に並設され、末端が管状プレートに固定され且つ反応器の各端部の位置でキャップを有する触媒管の束と、触媒管の間の中間空間に反応器の長手方向に対して垂直に並設され、反応器の内壁において相互に対向して交互に配置される通路を開放状態とする偏向板とを有し、触媒管に固体触媒が充填され、気体の反応混合物が一方のキャップを介して反応器の

50

一端側から触媒管を通して通過し、そして第2のキャップを介して反応器の他方側から取り出され、液体の熱移動媒体が触媒管の周囲の中間空間を通して流れ、且つ通路の領域に配管を有していないことを特徴とする反応器により達成されることを見出した。

【0009】

本発明に関して、通路なる用語は、偏向板の自由末端と反応器の内壁との間の領域を称するものである。

【0010】

本発明により規定される通路の領域において反応器の内部を開放状態とすることにより、触媒管の合計数を少なくして反応器に収納したにもかかわらず、ホスゲンを製造するのに用いられる反応器の能力を、内部の容積を変えず、そして冷却液の量を増やした状態で配管が完全に充填された反応器と比較して、1.5～2.0倍向上可能であることが見出された。

10

【0011】

さらに、固体触媒の存在下で一酸化炭素と塩素の気相反応によるホスゲンの製造に用いられる本発明の反応器は、反応器壁での熱応力を一様にする補正機無しであっても構成可能であることが見出された：すなわち、発熱反応に起因する触媒管壁の温度上昇が配管壁部の小領域でのみ起こるので、その温度上昇を触媒管の長さで十分に適応することができ、そして管状プレートでの触媒管の連結部の溶接シームに対する応力を小さくできることが見出された。この効果は、触媒管の長さを長くすると大きくなり、特に触媒管の長さが2.5mを超える場合に大きくなる。反応器壁上の補正機を省略した結果、反応器は全体として堅くなり、よって、管状プレートを薄くすることができる。これにより、装置を有利に軽量化し、さらに、装置の全長が不変の場合、触媒充填物を収納するのに利用することができる触媒管の長さは十分となり、対応して反応器の運転時間も増大する。したがって、例えば触媒充填物を約40cm長くすることができ、これにより一年程度の反応器の運転時間の増大がもたらされる。さらに、補正機無しの反応器は安価である。

20

【0012】

本発明の反応器の幾何構造は、原則としていかなる限定を受けない。円筒形の形状を有しているのが好ましいが、例えば正方形または長方形の断面を有するその他の形状についても可能である。

【0013】

触媒管の束、すなわち多数の触媒管を、反応器の長手方向に対して相互に平行に配置する。触媒管の数は、100～10000本の範囲が好ましく、特に1000～3500本の範囲である。

30

【0014】

触媒管は、耐腐食性の材料、例えばステンレススチール、好ましくは2相スチール1.4462、ステンレススチール1.4571またはステンレススチール1.4541から作製されている。反応器全体として、上述の材料から作製されているのが好ましく、特に2相スチールまたはステンレススチールから作製されている。

【0015】

各々の触媒管は、2.0～4.0mmの範囲、特に2.5～3.0mmの範囲の壁厚、および20～90mmの範囲、好ましくは30～35mmの範囲の内径を有しているのが好ましい。

40

【0016】

触媒管の長さは、1.5～6.0mの範囲であるのが好ましく、特に2.0～3.5mの範囲である。

【0017】

触媒管を反応器の内部に配置して、直接隣接する触媒管の各中心の間隔の、各触媒管の外径に対する比が1.15～1.4の範囲、好ましくは1.2～1.3の範囲とし、そして触媒管を反応器内に三角形の頂点で配置するようにする。

【0018】

50

2 箇所の末端部（両端部）で、接触管を管状プレートに液密形態（耐液形態）で固定し、好ましくは溶接する。管状プレートも同様に、耐腐食性材料、好ましくはステンレスチール、特に 2 相スチール、特に好ましくは触媒管と同一の材料から構成される。

【 0 0 1 9 】

反応器の内径は、円筒形の装置である場合、0.5 ~ 6.0 m の範囲であり、好ましくは 1.0 ~ 3.0 m の範囲である。

【 0 0 2 0 】

反応器の両末端部は、外側からキャップで封鎖されている。反応混合物は、一方のキャップから触媒管に供給され、そして生成物流を反応器の他方の末端部におけるキャップから取り出す。

10

【 0 0 2 1 】

ガス流を均一に分散するのに用いられる、例えばプレートの形、特に穿設板の形のガス分散器をキャップに設けるのが好ましい。

【 0 0 2 2 】

触媒管の間における中間空間に、反応器の長手方向に対して垂直に偏向板を配置して、反応器の内壁で相互に対向して交互に配置される通路を開放状態としている。偏向板は、反応器内部で循環する熱移動媒体を触媒管の間の中間空間に逸らして（偏向させて）、熱移動媒体が触媒管に対して横方向に流れるようにして、熱の除去を改善する。触媒管に対するこの有利な横方向の流れを達成するために、偏向板によって、反応器の内壁の対向側で交互に熱移動媒体の通路を開放状態にする必要がある。

20

【 0 0 2 3 】

偏向板の数は、約 6 ~ 21 枚の範囲とするのが好ましい。偏向板は、相互に等距離で配置されるのが好ましいが、最下部の偏向板と最上部の偏向板は、それぞれ管状プレートから、連続する二枚の偏向板の間の距離より長い距離、好ましくは約 1.5 倍の距離をもって離れているのが特に好ましい。

【 0 0 2 4 】

開放状態に保たれた通路は、原則として任意の形状を有することができる。円筒形の反応器の場合、円形のセグメントからなる形状（環状部）を有しているのが好ましい。

【 0 0 2 5 】

全ての偏向板により同寸法通路を開放状態に保つのが好ましい。

30

【 0 0 2 6 】

各通路の面積は、反応器の断面積に対して 5 ~ 20 % の範囲が好ましく、特に 8 ~ 14 % の範囲である。

【 0 0 2 7 】

偏向板は、触媒管の周囲にシールを形成せず、熱移動媒体の全流量に対して、40 容量 % 以下の漏れ流量とすることができるのが好ましい。この目的のために、触媒管と偏向板の間に 0.1 ~ 0.6 mm の範囲、好ましくは 0.2 ~ 0.3 mm の範囲の幅を有する間隙を設ける。

【 0 0 2 8 】

偏向板は、通路の領域を除いて反応器の内壁に対して液密シールを形成して、反応器の内壁で追加の漏れ流量が生じないようにするのが有利である。

40

【 0 0 2 9 】

偏向板は、耐腐食性材料、好ましくはステンレスチール、特に 2 相スチールから作製され、8 ~ 30 mm の範囲、好ましくは 10 ~ 20 mm の範囲の厚さを有しているのが好ましい。

【 0 0 3 0 】

触媒管に固体触媒、好ましくは活性炭を充填する。触媒管の触媒床は、0.33 ~ 0.5 の範囲、特に 0.33 ~ 0.40 の範囲の自由体積を有しているのが好ましい。

【 0 0 3 1 】

両方の管状プレートに通気孔及び / 又は排出孔が、特に、反応器の断面に亘って対称に

50

配置される複数、好ましくは 2 ~ 4 箇所 に設けられ、通気孔及び / 又は排出孔の外側へ向けての開口部により、反応器の外壁に溶接されるハーフシェル (half-shell) がもたらされるのが好ましい。

【 0 0 3 2 】

熱膨張に平衡を保たせるために、反応器の外側壁に補正機を設けるのが有利である。

【 0 0 3 3 】

熱移動媒体を触媒管の間の中間空間に導入するか、またはその空間から排出させるのは、反応器の外側壁の出入口または一部環状の溝 (part-ring channel) を介して起こるのが好ましく、その出入口または一部管状の溝は、反応器の内部への開口部を有し、好ましくは円形または矩形状の断面を有し、そして 5 ~ 50 % の範囲、好ましくは 15 ~ 30 % の範囲の開口割合を有している。

10

【 0 0 3 4 】

反応器は、この反応器の中段の横断面に対して対称であるのが好ましい。したがって、この好ましい実施の形態において、直立型反応器は、同一の上側部分および下側部分を有している。本発明の目的のため、反応器を支持するために働く全ての連結部および反応器ブラケットは、対称に配置されることを意味する。触媒は、ホットスポット領域の移動の結果として反応が進行することから、異なる領域で種々の割合で消費される。同様に、種々の領域で触媒管に異なる応力が付され、ホットスポット領域で最も大きい応力が生じる。このホットスポット領域において、触媒管の漏れによる危険をもたらす触媒管の内壁での腐食が最初に起こる。漏れ配管の場合、反応器全体では、触媒充填物と熱移動媒体を空にする必要があり、そして取り出された触媒充填物を何日間にも亘って窒素でフラッシュする必要がある。漏れ配管を取り替えて、触媒で再充填する必要がある。このような危険は、腐食が所定の臨界度に到達する前の適当な時期に反応器を変えることが可能となる上述の対称配置によって解消することができ、したがって、ホットスポット領域が、事前に応力に殆ど付されなかった触媒管の一部に移動する。これにより、反応器の運転時間を大幅に増やすことができ、屢々、倍增させることが可能となる。

20

【 0 0 3 5 】

有利な実施の形態において、本発明の反応器は複数の領域、特に 2 個または 3 個の領域 (異なる冷却が各領域で利用される) を有している。2 領域の反応器が特に好ましい。この実施の形態は、臭素をほとんど含んでいない塩素がホスゲンを形成するための反応の出発物質として使用される場合に特に有利に用いることができる。この場合、ホスゲンを形成するための反応は、臭素含有塩素が用いられたときよりゆっくり進行することが発見された。このための反応は、塩素との反応を促進する活性炭を用いた臭素のフリーラジカル形成であっても良い。例えば、臭素をほとんど含んでいなかった塩素を用いたことに起因して、ホスゲンの形成反応がよりゆっくり進行する場合、原則として、ホスゲンへの合計転化率を、熱移動媒体の入口温度の上昇によって増大させることが可能であろう。しかしながら、これは限られた程度しか起こらない。なぜなら、液体の熱移動媒体は触媒管の外側壁で沸騰可能であることから、矛盾しない熱の移動と矛盾しない反応条件がもはや確保されないからである。

30

【 0 0 3 6 】

このような理由から、有利な実施の形態として、異なる冷却が行われる 2 領域、すなわち、反応混合物の流動方向に対して第 1 の領域、すなわち主反応領域での強冷却と、第 2 の領域、すなわち後反応領域または残りの転化が起こる領域での弱冷却が起こる 2 領域反応器が提供される。第 1 の領域での冷却は、第 2 の領域より低温の熱移動媒体を用いて行われるのが好ましい。

40

【 0 0 3 7 】

熱移動媒体が反応器内の一方の領域から他方の領域に流れることができないように、触媒管の間の中間空間で分割板を用いることによって 2 個の領域を相互に液密形態で分離する。触媒管を分割板に入り込ませるか、または触媒管を水压で広げて、シールを形成する。分割板の厚さは 15 ~ 60 の範囲が有効であり、30 ~ 50 mm の範囲が好ましい。

50

【 0 0 3 8 】

3 領域または多領域の反応器の場合、2 枚以上の分割板を、個々の領域を相互に分離するように対応して設ける。

【 0 0 3 9 】

熱応力を均一にするために、補正機を各々の反応領域で反応器の壁部に設けるのが有効である。

【 0 0 4 0 】

2 領域反応器の場合、領域 1 の領域 2 に対する長さ比は、1 : 1 ~ 3 : 1 の範囲とすることができ、2 : 1 とするのが有効である。

【 0 0 4 1 】

2 領域反応器における触媒管の全長は、屢々、2 . 5 ~ 6 . 0 m の範囲であり、3 . 0 ~ 4 . 0 m の範囲が好ましい。

【 0 0 4 2 】

反応の進行を、第 2 領域からの熱移動媒体の出口温度によってモニターすることができる。そこでの温度が適当に上昇した場合、反応領域が反応器の下側領域に移ったことを示している。

【 0 0 4 3 】

第 2 領域において、第 1 領域と比較して、小さな体積流量の熱移動媒体を必要とする。第 2 領域から出る熱移動媒体の流れを第 1 領域に入る熱移動媒体の流れと組み合わせて、熱移動媒体の合計体積を大きくして第 1 領域に流すことができる。

【 0 0 4 4 】

熱移動媒体の偏向板では、2 領域、3 領域または多領域の反応器の全ての領域で配管を有していないのが好ましい。

【 0 0 4 5 】

2 箇所以上の温度計測部を備えるマルチ耐熱対 (multithermocouple) を収納するのに用いられる覆い (外装) は、その開口末端が反応器の下側にあり、1 本以上の触媒管に設けられるのが好ましい。覆いは、出入口を間に介して反応器の下側キャップを通じて挿入される。覆いを触媒管の下側領域に配置するのが有効である。なぜなら、この領域において反応温度が低温だからである。一般に、ホスゲン反応器における触媒管の上側領域の温度は高く、これに対応して、ホスゲンと塩素を含む攻撃的な反応混合物の結果として、材料に対する応力は大きくなる。他方で、覆いを上記の提案のように触媒管の下側領域に配置する場合、覆いの材料に対する応力は、そこでの温度がより低温であるため低くなる。マルチ耐熱対はハードワイヤード (結線接続: hard-wired) であるのが好ましく、2 箇所以上、好ましくは 10 箇所以下の、規則正しく一定間隔をおいた温度測定部を有している。温度の測定により、反応の進行をモニターすることができ、そして触媒の活性と触媒の取り替えるのに適当な時間に関して推定することができる測定値が得られる。

【 0 0 4 6 】

さらに本発明は、固体触媒の存在下で一酸化炭素と塩素の気相反応によってホスゲンを製造するのに用いられる装置であって、上述の 2 基以上の反応器を直列に連結し、塩素残留量の濃度計測部及び / 又は温度計測部を設けたことを特徴とする装置を提供する。塩素残留量の濃度計測部及び / 又は温度計測部は上流側の反応器の下側キャップと下流側の反応器の上流側キャップとの間の連結部材に設けることが好ましい。

【 0 0 4 7 】

2 基の反応器を直列に連結し、2 番目の反応器の触媒管は、最初の反応器より大きな内径の配管を有し、特に 20 ~ 110 mm の範囲、好ましくは 60 ~ 90 mm の範囲の内径を有している。

【 0 0 4 8 】

別の実施の形態において、2 基以上の反応器を、間にキャップを配置することなく直列に直接連結することも可能である。2 基の反応器を直列に直接連結するのが好ましい。隣接する管状プレート、すなわち最初の反応器の下側管状プレートと 2 番目の反応器の上側

10

20

30

40

50

管状プレートは、これらを所定距離だけ離すように保持するスペーサーを用いて相互に連結することによって、最初の反応器の触媒管を出る反応混合物の横方向の混合をしてから、2番目の反応器に導入することができる。

【0049】

上述の反応器または装置は、安全チャンバーによって有利に包囲され得る。この場合、2番目の反応器及び／又は他の反応器は、上流側の反応器より小さな外部寸法を有しているので、これらを容易に配置することができる。

【0050】

さらに本発明は、上述の反応器中で固体触媒の存在下に一酸化炭素と塩素の気相反応によるホスゲンの製造方法を提供する。

10

【0051】

本発明の方法で用いられる液体の熱移動媒体は、水、水酸化ナトリウム水溶液または1種以上の炭化水素、好ましくは塩素化炭化水素、特にモノクロロベンゼンであるのが好ましい。

【0052】

本発明の方法は気体の反応混合物と熱移動媒体の流れ方向に関して限定されるものではなく；気体の反応混合物および液体の熱移動媒体を交差向流（cross-countercurrent）または交差並流（交差等潮流：cross-cocurrent）で反応器に通過させることも可能である。気体の反応混合物は、キャップを介して反応器の触媒管を通して頂部から底部に向かってまたは底部から頂部に向かって通過することも可能である。

20

【0053】

触媒管に設置される触媒は、特に球、円錐、押出物、リングまたはペレットの形の活性炭であるのが好ましい。触媒管の、気体の反応混合物が供給される末端位置に最も近い領域に、その触媒管の全長に対して、5～20%、好ましくは5～10%の長さまでに不活性材料を充填するのが特に好ましい。

【0054】

少なくとも部分的に開放気孔を有する炭素フォームを、触媒として触媒管に有利に配置することができる。かかる触媒は、極めて広い内部表面積のために特に有効である。

【0055】

触媒管は、特に、熱移動媒体に対する触媒管の熱移動係数が $500 \sim 2000 \text{ W/m}^2 / \text{K}$ の範囲、特に $1000 \sim 1500 \text{ W/m}^2 / \text{K}$ の範囲となるように反応器の内部に配置することによって形成されるのが好ましい。

30

【0056】

本発明の方法は、反応器の長手方向軸が鉛直方向に配置されている条件で、一酸化炭素と塩素を1.01～1.10の範囲、特に1.03～1.06の範囲のモル比で触媒管を頂部から底部に向かってまたは底部から頂部に向かって通過させることによって行われるのが好ましい。

【0057】

本発明の方法において、反応器内の圧力は2～10バール（絶対圧）の範囲とするのが好ましく、特に3～5バールの範囲である。

40

【0058】

反応器を通過する見かけ速度は、流れが発生する反応管の断面積 1 m^2 、1秒あたり0.5～4 kgのホスゲンとするのが好ましく、特に、流れが発生する反応管の断面積 1 m^2 、1秒あたり1.5～3 kgのホスゲンとする。したがって、この見かけ速度よれば、従来のホスゲン反応器に比べて高くすることになる。

【0059】

以下の図面および実施例により本発明を説明する。

【0060】

図面において、

図1は、反応混合物と熱移動媒体を交差向流とした本発明による反応器の第1の実施の

50

形態における縦断面を示し、

図 2 は、本発明による反応器に別の実施の形態における縦断面を示し、反応混合物と熱移動媒体が交差並流で運ばれ、そして反応混合物が入る領域において触媒管に不活性材料が充填され、

図 3 は、図 1 または図 2 に示されている本発明の反応器における A - A 面の断面を示し、

図 4 は、図 3 の横断面の一部を示し、

図 5 ~ 図 7 は、それぞれ図 1 または図 2 における縦断面の一部を示し、

図 8 は、2 領域反応器の好ましい実施の形態を示し、

図 9 は、図 8 の反応器の細部を示し、

図 10 は、3 領域反応器の好ましい実施の形態を示し、

図 11 は、2 基の反応器を相互に上方に直接配置し、両方の反応器で熱移動媒体の偏向領域に配管を有していない場合の好ましい実施の形態を示し、

図 12 は、2 基の反応器の相互に上方に直接配置し、2 番目の反応器が全ての場所で配管を有している場合の他の好ましい実施の形態を示し、

図 13 は、2 基の反応器を直列に連結した装置を示し、そして

図 14 は、耐熱対を収納するのに用いられる覆いを備えた図 13 の一部を示している。

【0061】

これらの図面において、同一の引用番号は、同一または類似の機構を示している。

【0062】

図 1 は、本発明による反応器 1 の好ましい実施の形態である縦断面を示し、反応器 1 の長手方向に相互に平行して固定され、管状プレート 3 で封鎖される触媒管 2 の束を有し、反応器 1 の両末端部にキャップ 4 と好ましくはキャップ 4 に配置されるガス分散器 12 とを備えている。液体の熱移動媒体が流れる触媒管 2 の間の中間空間 5 において、偏向板 6 が、反応器の長手方向に垂直に配置されて、開放状態の通路 7 を反応器の内壁で相互に対向して互い違いに配置するようにしている。

【0063】

出入口または環状溝部 11 が、熱移動媒体の導入および排出のために設けられている。熱応力を一様にするために、補正機 10 が反応器の壁部に設けられている。

【0064】

図 2 に示される他の好ましい実施の形態は、図 1 に示される実施の形態と、反応混合物および熱移動媒体の流れ（交差並流）の点で異なっている。

【0065】

図 2 に示すように、触媒管 2 には、気体の反応混合物が入る領域に不活性材料が充填されているのが好ましい。

【0066】

図 3 における横断面では、通路 7 の好ましい形状、すなわち通路 7 の環状部の形状を示しており、反応器の内壁の領域で偏向板 6 により開放状態に保たれている。

【0067】

図 4 は、三角形の頂点にて、即ち、直接隣接する触媒管の各々の中心の間において同一の距離 t にて触媒管 2 の好ましい配置を示している。

【0068】

図 5 の拡大図は、触媒管 2 と偏向板 6 との間で好ましく設けられる間隙 8 について示している。

【0069】

図 6 では、管状プレート 3 において外側に向けての通気孔及び / 又は排出孔 9 について好ましい実施の形態を示している。外側に向かう通気孔及び / 又は排出孔の開口部は、図 6 に示されるように、収集機としての溶接ハーフシェルによって被覆されているのが好ましい。

【0070】

10

20

30

40

50

図7は、排出口13を用いた別の種類の排出について示している。この目的のために、反応器の壁部に開口部を穿設し、出入口を、好ましくは管状プレート3の下側約20mmに溶接する。

【0071】

図8の縦断面で示される反応器は、触媒管2の間の中間空間5を第一の上側領域と第二の下側領域に液密形態で分割する分割板14を有している。図から明らかなように、本発明を行う好ましい方法において、第二の領域から出る熱移動媒体のサブストリーム（副流）を、第一の領域に供給される熱移動媒体の流れと混合することができる。

【0072】

図9は、図8に示される反応器の詳細、即ち、分割板14内で触媒管2を液密状態で挿入配管拡大または水圧（液圧）配管拡大することについて示しており、これにより、触媒管2と分割板14との間の間隙15を詰める。

【0073】

図10は、分割板14によって液密形態で相互に分離された3つの領域を有する反応器1の別の好ましい実施の形態について示している。

【0074】

図11は、2基の反応器を直接直列に連結し、上流側の反応器の下側キャップと下流側の反応器の上側キャップを省略した配置を示している。スペーサー16が、上流側反応器の下側管状プレートと下流側反応器の上側管状プレートとの間に設けられている。両方の反応器は、熱移動媒体の偏向領域において配管を有していない。

【0075】

図12に示される実施の形態は、上記の実施の形態と、2番目の反応器が全ての場所で配管を有している、即ち、熱移動媒体の偏向領域においてでさえ触媒管を設けている点で異なっている。

【0076】

図13は、2基の反応器1を直列に連結し、覆い17を有している装置を示しており、覆い17は、第一の反応器1の下側キャップ4を介して外側に向けて開口し、マルチ熱電対18を収納するために働いている。2基の反応器1の間における連結部材において、残留塩素量の濃度計測室19と温度計測部20が設けられている。

【0077】

図14においては、反応器1の下側キャップ4で出入口22を介して外側に向かって開口する覆い17において複数の温度計測部を有するマルチ熱電対18の配置を示している。図14に詳細に示されているように、触媒管2での触媒の担体21（支持部21）についても示している。

【0078】

本発明を以下の実施例によって説明する：

7087kg/h（時）の塩素および2913kg/hの一酸化炭素を、1256本の触媒管（各々、配管の長さ3000mm、配管の内径39.3mmおよび壁部の厚さ2.6mm）を有する円筒形の多管式反応器の触媒管に通過させ、これらの触媒管に、反応混合物が供給される領域で200mmの長さまでに不活性のセラミック材料が充填され、次いで、2700mmの長さまでに、活性炭を備え、4mmの円筒状触媒粒径と5mmの長さおよび多孔率0.404を有する円筒形触媒からなる触媒床が、反応ガスの吸気圧の条件下、即ち反応器の上流側の反応ガスの圧力が4バールの絶対圧の条件下で充填されて、約10000kg/hのホスゲンの生成物流を得た。

【0079】

反応器には、環状の部分からなる形状を有し、反応器の全断面積の約15%に相当する通路を開放状態とする10枚の偏向板が設けられ、これらの通路を、各偏向板の自由末端と反応器の内壁部との間の領域において交互に配置した。

【0080】

触媒管は、2相スチール1.4462から作製された。

【 0 0 8 1 】

一酸化炭素と塩素の 1 . 0 4 2 2 6 のモル比の反応混合物を、頂部から触媒管を通して下方に向かって通過させた。液体の冷却媒体、即ち、モノクロロベンゼンを、触媒管の間の領域において底部から上方に向かって反応器に通過させた。

【 0 0 8 2 】

反応混合物の導入温度は 5 0 であつた。液体の冷却媒体、即ち、モノクロロベンゼンの導入温度は 6 0 であつた。

【 0 0 8 3 】

上述の装置および処理条件は、従来技術による比較実施例と本発明の方法による実施例で変わらないようにした。唯一の差は、従来技術の反応器が熱移動媒体の通路の領域に十分な数の配管を有している、即ち、2 0 0 本の配管が偏向板の末端部の通路の領域に含まれていることである。

10

【 0 0 8 4 】

これと対照的に、本発明の反応器は、熱移動媒体の偏向領域、即ち、偏向板の末端部の通路領域において配管を含んでいなかった。

【 0 0 8 5 】

従来技術の反応器の場合、以下の表に、熱移動媒体の偏向領域における触媒管と、熱移動媒体が横方向に流れる触媒管、即ち、熱移動媒体の偏向領域の外側における触媒管との間の重要な差異について示している。

20

【 0 0 8 6 】

【表 1】

	偏向領域の 触媒管	横方向の流れが 生じる触媒管
冷却媒体から配管の 壁部への熱移動係数	200 W/m ² /K	800 W/m ² /K
内側での配管壁の 温度	295.9°C	151.8°C
触媒床での最大反応温 度の平均	568.5°C	545.5°C

30

【 0 0 8 7 】

偏向領域における触媒管の場合に冷却媒体から配管の壁部への 2 0 0 W / m ² / K という熱移動係数は、横方向の流れが生じる触媒管の場合の 8 0 0 W / m ² / K という熱移動係数より十分に低いものであつた。

40

【 0 0 8 8 】

この結果により、従来技術の反応器の内壁部に配管が充填されている偏向領域で、熱移動媒体の主として長手方向の流れが生じ、実質的に横の流れが生じていないことが説明できた。したがって、配管の温度が材料に損傷を与える 2 9 5 . 9 まで上昇した。熱移動媒体は、所々で沸騰開始さえした。比較的大きな気泡の結果として、冷却が悪くなった。これにより形成した熱移動媒体の分解物が、触媒管の外側に沈殿し、これらの析出物は、断熱効果を有していた。

【 0 0 8 9 】

したがって、偏向領域の触媒管上に一年で約 0 . 8 m m の厳しい材料の腐食と触媒管の冷却媒体側上で熱移動媒体であるモノクロロベンゼンの一部の炭化が、従来技術による反

50

応器を用いる長期試験において見出された。

【0090】

これと対照的に、熱移動媒体から配管の壁部への熱移動係数は、横方向の流れの領域で4倍だけ大きくなった。結果として、触媒管の内側に到達した壁部温度は151.8であり、配管の材料に損傷を与えず、依然として、触媒管周囲の熱移動媒体の圧力条件、即ち、2.5バールの絶対圧条件下で熱移動媒体であるモノクロロベンゼンの沸点以下であった。結果として、触媒管に対する損傷は、横方向の流れの領域で見出されなかった。

【0091】

更に、横方向の流れが生じた触媒管における触媒床での平均反応温度の最大上昇は545.5であったので、偏向領域の触媒管での568.5より十分に低いものであった。

10

【0092】

他方で、本発明による反応器において、触媒管を、偏向板の末端部の通路領域において省略した、即ち、熱移動媒体の偏向領域において省略した。したがって、本発明の反応器は、熱移動媒体が横方向に流れた触媒管だけを有しており、熱移動媒体の偏向領域で、主として長手方向の流れが生じする触媒管に対する上述の重要なプロセス工学の利点を有していた。

【0093】

本発明の方法で用いられる方法によって、経済性の顕著な改善を達成することができた：即ち、実施例で説明したように、従来技術の反応器と異なり、熱移動媒体の偏向領域に配管を具備していない反応器から出発して、気体の反応混合物の処理量を、冷却媒体の量が従来技術による反応器と比較して同時に増大した場合に約2倍とすることができ、これに対応して、反応器の能力を向上させ、反応器の操作時間を長くすることができた。

20

【図面の簡単な説明】

【0094】

【図1】図1は、反応混合物と熱移動媒体を交差向流とした本発明による反応器の第1の実施の形態における縦断面を示す。

【図2】図2は、本発明による反応器に別の実施の形態における縦断面を示す。

【図3】図3は、図1または図2に示されている本発明の反応器におけるA-A面の断面を示す。

30

【図4】図4は、図3の横断面の一部を示す。

【図5】図5は、図1または図2における縦断面の一部を示す。

【図6】図6は、図1または図2における縦断面の一部を示す。

【図7】図7は、図1または図2における縦断面の一部を示す。

【図8】図8は、2領域反応器の好ましい実施の形態を示す。

【図9】図9は、図8の反応器の細部を示す。

【図10】図10は、3領域反応器の好ましい実施の形態を示す。

【図11】図11は、2基の反応器を相互に上方に直接配置し、両方の反応器で熱移動媒体の偏向領域に配管を有していない場合の好ましい実施の形態を示す。

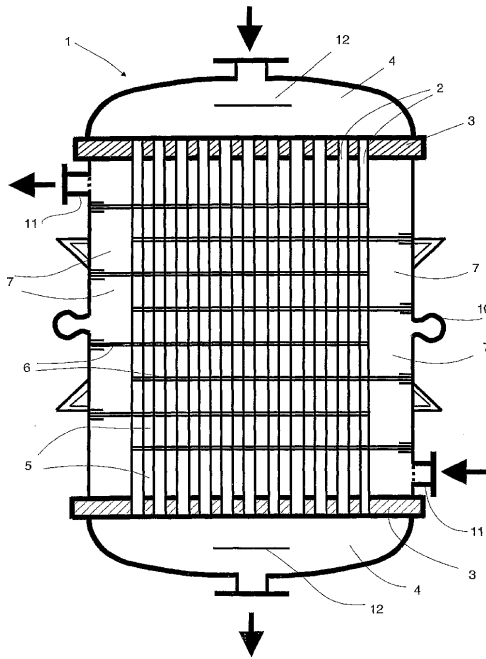
【図12】図12は、2基の反応器の相互に上方に直接配置し、2番目の反応器が全ての場所で配管を有している場合の他の好ましい実施の形態を示す。

40

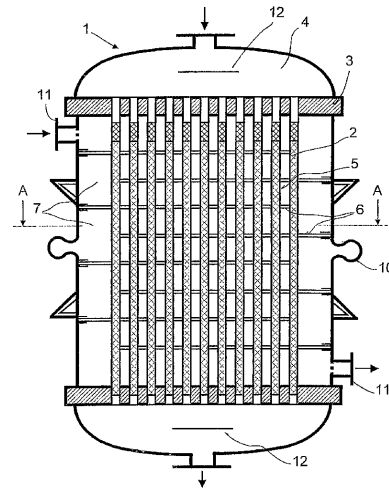
【図13】図13は、2基の反応器を直列に連結した装置を示す。

【図14】図14は、耐熱対を収納するのに用いられる覆いを備えた図13の一部を示している。

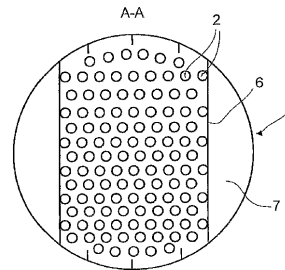
【図 1】
FIG. 1



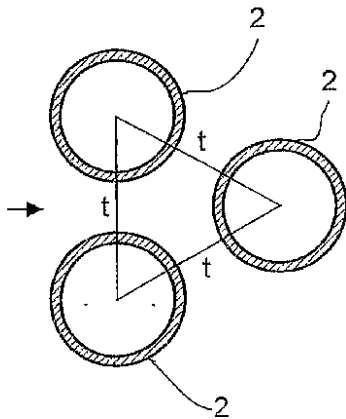
【図 2】
FIG. 2



【図 3】
FIG. 3

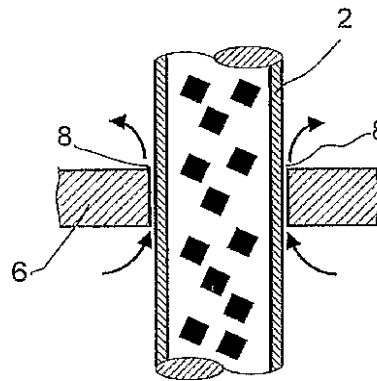


【図 4】
FIG. 4

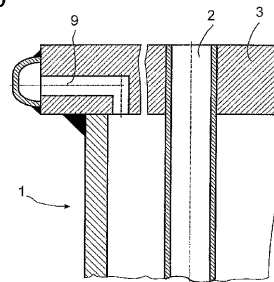


【図 5】

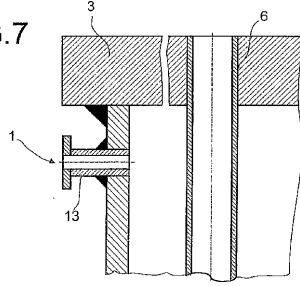
FIG. 5



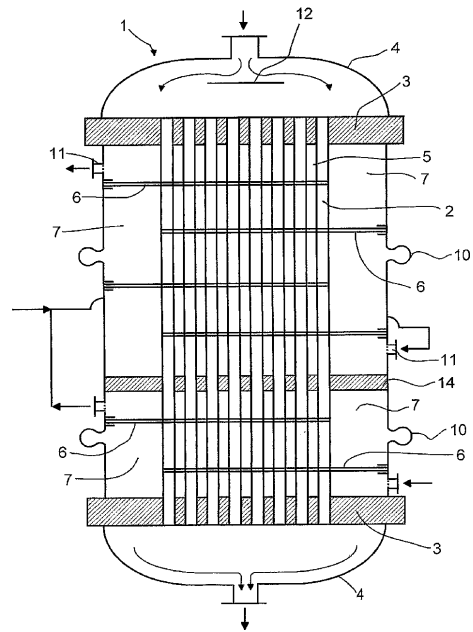
【図 6】
FIG. 6



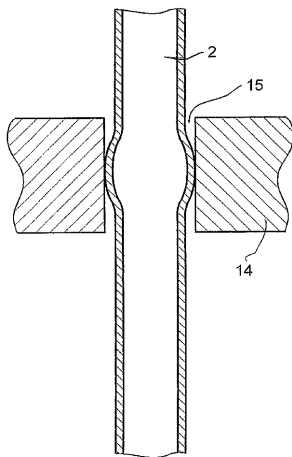
【図 7】
FIG.7



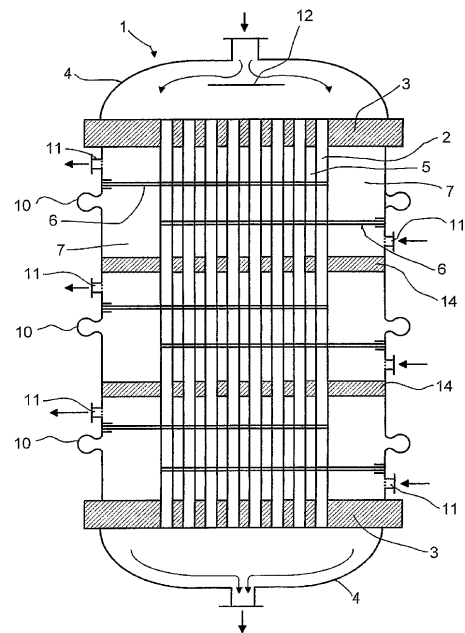
【図 8】
FIG.8



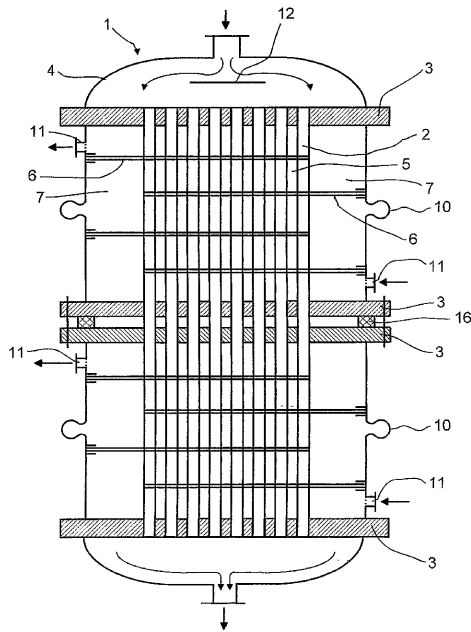
【図 9】
FIG.9



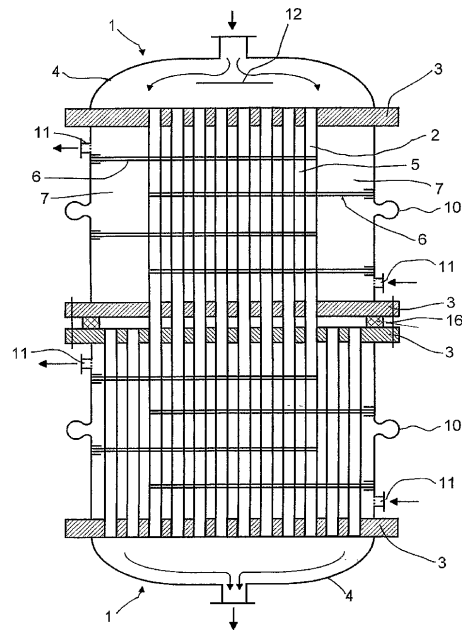
【図 10】
FIG.10



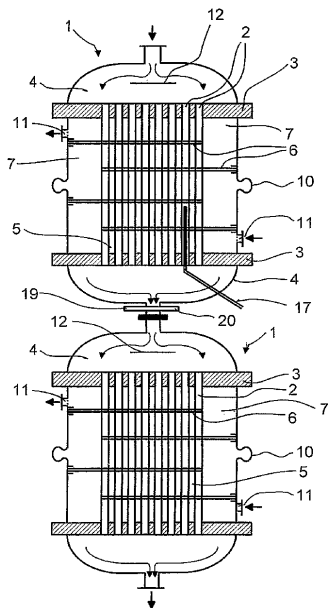
【図 1 1】
FIG.11



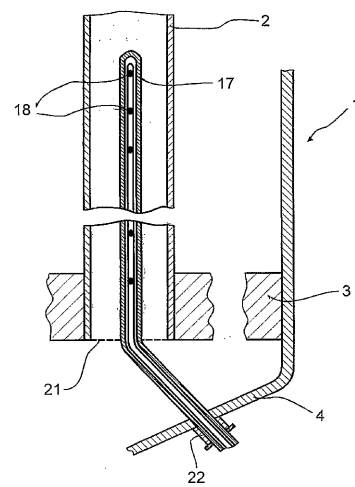
【図 1 2】
FIG.12



【図 1 3】
FIG.13



【図 1 4】
FIG.14



フロントページの続き

- (72)発明者 マトケ, トルステン
ドイツ、6 7 2 5 1、フラインスハイム、タルヴァイデ、1 2
- (72)発明者 ヴァンデルヴェーレン, ルク
ベルギー、B - 2 2 6 0、ヴェステルロ、モーレンヴィーク、4 9
- (72)発明者 ネヴェヤンス, フィリップ
ベルギー、B - 9 1 7 0、ザンクト、ギリス - ワース、アストシュトラート、3 2
- (72)発明者 ハメネカー, ヤン
ベルギー、B - 2 8 7 0、プールス、ホークシュトラート、3 7

審査官 西山 義之

- (56)参考文献 特開昭49 - 0 0 0 8 5 5 (J P , A)
特開昭54 - 1 1 4 4 9 4 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C01B 31/00-31/36