



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2010년10월05일
(11) 등록번호 10-0985127
(24) 등록일자 2010년09월28일

(51) Int. Cl.
C01B 7/04 (2006.01) C01B 7/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-7004290
(22) 출원일자(국제출원일자) 2003년09월12일
심사청구일자 2008년05월15일
(85) 번역문제출일자 2005년03월11일
(65) 공개번호 10-2005-0057314
(43) 공개일자 2005년06월16일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2003/010181
(87) 국제공개번호 WO 2004/026761
국제공개일자 2004년04월01일
(30) 우선권주장
102 42 400.4 2002년09월12일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
EP0936184 A
EP0233773 A
JP2000272906 A
JP2000281314 A

(73) 특허권자
바스프 에스이
독일 루트비히스펜, 칼-보쉬-스트라체 38 (우: 67056)
(72) 발명자
발스도르프 크리스티안
독일 67059 루트비히스펜 루터슈트라체 1
피네 마르틴
독일 67150 니더키르헨 아호른백 10
(뒤편에 계속)
(74) 대리인
김진희, 강승욱

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 이성렬

(54) 염화수소의 기상 접촉 산화에 의한 염소의 고정상 제조방법

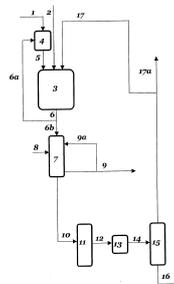
(57) 요약

본 발명은

- a) 염화수소를 포함하는 공급 기체 스트림 I 및 산소-함유 공급 기체 스트림 II를 제조하는 단계;
- b) 공급 기체 스트림 I, 공급 기체 스트림 II, 필요에 따라 염화수소를 포함하는 재순환 스트림 Ia, 필요에 따라 산소-함유 재순환 스트림 IIa 및 재순환 스트림 III을 산화 구역에 공급하고, 고정상에 존재하는 촉매의 존재하에서 염화수소를 염소로 산화시켜, 염소, 미반응 산소, 미반응 염화수소 및 수증기를 포함하는 생성물 기체 스트림 IV를 얻는 단계; 및
- c) 생성물 기체 스트림 IV를 재순환 스트림 III을 취하여 이것을 산소 구역으로 재순환시켜 생성물 기체 스트림 IVa를 생성시키는 단계

를 포함하는 촉매 고정상에서 염화수소의 기상 접촉 산화에 의한 염소의 제조 방법에 관한 것이다. 스트림 III/IV의 비는 일반적으로 0.005~3, 바람직하게는 0.2~1.5, 더욱 바람직하게는 0.4~1이다. 재순환 스트림 III은 제트 노즐을 이용하여 기체 스트림 I, II, 및 임의로 IIa중 1 이상에 의해 흡인되는 것이 바람직하다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

아다미 크리스토프

독일 69469 바인하임 비쇼프스가쎄 6

슈트뢰퍼 에크하르트

독일 68163 만하임 칼-쿤츠-백 9

하르트 클라우스

독일 67317 알트라이닝엔 슈타렌백 6

특허청구의 범위

청구항 1

- a) 염화수소를 포함하는 공급 기체 스트림 I 및 산소-함유 공급 기체 스트림 II를 이용가능하게 하는 단계;
 - b) 공급 기체 스트림 I, 공급 기체 스트림 II, 및 재순환 스트림 III을 산화 구역에 공급하고, 고정상에 존재하는 촉매의 존재하에서 염화수소를 염소로 산화시켜, 염소, 미반응 산소, 미반응 염화수소 및 수증기를 포함하는 생성물 기체 스트림 IV를 얻는 단계; 및
 - c) 생성물 기체 스트림 IV로부터 재순환 스트림 III을 취하고, 이것을 산소 구역으로 재순환시켜 생성물 기체 스트림 IVa를 얻는 단계
- 를 포함하는, 촉매 고정상에서 염화수소의 기상 접촉 산화에 의한 염소의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 스트림 III/IVa의 비가 0.005~3인 것인, 촉매 고정상에서 염화수소의 기상 접촉 산화에 의한 염소의 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 재순환 스트림 III은 제트 노즐을 이용하여 기체 스트림 I 및 II 중 1 이상에 의해 흡인되는 것인, 촉매 고정상에서 염화수소의 기상 접촉 산화에 의한 염소의 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 재순환 스트림 III은 공급 스트림 II에 의해 흡인되는 것인, 촉매 고정상에서 염화수소의 기상 접촉 산화에 의한 염소의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 공급 기체 스트림 II는 공기의 액화에 의해 얻어져서 고유 의 고압력하에 존재하는 공업용 산소를 포함하는 것인, 촉매 고정상에서 염화수소의 기상 접촉 산화에 의한 염소의 제조 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서,

- d) 생성물 기체 스트림 IVa로부터 염화수소 및 물을 분리하여 기체 스트림 V를 얻는 단계;
 - e) 기체 스트림 V를 건조하는 단계; 및
 - f) 기체 스트림 V로부터 산소-함유 스트림을 분리하고, 염소-함유 생성물 스트림 VI을 얻는 단계
- 를 더 포함하는 것인, 촉매 고정상에서 염화수소의 기상 접촉 산화에 의한 염소의 제조 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 b)에서 사용되는 촉매는 이산화규소, 산화알루미늄, 이산화티탄 및 이산화지르코늄으로부터 선택되는 지지체상의 산화루테튬을 포함하는 것인, 촉매 고정상에서 염화수소의 기상 접촉 산화에 의한 염소의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 단계 b)에서 염화수소를 포함하는 재순환 스트림 Ia, 산소-함유 재순환 스트림 IIa, 또는 이들 모두가 추가적으로 산화 구역에 공급되는 것인, 촉매 고정상에서 염화수소의 기상 접촉 산화에 의한 염소의 제조 방법.

청구항 9

제6항에 있어서, 단계 f)는 기체 스트림 V로부터 산소-함유 스트림을 분리하고, 적어도 그 일부를 산소-함유 재

순환 스트림 IIa로서 산화 구역으로 재순환시켜 염소-함유 생성물 스트림 VI을 얻는 단계인 것인, 촉매 고정상에서 염화수소의 기상 접촉 산화에 의한 염소의 제조 방법.

청구항 10

제6항에 있어서, 염소-함유 생성물 스트림 VI을 더 정제하는 단계 (g)를 더 포함하는 것인, 촉매 고정상에서 염화수소의 기상 접촉 산화에 의한 염소의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 염화수소의 기상 접촉 산화에 의한 염소의 고정상 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 디콘에 의해 1868년에 개발된 염화수소의 접촉 산화 제조 방법에 있어서, 염화수소는 발열 평형 반응에서 산소에 의해 염소로 산화된다. 염화수소의 염소로의 전환은 클로르알칼리 전해에 의한 수산화나트륨 생산으로부터 염소 생산을 분리가능하도록 한다. 염소에 대한 세계적 수요는 수산화나트륨에 대한 수요보다 훨씬 빨리 증가하고 있기 때문에 이러한 분리는 매력적이다. 게다가, 염화수소는 예를 들면 포스겐화 반응(예, 이소시아네이트 생산)에서의 공생성물로서 대량으로 얻어진다. 이소시아네이트 생산시 형성되는 염화수소는 대부분 에틸렌을 1,2-디클로로에탄으로 옥시염소화시키는 데에 사용되는데, 이것은 염화비닐로 더 처리된 다음 PVC로 처리된다. 따라서, 디콘 공정은 또한 이소시아네이트 생산 및 염화비닐 생산으로부터의 분리를 가능하게 한다.

[0003] EP-B 0 233 773호는 유동상 공정에 있어서 분말 상태의 산화크롬 촉매를 통한 염화수소의 접촉 산화에 대해 개시한다.

[0004] 유동상 공정은 공정의 작동을 매우 단순화시키는 것을 가능하게 한다. 이런 방식으로, 촉매상에서 과가열된 국소 영역의 형성, 즉 "열점"의 형성을 상당히 방지할 수 있다. 그러나, 유동상 공정은 단점이 있다. 이는 종종 유동상 반응기가 동작하는 동안 반응 기체와 함께 촉매 물질이 상당량 배출되기 때문에 대형화가 어렵다는 점과 촉매 입자의 교착에 의해 유동상이 불안정해진다는 점이다.

[0005] 고정상 공정은 상기한 문제점을 갖지 않는다. 이는 일반적으로 중간 냉각기를 구비한 트레이 반응기 또는 셀-앤드-튜브 반응기를 이용하여 수행된다. EP-A 0 936 184호에서, 디콘 반응은 류테늄 촉매를 이용하여 촉매 고정상에서 수행된다. 그러나, 촉매 고정상에서 발열반응을 수행하면 일반적으로 열점이 형성된다.

발명의 상세한 설명

[0006] 본 발명의 목적은 개선된 염화수소로부터 염소의 제조 방법을 제공하는 것으로서, 이 방법은 종래 기술의 단점을 개선한다.

[0007] 본 발명자들은 상기한 목적이

[0008] a) 염화수소를 포함하는 공급 기체 스트림 I 및 산소-함유 공급 기체 스트림 II를 이용가능하게 제조하는 단계;

[0009] b) 공급 기체 스트림 I, 공급 기체 스트림 II, 필요에 따라 염화수소를 포함하는 재순환 스트림 Ia, 필요에 따라 산소-함유 재순환 스트림 IIa 및 재순환 스트림 III을 산화 구역에 공급하고, 고정상에 존재하는 촉매의 존재하에서 염화수소를 염소로 산화시켜, 염소, 미반응 산소, 미반응 염화수소 및 수증기를 포함하는 생성물 기체 스트림 IV를 얻는 단계; 및

[0010] c) 생성물 기체 스트림 IV로부터 재순환 스트림 III을 취하고, 이를 산소 구역으로 재순환시켜 생성물 기체 스트림 IVa를 생성시키는 단계

[0011] 를 포함하는, 촉매 고정상에서 염화수소의 기상 접촉 산화에 의한 염소의 제조 방법에 의해 달성됨을 발견하였다.

[0012] 제1 공정 단계 a)에서, 염화수소를 포함하는 공급 기체 I을 이용가능하게 제조한다. 예를 들면 해당 폴리아민 및 포스겐으로부터 톨일렌 디이소시아네이트 및 디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI)와 같은 방향족 폴리이소시아네이트 제조시, 산 염화물 제조시, 방향족의 염소화시, 염화비닐의 제조시 및 폴리카보네이트의 제조시에 염화

수소를 얻는다. 이 염화수소는 불순물로서 탄화수소 또는 염화 탄화수소를 예를 들면 100~3000 ppm의 양으로 함유할 수 있다. 또한, 일산화탄소, 이산화탄소, 질소 및 추가의 불활성 기체와 같은 추가의 기체 성분이 통상적으로 0~1 중량%의 양으로 존재할 수 있다.

- [0013] 예를 들면 공급 기체 스트림중 탄화수소 및 염화 탄화수소의 촉매 연소에 의해 또는 적당한 흡수제 상에서의 탄화수소 및 염화 탄화수소의 흡수에 의해 공급 기체 스트림으로부터 불순물을 제거할 수 있다.
- [0014] 또한, 산소를 포함하는 공급 기체 스트림 II도 이용가능하게 제조된다. 공급 기체 스트림 II는 순수 산소, 공업용 산소, 예를 들면 94 부피% 또는 98 부피%의 산소 함량을 가지는 공업용 산소, 공기 또는 기타의 산소/불활성 기체 혼합물로 이루어질 수 있다. 공기는 높은 불활성 기체 함량으로 인해 덜 바람직하고, 순수 산소는 비용적인 이유에서 덜 바람직하다.
- [0015] 공정 단계 b)에서는, 적어도 공급 기체 스트림 I, 공급 기체 스트림 II 및 재순환 스트림 III을 산화 구역에 공급하고, 고정상에 존재하는 촉매의 존재하에서 염화수소를 염소로 산화시켜, 염소, 미반응 산소, 미반응 염화수소 및 수증기를 포함하는 생성물 기체 스트림 IV를 얻는다. 재순환 스트림 III을 염화수소의 접촉 산화에서 생성된 생성물 기체 스트림 IV로부터 취한다.
- [0016] 공정 단계 c)에서는, 재순환 스트림 III을 생성물 기체 스트림 IV로부터 취하고, 이를 산화 구역으로 재순환시켜 생성물 기체 스트림 IVa를 생성시킨다. 염화수소, 즉 염소 및 수증기의 접촉 산화의 생성물을 포함하는 재순환 스트림 III은 촉매 염화수소 산화에 공급되는 공급 기체 혼합물을 불활성 성분(염소 및 수증기)으로 희석한다. 그 결과로, 반응에 관여한 열은 더 큰 부피의 기체 상에 분포된다. 특히, 희석은 열점의 형성을 방지한다. 고 열용량으로 인해, 염화수소의 접촉 산화에 공급된 공급 기체 혼합물중 수증기의 존재는 특히 유리하다.
- [0017] 재순환되는 생성물 기체 스트림 IV의 비율은 일반적으로 재순환 스트림 III : 나머지 생성물 기체 스트림 IVa의 비가 0.005:3, 바람직하게는 0.2:1.5, 특히 바람직하게는 0.4:1이 되도록 한 비율이다.
- [0018] 재순환 스트림 III의 재순환은 압축기를 이용하여 수행될 수 있다. 촉매 고정상에 대한 압력 강하가 낮을 경우, 송풍기를 사용하면 충분할 것이다. 공급 기체 스트림 I, II 및/또는 재순환 스트림 IIa가 예를 들면 >5 바의 초대기압하에 있을 경우, 재순환은 제트 노즐을 사용하여 실시될 수 있으며, 재순환 스트림 III은 상기 제트 노즐을 이용하여 기체 스트림 I, II 및 IIa중 하나 이상에 의해 흡인된다. 따라서, 재순환 스트림 III은 다수의 스트림으로 구성될 수 있다.
- [0019] 공급 기체 스트림 II가 공기의 액화에 의해 얻어지고 따라서, 고유의 고압력하에 존재하는 공업용 산소를 포함하고, 재순환 스트림 III이 제트 노즐을 이용하여 공급 기체 스트림 II에 의해 흡인되는 공정이 바람직하다. 공기의 액화에 의해 얻어진 공업용 산소는 30 바 이상의 고유 압력하에 있을 수 있다.
- [0020] 디콘 공정으로도 알려진 촉매 공정에 있어서, 염화수소는 수증기를 또한 생성하는 발열 평형 반응에서 산소에 의하여 염소로 산화된다. 통상적인 반응 온도는 150~500℃이고, 통상적인 반응 압력은 1~25 바이다. 반응은 평형 반응이기 때문에, 촉매가 만족스러운 활성을 가지는 가능한 최저 온도에서 수행하는 것이 유리하다. 또한, 초화학양론적 양의 산소를 사용하는 것이 유리하다. 예를 들면 2~4 배 과량의 산소를 사용하는 것이 일반적이다. 선택 감소에 대한 우려는 없기 때문에, 비교적 고압 및 이에 따라 대기 압력에서보다 더 긴 체류 시간으로 작업하는 것이 경제적으로 유리할 수 있다.
- [0021] 적당한 촉매는 이산화규소, 산화알루미늄, 이산화티탄 또는 이산화지르코늄 지지체 상의 산화루테튬, 염화루테튬 또는 기타의 루테튬 화합물을 포함한다. 적당한 촉매는 예를 들면 염화루테튬을 지지체에 도포하고 이어서 건조하거나 또는 건조 및 소성함으로써 얻어질 수 있다. 적당한 촉매는 루테튬 화합물과 더불어 또는 루테튬 화합물 대신에, 예를 들면 금, 팔라듐, 백금, 오스뮴, 이리듐, 은, 구리 또는 레늄과 같은 기타의 귀금속을 포함할 수 있다. 산화크롬(III)도 적당한 촉매에 포함될 수 있다.
- [0022] 본 발명의 방법에 따르면, 염화수소의 접촉 산화는 하나 이상의 고정상 반응기내에서 수행된다. 염화수소 산화는 다단계로 수행될 수 있다.
- [0023] 염화수소의 접촉 산화는 단열로 또는 바람직하게는 등온으로 또는 대략 등온으로, 회분식으로 또는 바람직하게는 고정상 공정과 같이 연속식으로, 바람직하게는 셀-앤드-튜브 반응기내에서, 180~500℃, 바람직하게는 200~400℃, 특히 바람직하게는 220~350℃의 반응기 온도 및 1~25 바, 바람직하게는 1.2~20 바, 특히 바람직하게는 1.5~1.7 바 및 특히 2.0~15 바의 압력에서 이중 촉매 상에서 수행될 수 있다.
- [0024] 등온 또는 대략 등온 공정에 있어서, 추가의 중간 냉각기와 더불어 2~10, 바람직하게는 2~6, 특히 바람직하게

는 2~5, 특히 2 또는 3개의 반응기를 직렬로 연결하여 사용할 수도 있다. 산소는 제1 반응기의 염화수소 상류와 함께 도입될 수도 있고, 여러가지 반응기 상에 배치된 지점에서 첨가될 수 있다. 각 반응기의 일련의 배열은 하나의 장치내에서 조합될 수도 있다.

- [0025] 바람직한 구체예에 있어서, 촉매 활성이 흐름 방향으로 증가하는 구조화된 촉매상이 사용된다. 이러한 촉매상의 구조화는 활성 조성물로 촉매 지지체의 함침을 달리 함으로써 또는 불활성 물질로 촉매의 회식을 달리 함으로써 달성될 수 있다. 불활성 물질로서는 예를 들면 이산화탄, 이산화지르코늄 또는 이들의 혼합물, 이산화알루미늄, 스테아타이트, 세라믹, 유리, 흑연 또는 스테인레스스틸로 제조된 고리, 원통 또는 구체를 사용할 수 있다. 성형 촉매체의 바람직한 용도의 경우, 바람직하게는 불활성 물질은 유사한 외부 치수를 가져야 한다.
- [0026] 적당한 성형 촉매체는 임의의 형상을 포함하는데, 펠릿, 고리, 원통, 별, 마차 바퀴 또는 구 형상이 바람직하고, 고리, 원통 또는 별 형상 압출물이 특히 바람직하다.
- [0027] 적당한 이종 촉매는 특히 도핑될 수도 있는 지지체 물질상의 루테튬 화합물 또는 구리 화합물인데, 도핑된 또는 도핑되지 않은 루테튬 촉매가 바람직하다. 적당한 지지체 물질은 예를 들면 이산화구소, 흑연, 금홍석 또는 예추석 구조를 가진 이산화탄, 이산화지르코늄, 산화알루미늄 또는 이들의 혼합물이고, 이산화탄, 이산화지르코늄, 산화알루미늄 또는 이들의 혼합물이 바람직하고, γ - 또는 δ -산화알루미늄 또는 이들의 혼합물이 특히 바람직하다.
- [0028] 지지된 구리 촉매 또는 지지된 루테튬 촉매는, 예를 들면 지지체 물질을 CuCl_2 또는 RuCl_3 의 수용액 및 필요에 따라 도핑용 촉진제로 함침시킴으로써, 바람직하게는 이들의 염화물 형태로 얻어질 수 있다. 촉매의 성형은 지지체 물질의 함침 후 또는 바람직하게는 함침 전에 수행될 수 있다.
- [0029] 도핑에 적당한 촉진제는 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐 및 세슘과 같은 알칼리 금속(리튬, 나트륨 및 칼륨이 바람직하고, 칼륨이 특히 바람직함), 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 및 바륨과 같은 알칼리토 금속(마그네슘 및 칼슘이 바람직하고, 마그네슘이 특히 바람직함), 스칸듐, 이트륨, 란탄, 세륨, 프라세오디뮴 및 네오디뮴과 같은 희토류 금속(스칸듐, 이트륨, 란탄 및 세륨이 바람직하고, 란탄 및 세륨이 특히 바람직함) 또는 이들의 혼합물이다.
- [0030] 이어서 성형체는 건조될 수 있고, 적당하다면 100~400°C, 바람직하게는 10~300°C의 온도에서, 예를 들면 질소, 아르곤 또는 공기 대기하에서 소성될 수 있다. 성형체는 우선 100~150°C에서 건조되고, 이어서 200~400°C에서 소성되는 것이 바람직하다.
- [0031] 1회 통과시 염화수소의 전환율은 15~95%, 바람직하게는 40~90%로 제한될 수 있다. 미반응 염화수소는 분리되어, 일부 또는 전부가 염화수소의 접촉 산화로 되돌려질 수 있다. 반응기의 입구에서의 염화수소 : 산소의 부피비는 일반적으로 1:1~20:1, 바람직하게는 2:1~8:1, 특히 바람직하게는 2:1~5:1이다.
- [0032] 본 발명의 방법은 생성물 기체 혼합물의 분별 및 개별 성분의 정제를 포함하는 공정 단계를 더 포함하는 것이 바람직하다. 하기의 추가 단계 d)~g)를 수행하는 것이 일반적이다:
- [0033] d) 생성물 기체 스트림 IVa로부터 염화수소 및 물을 분리하여 기체 스트림 V를 얻는 단계;
- [0034] e) 기체 스트림 V를 건조하는 단계;
- [0035] f) 기체 스트림 V로부터 산소-함유 스트림을 분리하고, 필요에 따라 적어도 그 일부를 산소-함유 재순환 스트림 IIa로서 산화 구역으로 재순환시켜 염소-함유 생성물 스트림 VI을 생성시키는 단계; 및
- [0036] g) 적절할 경우, 염소-함유 생성물 스트림 VI을 더 정제하는 단계.
- [0037] 공정 단계 d)에서, 미반응 염화수소 및 수증기를 생성물 기체 스트림 IVa로부터 분리한다. 이는 수성 염산을 냉각에 의해 생성물 기체 스트림 IVa로부터 응축시킴으로써 달성될 수 있다. 염화수소는 또한 묽은 염산 또는 물에 흡수될 수 있다.
- [0038] 본 발명의 하나의 구체예에 있어서, 분리 단계 d)는 하기에 개시된 대로 수행된다. 단계 d1)에서, 생성물 기체 스트림 IVa를 흡수 구역에서 c1의 농도를 가진 묽은 염산에 접촉하고, 염화수소가 묽은 염산에 흡수되어 c2의 농도를 가진 염산, 및 염산 및 산소를 포함하는 기체 스트림 V가 얻는다. 단계 d2)에서, 흡수된 염화수소를 탈착 구역에서 c2의 농도를 가진 염산으로부터 다시 유리된다. 유리된 염화수소는 적어도 일부, 바람직하게는 전부가, 염화수소를 포함하는 재순환 스트림 Ia로서, 추가의 염소가 재순환 염화수소로부터 얻어지는 산화 구역으로 재순환된다. c1의 농도를 가진 묽은 염산은 흡수 매질로서 회수되고, 적어도 일부가 흡수 구역으로 재순환된

다.

- [0039] 흡수 매질로서는 염화수소로 포화되지 않은 임의의 묽은 염산을 사용할 수 있다. 이의 농도(c3)는 일반적으로 염화수소가 25 중량% 이하, 예를 들면 약 15 중량%일 수 있다. 흡수 온도는 일반적으로 0~150℃, 바람직하게는 30~100℃이고, 흡수압은 일반적으로 0.5~20 바, 바람직하게는 1~10 바이다. 탈착은 3~10 이론단을 가진 탈착 칼럼내에서 수행하는 것이 바람직하다. 탈착압은 일반적으로 0.3~10 바, 바람직하게는 0.5~5 바이다.
- [0040] 이는 염소 및 산소를 포함하거나 또는 필수적으로 이들 기체로 이루어진 기체 스트림 V를 제공한다. 일반적으로 기체 스트림 V는 미량의 수분을 여전히 함유한다. 따라서, 적당한 건조제와 접촉시켜 기체 스트림 V으로부터 미량의 수분을 제거하는 건조 단계 e)를 거치는 것이 일반적이다. 적당한 건조제는 예를 들면 농축 황산, 분자체 또는 흡습성 흡수제이다.
- [0041] 공정 단계 f)에서, 산소-함유 스트림은 기체 스트림 V로부터 분리되고, 적어도 그 일부가 산소-함유 재순환 스트림 IIa로서 산소 구역으로 재순환될 수 있다. 산소는 일반적으로 -20~+50℃의 온도 및 1~20 바의 압력에서, 10~100 이론단을 가진 증류 칼럼 내에서 증류에 의해 분리되는 것이 바람직하다. 산소-함유 재순환 스트림 IIa는 종종 고압하에 존재한다.
- [0042] 이로써 염소-함유 생성물 스트림 VI이 얻어지며, 이것은 차후 더 정제될 수 있다.

실시예

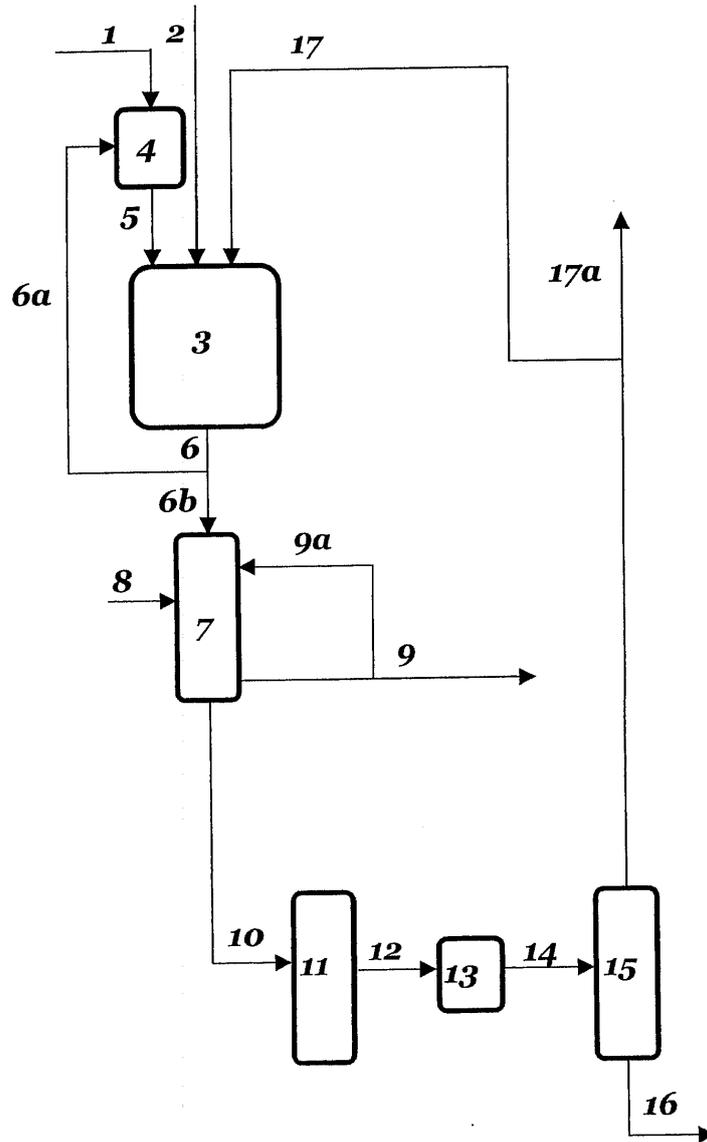
- [0046] 본 발명을 도면을 이용하여 하기에서 설명한다.
- [0047] 도 1은 본 발명의 방법의 하나의 구체예의 공정 흐름도를 도시한다.
- [0048] 산소-함유 공급 기체 스트림(1), 염화수소를 포함하는 공급 스트림(2), 산소-함유 재순환 스트림(17) 및 염화수소 산화의 생성물을 포함하는 재순환 스트림(6a)이 염화수소가 염소로 접촉 산화되는 염화수소 산화 반응기(3)에 공급된다. 재순환 스트림(6a)이 제트 노즐(4)을 이용하여 산소-함유 스트림(1)에 의해 흡인되고, 이 둘은 기체 스트림(5)으로서 반응기(3)에 함께 공급된다. 사용된 공급 기체 스트림(1)은 예를 들면 94 부피%의 농도를 가진 산소로서, 이는 압력 진폭 흡수로부터 얻어진 것(공업용 산소)이거나 또는 공기의 액화에 의해 얻어진 산소이다. 이는 고압하에서, 예를 들면 30 바에서 존재한다. 염소, 미반응 산소, 미반응 염화수소 및 수증기를 포함하는 생성물 기체 스트림(6)이 얻어진다. 생성물 기체 스트림(6)은 재순환 스트림(6a) 및 추가 처리될 생성물 기체 스트림(6b)으로 나뉜다. 생성물 기체 스트림(6b)이 쿨링 냉각기(7)로 도입되어 염산(9)을 응축시킨다. 필요에 따라, 물(8)이 쿨링 매질로서 쿨링 냉각기에 공급될 수 있고, 묽은 염산의 서브스트림(9a)이 쿨링 매질로서 쿨링 냉각기에 재순환될 수 있다. 실질적으로 염화수소를 함유하지 않으면서, 염소, 산소 및 수증기를 포함하는 스트림(10)은 쿨링 냉각기(7)를 떠나서 건조 단계(11)를 통과한다. 건조 단계(11)에서, 기체 스트림(10)은 황산, 분자체 또는 기타의 흡습성 흡수제와 같은 적당한 흡수제와 접촉되므로, 미량의 물이 제거된다. 액체 입자가 비말동반된 건조 기체 스트림(12)을 제거하기 위해 제무기(13)가 건조 단계(11)의 하류에 임의로 설치된다. 건조 단계(11)가 황산상에서의 흡수를 포함할 경우 제무기를 설치하는 것이 바람직하다. 건조되고, 필요에 따라 액체 분자가 제거되고, 또한 염소 및 산소를 포함하는 기체 스트림(14)은, 산소가 분리되어 재순환 스트림(17)으로서 염화수소 산화 반응기로 재순환되는 증류 단계(15)에 공급된다. 염소를 포함하는 생성물 스트림(16)이 얻어진다. (순수 산소가 사용되지 않을 경우, 가능한 한 산소-함유 공급 스트림(4)에서 유래하는) 질소, 아르곤과 같은 불활성 기체 성분의 축적을 피하기 위해, 퍼지 스트림(17a)이 제공된다.
- [0049] 도 2는 도 1에 대략적으로 나타낸 공정의 변형예를 도시하는데, 여기서 산소-함유 재순환 스트림(17)은 제2 제트 노즐(4b)을 이용하여 추가의 재순환 스트림(6c)을 흡인하는 데에 사용된다.
- [0050] 도 3은 도 1에 대략적으로 나타낸 공정의 추가의 변형예를 도시한다. 여기서, 생성물 기체 스트림(6b)이 상 접촉 장치(7)로 도입되고, 거기에서 묽은 염산(20a), 및 필요에 따라 물과 접촉된다. 분리된 염화수소를 함유하고 더 높은 농도를 가진 염산을 함유하는 스트림(9)은, 흡수된 염화수소가 다시 유리되어 재순환 스트림(9)으로서 염화수소 산화 반응기(5)에 공급되는 탈착 칼럼(18)에 공급된다. 탈착에서 얻어진 묽은 염산(20)은 일부가 상 접촉 장치(7)로 재순환되고, 일부는 증류 칼럼(21)에 공급된다. 공기 혼합을 방지하기 위해 감압하에서 증류된다. 이로써 물(22) 및 농축 염산(23)이 얻어지는데, 농축 염산은 추가의 염화수소를 유리시키기 위해 탈착 칼럼(18)으로 재순환된다.

도면의 간단한 설명

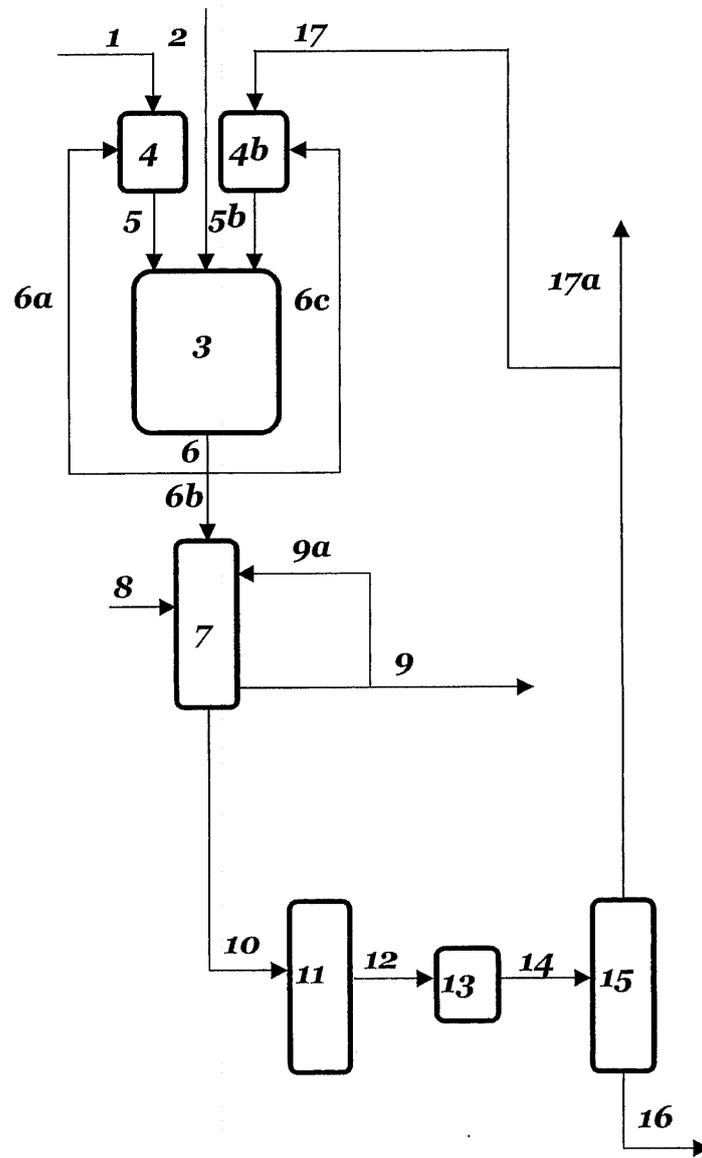
- [0043] 도 1은 본 발명의 방법의 하나의 구체예의 공정 흐름도를 도시한다.
- [0044] 도 2는 도 1에 대략적으로 나타낸 공정의 변형예를 도시한다.
- [0045] 도 3은 도 1에 대략적으로 나타낸 공정의 추가의 변형예를 도시한다.

도면

도면1



도면2



도면3

