



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0016455
(43) 공개일자 2010년02월12일

(51) Int. Cl.
C07C 29/82 (2006.01) C07C 31/36 (2006.01)
B01D 3/36 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7023552
(22) 출원일자 2008년04월11일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2009년11월11일
(86) 국제출원번호 PCT/US2008/059976
(87) 국제공개번호 WO 2008/128010
국제공개일자 2008년10월23일
(30) 우선권주장
60/923,102 2007년04월12일 미국(US)

(71) 출원인
다우 글로벌 테크놀로지스 인크.
미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040
(72) 발명자
티르토워드조조 대닐
미국 텍사스주 77566 레이크 잭슨 듀베리 드라이브 231
메레노프 안드레이 에스
미국 텍사스주 77566 레이크 잭슨 허클베리 312
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김창세, 장성구

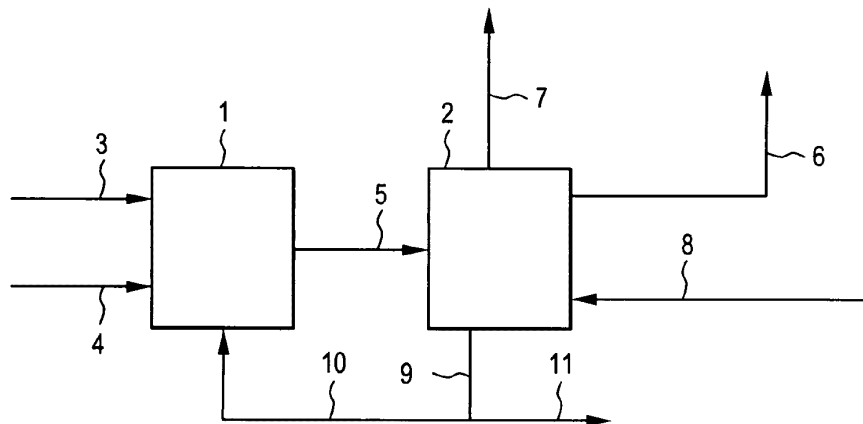
전체 청구항 수 : 총 56 항

(54) 공중류에 의한 다이클로로하이드린 회수 방법 및 장치

(57) 요약

다이클로로하이드린; 다이클로로하이드린의 에스터, 모노클로로하이드린 및/또는 이의 에스터 및 다중하이드록시화-지방족 탄화수소 화합물 및/또는 이의 에스터로부터 선택되는 하나 이상의 화합물; 및 임의로는 물, 염소화제, 촉매 및/또는 촉매의 에스터를 포함하는 하나 이상의 물질을 포함하는 혼합물로부터 다이클로로하이드린을 회수하는 방법 및 장치가 개시된다. 1 단계로, 상기 혼합물을 스트리핑하여 다이클로로하이드린을 회수하면서 상기 혼합물을 증류 또는 분별화하여 상기 혼합물로부터 다이클로로하이드린을 포함하는 저 비등 분획을 분리한다. 주어진 증류 컬럼에서 다이클로로하이드린이 더욱 효율적으로 회수되고, 중질 부산물의 형성을 유발하는 조건을 방지함으로써 말미암아 폐기물을 줄일 수 있고, 회수 장비에 대한 자본 투자를 감소시킬 수 있다는 장점이 있다.

대표도



(72) 발명자

뉴퍼 크리스티안 디

미국 텍사스주 77422 브라조리아 리버뷰 랜치 드라
이브 1083

후크 브루스 디

미국 텍사스주 77566 레이크 잭슨 반얀 드라이브
107

메타 애닐 제이

미국 텍사스주 77566 레이크 잭슨 주니퍼 117

특허청구의 범위

청구항 1

다이클로로하이드린; 클로로하이드린의 에스터, 모노클로로하이드린 및/또는 다중하이드록시화-지방족 탄화수소 화합물 및/또는 이들의 에스터로부터 선택되는 하나 이상의 화합물; 및 임의로 물, 염소화제, 촉매, 촉매의 에스터 및/또는 증질 부산물을 포함하는 하나 이상의 물질을 포함하는 혼합물로부터 다이클로로하이드린을 회수하는 방법으로서,

(a) 다이클로로하이드린; 클로로하이드린의 에스터, 모노클로로하이드린 및/또는 다중하이드록시화-지방족 탄화수소 화합물 및/또는 이들의 에스터로부터 선택되는 하나 이상의 화합물; 및 임의로 물, 염소화제, 촉매, 촉매의 에스터 및/또는 증질 부산물을 포함하는 하나 이상의 물질을 포함하는 혼합물을 제공하는 단계;

(b) 상기 단계 (a)의 혼합물을 하나 이상의 단위 조각으로 증류 또는 분별화하여, 상기 단계 (a)의 혼합물로부터 다이클로로하이드린을 포함하는 저 비등 분획 및 상기 혼합물 중에 존재하는 다른 저 비등 성분들을 분리함으로써 상기 증류 또는 분별화의 잔류물을 포함하는 고 비등 분획을 형성하는 단계;

(c) 상기 단계 (b)에 의해 생성된 상기 고 비등 분획 내로 하나 이상의 스트립핑제를 도입 접촉시켜 상기 하나 이상의 스트립핑제에 의해 상기 고 비등 분획으로부터 다이클로로하이드린을 스트리핑함으로써 다이클로로하이드린 및 상기 하나 이상의 스트립핑제가 풍부한 추가의 저 비등 분획을 생성하는 단계; 및

(d) 상기 단계 (b) 동안 상기 단계 (b) 및 (c)에서 생성된 상기 저 비등 분획을 회수하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (c)에 따른 고 비등 분획으로 상기 스트립핑제를 도입하면서, 상기 고 비등 분획을 상기 단계 (c)에 따라 증류 또는 분별화하는, 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 단계 (c)의 저 비등 분획 및 상기 단계 (b)의 저 비등 분획을 상기 단계 (d)에서 동시에 증류를 통해 동일한 고 비등 분획으로부터 단리하는, 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계 (b)에 따라 혼합물을 증류 또는 분별화하는 단계, 및 상기 단계 (c)에 따라 고 비등 분획에 스트립핑제를 도입하는 단계가 하나 이상의 동일한 액체-증기 접촉 장치에서 함께 수행되는, 방법.

청구항 5

제 2 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계 (a)에서 제공되는 혼합물 내 다이클로로하이드린 총량의 25% 이상이 상기 단계 (d)에서 회수되는, 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계 (b)가 1 kPa 내지 0.12 MPa 범위의 압력에서 수행되는, 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 단계 (b) 동안 상기 고 비등 분획의 온도가 50℃ 내지 139℃ 범위인, 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 스트립핑제가 상기 단계 (c) 동안 다이클로로하이드린을 위한 공비제(azeotroping agent)인, 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 스트립핑제가 스팀을 포함하는, 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 단계 (a)에서 제공되는 혼합물 및 상기 단계 (b)의 고 비등 분획 중에 하나 이상의 모노클로로하이드린 또는 이의 에스터가 존재하는, 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 단계 (a)에서 제공되는 혼합물 및 상기 단계 (b)의 고 비등 분획 중에 하나 이상의 다중하이드록시화-지방족 탄화수소 화합물이 존재하는, 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,
상기 단계 (a)에서 제공되는 혼합물 중의 다중하이드록시화-지방족 탄화수소 화합물 및/또는 이의 에스터가 글리세린 및/또는 이의 에스터를 포함하는, 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 단계 (a)에서 제공되는 혼합물이, 모노클로로하이드린 및/또는 이의 에스터 및/또는 다중하이드록시화-지방족 탄화수소 화합물 및/또는 이의 에스터를 염화수소 첨가반응시키기 위한 촉매를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,
상기 촉매가 하나 이상의 카복실산, 하나 이상의 카복실산의 하나 이상의 에스터, 또는 이들의 조합으로서, 상기 단계 (b) 동안 가장 높게 비등하는 다이클로로하이드린의 비점보다 더 높은 비점을 상기 단계 (b) 동안 갖는, 방법.

청구항 15

제 13 항 또는 제 14 항에 있어서,
상기 촉매가

(i) 2 내지 약 20개의 탄소 원자를 갖고, 아민, 알코올, 할로젠, 설프하이드릴, 에터, 에스터 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 작용기를 함유하는(이때 상기 작용기는 알파 탄소보다 산 작용기에 더 가깝지 않게 부착됨) 카복실레이트 유도체; 또는 이의 전구체이고;

(ii) 상기 다이클로로하이드린보다 덜 휘발성이며;

(iii) 헤테로원자 치환기를 함유하는, 방법.

청구항 16

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계 (a)에서 제공되는 혼합물이 하나 이상의 염소화제를 추가로 포함하고, 상기 단계 (b)가 상기 혼합물로부터 상기 염소화제의 적어도 일부를 분리하는, 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 혼합물 (a)에 존재하는 염소화제의 50중량% 이상이 상기 단계 (b) 동안 상기 혼합물 (a)로부터 제거되는, 방법.

청구항 18

제 16 항 또는 제 17 항에 있어서,

상기 염소화제가 염화수소를 포함하는, 방법.

청구항 19

제 1 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계 (b)에서 생성된 고 비등 분획을 상기 단계 (b)로부터 제거한 후 상기 고 비등 분획으로 스트리핑제를 또한 도입하여 상기 제거된 고 비등 분획과 접촉시켜 상기 제거된 고 비등 분획으로부터 다이클로로하이드린을 스트리핑하는, 방법.

청구항 20

제 1 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계 (a)에서 제공되는 혼합물이 액상인, 방법.

청구항 21

제 1 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계 (a)의 혼합물이 물을 포함하는, 방법.

청구항 22

제 21 항에 있어서,

상기 단계 (b)가

(b1) 상기 단계 (a)의 혼합물로부터 다이클로로하이드린과 물의 공비 혼합물을 증발시켜 상기 단계 (a)의 혼합물로부터 적어도 다이클로로하이드린 및 물을 포함하는 저 비등 분획을 분리하는 단계; 및

(b2) 상기 단계 (b1)의 저 비등 분획을 응축시켜 다이클로로하이드린을 포함하는 액체 유기상 및 액체 수성 상을 형성하는 단계

를 포함하는, 방법.

청구항 23

제 22 항에 있어서,

하나 이상의 다중하이드록시화-지방족 탄화수소 화합물 및/또는 이의 에스터를 상기 응축 단계 (b2)로 도입하는, 방법.

청구항 24

제 22 항 또는 제 23 항에 있어서,

상기 단계 (b)가

(b3) 상기 단계 (b2)의 액체 유기상으로부터 상기 단계 (b2)의 액체 수성 상을 분리하는 단계; 및

(b4) 상기 단계 (b3)의 액체 수성 상을 상기 단계 (b1) 및/또는 상기 단계 (b2)로 재순환시키는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 25

제 22 항 내지 제 24 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 응축 단계 (b2)가 분별 증류 컬럼에서 환류시키는 것을 포함하는, 방법.

청구항 26

제 1 항 내지 제 25 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계 (b)가 충전된(packed) 증류 컬럼을 사용하여 수행되는, 방법.

청구항 27

제 1 항 내지 제 26 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계 (b)의 고 비등 분획 중의 중질 부산물의 양이 상기 단계 (a)에서 제공되는 혼합물 내 중질 부산물 양의 110%를 초과하지 않는, 방법.

청구항 28

제 1 항 내지 제 27 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계 (d)의 저 비등 분획으로부터 다이클로로하이드린을 회수하는, 방법.

청구항 29

제 1 항 내지 제 28 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계 (d)에서 회수된 저 비등 분획을 에폭사이드화 처리하여, 임의로 제 24 항에 따른 액체-액체 상 분리를 거치는 것 외에 다른 추가의 다이클로로하이드린의 정제 없이 에피클로로하이드린을 형성하는, 방법.

청구항 30

제 1 항 내지 제 29 항 중 어느 한 항에 따른 방법을 포함하는 다이클로로하이드린의 제조 방법으로서,

상기 단계 (a)에서 제공되는 혼합물이, 모노클로로하이드린 및/또는 이의 에스터 및/또는 다중하이드록시화-지방족 탄화수소 화합물 및/또는 이의 에스터의 염화수소 첨가반응으로부터 생성되거나 유도되는, 방법.

청구항 31

제 30 항에 있어서,

상기 염화수소 첨가반응을, 모노클로로하이드린 및/또는 이의 에스터 및/또는 다중하이드록시화-지방족 탄화수소 화합물 및/또는 이의 에스터를 염화수소 첨가반응시키기 위한 촉매의 존재 하에서 수행하는, 방법.

청구항 32

제 30 항 또는 제 31 항에 있어서,

상기 염화수소 첨가반응 단계를, 상기 혼합물 중에서 가장 낮게 비등하는 클로로하이드린의 비점보다 낮은 온도에서 액상으로 수행하고, 상기 단계 (a)에서 제공되는 혼합물이 상기 염화수소 첨가반응 단계의 액상 유출물의 적어도 일부를 포함하는, 방법.

청구항 33

제 32 항에 있어서,

상기 염화수소 첨가반응을, 염화수소 첨가반응제로 염화수소를 사용하여 수행하는, 방법.

청구항 34

제 32 항 또는 제 33 항에 있어서,

상기 염화수소 첨가반응을, 염화수소 첨가반응제로 대기압 초과와 분압의 염화수소 공급원을 사용하여 수행하는, 방법.

청구항 35

제 33 항 또는 제 34 항에 있어서,

적어도 일부 염화수소를, 상기 액체 유출물에 용해된 염화수소의 방출을 허용하는 압력 감소를 통해 상기 단계 (b) 이전에 상기 액체 유출물로부터 제거하는, 방법.

청구항 36

제 33 항 내지 제 35 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 염화수소의 50% 이상을 상기 단계 (b) 이전에 상기 액상 유출물로부터 제거하는, 방법.

청구항 37

제 32 항 내지 제 36 항 중 어느 한 항에 있어서,

1% 미만의 다이클로하이드린을 상기 단계 (b) 이전에 상기 액상 유출물로부터 제거하는, 방법.

청구항 38

제 33 항 또는 제 37 항에 있어서,

상기 염화수소의 적어도 일부를 상기 단계 (b) 동안 상기 혼합물로부터 제거하고 상기 염화수소 첨가반응 단계로 염화수소 첨가반응제로서 재순환시키는, 방법.

청구항 39

제 30 항 내지 제 38 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 방법의 모든 단계가 서로 동시에 수행되고, 상기 방법이 1시간 이상 연속적으로 수행되는, 방법.

청구항 40

제 30 항 내지 제 39 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계 (b)의 고 비등 분획의 적어도 일부가 상기 염화수소 첨가반응 단계로 재순환되는, 방법.

청구항 41

제 40 항에 있어서,

상기 염화수소 첨가반응 중에 생성된 다이클로로하이드린의 95% 이상이 상기 단계 (d)에서 회수되는, 방법.

청구항 42

- (1) 하나 이상의 반응기;
- (2) 바닥 단부 및 상부 단부를 갖는 하나 이상의 액체-증기 접촉 장치를 포함하며, 상기 컬럼 내의 물질에 상기 바닥 단부로부터 상기 상부 단부로 점진적으로 감소하는 온도 구배를 적용하기 위한 하나 이상의 분리 장치; 및
- (3) 상기 분리 장치(2)의 상기 액체-증기 접촉 장치의 바닥 단부에 근접해 있으며, 상기 액체-증기 접촉 장치의 바닥 단부 내로 스트립핑제를 도입시키기 위한 하나 이상의 포트

를 포함하는, 다중하이드록시화-지방족 탄화수소 화합물 및/또는 이의 에스터로부터 다이클로로하이드린을 제조하기에 적합한 장치로서,

상기 하나 이상의 반응기(1)는 상기 하나 이상의 분리 장치(2)에 직접 또는 간접적으로 연결되어, 반응기 유출물 스트림을 증류 및/또는 분별화를 위해 상기 하나 이상의 반응기(1)로부터 상기 하나 이상의 분리 장치(2)의 상기 하나 이상의 액체-증기 접촉 장치로 유도하고,

상기 하나 이상의 포트(3)는 하나 이상의 스트립핑제 공급원에 연결되어 있는, 제조 장치.

청구항 43

제 42 항에 있어서,

상기 반응기 유출물 스트림을 상기 하나 이상의 반응기(1)로부터 유도하기 위한 연결이 액상 반응기 유출물 스트림을 상기 하나 이상의 반응기(1)로부터 유도하기에 적합한, 제조 장치.

청구항 44

제 42 항 또는 제 43 항에 있어서,

상기 하나 이상의 분리 장치(2)가 하나 이상의 플래쉬 용기를 포함하고, 상기 하나 이상의 반응기(1)가 상기 하나 이상의 플래쉬 용기를 통해 상기 하나 이상의 분리 장치(2)의 상기 하나 이상의 액체-증기 접촉 장치에 연결되고, 이에 의해 상기 플래쉬 용기에서 액상에 미치는 압력이 감소됨으로써 상기 반응기(1)로부터 유도된 공급물 스트림이 기상 및 액상으로 분리되고, 상기 분리된 액상이 증류 또는 분별화를 위한 상기 분리 장치(2)의 상기 액체-증기 접촉 장치 내로 도입되는, 제조 장치.

청구항 45

제 42 항 내지 제 44 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 하나 이상의 분리 장치(2)가, 증류- 및 스트립핑제-처리된 분획을 포함하는 재순환 공급물 스트림을 상기 하나 이상의 분리 장치(2)로부터 상기 하나 이상의 반응기(1)로 유도하기 위한 재순환 도관을 통해 상기 하나 이상의 반응기(1)에 연결되어 있는, 제조 장치.

청구항 46

제 45 항에 있어서,

상기 재순환 도관 내에 중질 부산물을 제거하기 위한 퍼지를 추가로 포함하는, 제조 장치.

청구항 47

제 42 항 내지 제 46 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 하나 이상의 분리 장치(2)의 상기 하나 이상의 액체-증기 접촉 장치에 진공을 적용하여 상기 하나 이상의 액체-증기 접촉 장치 내의 압력을 주변 대기압 미만으로 감소시키기 위한 수단을 추가로 포함하는, 제조 장치.

청구항 48

제 47 항에 있어서,

상기 수단이 스팀-제트 배출기(ejector)인, 제조 장치.

청구항 49

제 42 항 내지 제 48 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 하나 이상의 분리 장치(2)의 상기 하나 이상의 액체-증기 접촉 장치가, 상기 액체-증기 접촉 장치의 상부 단부에 기체를 제거하기 위한 벤트(vent)를 갖는, 제조 장치.

청구항 50

제 42 항 내지 제 49 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 하나 이상의 액체-증기 접촉 장치가 충전된 증류 컬럼인, 제조 장치.

청구항 51

제 42 항 내지 제 50 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 액체-증기 접촉 장치가, 환류를 수행하기 위한 환류 대역을 갖는 환류 조건 하에 분별 증류를 수행하기에 적합한 증류 컬럼인, 제조 장치.

청구항 52

제 51 항에 있어서,

상기 분리 장치(2)가, 상기 하나 이상의 액체-증기 접촉 장치의 상부 단부에 근접하여 직접적으로 또는 냉각 장치를 통해 연결되고 응축된 액체 수성 상을 응축된 액체 유기 상으로부터 분리하여 상기 하나 이상의 액체-증기 접촉 장치의 상기 환류 대역으로 유도하기 위한 하나 이상의 액체-액체 상 분리를 포함하는, 제조 장치.

청구항 53

제 42 항 내지 제 52 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 분리 장치(2)가, 상기 하나 이상의 반응기(1) 및/또는 상기 하나 이상의 액체-증기 접촉 장치와 연결된 하나 이상의 증류 컬럼, 플래쉬 용기, 추출 컬럼, 흡수 컬럼, 재비기(reboiler) 및 응축기, 및 이들의 조합을 추가로 포함하는, 제조 장치.

청구항 54

제 42 항 내지 제 53 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 하나 이상의 분리 장치(2)가, 상기 하나 이상의 액체-증기 접촉 장치에 연결되어 상기 액체-증기 접촉 장치로 유도되는 상기 공급물 스트림을 가열하기 위한 재비기를 포함하는, 제조 장치.

청구항 55

제 42 항 내지 제 54 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 반응기(1)가 플러그 흐름(plug flow) 반응기를 포함하는, 제조 장치.

청구항 56

제 55 항에 있어서,

상기 하나 이상의 액체-증기 접촉 장치가 플래쉬 용기를 통해 상기 플러그 흐름 반응기에 연결된, 제조 장치.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 다중하이드록시화-지방족 탄화수소 화합물 및/또는 이의 에스터 를 클로로하이드린으로 전환시키는 방법에 의해 생성되는 유출물과 같은 다이클로로하이드린을 포함하는 혼합물로부터 상기 다이클로로하이드린을 회수하는 방법 및 장치에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 다이클로로하이드린은 에피클로로하이드린과 같은 에폭사이드를 제조하는 데 유용하다. 에피클로로하이드린은 널리 사용되는 에폭시 수지에 대한 전구체이다. 에피클로로하이드린은 파라-비스페놀 A의 알킬화에 보통 사용되는 단량체이다. 유리 단량체 또는 올리고머성 다이에폭사이드로 얻어지는 다이에폭사이드는, 예를 들어 전기 적층체, 랜 코팅제, 자동차 탑코트 및 클리어코트에 사용되는 고분자량 수지로 이용될 수 있다.

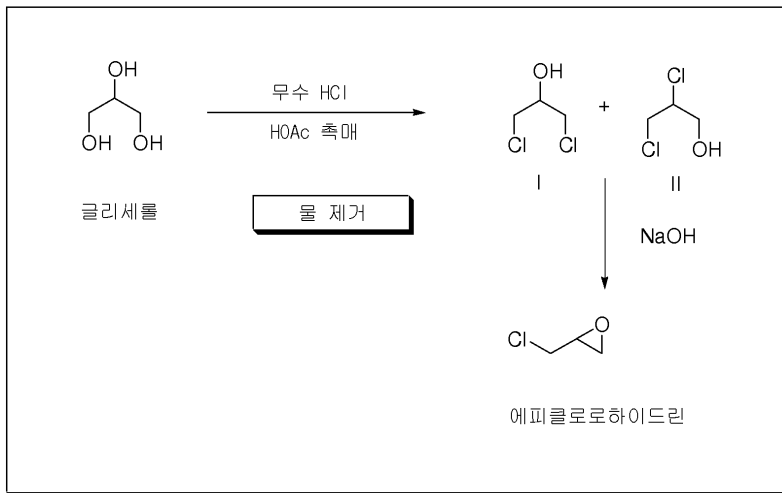
[0003] 연료를 제조하는 바이오디젤 공정의 공-생성물인 글리세린이 저비용의 재생가능한 공급원료로 고려되고 있다. 다른 재생가능한 공급원료 예컨대 프룩토스, 글루코스 및 소르비톨은 가수소분해되어 인접 다이올 및 트라이올 예컨대 글리세린, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,3-프로필렌 글리콜 등의 혼합물을 제조할 수 있는 것

으로 알려져 있다. 풍부하면서도 비용이 저렴한 글리세린 또는 혼합된 글리콜을 이용하여, 위 공정에 의해 생성되는 유출물로부터 다이클로로하이드린을 회수하기 위한 경제적으로 유용한 공정이 요구된다.

[0004] 하기 반응식 1에 나타나 있는 바와 같이, 화합물 I 및 II의 다이클로로프로판올의 혼합물에 대한 글리세롤(본원에서는 "글리세린"이라고도 함)의 전환 방법은 공지되어 있다. 반응은 무수 HCl 및 아세트산(HOAc) 촉매의 존재 하에 물을 제거하면서 수행된다. 이어서, 화합물 I 및 II는 부식제 또는 식회 처리를 통해 에피클로로하이드린으로 전환될 수 있다.

반응식 1

글리세롤의 염화수소 첨가반응



[0005]

[0006] 반응식 1의 상기 화학을 이용한 다양한 방법들이 선행 기술에 보고되어 있다. 예를 들어, 다이클로로프로판올 예컨대 2,3-다이클로로-1-프로판올 또는 1,3-다이클로로-2-프로판올을 염기와 반응시킴으로써 에피클로로하이드린이 제조될 수 있다. 이어서, 다이클로로프로판올이 글리세롤, 무수 염산 및 산 촉매로부터 대기압 하에 제조될 수 있다. 반응 과정 동안 형성되는 물을 공비 제거하는 것을 촉진하는 데 매우 과량의 염화수소(HCl)가 권장된다.

[0007] WO 2006/020234 A1은 유기 산 촉매의 존재 하에 다중하이드록시화-지방족 탄화수소 화합물, 다중하이드록시화-지방족 탄화수소의 에스터 또는 이들의 혼합물을 대기압 초과압의 분압의 염화수소 공급원과 접촉시켜 클로로하이드린, 클로로하이드린의 에스터 또는 이들의 혼합물을 제조하는 단계를 포함하는, 글리세롤, 글리세롤의 에스터 또는 이들의 혼합물을 클로로하이드린으로 전환시키는 공정을 기술하고 있다. 이러한 공정을 본원에서는 "건식 공정"이라고도 한다. 매우 과량의 염화수소에 의한 건식 공정에서 물의 공비 제거는 고수율 클로로하이드린을 수득하는 데 요구되지 않는다. 상기 반응 혼합물로부터 생성물 스트림의 분리는 적합한 분리 용기 예컨대 하나 이상의 증류 컬럼, 플래쉬 용기, 추출 컬럼 또는 흡착 컬럼에 의해 수행될 수 있다. WO 2006/020234 A1은 구체적인 증류 방법 또는 증질 부산물의 형성을 최소화하는 방법은 기술하고 있지 않다.

[0008] WO 2005/021476 A1은 염화수소의 대기 부분압, 아세트산 촉매 및 캐스캐이드 루프, 바람직하게는 각각의 루프가 반응기 및 증류 컬럼으로 구성되며, 이때 반응수, 잔류 염화수소 및 다이클로로프로판올이 반응 유출물로부터 제거되는 것인, 3개 루프를 이용하는 공정을 기술하고 있다. 일련의 반응기/증류 루프를 요구하는 이러한 증류 공정은 공정에 다수의 반응기/컬럼을 요구하므로 매우 고가이다. 또한, WO 2005/021476 A1 역시 구체적인 증류 방법 또는 증질 부산물의 형성을 최소화하는 방법은 기술하고 있지 않다. 더욱이, 유용한 아세트산이 증류물과 함께 손실되기 때문에, 증류시의 촉매 손실을 보충하기 위한 아세트산을 더 첨가할 필요가 있다.

[0009] EP 1 752 435 A1은 대기 조건 하에 다중하이드록시화-지방족 탄화수소 및/또는 이의 에스터와 수성 염화수소 간의 반응에 의해 클로로하이드린, 클로로하이드린의 에스터 또는 이들의 혼합물을 생성하며, 이때 퍼지(purge)가 반응기 바닥으로부터 스트리퍼(stripper)로 공급되는데, 여기서는 반응 혼합물로부터 미반응된 염화수소의 대부분, 수성 염화수소 반응물로부터의 물 및 반응 과정 동안 형성된 물(본원에서는 "반응수"라고도 함)의 부분 스트리핑이 수행되고, 증류 또는 스트리핑 컬럼이 상기 스트리퍼로부터 액상을 공급받는, 클로로하이드린의 제조 방법을 개시하고 있다. 상기 미반응된 염화수소의 대부분을 함유하는 상기 스트리퍼로부터의 기상, 상기 수성 염화수소 반응물로부터의 과량의 물 및 상기 반응 혼합물로부터의 부산물인 반응수는, 상기 반응기에 의해 생성

되는 증기를 공급받는 증류 컬럼으로 안내되거나 또는 상기 반응기로 직접 재순환된다. 다이클로로프로판올의 주 분획은 상기 증류 또는 스트리핑 컬럼의 상부로부터 수집된다. 컬럼 잔류물은 반응기로 재순환된다. 이러한 공정(본원에서는 "습식 공정"이라고도 함)은 수성 염화수소 반응물을 통해 상기 공정으로 물을 첨가할 뿐만 아니라, 상기 공정에서 반응수를 생성한다. 상기 습식 공정에서 스트리퍼를 통한 매우 과량의 물 제거는 건식 공정에서는 에너지 효율이 낮고 불필요하다. 스트리퍼는 다이클로로프로판올의 회수에서 더 잘 이용될 수 있다. EP 1 752 435 A1 역시 중질 부산물의 형성을 최소화하는 구체적인 증류 방법을 기술하고 있지 않다.

[0010] CN 101007751A는 습식 및 건식 공정을 두 개의 반응기와 직렬로 조합한 또 다른 공정을 기술하고 있으며, 여기서는 관형 반응기를 제 1 반응기로 사용하고 발포-탱크 반응기를 제 2 반응기로 사용한다. 수성 염화수소, 글리세린 및 카복실산 촉매가 혼합되어 제 1 반응기로 공급되고, 기체 염화수소가 제 2 반응기로 공급된다. 발포-탱크 반응기 내 반응 혼합물로부터 물을 스트리핑시키는 효율을 개선하기 위해 상기 기체 염화수소 공급물에 비활성 불순물이 첨가된다. 생성된 물, 클로로프로판올과 염화수소의 공비 조성물 및 촉매의 일부가 발포-탱크 반응기의 상부로부터 증발된다. 발포-탱크 반응기의 액체 바닥 생성물은 분리를 위한 정류탑으로 유입된다. 다이클로로프로판올 생성물이 정류탑 증류물로부터 수득되고, 탑 바닥 잔류물은 발포-탱크 반응기로 재순환된다. 이러한 공정은 건식 공정보다 더 낮은 염화수소 전환율을 보이고, 물의 공비 제거를 필요로 하는 과량을 물을 생성하기 때문에, 이는 건식 공정보다 더 큰 공정 장비를 수반한다. CN 101007751A 역시 중질 부산물의 형성을 최소화하는 구체적인 증류 방법을 기술하고 있지 않다.

[0011] 다이클로로하이드린을 예컨대 에피클로로하이드린으로의 후속적인 전환에 사용할 수 있는 형태로 회수함에 더욱 개선의 여지가 남아 있다.

[0012] 발명의 개요

[0013] 본 발명의 한 양태는 다이클로로하이드린; 클로로하이드린의 에스터, 모노클로로하이드린 및/또는 다중하이드록시화-지방족 탄화수소 화합물 및/또는 이들의 에스터로부터 선택되는 하나 이상의 화합물; 및 임의로는 물, 염소화제, 촉매, 촉매의 에스터 및/또는 중질 부산물을 포함하는 하나 이상의 물질을 포함하는 혼합물로부터 다이클로로하이드린을 회수하는 방법으로서, 상기 방법은

[0014] (a) 다이클로로하이드린; 클로로하이드린의 에스터, 모노클로로하이드린 및/또는 다중하이드록시화-지방족 탄화수소 화합물 및/또는 이들의 에스터로부터 선택되는 하나 이상의 화합물; 및 임의로는 물, 염소화제, 촉매, 촉매의 에스터 및/또는 중질 부산물을 포함하는 하나 이상의 물질을 포함하는 혼합물을 제공하는 단계;

[0015] (b) 상기 단계 (a)의 혼합물을 하나 이상의 단위 조작으로 증류 또는 분별화하여, 상기 단계 (a)의 혼합물로부터 다이클로로하이드린을 포함하는 저 비등 분획 및 상기 혼합물 중에 존재하는 다른 저 비등 성분들을 분리함으로써 상기 증류 또는 분별화의 잔류물을 포함하는 고 비등 분획을 형성하는 단계;

[0016] (c) 상기 단계 (b)에 의해 생성된 상기 고 비등 분획 내로 하나 이상의 스트리핑제를 도입 접촉시켜 상기 하나 이상의 스트리핑제에 의해 상기 고 비등 분획으로부터 다이클로로하이드린을 스트리핑함으로써 다이클로로하이드린 및 상기 하나 이상의 스트리핑제가 풍부한 추가의 저 비등 분획을 생성하는 단계; 및

[0017] (d) 상기 단계 (b) 동안 상기 단계 (b) 및 (c)에서 생성된 상기 저 비등 분획을 회수하는 단계

[0018] 를 포함한다.

[0019] 본 발명의 또 다른 양태는 상기 단계 (a)에서 제공되는 혼합물이 모노클로로하이드린 및/또는 이의 에스터 및/또는 다중하이드록시화-지방족 탄화수소 화합물 및/또는 이의 에스터의 염화수소 첨가반응으로부터 생성되거나 유도되는, 다이클로로하이드린의 제조 방법이다.

[0020] 본 발명의 또 다른 양태는 다중하이드록시화-지방족 탄화수소 화합물 및/또는 이의 에스터로부터 다이클로로하이드린을 제조하기에 적합한 장치로서, 상기 제조 장치는

[0021] (1) 하나 이상의 반응기;

[0022] (2) 바닥 단부 및 상부 단부를 갖는 하나 이상의 액체-증기 접촉 장치를 포함하며, 상기 액체-증기 접촉 장치 내의 물질에 상기 바닥 단부로부터 상기 상부 단부로 감소하는 온도 구배를 적용하기 위한 하나 이상의 분리 장치; 및

[0023] (3) 상기 분리 장치(2)의 상기 하나 이상의 액체-증기 접촉 장치의 바닥 단부에 근접해 있으며, 상기 분리 장치(2)의 상기 하나 이상의 액체-증기 접촉 장치의 바닥 단부 내로 스트리핑제를 도입시키기 위한 하나 이상의 포

트

[0024] 를 포함하며, 이때 상기 하나 이상의 반응기(1)는 상기 하나 이상의 분리 장치(2)에 직접 또는 간접적으로 연결되어, 반응기 유출물 스트림을 증류 및/또는 분별화를 위해 상기 하나 이상의 반응기(1)로부터 상기 하나 이상의 분리 장치(2)의 상기 하나 이상의 액체-증기 접촉 장치로 유도하고,

[0025] 상기 하나 이상의 포트(3)는 하나 이상의 스트립핑제 공급원에 연결된다.

발명의 상세한 설명

[0027] 정의:

[0028] 본원에 사용된 "다중하이드록시화-지방족 탄화수소 화합물"(이하 "MAHC"라 약기함)이란 용어는 서로 다른 두 개의 인접 탄소 원자들과 공유결합하고 에터 연결 기를 갖지 않는 둘 이상의 하이드록실 기를 함유하는 화합물을 지칭한다. 이는 둘 이상의 sp³ 혼성 탄소를 함유하고, 각각은 OH 기를 갖는다. MAHC는 비교적 높은 차수의 연속적이거나 또는 인접한 반복 단위들을 포함하는 탄화수소를 함유하는 임의의 인접 다이올(1,2-다이올) 또는 트라이올(1,2,3-트라이올)을 포함한다. 또한, MAHC의 정의는, 예를 들어 하나 이상의 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-다이올 작용기를 포함한다. 같은 자리 다이올은, 예를 들어 이러한 MAHC 부류에서 배제된다.

[0029] MAHC는 2 이상, 바람직하게는 3 이상, 약 60 이하, 바람직하게는 20 이하, 더욱 바람직하게는 10 이하, 더욱더 바람직하게는 4 이하, 더욱더 바람직하게는 3 이하의 탄소 원자를 함유하고, 지방족 탄화수소 외에, 방향족 부분 또는 헤테로원자 예컨대 할라이드, 황, 인, 질소, 산소, 규소 및 붕소 헤테로원자 등; 및 이들의 혼합물을 함유할 수 있다. 또한, MAHC는 폴리비닐알코올과 같은 중합체일 수 있다.

[0030] "글리세린", "글리세롤" 및 "글리세라인", 및 이들의 에스터는 1,2,3-트라이하이드록시프로페인 화합물 및 이의 에스터와 동의어로 사용될 수 있다.

[0031] 본원에 사용된 "클로로하이드린"이란 용어는 서로 다른 두 개의 인접 지방족 탄소 원자와 공유결합된 하나 이상의 염소 원자 및 하나 이상의 하이드록실 기를 함유하고 에스터 연결 기를 갖지 않는 화합물을 의미한다. 클로로하이드린은 MAHC의 하나 이상의 하이드록실 기를 염화수소 첨가반응을 통해 공유결합된 염소 원자로 치환함으로써 얻을 수 있다. 클로로하이드린은 2 이상, 바람직하게는 3 이상, 약 60 이하, 바람직하게는 20 이하, 더욱 바람직하게는 10 이하, 더욱더 바람직하게는 4 이하, 더욱더 바람직하게는 3 이하의 탄소 원자를 함유하고, 지방족 탄화수소 외에, 방향족 부분 또는 헤테로원자 예컨대 할라이드, 황, 인, 질소, 산소, 규소 및 붕소 헤테로원자 등; 및 이들의 혼합물을 함유할 수 있다. 또한, 두 개 이상의 하이드록실 기를 함유하는 클로로하이드린 역시 MAHC이다.

[0032] 본원에 사용된 "모노클로로하이드린"(이하 "MCH"라 약기함)이란 용어는 하나의 염소 원자 및 두 개 이상의 하이드록실 기를 갖는 클로로하이드린을 의미하며, 이때 상기 염소 원자 및 하나 이상의 하이드록실 기는 서로 다른 두 개의 인접 지방족 탄화수소에 공유결합된다. 글리세린 또는 글리세린 에스터의 염화수소 첨가반응에 의해 생성되는 MCH로는, 예를 들어 3-클로로-1,2-프로페인다이올 및 2-클로로-1,3-프로페인다이올이 포함된다.

[0033] 본원에 사용된 "다이클로로하이드린"(이하 "DCH"라 약기함)이란 용어는 두 개의 염소 원자 및 하나 이상의 하이드록실 기를 갖는 클로로하이드린을 의미하며, 이때 하나 이상의 염소 원자 및 하나 이상의 하이드록실 기는 서로 다른 두 개의 인접 지방족 탄화수소에 공유결합된다. 글리세린 또는 글리세린 에스터의 염화수소 첨가반응에 의해 생성되는 DCH로는 1,3-다이클로로-2-프로판올 및 2,3-다이클로로-1-프로판올이 포함된다.

[0034] 본원에 사용된 "염화수소 첨가반응 조건"이란 표현은 혼합물 및/또는 공급물 스트림에 존재하는 MAHC, MCH, 및 MAHC 및 MCH의 에스터 1중량% 이상, 바람직하게는 5중량% 이상, 더욱 바람직하게는 10중량% 이상을 DCH 및/또는 이의 에스터로 전환시킬 수 있는 조건을 의미한다.

[0035] 본원에 사용된 "부산물"이란 용어는 클로로하이드린 및/또는 이의 에스터 및/또는 염소화제가 아니며, 본 발명에 따라 선택되는 염화수소 첨가반응 조건 하에 클로로하이드린 및/또는 이의 에스터를 형성하지 못하는 화합물을 의미한다.

[0036] "중질 부산물"이란 표현은 혼합물 (a) 성분들의 올리고머 예컨대 MAHC 및/또는 이의 에스터의 올리고머 및 클로로하이드린 및/또는 이의 에스터의 올리고머, 및 이들 올리고머의 유도체 예컨대 이들의 에스터, 염소화된 올리고머 및/또는 이들의 염소화된 에스터를 지칭하며, 올리고머 예컨대 염소화된 올리고머의 수 평균 분자량 이상의 수 평균 분자량을 갖는다. 클로로하이드린, MCH 및 DCH 및 이들의 에스터란 용어는 중질 부산물을 포함하

지 않는 것으로 한다.

- [0037] "에폭사이드"란 용어는 탄소-탄소 결합에 하나 이상의 산소 가교를 함유하는 화합물을 의미한다. 일반적으로, 상기 탄소-탄소 결합의 탄소 원자들은 연속적이고, 상기 화합물은 예를 들어 수소 및 할로젠과 같은 탄소 및 산소 원자 외의 다른 원자들을 포함할 수 있다. 바람직한 에폭사이드는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드, 글리시돌 및 에피클로로하이드린이다.
- [0038] 본원에 사용된 "액상"이란 표현은, 임의로는 소량의 기체 및/또는 고체 불연속 상을 포함할 수 있는, 기상과 고상 사이의 연속 중간상을 지칭한다. 상기 액상은 하나 이상의 비혼화성 액상을 포함할 수 있고, 하나 이상의 용존 물질 예컨대 하나 이상의 산, 염기 또는 염을 함유할 수 있다.
- [0039] 본원에 사용된 "기상"이란 표현은, 임의로는 소량의 액체 및/또는 고체 불연속 상(예컨대 에어로졸)을 포함할 수 있는, 연속 기체 상을 지칭한다. 상기 기상은 단일 기체 또는 혼합물 예컨대 둘 이상의 기체들의 혼합물, 둘 이상의 액체 불연속 상 및/또는 둘 이상의 고체 불연속 상일 수 있다.
- [0040] "저 비등 분획"이란 표현은 상기 단계 (a)에서 제공되는 혼합물로부터 유도된 분획을 지칭하며, 이때 상기 저 비등 분획의 성분들의 총량의 반 이상은 상기 혼합물의 성분이거나 또는 상기 혼합물로부터 유도되며, 상기 단계 (a)에 제공된 동일한 혼합물로부터 유도된 동일한 단위 조작에서의 고 비등 분획의 성분들보다 단위 조작의 조건 하에서 휘발성이 더 크다.
- [0041] "고 비등 분획"이란 표현은 상기 단계 (a)에서 제공되는 혼합물로부터 유도된 분획을 지칭하며, 이때 상기 고 비등 분획의 성분들의 총량의 반 이상은 상기 혼합물의 성분이거나 또는 상기 혼합물로부터 유도되며, 상기 단계 (a)에 제공된 동일한 혼합물로부터 유도된 동일한 단위 조작에서의 저 비등 분획의 성분들보다 휘발성이 더 작다.
- [0042] 본원에 사용된 "액체-증기 접촉 장치"란 표현은 상기 장치 내 액체와 증기 간의 하나 이상의 계면의 접촉 및 형성을 제공하도록 사용되는 장치를 지칭한다. 액체-증기 접촉 장치의 예로는 판 컬럼, 충전 컬럼, 습벽(낙하막) 컬럼, 분무 챔버, 열 교환기 또는 이들의 임의의 조합이 포함된다. 판 컬럼 및 충전 컬럼을 포함하는 장치의 예로는 증류 컬럼, 분별화 컬럼 및 스트리핑 컬럼이 포함된다.
- [0043] 본원에 사용된 "응축기"란 용어는 공정 유체로부터 물리적으로 분리된 제 2 유체를 통해 공정 유체로부터 열을 제거하기 위한 비-단열 시스템을 의미한다. 상기 공정 유체 및 제 2 유체는 각각 증기, 액체, 또는 액체와 증기의 조합일 수 있다. 응축기는 일반적으로 증류 또는 분별화 컬럼의 섹션과 연결된다. 이는 증류 컬럼에 대한 외부 단위 조작일 수 있거나 또는 증류 컬럼에 대한 내부 단위 조작일 수 있다. 상기 물리적 분리는 관의 형태일 수 있고, 상기 응축은 관의 내부 또는 외부에서 수행될 수 있다. 상기 응축기는 증류 컬럼 분별화 트레이의 데크(deck) 위에서 냉각 부재 형태를 취하거나 또는 증류 컬럼 충전층 사이에서 냉각 부재 형태를 취할 수 있다.
- [0044] 혼합물 (a):
- [0045] 혼합물 (a)은 당해 분야에 널리 공지된 임의의 염화수소 첨가반응 공정으로부터 직접 또는 간접적으로 얻을 수 있다. 예를 들어, 독일 특허 제 197308 호는 무수 염화수소를 이용하여 글리세린을 촉매적 염화수소 첨가반응 시킴으로써 클로로하이드린을 제조하는 방법을 교시하고 있다. WO 2005/021476은 카복실산의 촉매작용에 의해 글리세린 및/또는 모노클로로프로페인다이올의 기체 염화수소에 의한 염화수소 첨가반응에 의해 다이클로로프로판올을 제조하는 연속 공정을 개시하고 있다. WO 2006/020234 A1은 물을 실질적으로 제거하지 않으면서 유기산 촉매의 존재 하에 MAHC, MAHC의 에스터 또는 이들의 혼합물을 대기압 초과 분압의 염화수소 공급원과 접촉시켜 클로로하이드린, 클로로하이드린의 에스터 또는 이들의 혼합물을 생성하는 단계를 포함하는, 글리세롤, 글리세롤의 에스터 또는 이들의 혼합물을 클로로하이드린으로 전환하는 공정을 기술하고 있다. 위에 기술된 개시 내용과 관련된 상기 문헌을 본원에 참고로 인용한다.
- [0046] 한 예시적인 염화수소 첨가반응 공정에서, MAHC 및 염화수소 첨가반응 촉매는 염화수소 첨가반응 반응기에 충전된다. 이어서, 염소화제 예컨대 염화수소가 상기 반응기에 첨가된다. 반응기 압력이 바람직한 압력으로 조정되고, 반응기 내용물이 바람직한 길이의 시간 동안 원하는 온도로 가열된다. 염화수소 첨가 반응 완료 후 또는 염화수소 첨가 반응을 수행하는 동안, 반응기 내용물은 반응 유출물 스트림으로서 반응기로부터 배출되고, 또 다른 반응기 또는 다른 중간 단계를 통해 본 발명에 따른 DCH 회수 시스템 및 임의로는 다른 분리 시스템 또는 장비 예컨대 플래쉬 용기 및/또는 재비기를 포함하는 분리 시스템으로 직접 또는 간접적으로 공급된다.

- [0047] 상기 염화수소 첨가 반응은 하나 이상의 염화수소 첨가 반응 용기 예컨대 단일 또는 다중 연속 교반 탱크 반응기(이하 "CSTR"이라 약기함), 단일 또는 다중 관형 반응기, 플러그 흐름 반응기(이하 "PFR"이라 약기함) 또는 이들의 조합에서 수행될 수 있다. 염화수소 첨가반응 반응기는, 예를 들어 서로 직렬 또는 병렬로 연결된 단일 또는 다중 반응기 예컨대 하나 이상의 CSTR, 하나 이상의 관형 반응기, 하나 이상의 PFR, 하나 이상의 기포 컬럼 반응기 및 이들의 조합일 수 있다.
- [0048] 바람직한 실시양태에서, 상기 염화수소 첨가반응 유출물 스트림의 일부 또는 전부는 PFR로부터의 공급 스트림이다. PFR은 높은 길이/직경(L/D) 비를 갖고 반응기의 길이에 따른 조성물 프로파일을 갖는 유형의 반응기이다. 상기 PFR 내로 공급되는 반응물의 농도는 PFR의 흐름 경로를 따라 주입구로부터 배출구까지 감소하고, DCH의 농도는 PFR의 흐름 경로를 따라 주입구로부터 배출구까지 증가한다. 글리세롤의 염화수소 첨가반응의 경우, HCl 과 글리세롤의 농도는 PFR의 주입구로부터 PFR의 배출구까지 감소하지만, 1,3-다이클로로-2-프로판올과 2,3-다이클로로-1-프로판올의 총 농도는 PFR의 주입구로부터 PFR의 배출구까지 감소한다.
- [0049] 상기 염화수소 첨가 반응을 수행하기에 유용한 장비는 당해 분야에 널리 공지된 임의의 장비일 수 있으며, 염화수소 첨가반응 조건에서 반응 혼합물을 함유할 수 있어야 한다. 적합한 장비는 공정 성분들에 의한 부식에 내성이 있는 재료들로 제작될 수 있으며, 예를 들어 금속 예컨대 탄탈, 적합한 금속 합금(특히 하스탈로이(Hastalloy) C[®]와 같은 니켈-몰리브덴 합금) 또는 유리 라이닝된 장비를 포함할 수 있다.
- [0050] DCH 외에도, 하나 이상의 미반응된 MAHC 및/또는 염소화제, 반응 중간체 예컨대 MCH, MCH 에스터 및/또는 DCH 에스터, 촉매, 촉매의 에스터, 물 및/또는 증질 부산물이 혼합물 (a)에 존재할 수 있다. 재순환 공정이 바람직하며, 이때 하나 이상의 미반응된 MAHC, MAHC의 에스터 및/또는 염소화제, 반응 중간체 예컨대 MCH, MCH 에스터, DCH 에스터 및 다른 물질 예컨대 촉매, 촉매의 에스터 및 물이 바람직하게는 이 공정의 전 단계 예컨대 추가의 염화수소 첨가반응을 위한 하나 이상의 염화수소 첨가반응 반응기로 재순환된다. 특히, 하나 이상의 MAHC, MCH, 촉매 및/또는 하나 이상의 MAHC, MCH, DCH 및/또는 촉매의 에스터, 바람직하게는 이들 중 둘 이상의 조합을 함유하는 스트리핑 단계의 잔류물을 포함하는 액체 고 비등 분획은, 상기 고 비등 분획이 하나 이상의 반응기로 재순환되는 것과 같이, 상기 염화수소 첨가반응 단계로 재순환된다. 이러한 재순환 공정은 바람직하게는 연속적이다. 이런 식으로, 원료 효율은 극대화되고/되거나 촉매는 재사용된다.
- [0051] 촉매가 이러한 공정 방식으로 재사용되는 경우, 촉매를 단일-패스 공정에서 사용되는 농도보다 더 높은 농도로 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 이는 비교적 빠른 반응 또는 비교적 작은 공정 장비를 가능하게 할 수 있으며, 결과적으로는 장비 사용에 드는 자본 비용을 더 낮출 수 있게 된다.
- [0052] 연속 재순환 공정에서, 바람직하지 않은 불순물 및/또는 반응 부산물이 공정 중에 쌓일 수 있다. 그러므로, 예를 들어 하나 이상의 퍼지 배출구를 통해 또는 분리 단계에 의해 불순물을 공정에서 제거하기 위한 수단을 제공하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 퍼징된 스트림의 유용한 부분을 회수하기 위해 퍼징된 스트림을 추가로 처리할 수 있다.
- [0053] 본 발명에 따라 처리된 혼합물에 임의로 존재할 수 있는 염소화제는 바람직하게는 염화수소 또는 염화수소 공급원이고, 기체, 액체일 수 있거나 용액으로 존재할 수 있거나 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 염화수소는 바람직하게는 기체 상태로 도입되며, 염화수소 첨가 반응 혼합물이 액상인 경우, 염화수소의 적어도 일부는 바람직하게는 액체 반응 혼합물 중에 용해된다. 그러나, 염화수소는 용매 예컨대 알코올(예컨대 메탄올) 또는 염소화된 탄화수소 중에, 또는 필요한 경우 질소와 같은 담체 기체 중에 희석될 수 있다.
- [0054] 본 발명의 염화수소 첨가반응 단계는 대기압 초과 압력 조건 하에서 수행되는 것이 바람직하다. 본원에서 "대기압 초과 압력"은 염화수소(HCl) 부분압이 대기압 초과, 즉 15 psia(103 kPa) 이상을 의미한다. 일반적으로, 염화수소 첨가반응 공정에 이용되는 염화수소 부분압은 적어도 약 15 psia(103 kPa) 이상이다. 바람직하게는, 염화수소 첨가반응 공정에 이용되는 염화수소 부분압은 약 25 psia(172 kPa) 이상, 더욱 바람직하게는 약 35 psia(241 kPa) 이상, 가장 바람직하게는 약 55 psia(379 kPa) 이상이며; 바람직하게는 약 1000 psia(6.9 kPa) 이하, 더욱 바람직하게는 약 600 psia(4.1 MPa) 이하, 가장 바람직하게는 약 150 psia(1.0 MPa) 이하이다.
- [0055] 또한, 단계 (b) 및 (c)에서 반응 혼합물의 액상 염화수소 첨가반응 중에 클로로하이드린을 생성하고 전환하여 회수하기 위해서는 염화수소 첨가반응 단계 중에 주어진 압력 조건에 대해 최소 비점을 갖는 반응 혼합물 중의 클로로하이드린의 비점보다 낮은 염화수소 첨가반응에 충분한 온도에서 염화수소 첨가반응 단계를 수행하는 것이 바람직하다. 이러한 바람직한 온도 범위의 상한은 압력 조건을 조정함으로써 조정될 수 있다. 염화수소 첨가반응 도중에 더 높은 압력을 선택하여 반응 혼합물 중의 클로로하이드린의 비점 온도를 증가시킬 수 있기 때

문에, DCH를 액상으로 유지하기 위한 바람직한 온도 범위는 압력 조건을 증가시킴으로써 증가시킬 수 있다.

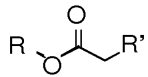
- [0056] 염화수소 첨가반응 유출물에 존재하는 DCH의 바람직하게는 50% 미만, 더욱 바람직하게는 10% 미만, 더욱더 바람직하게는 5% 미만, 더욱더 바람직하게는 1% 미만이 단계 (b) 이전의 상기 염화수소 첨가반응 유출물로부터 제거된다.
- [0057] 상기 염화수소 첨가반응 유출물은 하나 이상의 DCH; DCH의 에스터, MCH 및/또는 이의 에스터 및 MAHC 및/또는 이의 에스터를 포함하는 하나 이상의 화합물, 및 임의로는 물, 염소화제, 촉매 및/또는 촉매의 에스터를 포함하는 하나 이상의 물질을 포함한다. 또한, 부가적인 임의적 성분들이 출발 물질, 반응 조건 및 본 발명에 따른 염화수소 첨가 반응과 DCH 회수 사이에 개입되는 임의의 공정 단계에 따라 상기 유출물에 존재할 수 있다. 상기 염화수소 첨가반응 유출물은 바람직하게는 염화수소 첨가반응 유출물이 염화수소 첨가반응 단계 및/또는 반응기로부터 배출됨에 따라 액상으로 존재하고, 단계 (a)에서 제공되는 혼합물은 상기 염화수소 첨가반응 단계의 액상 유출물의 적어도 일부를 포함한다.
- [0058] 바람직한 실시양태에서, 하나 이상의 MAHC 및/또는 이의 에스터는 단계 (a)에서 제공되는 혼합물에 존재한다. MAHC 및/또는 이의 에스터가 단계 (a)에서 제공되는 혼합물에 존재하는 경우, 또한 동일한 MAHC 및/또는 이의 에스터가 단계 (b)의 고-비등 분획 중에 존재할 수도 있다.
- [0059] 본 발명에 따라 처리된 유출물에서 확인되는 MAHC는, 예를 들어 1,2-에테인다이올; 1,2-프로페인다이올; 1,3-프로페인다이올; 3-클로로-1,2-프로페인다이올; 2-클로로-1,3-프로페인다이올; 1,4-뷰테인다이올; 1,5-펜테인다이올; 사이클로헥세인다이올; 1,2-뷰테인다이올; 1,2-사이클로헥세인다이메탄올; 1,2,3-프로페인트라이올("글리세린", "글리세라인" 또는 "글리세롤"로도 알려져 있으며 본원에서는 호환가능하게 사용됨); 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 본 발명에 따라 처리된 유출물에서 MAHC는, 예를 들어 1,2-에테인다이올; 1,2-프로페인다이올; 1,3-프로페인다이올; 및 1,2,3-프로페인트라이올을 포함하며; 1,2,3-프로페인트라이올이 가장 바람직하다.
- [0060] 본 발명에 따라 처리된 유출물에서 확인되는 MAHC의 에스터의 예로는, 예를 들어 에틸렌 글리콜 모노아세테이트, 프로페인다이올 모노아세테이트, 글리세린 모노아세테이트, 글리세린 모노스테아레이트, 글리세린 다이아세테이트 및 이들의 혼합물이 포함된다. 한 실시양태에서, 이러한 에스터는 MAHC와 완전히 에스터화된 MAHC의 혼합물, 예를 들어 글리세롤 트리아세테이트와 글리세롤의 혼합물로부터 제조될 수 있다.
- [0061] 동일하거나 다른 바람직한 실시양태에서, 하나 이상의 MCH 및/또는 이의 에스터는 단계 (a)에서 제공되는 혼합물에 존재한다. MCH 및/또는 이의 에스터가 단계 (a)에서 제공되는 혼합물에 존재하는 경우, 또한 동일한 MCH 및/또는 이의 에스터가 단계 (b)의 고-비등 분획 중에 존재할 수 있다.
- [0062] MCH는 일반적으로 염화수소 첨가반응된 MAHC에 해당하며, 이때 서로 다른 두 개의 인접 탄소 원자에 공유결합된 한 쌍의 하이드록실 기 중 하나가 공유결합된 염소 원자로 치환된다. MCH의 에스터는, 예를 들어 MAHC 에스터의 염화수소 첨가반응 또는 산 촉매와의 반응 결과물일 수 있다.
- [0063] DCH는 일반적으로 염화수소 첨가반응된 MAHC에 해당하며, 이때 서로 다른 두 개의 탄소 원자(이들 중 적어도 하나는 하이드록실 기를 갖는 제 3의 탄소 원자에 인접해 있음)에 공유결합된 두 개의 하이드록실 기가 각각 공유결합된 염소 원자로 치환된다. DCH의 에스터는, 예를 들어 MAHC 에스터의 염화수소 첨가반응 또는 산 촉매와의 반응 결과물일 수 있다.
- [0064] MAHC의 에스터 또는 MAHC와 이의 에스터의 혼합물이 출발물질인 경우와 달리, 출발 물질로서 MAHC가 공정에 공급되는 본 발명의 한 실시양태에서는, 클로로하이드린의 형성이 일반적으로 촉매 및/또는 이의 에스터의 존재에 의해 촉진되는 것이 바람직하다. 또한, 촉매 및/또는 이의 에스터는, MAHC의 에스터 또는 MAHC와 이의 에스터의 혼합물이 출발 물질인 경우에 상기 염화수소 첨가 반응을 더 가속시키기 위해 존재할 수도 있다.
- [0065] 카복실산, 즉 RCOOH는 MAHC의 클로로하이드린으로의 염화수소 첨가반응을 촉매한다. 특정의 카복실산 촉매는, 예를 들어 촉매로서의 효능, 비용, 반응 조건에 대한 안정성 및 물리적 특성들을 포함하는 수많은 요인들에 기초하여 선택될 수 있다. 촉매가 사용될 수 있는 특정 공정 및 공정 방식 또한 특정 촉매를 선택하는 데 있어 한 요인일 수 있다. 카복실산의 "R" 기는 수소 또는 하이드로카빌 기 예컨대 알킬, 아릴, 아르알킬 및 알크아릴 등으로부터 독립적으로 선택될 수 있다. 하이드로카빌 기는 선형, 분지형 또는 환형일 수 있고, 치환 또는 비-치환될 수 있다. 허용가능한 치환기는 촉매의 성능에 해를 끼치지 않는 임의의 작용기를 포함하고, 헤테로 원자를 포함할 수 있다. 허용가능한 작용기의 비-제한적 예로는 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드, 하이드록실, 페놀, 에터, 아마이드, 1급 아민, 2급 아민, 3급 아민, 4급 암모늄, 설포네이트, 설폰산, 포스포네이트

및 포스폰산이 포함된다.

- [0066] 염화수소 첨가반응 촉매로 유용한 카복실산은 일염기 예컨대 아세트산, 포름산, 프로피온산, 뷰티르산, 아이소뷰티르산, 헥사노산, 4-메틸발레르산, 헵타노산, 올레산 또는 스테아르산; 또는 다염기 예컨대 석신산, 아디프산 또는 테레프탈산일 수 있다. 아르알킬 카복실산의 예로는 페닐아세트산 및 4-아미노페닐아세트산이 포함된다. 치환된 카복실산의 예로는 4-아미노뷰티르산, 4-다이메틸아미노뷰티르산, 6-아미노카프로산, 6-하이드록시헥사노산, 6-클로로헥사노산, 6-아미노헥사노산, 4-아미노페닐아세트산, 4-하이드록시페닐아세트산, 락트산, 글리콜산, 4-다이메틸아미노뷰티르산 및 4-트라이메틸암모늄뷰티르산이 포함된다. 추가로, 반응 조건 하에 카복실산으로 전환될 수 있는 물질, 예를 들어 카복실산 할라이드 예컨대 아세틸 클로라이드, 6-클로로헥사노일 클로라이드, 6-하이드록시헥사노일 클로라이드, 6-하이드록시헥사노산 및 4-트라이메틸암모늄 뷰티르산 클로라이드; 카복실산 무수물 예컨대 아세트산 무수물 및 말레산 무수물; 카복실산 에스터 예컨대 메틸 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 메틸 피발레이트, 메틸 뷰티레이트, 에틸렌 글리콜 모노아세테이트, 에틸렌 글리콜 다이아세테이트, 프로페인다이올 모노아세테이트, 프로페인다이올 다이아세테이트, 글리세린 모노아세테이트, 글리세린 다이아세테이트, 글리세린 트리아세테이트, 및 카복실산의 글리세린 에스터(글리세린 모노-, 다이- 및 트라이-에스터를 포함함); MAHC 아세테이트 예컨대 글리세롤 1,2-다이아세테이트; 카복실산 아마이드 예컨대 ϵ -카프로락탐 및 γ -뷰티로락탐; 및 카복실산 락톤 예컨대 γ -뷰티로락톤, δ -발레로락톤 및 ϵ -카프로락톤이 또한 본 발명에 사용될 수 있다. 아연 아세테이트가 금속 유기 화합물의 한 예이다. 상기 촉매들과 촉매 전구체들의 혼합물 또한 사용될 수 있다.
- [0067] 촉매가 대기압 초과 압력 공정에서 사용되는 경우, 촉매는 예를 들어 카복실산; 무수물; 산 클로라이드; 에스터, 락톤; 락탐; 아마이드; 금속 유기 화합물 예컨대 아세트산 나트륨; 또는 이들의 조합일 수 있다. 염화수소 첨가 반응 조건 하에서 카복실산 또는 작용화된 카복실산으로 전환될 수 있는 임의의 화합물이 또한 사용될 수 있다. 대기압 초과 압력 공정에 바람직한 카복실산은 할로젠, 아민, 알코올, 알킬화된 아민, 설프하이드릴, 아릴 기 또는 알킬 기, 또는 이들의 조합으로 구성된 작용기를 갖는 산이며, 여기서 이러한 잔기는 카복실산 기를 입체적으로 가리지 않는다.
- [0068] 또한, 특정 촉매들은 대기압 초과, 대기압 또는 대기압 미만, 특히 물이 반응 혼합물로부터 연속적 또는 주기적으로 제거되어 바람직하게는 본 발명에 따른 DCH를 회수하는 경우에서와 같이 비교적 높은 수준으로 전환율을 높이는 환경 하에서 유리하게 사용될 수 있다. 예를 들어, MAHC의 염화수소 첨가 반응은 MAHC와 촉매의 혼합물 내로 염화수소 기체를 도입 접촉시킴으로써 예컨대 액상 반응 혼합물을 통해 염화수소 기체를 살포함으로써 수행될 수 있다. 이러한 공정에서, 휘발성이 낮은 촉매 예컨대 6-하이드록시헥사노산, 4-아미노뷰티르산; 다이메틸 4-아미노뷰티르산; 6-클로로헥사노산; 카프로락톤; 카복실산 아마이드 예컨대 ϵ -카프로락탐 및 γ -뷰티로락탐; 카복실산 락톤 예컨대 γ -뷰티로락톤, δ -발레로락톤 및 ϵ -카프로락톤; 카프로락탐; 4-하이드록시페닐 아세트산; 6-아미노-카프로산; 4-아미노페닐아세트산; 락트산; 글리콜산; 4-다이메틸아미노-뷰티르산; 4-트라이메틸암모늄뷰티르산; 및 이들의 조합 등을 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 이러한 대기압 또는 대기압 미만 조건 하에서는, 생성 및 회수되는 DCH보다 휘발성이 낮은 촉매를 사용하는 것이 가장 바람직하다.
- [0069] 본 발명에 사용되는 바람직한 촉매는 카복실산, 카복실산의 에스터 또는 이들의 조합이며, 특히 촉매를 제거하지 않으면서 DCH가 제거될 수 있도록 반응 혼합물 중에 형성되는 가장 고 비점의 바람직한 DCH의 비점보다 높은 비점을 갖는 에스터 또는 산이다(즉, 촉매는 바람직하게는 반응 혼합물 중의 DCH보다 휘발성이 낮다). 이러한 정의를 만족시키는 본 발명에 유용한 촉매로는, 예를 들어 폴리아크릴산, 카복실산의 글리세린 에스터(글리세린 모노-, 다이- 및 트라이-에스터를 포함함), 아크릴산으로 그래프트된 폴리에틸렌, 다이비닐벤젠/메타크릴산 공중합체, 6-클로로헥사노산, 4-클로로뷰타노산, 카프로락톤, 헵타노산, 4-하이드록시페닐아세트산, 4-아미노페닐아세트산, 6-하이드록시헥사노산, 4-아미노뷰티르산, 4-다이메틸아미노뷰티르산, 4-트라이메틸-암모늄뷰티르산 클로라이드, 스테아르산, 5-클로로발레르산, 6-하이드록시헥사노산, 4-아미노페닐아세트산 및 이들의 혼합물이 포함된다. 카복실산 기 주위로 입체적 장애가 없는 카복실산이 일반적으로 바람직하다.
- [0070] 또한, 촉매는 사용되는 MAHC와 혼화성인 것이 바람직하다. 이러한 이유로, 촉매는 극성 헤테로원자 치환기 예컨대 하이드록실, 아미노 또는 치환된 아미노, 또는 할라이드 기를 함유할 수 있으며, 이로 인해 촉매는 반응 혼합물 중의 MAHC 예컨대 글리세롤과 혼화될 수 있다.
- [0071] 존재할 수 있는 촉매의 한 실시양태는 일반적으로 하기에 나타난 화학식 a로 표시되며, 여기서 작용기 "R"은 아민, 알코올, 할로젠, 설프하이드릴, 에터를 포함하는 작용기; 또는 상기 작용기를 함유하는 1 내지 약 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 아릴 또는 알크아릴 기; 또는 이들의 조합을 포함하고; 작용기 "R"은 수소, 알칼리 금

속, 알칼리 토금속 또는 전이 금속 또는 탄화수소 작용기를 포함할 수 있다.

화학식 a



- [0072]
- [0073] 촉매가 재순환되어 반복 사용되는 경우, 이러한 재순환된 촉매들은 존재하는 MAHC의 몰량을 기준으로 약 0.1몰% 이상, 바람직하게는 약 1몰% 이상, 더욱 바람직하게는 약 5몰% 이상, 약 99.9몰% 이하, 바람직하게는 약 70몰% 이하, 더욱 바람직하게는 약 50몰% 이하로 존재할 수 있다. 보다 농도가 높은 촉매들이 바람직하게는 반응 시간을 감소시키고 공정 장비의 크기를 최소화시키기 위해 사용될 수 있다.
- [0074] 바람직한 실시양태에서, 혼합물 (a)은 물 예컨대 염화수소 첨가 반응의 부산물로 생성된 물, 염화수소 첨가 반응을 위한 출발 물질 중에 존재하는 물 및/또는 스트립핑제로 도입되는 물을 포함한다. 혼합물 (a)은 1중량% 이상, 더욱 바람직하게는 5중량% 이상, 90중량% 이하, 더욱 바람직하게는 50중량% 이하의 물을 함유할 수 있다.
- [0075] 단계 (a)의 혼합물은 액상과 기상의 조합일 수 있다. 단계 (a)의 혼합물은 바람직하게는 기상 또는 기상이 아닌 액상으로 분리 단계에 제공된다.
- [0076] 한 실시양태에서, 단계 (a)의 혼합물은 단계 (b) 전에 염화수소 첨가 반응 유출물 스트림을 기상 유출물 스트림과 액상 유출물 스트림으로 분리시키고, 상기 액상 유출물 스트림 또는 상기 기상 유출물 스트림과 상기 액상 유출물 스트림 둘 다를 개별적으로 또는 조합해서 단계 (b) 내로 도입시킴으로써 단계 (b)에 제공된다. 상기 반응 유출물 스트림의 분리는, 예를 들어 단계 (b)와 별도로 또는 통합되어 플래쉬 용기에서 수행될 수 있다.
- [0077] 혼합물 (a)로부터 DCH의 회수:
- [0078] 본 발명에 따른 DCH의 회수는 단계 (b)에서 이루어진다.
- [0079] 혼합물 (a)를 증류 및/또는 분별화하여 단계 (a)의 혼합물로부터 다이클로로하이드린을 포함하는 저 비등 분획을 분리함으로써 증류 또는 분별화의 잔류물을 포함하는 고 비등 분획을 형성하고, 상기 고 비등 분획의 잔류물은 단계 (b)에 의해 생성된 고 비등 분획 내로 도입 접촉시켜 상기 하나 이상의 스트립핑제로 상기 고 비등 분획으로부터 다이클로로하이드린을 스트리핑함으로써 DCH가 풍부한 저 비등 분획 및 상기 하나 이상의 스트립핑제를 생성한다. DCH, 바람직하게는 물이 단계 (b)의 저 비등 분획으로부터 회수될 수 있다.
- [0080] 하나 이상의 스트립핑제를 단계 (b)의 고 비등 분획 내로 도입시키면서 상기 동일한 고 비등 분획을 단계 (b)에 따라 증류 또는 분별화시켜 증류 또는 분별화 처리되는 고 비등 분획과 접촉시킴으로써 상기 고 비등 분획으로부터 DCH를 스트리핑할 수도 있다.
- [0081] 단계 (b)에서, 스트립핑제는 단계 (b)에 의해 생성된 고 비등 분획 내로 도입된다. 바람직한 스트립핑제로는 스팀, 질소, 메테인 및 이산화탄소, 및 이들의 혼합물이 포함된다.
- [0082] 스트립핑제는 바람직하게는 단계 (b)에서 생성된 고 비등 분획 중의 DCH를 위한 공비제이다. 공비제는 또한 염소화제 및/또는 존재하는 임의의 휘발성 촉매를 위한 스트립핑제 및/또는 공비제일 수 있다. 이러한 스트립핑제로는 스팀이 포함된다. 과열 스팀이 더욱 바람직하다.
- [0083] 스트립핑제는 바람직하게는 단계 (b) 동안 고 비등 분획의 온도보다 높거나 같은 온도로 고 비등 분획 내로 도입되고, 바람직하게는 단계 (b)의 압력 조건에서 DCH와 물 공비물의 비점보다 높거나 같은 온도로 도입된다. 스트립핑제는 바람직하게는 고 비등 분획의 온도보다 예컨대 10°C 이상, 20°C 이상 또는 30°C 이상 더 높은 온도로 고 비등 분획 내로 도입되어 단계 (b) 동안 열 손실을 만회함으로써 상기 고 비등 분획을 바람직한 승온으로 유지한다.
- [0084] 상기 증류 잔류물은 스트리핑 단계 (b)에서 스트리핑되기 때문에, 단계 (b)는 스트립핑제의 부재 하에 DCH 회수의 최적화에 필요한 것보다 더 온화한 분리 조건 하에서 수행될 수 있다. DCH, 바람직하게는 물이 단계 (b)의 저 비등 분획으로부터 회수될 수 있다. 단계 (b)에 대한 온도와 압력은 단계 (b)에서 생성된 저 비등 분획을 통해 단계 (a)에서 제공되는 혼합물 내 DCH 총량의 바람직하게는 10중량% 이상, 더욱 바람직하게는 25중량% 이상, 더욱더 바람직하게는 50중량% 이상, 및 90중량% 이하, 바람직하게는 95중량% 이하, 더욱 바람직하게는 99중량% 이하를 회수하도록 조정된다.
- [0085] 비교적 온화한 분리 조건은 증류 바닥의 온도를 감소시켜 에너지 소비를 줄이고 단계 (b) 동안 중질 부산물 형

성 속도를 감소시키는 것을 포함할 수 있다. 증류 컬럼이 더 낮은 바닥 온도에서 작동되는 경우에 안전성 및 효율성이 개선된다.

- [0086] 증류 또는 분별화 단계 (b)는 바람직하게는 증류 바닥에서 측정된 온도, 즉 25℃ 이상, 더욱 바람직하게는 50℃ 이상, 더욱더 바람직하게는 80℃ 이상, 더욱더 바람직하게는 100℃ 이상, 더욱더 바람직하게는 110℃ 이상, 200℃ 이하, 더욱 바람직하게는 160℃ 이하, 더욱더 바람직하게는 140℃ 이하, 더욱더 바람직하게는 139℃ 이하, 더욱더 바람직하게는 135℃ 이하, 더욱더 바람직하게는 132℃ 이하, 더욱더 바람직하게는 125℃ 이하, 더욱더 바람직하게는 120℃ 이하에서 수행된다.
- [0087] 또한, 비교적 온화한 분리 조건은 DCH를 반응기 유출물로부터 분리하기 위한 통상의 공정에 사용되는 것보다 더 높은 압력 조건 하에서의 단계 (b)의 조작을 포함할 수 있다. 비교적 높은 압력 조건 공정은 에너지 절감 및 진공 장치의 보다 폭넓은 선택을 가능하게 한다. 더욱 경제적인 스팀-제트 배출기 또는 진공 펌프가 사용될 수 있으며, 이는 고정 자본 및 작동 비용을 감소시킨다. 또한, 스팀-제트 배출기는 이동 부분을 갖지 않기 때문에, 스팀-제트 배출기의 사용을 통해 운전 신뢰도는 개선되지만, 저압 고 진공 조작은 일반적으로 오일 회진식 진공 펌프 또는 다단계의 스팀-제트 배출기의 사용을 요한다. 또한, 비교적 높은 증류 컬럼 압력 조작은 컬럼 크기를 줄여 상환해야되는 자본 투자 비용을 감소시킨다.
- [0088] 증류 또는 분별화 단계 (b)는 바람직하게는 0.1 kPa 이상, 더욱 바람직하게는 1 kPa 이상, 더욱더 바람직하게는 3 kPa 이상, 더욱더 바람직하게는 6 kPa 이상, 더욱더 바람직하게는 10 kPa 이상, 1 MPa 이하, 더욱 바람직하게는 0.12 MPa 이하, 더욱더 바람직하게는 0.05 MPa 이하, 더욱더 바람직하게는 0.02 MPa 이하에서 수행된다.
- [0089] 단계 (b)로 도입된 혼합물로부터 회수된 DCH 함량은 일반적으로 선택된 온도와 압력 조건의 조합에 의존한다. 단계 (b)에서 주어진 DCH 회수율을 얻기 위해, 일반적으로 온도 감소는 작동 압력의 감소를 요하고, 반대로 작동 압력 증가는 작동 온도의 증가를 요한다. 선택된 특성의 온도와 압력 조건은 저온 및 고압 조작과 관련된 각각의 이점 실현에 요구되는 정도에 의존할 것이다.
- [0090] 단계 (b)는 바람직하게는 단계 (b)의 고 비등 분획 중의 중질 부산물의 양이 단계 (a)에서 제공되는 혼합물 중의 중질 부산물의 양을 기준으로 110% 이하, 더욱 바람직하게는 108% 이하, 더욱더 바람직하게는 105% 이하, 더욱더 바람직하게는 102% 이하가 되는 조건 하에서 수행된다.
- [0091] 단계 (b) 동안의 조건은 바람직하게는 단계 (a)에서 제공되는 혼합물에 존재하는 염소화제의 50% 미만, 더욱 바람직하게는 20% 미만, 더욱더 바람직하게는 10% 미만, 더욱더 바람직하게는 5% 미만으로 함유하는 고 비등 분획을 생성하도록 조정된다. 단계 (b)의 하나 이상의 조건 예컨대 온도 및 압력은 단계 (b)로 제공된 혼합물 (a)로부터 염소화제를 제거하도록 조정될 수 있다.
- [0092] 염소화제가 예를 들어 염화수소인 경우, 상기 염화수소는, 단계 (a)에서 제공되는 혼합물에 존재하는 염화수소의 용해를 유지하는 데 필요한 압력보다 낮은 압력을 단계 (b) 동안 유지하고, 단계 (a)에서 제공되는 혼합물에 존재하는 염화수소의 용해를 유지하는 데 필요한 온도보다 더 높은 온도를 단계 (b) 동안 유지하고, 및/또는 상기 혼합물 (a)로부터 염화수소를 스트리핑하기 위해 스팀과 같은 스트리핑제를 도입하는 속도를 조정함으로써 단계 (b) 동안 혼합물 (a)로부터 제거될 수 있다.
- [0093] 바람직한 실시양태에서, 단계 (a)에서 제공되는 혼합물은 그의 증류 및/또는 분별화 이전에 상기 혼합물을 탈기 처리하기 위한 압력 강하 단계를 거친다. 증류 및/또는 분별화 단계 상류로 흐름 교란이나 서지(surge)가 있는 경우, 상기 압력 강하 단계 및/또는 서지 용기를 사용하여 상기 혼합물의 흐름을 상기 증류 및/또는 분별화 단계 내로 조절할 수도 있다.
- [0094] 단계 (b)는 바람직하게는 증류 컬럼 예컨대 분별 증류 컬럼에서 수행된다. 적합한 증류 컬럼의 예로는 플레이트 또는 트레이 컬럼, 기포 캡 컬럼 및 충전된 컬럼이 포함된다.
- [0095] 한 실시양태에서는, 추가의 MAHC 및/또는 이의 에스터가 반응성 증류/분별화를 위해 단계 (b) 내로 도입될 수 있다. 추가의 MAHC 및/또는 이의 에스터는 염소화제와 반응하여 추가의 MCH 및/또는 이의 에스터를 생성할 수 있다. 또한, 추가의 MAHC는 DCH 및 MCH의 에스터와 반응하여 이들을 비-에스터로 전환시켜 DCH의 회수를 촉진할 수도 있다. 추가의 MAHC 및/또는 이의 에스터는 바람직하게는 액상으로서 환류 내로 도입되어 환류를 위한 추가의 액상을 제공한다.
- [0096] 바람직한 실시양태에서, 단계 (b)는 하기 단계를 포함한다:
- [0097] (b1) 상기 단계 (a)의 혼합물로부터 다이클로로하이드리드린과 물의 공비 혼합물을 증발시켜 상기 단계 (a)의 혼합

물로부터 하나 이상의 DCH 및 물을 포함하는 저 비등 분획을 분리하는 단계; 및

- [0098] (b2) 상기 단계 (b1)의 저 비등 분획을 응축시켜 DCH를 포함하는 액체 유기상 및 액체 수성 상을 형성하는 단계.
- [0099] 상기 응축 단계 (b2)는 증류 컬럼 예컨대 분별 증류 컬럼 및/또는 충전 증류 컬럼에서 환류시키는 것을 포함할 수 있다.
- [0100] 한 실시양태에서, 추가의 MAHC 및/또는 이의 에스터는 위에서 기재된 이유로 반응성 증류/분별화를 위해 응축 단계 (b2) 내로 도입될 수 있다. 또한, 이러한 첨가는 증류/분별화 중의 환류에 이용가능한 액체의 양을 증가시키며, 이는 단계 (b)에 제공된 혼합물 (a) 중의 다른 성분들로부터 DCH 및 물을 분리하는 단계 (b)의 효율을 증가시킨다.
- [0101] 단계 (b)는 추가로 하기 단계를 더 포함한다:
- [0102] (b3) 단계 (b2)의 액체 유기상으로부터 단계 (b2)의 액체 수성 상을 분리하는 단계; 및
- [0103] (b4) 단계 (b3)의 액체 수성 상의 적어도 일부를 단계 (b1) 및/또는 단계 (b2)로 재순환시키는 단계.
- [0104] 상기 액체 수성 상을 단계 (b1)으로 재순환시키는 단계를 이용하여 상기 반응 혼합물로부터 DCH를 공비분리 및/또는 스트리핑함으로써 DCH의 회수를 촉진할 수 있다.
- [0105] 상기 액체 수성 상을 단계 (b2)로 재순환시키는 단계를 이용하여 단계 (b) 동안 환류를 위한 추가의 액체를 제공할 수 있다. 충분한 액체 수성 상이 단계 (b2)로 재순환되는 경우, 상기 액체 수성 상은 상기 증류/분별 장치의 바닥으로 흘러 동일한 액체 수성 상의 적어도 일부가 또한 단계 (b1)으로 재순환되어, 여기서 또한 상기 반응 혼합물로부터 DCH를 공비분리 및/또는 스트리핑함으로써 DCH의 회수를 촉진할 수도 있다.
- [0106] 단계 (b)에 의해 생성되고 단계 (d)에서 회수된 저 비등 분획은 추가 가공 단계로 처리될 수 있다. 상기 추가 가공 단계에 따라, 상기 저 비등 분획을 사용하여 DCH를 추가 가공 없이 DCH의 다른 화합물로의 화학적 전환에 공급할 수 있다. 상기 저 비등 분획은 DCH를 다른 공업적으로 유용한 화학적 생성물로 전환하기 위한 공정에 사용될 수 있다.
- [0107] 단계 (d)에서 회수된 상기 저 비등 분획을, 예를 들어 에폭사이드화 처리하여, 단계 (b3)에서 수성 상을 재순환시키기 위해 상기 기술된 임의적인 액체-액체 상 분리를 거치는 것 외에 다른 추가의 다이클로로하이드린의 정제 없이 에피클로로하이드린을 형성할 수 있다. 본 발명의 장점은, 단계 (b)에 도입된 스팀이 DCH 회수를 개선할 뿐만 아니라 에폭사이드화 공정 하류로 물을 제공하여 에폭사이드화 중에 형성된 염화나트륨의 농도를 포화 수준 미만으로 유지함으로써 에폭사이드화 중에 바람직하지 않은 염화나트륨 결정화를 방지한다는 점이다.
- [0108] 상기 공정 단계들은 서로 독립적으로 또는 동시에 수행될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 상기 공정 단계들 중 하나 이상은 서로 동시에 수행된다.
- [0109] 상기 공정 단계들 중 하나 이상은 연속적 또는 불연속적으로 수행될 수 있다. 상기 공정 단계들 중 하나 이상은 바람직하게는 1시간 이상 연속적으로(즉, 중단 없이) 수행된다. 바람직하게는, 상기 모든 공정 단계는 1시간 이상 연속적으로 수행된다.
- [0110] 단계 (b)에서 처리된 고 비등 분획의 적어도 일부는 바람직하게는 염화수소 첨가반응 단계로 재순환된다. 더욱 바람직한 실시양태에서, 단계 (b)에서 처리된 상기 모든 고 비등 분획은 실질적으로 염화수소 첨가반응 단계로 재순환된다. 상기 염화수소 첨가반응 단계는 바람직하게는 혼합물 (a)의 성분들을 함유하는 염화수소 첨가반응 유출물을 생성하는 데 사용되는 염화수소 첨가반응 공정에서의 제 1 단계이다.
- [0111] 상기 처리된 고 비등 분획의 재순환은 MAHC 및/또는 이의 에스터 및/또는 MCH 및/또는 이의 에스터의 추가 반응을 허용하여 DCH를 추가로 형성할 수 있으며, 이는 일반적으로 총 염화수소 첨가반응 전환율 및 회수율을 증가시킨다. 이 경우, 본 발명에 따른 공정은 염화수소 첨가반응 중에 생성된 DCH의 80% 이상, 더욱 바람직하게는 90% 이상, 더욱더 바람직하게는 95% 이상, 더욱더 바람직하게는 99% 이상, 더욱더 바람직하게는 99.9% 이상을 회수할 수 있다.
- [0112] 위 공정은 본 발명에 따른 장치를 사용하여 수행될 수 있다. 이하에서는 상기 장치를 도 1을 참조로 더욱 상세히 설명한다.
- [0113] 도 1은 사용될 수 있는 예시적인 장치의 주요 특징 및 그들 각각의 공급물 스트림을 나타낸 블록도이다. 상기

장치는 하나 이상의 반응기(1); 바닥 단부 및 상부 단부를 갖는 하나 이상의 액체-증기 접촉 장치를 포함하며 상기 바닥 단부로부터 상기 상부 단부로 점진적으로 감소하는 온도 구배를 상기 액체-증기 접촉 장치 내의 물질에 적용하기 위한 하나 이상의 분리 장치(2)를 포함한다.

- [0114] 상기 하나 이상의 반응기(1)는 다양한 공지의 반응기 예컨대 CSTR, 관형 반응기, PFR 및 이들의 조합으로부터 선택될 수 있다. 다중 반응기의 경우, 반응기들은 서로 직렬 또는 병렬로 연결될 수 있다. 하나 이상의 반응기(1)는 MAHC를 포함하는 제 1 공급물 스트림(3) 및 염소화제를 포함하는 제 2 공급물 스트림(4)에 직접 또는 간접적으로 연결된다.
- [0115] 하나 이상의 반응기(1)는 하나 이상의 분리 장치(2)에 직접 또는 간접적으로 연결되어 반응기 유출물 공급 스트림(5)의 적어도 일부를 증류 및/또는 분별화를 위해 하나 이상의 반응기(1)로부터 분리 장치(2)의 하나 이상의 액체-증기 접촉 장치로 안내한다. 하나 이상의 반응기(1)로부터 반응기 유출물 공급 스트림(5)을 안내하기 위한 연결은 바람직하게는 하나 이상의 반응기(1)로부터 액상 공급물 스트림을 유도하기에 적합하다.
- [0116] 하나 이상의 분리 장치(2)는 분리 장치(2)의 하나 이상의 증류 및/또는 분별화 액체-증기 접촉 장치를 통해 반응기 유출물 공급 스트림(5)으로부터 분리된 DCH를 포함하는 유출물 스트림을 회수하기 위한 제 1 포트(6)를 포함하고, 바람직하게는 분리 장치(2)의 하나 이상의 액체-증기 접촉 장치의 상부에 기체를 제거하기 위한 제 1 벤트(7)를 포함한다.
- [0117] 하나 이상의 분리 장치(2)는 바람직하게는 하나 이상의 분리 장치(2)의 하나 이상의 액체-증기 접촉 장치에 진공을 적용하여 하나 이상의 액체-증기 접촉 장치 내의 압력을 주변 대기압 미만으로 감소시키기 위한 수단을 포함한다. 상기 수단은 바람직하게는 스팀-제트 배출기이다.
- [0118] 하나 이상의 분리 장치(2)의 하나 이상의 액체-증기 접촉 장치는 바람직하게는 충전된 증류 컬럼 및/또는 환류를 수행하기 위한 환류 대역을 갖는 환류 조건 하에 분별 증류를 수행하기에 적합한 증류 컬럼이다.
- [0119] 하나 이상의 분리 장치(2)는 하나 이상의 플래쉬 용기를 포함하고, 하나 이상의 반응기(1)는 하나 이상의 플래쉬 용기를 통해 하나 이상의 분리 장치(2)의 하나 이상의 액체-증기 접촉 장치에 연결되고, 이에 의해 플래쉬 용기에서 액상에 미치는 압력이 감소됨으로써 반응기(1)로부터 유도된 공급물 스트림이 기상 및 액상으로 분리되고, 분리된 액상은 증류 또는 분별화를 위해 분리 장치(2)의 액체-증기 접촉 장치 내로 도입된다.
- [0120] 또한, 하나 이상의 분리 장치(2)는 바람직하게는 하나 이상의 분리 장치(2)의 하나 이상의 액체-증기 접촉 장치에 연결되어 하나 이상의 분리 장치(2)의 하나 이상의 액체-증기 접촉 장치에 연결된 공급물 스트림을 가열하기 위한 재비기를 포함한다.
- [0121] 분리 장치(2)의 하나 이상의 액체-증기 접촉 장치는 하나 이상의 스트리핑제 공급원(8)에 직접 또는 간접적으로 연결되어 하나 이상의 스트리핑제를 고 비등 분획 내로 도입시킨다. 분리 장치(2)는 바람직하게는 분리 장치(2)로부터 스트리핑된 증류 잔류물 공급 스트림을 배출하기 위한 제 2 포트(9)를 갖는다.
- [0122] 제 2 포트(9)는 바람직하게는 재순환 도관(10)을 통해 하나 이상의 반응기(1)에 연결되어, 스트리핑된 증류 잔류물을 포함하는 재순환 공급물 스트림을 하나 이상의 분리 장치(2)로부터 하나 이상의 반응기(1)로 유도한다. 재순환 도관(10)은 바람직하게는 상기 재순환 공급물 스트림으로부터 중질 부산물의 제거를 위한 퍼지(11)를 갖는다.
- [0123] 상기 장치의 구성요소들이 부식성 재료들에 노출된다는 점에서, 이러한 구성요소들은 바람직하게는 공정 성분들에 의한 부식에 내성이 있는 재료들로 제작된다. 문헌[Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd Edition (John Wiley and Sons, 1966), volume 11, pages 323-327]은 염산 및 염화수소 작용 하에 사용될 수 있는 금속 및 비-금속의 부식 저항성에 대한 폭넓은 논의를 제공하고 있다. 적합한 재료들의 구체적인 예가 WO 2006/020234에 개시되어 있다. 구체적인 예로는 금속 예컨대 탄탈, 적합한 금속 합금(특히 하스탈로이 C[®]와 같은 니켈-몰리브덴 합금) 또는 유리 라이닝된 장치가 포함된다.
- [0124] 본 발명에 따른 DCH를 회수하는 데 비교적 온화한 온도 조건이 사용되는 경우, 덜 비싼 부식-저항성 재료들이 반응기로부터 하류에 있는 장치의 하나 이상의 구성요소를 예컨대 증류 또는 분별 컬럼(2)에 사용될 수 있고, 스트리핑 용기(3) 및/또는 구성요소 및 도관은 이들 구성요소를 서로 연결하거나 또는 다른 하류 구성요소에 연결된다. 이는 생산 설비 구축에 드는 상환해야되는 자본 투자 비용을 감소시키고, 본 발명에 따른 총 공정 비용을 감소시킨다.

[0125] 하기 실시예는 단지 예시 목적을 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 제한하고자 하는 것이 아니다.

실시예

[0126] 실시예에 사용된 장비

[0127] 증류는, 두 개의 충전층 섹션을 함유하는 6 mm 세라믹 인탈록스 새들(Intalox saddle)로 충전된 유리 증류 컬럼을 사용하여 수행된다. 상기 컬럼에 대한 공급부는 상기 두 개의 충전층 섹션 사이에 위치한다. 상기 컬럼에는, 상기 컬럼에서 나오는 증기 스트림을 냉각시키기 위한 역시 유리 재질의 유리 재비기 및 두 개의 부분 응축기가 직렬로 제공된다. 제 1 응축기는 차가운 글리콜에 의해 냉각된다. 제 1 응축기로부터 응축물의 일부는 상기 컬럼으로 환류하여 회수되고 나머지 응축물은 생성물로 수집된다.

[0128] 제 1 응축기로부터 비응축된 증기는 비교적 낮은 온도에서 작동하는 제 2 응축기에서 응축되고 차가운 글리콜에 의해 냉각된다. 제 2 응축기에서 나오는 비응축된 증기는 일련의 차가운 트랩을 통과해서 전체 시스템에 진공을 제공하는 진공 펌프로 들어간다. 제 2 응축기로부터의 제 2 응축된 액상 유출물은 생성물로 수집된다.

[0129] 공급물 스트림 혼합물 (a)의 조성 및 조건

[0130] 하기 표 1에 나타난 공급물 스트림 조성 및 조건을 사용하여 각각의 실시예에 대한 혼합물 (a)를 제공한다.

표 1

[0131]

조건 및 조성		단위
공급 속도	2.5	kg/hr
공급 온도	100	°C
공급 압력	790.8	kPa
공급물 조성:		
염화수소	3.7	중량%
물	8.4	중량%
1,3-다이클로로-2-프로판올	38.7	중량%
2,3-다이클로로-1-프로판올	4.9	중량%
3-클로로-1,2-프로페인다이올	9.1	중량%
2-클로로-1,3-프로페인다이올	10.8	중량%
에스터	5.4	중량%
글리세롤	19.0	중량%

[0132] 표 1에 나타난 바와 같이, 1,3-다이클로로-2-프로판올 속도는 2.5 kg/hr 공급 속도 또는 0.97 kg/hr의 38.7중량%이고, 2,3-다이클로로-1-프로판올 속도는 2.5 kg/hr 공급 속도 또는 0.12 kg/hr의 4.9중량%이다. 1,3-다이클로로-2-프로판올 공급 속도(0.97 kg/hr)와 2,3-다이클로로-1-프로판올 공급 속도(0.12 kg/hr)의 합은 1.09 kg/hr이다.

[0133] 실시예 1

[0134] 이 실시예에서는, DCH 회수 공정을 표 1에 나타난 공급물 조성 및 조건을 이용하여 본 발명에 따라 수행한다. 실시예 1에 사용된 증류 컬럼 공정 조건을 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0135]

증류 컬럼 공정 조건		단위
응축기 온도	9.0	°C
응축기 압력	6.7	kPa
바닥 온도	130.1	°C
환류 비(환류 속도/증류 속도)	0.34	
증류물 대 공급물 비	0.50	
증류물 물질 증기 분획	0.25	
컬럼에 걸친 압력 강하	1.3	kPa

[0136] 스팀은 1.0 kg/hr의 속도로 1480 kPa의 압력 및 197.7°C의 온도에서 증류 컬럼의 바닥으로 공급된다.

[0137] 동일한 바닥 온도 및 응축기 온도에서 1.8 kPa의 컬럼 압력에서 상기 장비 및 동일한 공급물 스트림으로 진공 증류를 수행하여 얻어진 실제 데이터를 기초로 한 컴퓨터 시뮬레이션을 사용하여, 하기 표 3에 나타난 증류 데이터를 얻었다.

표 3

항목	벤트	수성 오버헤드	유기 오버헤드	바닥	단위
속도	0.17	0.18	1.41	1.17	kg/hr
HCl	0.08	12.63	4.85	0.03	중량%
H ₂ O	86.88	83.82	23.15	0.61	중량%
1,3-다이클로로-2-프로판올	12.33	3.29	64.35	3.11	중량%
2,3-다이클로로-1-프로판올	0.71	0.25	7.63	1.23	중량%
3-클로로-1,2-프로페인다이올	-	-	0.01	19.42	중량%
2-클로로-1,3-프로페인다이올	-	-	0.01	23.20	중량%
글리세린	-	-	-	40.83	중량%

[0139] "벤트"란 도 1에서 스팀(7)을 지칭한다. "수성 오버헤드"란 응축 후에 도 1의 오버헤드 스트림(6)을 분리하는 데 사용된 2상 액-액 디칸터의 수성 상을 지칭한다. "유기 오버헤드"란 응축 후 도 1의 오버헤드 스트림(6)을 분리하는 데 사용된 2상 액-액 디칸터의 유기 상을 지칭한다. "바닥"이란 도 1의 증류 잔류물 스트림(9)을 지칭한다. 하이픈("-")은 중량% 값이 0.01 미만이었음을 나타낸다.

[0140] DCH가 증류 단계 (b)를 통해 오버헤드에서 회수되는 속도는 DCH 공급 속도(표 1에 대한 설명에 기재된 바와 같은 1.09 kg/hr)와 DCH 바닥 속도(0.05 kg/hr) 또는 1.04 kg/hr 간의 차이로 계산될 수 있다.

[0141] 따라서, DCH 회수율은 95.4%(1.04 ÷ 1.09 × 100)이다.

[0142] 비교예

[0143] 이 비교예에서는, DCH 회수율이 실시예 1에서와 같은 동일한 증류 공정 장비, 조건 및 공급물 스트림을 기초로 결정되지만, 단 증류가 스팀 주입 없이 수행되었다. 얻어진 데이터를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

항목	벤트	수성 오버헤드	유기 오버헤드	바닥	단위
속도	0.03	0.18	0.88	1.42	kg/hr
HCl	68.18	29.35	2.08	-	중량%
H ₂ O	20.56	68.68	9.37	0.01	중량%
1,3-다이클로로-2-프로판올	10.86	1.87	81.83	17.17	중량%
2,3-다이클로로-1-프로판올	0.40	0.10	6.69	4.51	중량%
3-클로로-1,2-프로페인다이올	-	-	0.01	16.01	중량%
2-클로로-1,3-프로페인다이올	-	-	0.01	19.11	중량%
글리세린	-	-	-	33.64	중량%

[0145] DCH 오버헤드 속도는 0.782 kg/hr(1.09 kg/hr DCH 공급 속도 - 0.308 kg/hr DCH 바닥 속도)로 계산될 수 있다. DCH 회수율은 71.1%(0.782 kg/hr ÷ 1.09 kg/hr × 100)로 계산된다.

[0146] 앞서 살펴본 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1은 스팀 주입 외의 실질적으로 동일한 조건 하에 수행된 비교예에 따라 수득된 것보다 더 높은 DCH 회수율을 얻을 수 있다.

[0147] 본 발명의 이점은 다음과 같다.

[0148] 1. 진공 장치에 대한 선택의 폭이 넓고 더욱 경제적인 스팀-제트 배출기의 사용이 가능하여 자본 및 작동 비용을 절감할 수 있다.

[0149] 2. 비교적 높은 압력에서의 작동이 가능하여 컬럼 크기를 주어진 공급물 부피로 줄임으로써 필요한 자본 투자를 더 절감할 수 있다.

[0150] 3. 증가된 생산 수율을 위한 증류 바닥 온도의 감소로 인해 중질 부산물 형성이 감소되고, 부산물 폐기를 위한

에너지 필요요건이 감소된다.

[0151] 4. 스팀 스트리핑에 의해 도입된 추가의 물이 에폭사이드화 중에 형성된 염화나트륨의 농도를 포화 수준 미만으로 유지시킴으로써 임의의 하류 에폭사이드화 공정을 촉진시킨다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명 공정의 한 실시양태를 도시한 공정도이다.

도면

도면1

