

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
C07C 29/10

(11) 공개번호 특2000-0048902
(43) 공개일자 2000년07월25일

(21) 출원번호	10-1999-7002932	(87) 국제공개번호	WO 1998/14419
(22) 출원일자	1999년04월03일	(87) 국제공개일자	1998년04월09일
번역문제출일자	1999년04월03일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1997/17936		
(86) 국제출원출원일자	1997년10월03일		
(81) 지정국	AP ARIPO특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 가나 짐바브웨 EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐 스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투 갈 스웨덴 핀란드 OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부아르 카 메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 국내특허 : 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아 아제르바이 잔 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스 캐나 다 스위스 중국 쿠바 체코 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀란드 영국 그루지아 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본 케냐 키르기즈 대 한민국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라이베리아 레소토 리투아 니아 룩셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니아 몽고 말 라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로바키아 타지키스탄 투르크메니스탄 터키 트리니다드토바고 우크라이나 우간다 미국 우 즈베키스탄 베트남 폴란드 포르투갈 루마니아 러시아 수단 스웨덴 싱가포르 시에라리온 가나 인도네시아 짐바브웨		
(30) 우선권주장	60/026,659 1996년10월04일 미국(US)		
(71) 출원인	더 다우 케미칼 캠페니 그레이스 스티븐 에스. 미국 미시간 48674 미들랜드 다우 센터 2030		
(72) 발명자	스트릭클러게리알 미국미시간주48642미들랜드우드뷰코트1306 우맥조셉엘 미국캘리포니아주94618오클랜드클레어몬트애비뉴5501아파트먼트디		
(74) 대리인	이병호		

심사청구 : 없음

(54) 글리콜 제조 방법

요약

본 발명은 글리콜의 제조 방법에 관한 것이다. 이러한 방법은 에틸렌 옥사이드 및 물로부터 에틸렌 글리콜을 제조하는데 특히 유용하다. 본 발명의 방법은 에폭사이드와 하이드록시 작용성 그룹 함유 화합물과의 반응에 대한 반응 수율을 증강시키기 위해 배합된, 증발, 흡수, 및 반응 공정의 상승적 배합이다. 이러한 방법은 (a) 하이드록시 화합물을 반응기내로 공급하고; (b) 에폭사이드를 반응기내로 공급하여, 실질적으로 모든 에폭사이드가 반응하여 액체 하이드록실 화합물에 용해된 글리콜을 포함하는 생성물을 형성시키는 조건하에 에폭사이드 화합물을 반응 영역에서 하이드록시 화합물과 접촉시키고; (c) 액체 하이드록실 화합물 및 용해된 글리콜의 혼합물을 반응 영역으로부터 제거하고; (d) 액체 하이드록실 화합물 및 용해된 글리콜의 혼합물을 가열하여 적어도 일부의 하이드록실 화합물을 글리콜로부터 증발시키고; (e) 증발된 하이드록실 화합물을 응축 및 환류시키고 이를 단계 (a)의 하이드록실 화합물과 배합하여 증발 칼럼 반응기내에서 글리콜을 제조하는 방법을 포함한다. 본 발명의 또다른 측면에서, 단계(b)에 기재된 에폭사이드 공급물은 반응기내의 2개 이상의 별개의 포트를 통해 반응기에 도입된다. 본 발명의 또 다른 측면에서, 당해 방법은 함께 다중 수행 증발 칼럼 반응기를 형성하는 2개 이상의 연속 증발 칼럼내에서 상승적으로 수행된다.

대표도

도 1

색인어

글리콜, 에틸렌 옥사이드, 알킬렌 글리콜, 에폭사이드, 하이드록실 화합물

명세서

본 발명은 글리콜의 제조 방법에 관한 것이다. 이러한 방법은 특히 에틸렌 글리콜과 같은 알킬렌 글리콜을 제조하는데 유용하다.

알킬렌 글리콜, 예를 들어, 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 및 부틸렌 글리콜의 상업적인 제조 방법은 물 과량의 물의 존재하에서 상응하는 에폭사이드의 액상 수화를 포함한다[참조: Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 11, Third Edition, page 929(1980)]. 가수분해 반응은, 전형적으로 물을 에폭사이드 mol당 15 내지 20mol의 과량으로 반응 영역에 제공하면서 적당한 온도(예를 들어, 100 내지 200℃)에서 수행한다. 가수분해 반응의 1차 부산물은 디-, 트리- 및 고급 글리콜이다. 디- 및 폴리글리콜의 형성은 주로 에폭사이드와 알킬렌 글리콜의 반응으로 인한 것으로 간주된다. 에폭사이드는 일반적으로 물보다 글리콜과 더 반응성이기 때문에, 물과의 반응을 촉진시켜 모노글리콜 생성물에 대해 상업적으로 관심을 끌만한 선택도를 획득하기 위해 과량의 물을 사용한다. 그러나, 과량의 물을 고려하더라도, 에틸렌 글리콜을 제조하기 위해 상업적으로 시행되는 전형적인 방법은 EG에 대해 80 내지 90 중량%의 선택도, 디에틸렌 글리콜(DEG)에 대해 9 내지 15중량%의 선택도, 및 트리에틸렌 글리콜(TEG)에 대해 1 내지 5중량%의 선택도를 갖는다.

글리콜은 가분분해 반응 혼합물로부터 회수되어야 하기 때문에, 과량의 물은 에너지 집약적 과정을 발생시킬 수 있다. 전형적으로, 물을 증발에 의해 제거하면 증류에 의해 정제할 수 있는 잔사를 함유하는 글리콜이 남는다. 따라서, 적어도 에너지 효율면에서, 모노글리콜 생성물에 대한 선택도를 유지시키거나 증강시키면서 물의 사용량을 감소시키는 것이 유리할 것이다.

그러므로, 본 발명의 방법은, 에폭사이드와 하이드록실 작용성 그룹을 함유하는 화합물과의 반응에 대한 반응 수율을 향상시키기 위해 배합된, 증발, 흡수 및 반응 공정의 상승적 조합이다. 이러한 방법은 다음과 같이 증발 컬럼 반응기 속에서 글리콜을 제조하는 공정을 포함한다: (a) 하이드록실 화합물을 반응기 속에 공급하고; (b) 에폭사이드를 반응기 속에 공급하여, 사실상 모든 에폭사이드가 반응하여 액체 하이드록실 화합물에 용해되는 글리콜을 포함하는 생성물을 형성하는 조건하에서, 에폭사이드 그룹이 반응 영역 내에서 하이드록실 화합물과 접촉되도록 하고; (c) 액체 하이드록실 화합물과 용해된 글리콜의 혼합물을 반응 영역으로부터 제거하고; (d) 액체 하이드록실 화합물과 용해된 글리콜의 혼합물을 가열하여 하이드록실 화합물중 적어도 일부가 글리콜로부터 증발되도록 하며; (e) 증발된 하이드록실 화합물을 냉각시켜 환류하고 이를 단계(a)의 하이드록실 화합물과 혼합한다. 본 발명의 하나의 양태에서, 단계(b)에 기술되어 있는 에폭사이드 공급물은 반응기 내의 2개 이상의 별개의 포트를 통하여 반응기로 들어간다. 본 발명의 또다른 양태에서, 당해 방법은 단계(d)에서 증발되지 않은 하이드록실 화합물 및 이 안에 용해된 글리콜이 연속 수행의 반응 영역 아래에서 증발 컬럼 반응기의 제1 수행에서 연속 수행으로 이동하여 연속적인 수행의 단계(a)의 공급물이 되는, 다중 수행 증발 컬럼 반응기와 함께 형성되는 2개 이상의 연속 수행(예를 들면 증발 컬럼)으로 상승적으로 수행한다.

본 발명의 방법은 당해 기술분야에 공지된 전형적인 방법과 비교하여 에폭사이드와 하이드록실 화합물로부터 글리콜의 수율을 증가시키는데 유용하다. 하이드록실 화합물의 필요량은 또한 당해 기술분야에 공지된 전형적인 방법과 비교하여 감소된다. 목적하는 수의 글리콜 알킬화에 대한 선택도가 또한 증가할 수 있다. 예를 들면, 목적하는 조성물이 모노 알킬렌 글리콜인 경우, 본원에서 더욱 구체적으로 기술한 바와 같이 모노 알킬렌 글리콜을 제거함으로써, 디-, 트리- 및 고급 글리콜에 대한 이의 선택도가 크게 증가된다. 최종적으로, 본 발명의 다중 수행 반응성 증발 측면은 전형적인 단일 수행 반응기 시스템과 비교하여 바람직한 에너지 효율을 제공한다.

도 1은 다중 에폭시 공급 포트를 갖는 단일 수행 증발 컬럼 반응기를 나타낸다.

도 2는 각 수행에서 단일 에폭사이드 공급 포트를 갖는 이중 수행 증발 컬럼 반응기를 나타낸다.

도 3은 각 수행에서 다중 에폭사이드 공급 포트를 갖는 삼중 수행 증발 컬럼 반응기를 나타낸다.

각각의 도에서 다음 참조 번호가 부여된다: (1)은 하이드록실 화합물 공급물이고; (2)는 에폭사이드 화합물 공급기이고; (3)은 증류물이고; (4)는 반응 영역의 농축부이고; (5)는 반응 영역이고; (6)은 반응 영역의 스트리핑부이고; (7)은 기저 생성물 연신기이고; (8)은 재비등 영역이고; (9)는 응축 회귀부이고; (10)은 오버헤드 퍼지이고; (11)은 생성물 스트림이고; (12)는 응축 및 환류 영역이며; (13)은 반응 영역의 촉매상이다.

본 발명의 방법은 에폭사이드와 하이드록실 작용성 그룹을 함유하는 화합물과의 반응으로부터 글리콜 수율을 증가시키기 위한 증발, 흡수 및 반응 단계의 상승적 조합을 포함한다. 이러한 방법은 반응기 속에 하나 이상의 에폭사이드 공급물을 갖는 단일 수행 증발 컬럼 반응기를 이용하거나, 임의로, 반응기 속에 하나 이상의 에폭사이드 공급물을 갖는 다중 수행 증발 컬럼을 이용한다.

보다 상세하게는, '단일 수행' 증발 컬럼 반응기는, 에폭사이드 및 하이드록실 화합물을 반응시키기 위한 반응 영역; 반응 영역 아래에 위치한 재비등 영역; 반응 영역 위에 위치한 응축 및 환류 영역; 바람직하게는 반응 영역 위에 또는 내에 위치한 하나 이상의 하이드록실 공급 포트; 및 재비등 영역 위에 위치한 두개 이상의 에폭사이드 공급 포트를 포함한다. 이후에 이러한 영역들을 보다 상세하게 정의하겠지만,

일반적인 측면에서 이러한 영역은 다음과 같이 설명할 수 있다: 재비등 영역은 재비등기를 포함하며, 이의 기능은 가열 및 증발시키는 것이고; 반응 영역은 목적하는 반응이 일어나는 영역이며; 응축 및 환류 영역은 액체를 반응기로 역류시킴으로써 증발된 조성물을 응축시키고 환류시킬 수 있는 영역이다. 본 발명의 목적상, '수행'은 반응 영역, 재비등 영역, 및 응축 및 환류 영역이 서로 유체 교류되어 본 발명 방법의 증발, 반응 및 흡수가 일어나는 것을 의미한다.

'다중 수행' 증발 칼럼 반응기는, 상기한 '단일 수행' 증발 칼럼 반응기에 더하여 제1 수행을 갖는 유체 교류되는 일련의 하나 이상의 연속적인 수행을 포함한다. '유체 교류'는 연속적인 수행의 하나 이상의 액체 하이드록실 공급 포트가 이의 반응 영역의 아래에 위치하고, 임의의 과량의 잠재열 및/또는 제1 수행의 응축 및 환류 영역으로부터 방출되는 반응열이 연속적인 수행의 재비등 영역으로 전달되는 것이다. 한 개의 수행으로부터 일련의 연속적인 수행으로의 이러한 전달은, 증발되지 않은 하이드록실 화합물 및 이에 용해된 글리콜을 다중 수행 증발 칼럼 반응기로 전달시킴으로써 생성물의 회수를 위한 최종 전달을 포함하는, 임의의 목적하는 횟수 동안 지속될 수 있다. 또한 '유체 교류'를 위한 다중 수행 반응기를 과량의 잠재열 및/또는 반응열을 하이드록실 화합물이 공급되는 방향과 반대 방향에서 1개의 수행으로부터 연속적인 수행으로 전달하는 방식으로 배열할 수도 있다.

본 발명 방법의 제1 단계는 반응기로 하이드록실 화합물을 공급하는 것을 포함한다. 하이드록실 화합물은, 에폭사이드 잔기와 반응하여 글리콜 또는 글리콜 에테르를 생성할 수 있는 하이드록실 작용성 그룹을 포함하는 임의의 화합물을 포함할 수 있다. 하이드록실 화합물의 비점은 에폭사이드 잔기보다 높고 임의의 글리콜 생성물보다 낮은 것이 바람직하다. 바람직한 하이드록실 화합물은 물이지만, 알콜(예: 메탄올, 에탄올, 프로판올 및 부탄올) 또는 글리콜과 같은 다른 하이드록실 화합물이 또한 유용할 수 있다. 예를 들어, 목적하는 생성물이 모노-알킬렌 글리콜인 경우, 바람직한 하이드록실 화합물은 물이고; 목적하는 생성물이 고급-알킬렌 글리콜(예: 디- 또는 트리알킬렌 글리콜)인 경우, 바람직한 하이드록실 화합물은 각각 모노-알킬렌 글리콜이고; 목적하는 생성물이 글리콜 에테르인 경우, 바람직한 하이드록실 화합물은 알콜이다. 하이드록실 화합물은 에폭사이드와의 반응으로부터 목적하는 글리콜을 형성하는데 필요한 화학양론적 과량의 양으로 제공된다. 예를 들어, 하이드록실 화합물로 물을 사용할 경우, 하이드록실 화합물 대 에폭사이드의 바람직한 공급 몰비는, 하한치 1.05, 바람직하게는 1.2, 보다 바람직하게는 1.5 내지 상한치 20, 바람직하게는 10, 보다 바람직하게는 5이다. 당해 분야의 숙련가는 사용된 하이드록실 및 에폭사이드 화합물에 따라 상기한 비가 달라질 수 있다는 것을 인지할 것이다.

하이드록실 화합물은 각각의 수행 내에서 임의의 지점에서 반응기로 공급될 수 있다. 일반적으로, 액체 하이드록실 화합물이 반응 영역으로 유동되는 것이 유리하기 때문에, 하이드록실 화합물은 바람직하게는 액체로서 제1 수행 반응기로 반응 영역 위 또는 영역 아래의 지점에서 공급된다. 이는 특히 단일 수행 증발 칼럼 반응기에서 및 다중 수행 반응기의 제1 수행을 위해 바람직하다. 이러한 단일 수행에서, 도 2에 도시한 바와 같이, 하이드록실 화합물 공급기(1)는 반응 영역(5)의 농축부(4)의 공급 포트를 통해 제공되고, 중력에 의해 반응 영역(5)으로 추가로 유동된다. 액체는 또한 수행 응축 및 환류 영역으로부터 생성되는 액체 하이드록실 화합물과 혼합될 수 있다. 단일 수행 반응기와 대조적으로, 다중 수행 반응기에서의 연속 수행은, 액체 하이드록실 화합물이 증발되고 응축되며 반응 영역을 통해 아래로 역환류되어 반응 영역에 하이드록실 화합물을 제공하는 반응 영역 아래의 지점으로 이동되는 액체 하이드록실 화합물(전형적으로 글리콜 생성물 함유)을 가질 수 있다.

본 발명 방법의 제2 단계는 에폭사이드를 반응기로 공급하여, 모든 에폭사이드가 사실상 반응하여 글리콜을 함유하는 생성물을 형성하는 조건하에, 에폭사이드 화합물이 반응 영역에서 하이드록실 화합물과 접촉하게 된다. 당해 분야의 통상의 지식을 가진 자는, 하이드록실 화합물이 일단 반응기로 공급되면, 하이드록실 화합물이 반응기 내의 온도와 압력에 따라 기체상과 액체상으로 존재함을 인지할 것이다. 예를 들면, 반응 영역 내에서 하이드록실 화합물은 기체상과 액체상인 동적 평형 상태로 존재한다. 하이드록실 화합물이 기체상 또는 액체상으로 존재하는가의 여부는 실질적으로 모든 에폭사이드가 반응하여 증발 칼럼 반응기에 제공된 조건하에서 글리콜을 포함하는 목적한 생성물을 형성하는 한 중요하지 않다.

이러한 에폭사이드로는, 하이드록실 화합물과 반응하여 목적하는 글리콜을 제공할 수 있는 모든 알킬렌 옥사이드일 수 있다. 바람직하게는, 에폭사이드는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 부틸렌 옥사이드이다. 실질적으로 모든 에폭사이드가 반응하여 글리콜을 포함하는 생성물을 형성하는 조건이 제공된다는 점이 중요하다. '실질적으로'라는 의미는 공급되는 에폭사이드의 99% 이상이 반응함을 의미한다. 에폭사이드의 반응이 실질적으로 완료되지 않은 경우, 에폭사이드는 응축기로 이동할 것이고 응축 온도를 낮추거나 재비등 영역으로 이동해 글리콜 생성물과 반응하는 것으로 사료된다. 에폭사이드가 반응 영역 밖으로 이동하지 않도록 하기 위해, 반응 영역과 생성물 및/또는 하이드록실 화합물이 이동하는 임의의 지점 사이에 스트리핑부를 포함하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 반응 영역 내의 재비등 영역과 직접 인접한 계면에 '스트리핑부'를 포함시킴으로써, 액상 밖으로 에폭사이드의 분별 및 종류에 의해 재비등 영역 내로 에폭사이드가 이동하는 것을 막을 수 있다. 반응 영역 내의 응축 및 재환류 영역과 직접 인접한 계면에 유사한 '농축부'를 포함시킴으로써, 바람직하지 않은 성분(예: 글리콜 생성물 및/또는 미반응 에폭사이드)를 제거하고 하이드록실 화합물이 응축 및 환류 영역에 도입되기 전에 이를 충전(즉, 농축)시킬 수 있다. 스트리핑부와 농축부는 당 분야의 숙련가에게 공지되어 있는 바와 같이 전형적으로 충전재 또는 트레이더로 이루어지며, 이러한 재료는 반응기가 작동되는 조건 및 성분으로 반응기 내에 존재하는 반응물 및 생성물과 실질적으로 반응하지 않는다. 일반적으로, 이러한 충전재는 표면적이 큰 것이 바람직하다. 예를 들면, 유리 및 세라믹, 불, 불규칙 박편, 시트, 튜브, 링[예: 라쉬그 링(Raschig ring)], 새들[예: 베를 새들(Berl saddle) 및 인타록스(INTALOX)TM 새들] 및 플렉시팩(FLEXIPAK)TM 충전재와 같은 불활성 충전재가 모두 사용될 수 있다.

본 발명의 방법에서는, 에폭사이드 공급물을 분할하여 반응기 내의 둘 이상의 분리된 포트를 통해 반응기에 투입하는 것이 특히 유리하다. 예를 들면, 도 1, 2 및 3은 각각, 하나 이상의 수행에서 세가지 에폭사이드 화합물 공급기(2)의 용도를 나타낸다. 일반적으로, 에폭사이드의 총량은 단일 공급물 스트림으로 공급되는 경우와 동일하지만, 공급물을 하나 이상의 공급물로 분리하는 경우, 전형적으로 목적하는 글리콜에 대한 선택도가 더 높아진다. 에폭사이드를 단일 공급물만으로 이용하는 경우, 반응 영역은 균일하게 혼합된 영역과 같이 반응을 나타내며, 에폭사이드와 반응하기 위해 물과 경쟁하는 글리콜의 농도는 에폭

사이드 공급 포트 근처에서 일정하다. 이로써, 비경제적으로 과량인 하이드록실 화합물을 반응 영역을 통해 증발시키지 않는 한, 모노글리콜 수율은 (다중 에폭사이드 공급물에 비해) 더 낮아진다. 그러나, 에폭사이드를 반응 영역의 상이한 지점에서 다중 주입 포트에 분할하는 경우, 글리콜 생성물이 컬럼의 아래 쪽으로 이동하면서 농축된다. 에폭사이드 공급 포트를 서로 분리시켜 배치함으로써 각각의 공급 포트의 에폭사이드 화합물 전체가 실질적으로 각각의 공급 포트 근처에서 반응하고, 다른 에폭사이드 화합물 공급 포트에서 유입되는 에폭사이드 스트림으로 전달되지 않도록 하는 것이 가장 바람직하다. 유사한 보일-업(boil-up) 비율에서는, 농도가 반응 영역 기저에서 단일 공급 시스템과 유사한 수준에 도달한다. 그러나, 다량의 에폭사이드가 공급되어 보다 낮은 농도의 글리콜이 존재하는 영역에서 반응하기 때문에, 반응 영역의 기저에서 상부로 갈수록 선택도가 증가한다. 따라서, 보일-업과 공급물 비율이 유사한 경우, 전체 컬럼을 고려한 다중 에폭사이드 공급 시스템의 평균 선택도는 단일 에폭사이드 공급 시스템의 경우보다 더 높다.

본 발명의 하나의 양태에 있어서, 반응 영역은 촉매 상을 포함한다. 촉매 상은 증발 칼럼 반응기 반응 영역에서 목적하는 반응을 촉매할 수 있는 모든 재료를 포함할 수 있다. 이는 상을 통한 하이드록실 화합물의 증기 유동을 허용하면서 촉매 접촉을 위해 충분한 표면적을 제공하는 특성을 가져야 한다. 촉매 재료는, 이들이 재비등 영역으로 이동되지 않는 한, 고체, 액체 또는 기체일 수 있다. 예를 들면, 촉매 재료는 비점이 재비등 영역의 범위내 속하지 않도록 액체 또는 기체 상 성분일 수 있다. 이의 예로는 암모니아, 염산, 알킬 아민 및 이산화탄소의 잔기를 들 수 있다. 바람직하게는, 촉매 상 반응 영역에서 사용되는 촉매 재료는 반응물 또는 글리콜 생성물 속에서 불용성인 고체이고, 처리 조건하에 물리적으로 안정하다. 예를 들면, 이는 다수의 촉매 반응에 적합하고 시스템 속의 반응물 또는 기타 성분들과 이종인 고체 산 촉매 또는 고체 염기 촉매 또는 촉매 금속 및 이의 산화물 또는 할로겐화물과 같은 기타 촉매일 수 있다. 사용되는 촉매 재료(예: 고체)에 따라, 촉매 재료는 재료가 하이드록실 화합물로부터 글리콜 생성물의 분별을 촉진시키는 스트리핑부로서 수행할 수 있는 또 다른 역할을 담당할 수도 있다. 위에서 기술한 바와 같이, 반응 영역은 또한 에폭사이드의 재비등 영역으로의 유동 또는 글리콜 생성물의 응축 및 환류 영역으로의 유동을 억제하기 위한 별개의 스트리핑부/농축부를 포함할 수 있다.

알킬렌 산화물의 수화에 유용할 수 있는 각종 산 촉매의 대표적인 예는 다음을 포함한다(본 명세서에서 참조로 인용된 관련 기술): 플루오르화 알킬 설폰산 이온 교환 수지(미국 특허 제4,165,440호); 카복실산과 할로겐산(미국 특허 제4,112,054호); 강산 양이온 교환 수지(미국 특허 제4,107,221호); 지방족 모노 및/또는 폴리카복실산(미국 특허 제3,933,923호); 양이온 교환 수지(미국 특허 제3,062,889호); 산성 제올라이트(미국 특허 제3,028,434호); 이산화황(미국 특허 제2,807,651호); 삼할로겐 아세트산(미국 특허 제2,472,417호) 및 구리 촉진된 알루미늄 포스페이트(미국 특허 제4,014,945호). 바람직한 이종 촉매의 구체적인 예는 알루미늄실리케이트 제올라이트, 무정형 알루미늄실리케이트 및 산 형태의 이온 교환 수지이다. 바람직한 촉매는 금속 산화물의 캐리어를 통해 분산되고 금속 산화물의 캐리어 내에 트랩핑된 퍼플루오로설폰산 수지이다. 바람직하게는, 금속 산화물은 실리카, 티타니아, 게르마니아, 지르코니아, 알루미늄-실리케이트, 지르코늄-실리케이트, 산화철 및 산화철로 필수적으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 이러한 유형의 촉매는 미국 특허 제4,731,263호와 PCT 공보 WO/95/19222호(본 명세서에 참조로 둘 다 인용되어 있음)에 기재되어 있다.

본 발명의 하나의 바람직한 양태에 있어서, 다중 수행 증발 칼럼 반응기가 사용되는데, 각각의 연속적인 수행을 갖는 반응 영역은 이전 수행의 반응 영역보다 촉매적 활성이 보다 높은 촉매를 함유한다. 본 발명의 하나의 양태에 있어서, 목적하는 모노글리콜에 대한 반응성은 첫번째 수행에서 높으며 연속적인 수행에서 감소하는 것으로 관찰되기 때문에 특히 유리한데, 이는 각각의 연속적인 수행에서 통상적으로 온도가 감소하기 때문이다. 연속적인 칼럼에서의 반응성을 증가시켜 등가물 생산성을 유지시키기 위해, 촉매 상은 충분한 활성으로 제공되어 바람직한 글리콜에 허용되는 선택도를 제공한다. 예시하는 데 있어서, 도 3에서 제1 칼럼 반응 영역(5)가 반응 영역(5)에 존재하는 촉매 재료를 갖지 않으나, 제2 칼럼은 촉매 상을 가지며, 최종 칼럼 반응 영역(5)는 제2 칼럼 영역보다 촉매 활성이 높은 촉매 상을 가질 것이다.

또한, 단계적 촉매 상은, 다중 에폭사이드 공급물(위에서 언급한 바와 같음)을 사용하는 대안으로서 사용할 수 있다. '단계적 촉매 상'에 있어서, 활성/반응성이 높은 촉매는 반응 영역의 상부쪽에 위치해 있으며, 활성이 낮은 촉매는 반응 영역의 하부쪽에 위치한다. 이때, 에폭사이드 공급물 포트는 반응 영역의 하부쪽에 위치해 있다. 에폭사이드가 반응 영역의 하부에 공급되면 반응 영역의 상부쪽에 촉매 반응성이 증가하므로, 통상적으로 에폭사이드 공급물 포트로부터 더 멀어질수록 에폭사이드 농도가 감소한다. 이는, 반응 영역이 실제로 이의 높이에 따라 동일한 반응성을 가지게 하여 적당한 일정량의 글리콜을 생성시킬 수 있다. 이어서, 글리콜을 농축시키고, 반응 영역에서 재비등 영역으로 옮긴다.

당해 방법의 다음 단계는 액체 하이드록실 화합물과 용해된 글리콜의 혼합물을 반응 영역으로부터 제거함을 포함한다. '용해된 글리콜'이란 글리콜 생성물이 일반적으로 혼합물, 용액인 성분이거나 특성의 미반응 액체 하이드록실 화합물에 함유된다는 것을 의미한다. 본 발명의 한 양태에서, 상이한 제거는 단지 액체 하이드록실 화합물을 중력에 의해 반응 영역으로부터 떨어지게 함으로써 달성될 수 있다. 일단 혼합물을 반응 영역으로부터 제거하고, 글리콜을 재비등 영역에서 농축시켜 매우 낮은 농도의 글리콜을 반응 영역에 생성시킨다. 이는 반응 영역에서 하이드록실 화합물 대 생성물 글리콜의 비를 최대화하고, 목적인 생성물 글리콜에 대한 최대 선택도를 위한 환경을 제공한다. 이어서, 흔히 하이드록실 화합물과의 혼합물로서 생성물 글리콜은, 생성물을 회수하고 글리콜 생성물의 추가의 반응(예를 들어, 고급 글리콜에 대한 모노-글리콜 생성물의 반응)을 억제하기 위해 기저로부터 제거될 수 있다.

액체 하이드록실 화합물과 용해된 글리콜과의 혼합물은 적어도 일부의 하이드록실 화합물이 글리콜로부터 증발될 수 있을 정도로 가열할 수 있다. 이러한 가열은 재비등 영역에서 발생할 수 있다. 하이드록실 화합물이 증발할 경우, 이는 반응 영역을 통해 증기로서 증발 컬럼을 통해 이전되고, 통상적으로 중력의 영향하에 최종적으로 응축되고 액체 하이드록실 화합물로서 반응 영역으로 역 환류된다. 하이드록실 화합물이 증발되어 반응 영역으로 및 반응 영역을 통해서 이동될 경우, 에폭사이드 화합물을 반응 영역까지 및 반응 영역 속으로 전달하는 것이 또한 유용하다. 재비등 영역은 수행에 대한 열 공급원이고, 통상적으로 에폭사이드 화합물이 존재하지 않는 반응 영역 아래의 공간 용적을 포함하고, 열 교환기, 이들이 수

행하에 유동할 때 액체를 함유하기 위한 용기 및 순환 시스템을 포함한다. 열 교환기는 당해 기술분야의 숙련가에 의해 잘 이해되고, 통상적으로 고온 유체를 이동시키기 위한 '핫 사이드'(흔히 '셸 사이드'라고 언급된다) 및 저온 유체를 이동시키기 위한 '콜드 사이드'(흔히 '튜브 사이드'라고 언급한다)를 포함하고, 이때 사이드는 사이드간의 조성물 교환이 없고 단지 가열하는 것이다. 따라서, 열 교환기는 다른 수행의 응축 및 환류 영역으로부터 '핫 사이드'를 통해 열을 흡수하고 열을 열 교환기의 '콜드 사이드'로 이동시키는데 유용하다. 또한, 재비등 영역은 수행으로부터 액체를 이동시키기 위해(참조: 예를 들어 도 2 및 3 '기저 생성물 연신기(7)'), 바람직하게는 액체(예를 들어, 선행 수행의 '기저 생성물 연신기(7)')가 재비등 영역으로 또한 이동될 수 있도록 장착될 연속 수행의 재비등 영역을 위해 장착되어야 한다. 재비등의 순환 시스템은 당해 목적 및 또한 열 교환기의 콜드 사이드를 통해 액체 하이드록실 화합물을 순환시켜 용기로 반환시키는데 유용하다. 순환 시스템의 일례는 열 사이편 또는 재순환 펌프이다.

사용되는 증발 칼럼 반응기 설치에 따라(예를 들어, 단일 또는 다중 수행), 응축 및 환류 영역은 당해 분야의 통상의 지식을 가진 자에게 인지된 바와 같은 통상적인 응축기를 포함하거나, 다중 수행 증발 칼럼 반응기에서 하나의 수행을 나타내는 반응 영역과 또 다른 수행을 나타내는 열 교환기의 핫 사이드 사이에 위치하는 한 쌍의 전달 라인을 포함할 수 있다. 상기 전달 라인은 단순히 예를 들어, 증류물 전달 라인을 통해 하나의 수행의 상부(즉, 반응 영역 상부)에서 열 교환기의 핫 사이드를 통해 연속 수행의 열 교환기로 이동하는 증류물을 순환시키고 응축물 전달 라인을 통해 이전의 수행을 나타내는 응축물(예: 액상 하이드록실 화합물)을 회수하는 파이프 네트워크로 구성될 수 있다. 예를 들어, 도 2 및 도 3에서 제1 수행의 상부 출구로부터 나오는 증류물 3(즉, 증발된 하이드록실 화합물 포함)은 전달 라인을 거쳐 제2 수행의 재비등 영역(8)내 열 교환기의 핫 사이드로 순환되고, 액상 하이드록실 화합물이 또 다른 전달 라인을 거쳐 응축물 회귀부(9)로서 순환된다. 제2 수행의 재비등 영역내 열 교환기의 콜드 사이드는 과잉의 잠열 및 제1 수행의 반응열을 흡수하고, 증발된 하이드록실 화합물이 응축되도록 하며 액체로서 제1 수행으로 순환된다. 상기 방법으로 응축시킴으로써 과잉의 잠열 및 이전의 증발 칼럼에서의 반응열은 연속 수행의 재비등 영역에서 유리하게 사용될 수 있다. 전형적으로는 상기 다중 수행 설치에서 증발된 하이드록실 화합물을 응축시키고 환류시키기 위해서는 최종 수행이 반응 영역상에 최종 수행의 상부에 위치한 통상적인 응축기를 사용할 수 있다.

본원에 기술된 바에 따라 당해 분야의 통상의 지식을 가진 자는 응축 영역 및 환류 영역이 2개의 분리된 수행사이에 위치하는 경우에 수행들이 이러한 방식으로 연결되는 것이 중요하지 않다는 것을 인지할 것이다. 예를 들어, 하나의 바람직한 양태에서, 증발되지 않은 하이드록실 화합물 및 여기에 용해된 글리콜에 대해 동일한 연속 수행으로 열이 전달되어(예: 도 3의 '기저 생성물 연신기(7)') 이전 수행의 증류물 및 증발되지 않은 하이드록실 화합물의 열이 동일한 유동 방향으로 이동하도록 한다(예: 도 3 참조). 또 다른 양태에서, 이전 수행 증류물의 열은 증발되지 않은 하이드록실 화합물 및 여기에 용해된 글리콜과는 상이한 수행으로 전달되어 열 및 증발되지 않은 하이드록실 화합물이 역류 방향으로 이동하도록 한다.

일단 하이드록실 화합물이 응축되는 경우, 독점적으로 액상 하이드록실 공급 스트림으로서 사용될 수 있거나 하이드록실 화합물의 새로운 공급물과 배합될 수 있다. 예를 들어, 도 3에서, 응축 회귀부(9)는 제1 수행의 반응 영역에서 에폭사이드 화합물(2)와의 반응을 위한 제1 수행의 하이드록실 화합물 공급기(1)과 배합된다. 그러나 도 3의 제2 수행에서 반응 영역상의 어떠한 분리된 액체 하이드록시 공급물이 존재하지 않음에 따라서 응축 회귀부(9)는 하이드록실 화합물의 새로운 공급물과 배합되지 않는다. 응축물이 제2 수행에서 배합되는 유일한 하이드록실 화합물은 재비등 영역내에서 생산되는 증발된 하이드록실 화합물이다. 본원에 기술된 바에 따라 당해 분야의 통상의 지식을 가진 자는 하이드록실 화합물의 새로운 공급물이 경우에 따라 연속 수행의 반응 영역상 또는 내에서 첨가될 수 있다는 것을 인지할 것이다.

다중 수행 증발 반응기를 사용하는 경우, 증발되지 않은 하이드록실 화합물 및 이에 용해된 글리콜 생성물이 연속 수행의 반응 영역 아래의 지점에서 연속 증발 칼럼 수행으로 전달되어, 하이드록실 화합물 공급물에 연속 수행을 주게 된다. 전달된 하이드록실 화합물은 글리콜 생성물을 포함하기 때문에, 이러한 하이드록실 공급물이 연속 수행의 반응 영역 아래의 지점으로 공급되어 그 수행을 제공받게 될 에폭시 화합물과의 접촉을 최소화하는 것이 중요하다. 또는, 글리콜 생성물은 추가로 반응하여 고급 글리콜을 형성할 수 있다. 이러한 전달은 다중 수행 증발 칼럼 반응기로부터 증발되지 않은 하이드록실 화합물 및 이에 용해된 글리콜을 전달함으로써 생성물 회수를 목적으로 하는 최종 전달과 함께 임의로 목적하는 횟수 동안 계속할 수 있다. 일단 연속 수행의 재비등 영역으로 전달된 '증발되지 않은 하이드록실 화합물'을 증발시키기 위해서, 다중 수행 증발 칼럼 반응기의 각각의 연속 수행은 다중 수행 증발 칼럼 반응기의 이전 수행의 압력보다 낮은 압력에서 유지되는 것이 바람직하다. 각각의 수행에서 이러한 압력의 유지는 압력이 바람직한 압력에서 유지되게 하는, 각각의 수행 상의 오버헤드 퍼지와 같은 당해 분야의 전문가에게 공지된 임의의 방법으로 달성할 수 있다. 또한 각각의 연속 수행의 재비등 영역의 온도를 점진적으로 가온시키면서 연속 수행에서 '증발되지 않은 하이드록실 화합물'을 증발시키는 것이 가능하다.

이러한 다중 수행 반응기 시스템을 사용하는 경우 상승수행이 있음이 밝혀졌다. 에틸렌 옥사이드 및 물로부터 에틸렌 글리콜을 제조하는데 있어서, 연속된 세가지 수행을 사용하는 것이 바람직하다. 다중 수행 반응기 시스템의 한 가지 장점은 잠열 및 증발된 하이드록실 화합물의 반응열을 다중 수행에서 사용함으로써 반응기 시스템에 에너지 효율을 제공할 수 있다는 것이다. 증발 칼럼 반응기 시스템의 성공은 수개의 인자에 기인할 수 있다. 예를 들어, 반응이 증발과 함께 일어나기 때문에, 초기 반응 생성물인 글리콜은 형성되는 순간 가능한 한 빨리 반응 영역으로부터 제거된다. 글리콜의 이러한 제거는 분해 또는 목적하지 않은 부산물로의 추가 반응을 최소화한다. 추가로, 하이드록실 화합물이 비등하기 때문에, 반응 온도는 시스템 압력에서 하이드록실 화합물의 비점에 의해 조정된다. 반응열은 반응 선택도에 유익한 보다 많은 보일 업을 생성하지만, 온도 상승을 초래하지는 않는다.

본 발명은 하기 실시예로 보다 명확하게 설명되지만, 이는 본 발명의 용도의 순수한 예시일 뿐이다.

실시예

하기 실시예 각각에 있어서, 연속적인 반응 시스템은 PYREXTM으로 제조되었다. 이는 재비등기용으로 1000 밀리리터(mL), 3목, 환저 플라스크로 이루어진다. 재비등기는 가열 맨틀에 의해 가열된다. 길이 36인치 직경 1인치의 칼럼을 재비등기의 중간 목에 부착시킨다. 칼럼을 불활성인 1/4인치 베를 새들(Berl saddle) 8인치로 충전시켜 반응 영역에 스트리핑부를 형성하고, 스트리핑부 상부에 퍼플루오로설폰산 수지 촉매 16인치를 충전시킨다. 촉매는 퍼플루오로설폰산 중합체를 문헌[미국 특허 제4,731,263호(본원에 참조문헌으로 인용됨)]의 교시에 따라 실리콘 카바이드의 1/4인치 직경의 공동 실린더에 침착시켜 퍼플루오로설폰산 15중량%를 갖는 고체 산 촉매를 형성함으로써 제조한다. 1/4인치 베를 새들 약 4인치를 칼럼 내 촉매 상부에 부가하여 농축부로 수행하게 한다. 1/16인치 공급 포트를 재비등기 상부 및 스트리핑부 베를 새들 패키지의 상부 바로 아래의 10인치컬럼에 첨가한다. 컬럼의 상부에는 응축기가 부착된다. 응축기를 4℃에서 계속적으로 순환되는 냉각된 냉각제로 냉각시킨다. 응축물은 반응 영역의 상부위로 중력에 의해 직접 하강한다. 재비등기는 약 2.7Kpa(게이지)의 압력에서 작동하여 100℃의 온도에서 완료된다.

각 실시예에서 반응 생성물은 가스 크로마토그래피에 의해 분석하고, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 및 고급 글리콜 및 물에 대해 정량한다.

실시예 1

상기 기술한 재비등기에 물 651.45g을 가한다. 물을 가열하여 비등시키고, 비활성 패킹 및 촉매를 통해 컬럼 위로 및 응축기 위로 증발시킨다. 응축기는 총 환류에서 작동하고, 응축물의 정지 스트림이 컬럼으로 순환하기 시작한 후 산화에틸렌(E0) 공급 펌프가 가동된다. E0의 공급 속도는 10g/시간이다. 물의 비등율은 240g/시간으로 측정된다. E0의 전환율은 35%로 측정되고, 에틸렌 글리콜에 대한 선택도는 94%이다.

실시예 2

상기 기술한 재비등기에 물 547.5g을 가한다. 물을 가열하여 비등시키고, 비활성 패킹 및 촉매를 통해 컬럼 위로 및 응축기 위로 증발시킨다. 응축기는 총 환류에서 작동하고, 응축물의 정지 스트림이 컬럼으로 순환하기 시작한 후 산화에틸렌(E0) 공급 펌프가 가동된다. E0의 공급 속도는 10g/시간이다. 물의 비등율은 180g/시간으로 측정된다. E0의 전환율은 41%로 측정되고, 에틸렌 글리콜에 대한 선택도는 93%이다.

실시예 3

상기 기술한 컬럼의 반응 영역에서 촉매 부분에, 높이 21인치의 반응 영역에서 촉매 부분이 제공되는 6인치 촉매를 추가로 첨가한다. 상기 기술한 재비등기에 물 651.45g을 가한다. 물을 가열하여 비등시키고, 비활성 패킹 및 촉매를 통해 컬럼 위로 및 응축기 위로 증발시킨다. 응축기는 총 환류에서 작동하고, 응축물의 정지 스트림이 컬럼으로 순환하기 시작한 후 산화에틸렌(E0) 공급 펌프가 가동된다. E0의 공급 속도는 14.8g/시간이다. 물의 비등율은 300g/시간으로 측정된다. E0의 전환율은 56%로 측정되고, 에틸렌 글리콜에 대한 선택도는 93%이다.

실시예 4(다중-수행 증발 컬럼 반응기)

각각의 수행에 단일 에폭사이드 공급 포트를 갖는 삼중-수행 증발 컬럼 반응기의 예로서, 두개 이상의 컬럼이 상기 실시예 1 내지 3에 기술된 일련의 컬럼에 첨가될 수 있고, 여기서, 상기 기술된 컬럼은 삼중 수행 반응기의 제3 컬럼으로서 사용된다. 각각의 컬럼은 제1 컬럼의 상부가 제2 컬럼의 열 교환기 주변의 제1 컬럼의 상부로부터 증류물을 순환시키기 위한 전달 라인에 연결되어 있고, 농축물이 되돌아옴에 따라 제1 컬럼으로 되돌아가는 것을 제외하고는, 상기 기술한 컬럼과 동일하다. 유사한 전달 라인은 제2 및 제3 컬럼 사이에 연결되어 있다. 모든 컬럼은 제1 컬럼으로부터 회수된 하부 생성물이 제2 컬럼으로 전달되고 제2 컬럼으로부터 회수된 하부 생성물이 제3 컬럼으로 이동되도록 연속하여 연결된다. 각각의 컬럼은 각각의 컬럼 압력을 조정하기 위한 오버헤드 퍼지가 장착되어 있다. 제1 컬럼 재비등기는 0.5MPa 내지 2.0MPa 사이의 게이지 압력 및 140℃ 내지 200℃ 사이의 온도에서 작동한다. 제2 컬럼의 재비등기는 0.2MPa 내지 1.0MPa 사이의 압력 및 120℃ 내지 160℃ 사이의 온도에서 작동한다. 제3 컬럼의 재비등기는 0.05MPa 내지 0.2MPa 사이의 압력 및 80℃ 내지 120℃ 사이의 온도에서 작동한다.

1차 컬럼의 상기 재비등기에 물 250 내지 750g을 가한다. 물을 가열하여 비등시키고, 불활성 패킹 및 촉매를 통해 컬럼 위로 및 전송 라인을 통해 증발시킨다. 농축물의 정지 스트림이 컬럼으로 순환하기 시작한 후, E0 공급 펌프를 작동시킨다. E0 공급 속도는 10g/hr 내지 30g/hr이다. 물 및 글리콜 산물이 제1 수행의 재비등기에 축적되기 시작함에 따라서, 증발되지 않은 물 및 글리콜 산물을 전달 펌프 또는 감압 밸브에 의해 제거하고 2차 컬럼의 재비등기로 전달한다. 유사한 공정을 1차에서와 같이 2차 컬럼에 대해 수행하고, 제2 수행으로부터 증발되지 않은 물 및 글리콜 산물을 제3 수행에 전달시킨다. 물이 제3 컬럼 상에서 증발함에 따라 이를 E0 공급물과 반응시키면 물 및 글리콜 산물이 제3 수행의 재비등기에 축적되기 시작한다. 반응하지 않은 수증기는 응축기에서 응축되고 E0 공급물과의 추가 반응을 위해 액체로 반응 영역에 반환된다. 이러한 삼중 수행 증발 반응기에서, 8:1의 보일 업 중량비(물 대 에틸렌 옥사이드)에서 생성된 에틸렌 글리콜 파운드당 1.6파운드의 스트림이 요구되는 것으로 산출된다.

실시예 5(다중 에폭사이드 공급 포트)

다중 에폭사이드 공급 포트를 갖는 단일-수행 증발 컬럼 반응기의 예로서 제조-범위 모형은 측정된 동력

학 및 재비등기로 트레이 30이 장착된 총 30 시이브 트레이를 갖는 16.1ft(4.91m)의 반응기 직경을 기준으로 하여 수행한다. 다중 공급 포트의 수행은 에폭사이드 공급 포트의 수가 1 내지 8로 다양한 컴퓨터-재생 실행을 수행함으로써 점검된다. 기본적인 설계 디자인이 본원에 기재된 표 1에 제시되나, 촉매성 재료는 반응 영역에 사용되지 않는다. 에폭사이드 공급물의 총 비는 공급 포트의 수와 상관없이 시간당 E0 50,000파운드(22,679.6kg)로 일정하다. E0 공급물은 E0 공급 포트를 사용하는 것('활성 포트') 중에 동일하게 분포된다. 불활성 포트에 대한 공급 속도는 0이다. E0 공급비에 대한 보일 업은 보일 업 10파운드(4.5kg) 내지 총 E0 공급물 1파운드(0.4kg)로 일정하다. 표 1을 예증하기 위해, '실행 번호 8'은 공급 포트의 총 수가 8임을 보여준다. 이러한 공급 포트는 트레이 5, 8, 11, 14, 17, 20, 23 및 26에 위치한다. '실행 번호 8'에서, 물 80,000파운드/시간(36,287kg/시간)을 하이드록실 화합물 공급물로서 가한다. 재비등기에서의 온도는 177℃이고, 응축기에서의 온도는 164℃이다. 컬럼내 압력은 100psig이다. 컬럼내 물의 보일 업은 500,000파운드/시간(226,796kg/시간)이다. E0의 전환률은 99.99%인 것으로 측정되고, 에틸렌 글리콜에 대한 선택도는 90.57%이다. 따라서, 'MEG에 대한 수율 %'는 '실행 번호 8'의 경우 90.57이다. 실행 번호 1 내지 7은 실행 번호 8과 동등한 변수를 사용한다.

[표 1]

실행 번호	공급 포트 번호	공급 포트 위치	MEG에 대한 수율 %
1	1	26	86.23
2	2	14, 26	88.64
3	3	8, 17, 26	89.49
4	4	8, 17, 23, 26	89.91
5	5	8, 14, 17, 23, 26	90.18
6	6	8, 11, 14, 17, 23, 26	90.35
7	7	8, 11, 14, 17, 20, 23, 26	90.48
8	8	5, 8, 11, 14, 17, 20, 23, 26	90.57

본 발명의 다른 양태는 본원에 기재된 본 발명의 명세서 또는 본 발명의 실행으로부터 당해 기술 분야의 숙련인에게 명백하다. 본 발명의 진정한 범주 및 특성은 다음의 청구의 범위에 의해 지시되며, 명세서 및 실시예는 단지 예시적인 것으로 간주되도록 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

- 하이드록실 화합물을 반응기에 공급하는 단계,
- 에폭사이드 화합물을 반응기에 공급하여, 실질적으로 모든 에폭사이드 화합물이 반응하여 액체 하이드록실 화합물에 용해된 글리콜을 포함하는 생성물을 형성시키는 조건하에 에폭사이드 화합물을 반응 영역 내의 하이드록실 화합물과 접촉시키는 단계,
- 반응 영역으로부터 액체 하이드록실 화합물과 용해된 글리콜의 혼합물을 제거하는 단계,
- 액체 하이드록실 화합물 및 용해된 글리콜의 혼합물을 가열하여 적어도 일부의 하이드록실 화합물을 글리콜로부터 증발시키는 단계, 및
- 증발된 하이드록실 화합물을 응축 및 환류시키고 이를 단계 a)의 하이드록실 화합물과 배합하는 단계를 포함하고, 에폭사이드 공급물이 반응기내의 2개 이상의 개별 포트를 통해 반응기에 도입됨을 특징으로 하여, 증발 컬럼 반응기에서 글리콜을 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 증발 컬럼 반응기가 에폭사이드 및 하이드록실 화합물을 반응시키기 위한 반응 영역, 반응 영역 아래에 위치하는 재비등 영역, 반응 영역 위에 위치하는 응축 및 환류 영역, 반응 영역 위 또는 반응 영역 내에 위치하는 하나 이상의 하이드록실 공급 포트, 및 재비등 영역 위에 위치하는 2개 이상의 에폭사이드 공급 포트를 포함하며, 여기서 반응 영역, 재비등 영역 및 응축 및 환류 영역이 모두 서로 유체 교류되는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 단계 b)후의 반응하지 않은 에폭사이드를 스트리핑부에서 스트리핑시키는 단계를 추가로 포함하며, 여기서 스트리핑부가 재비등 영역에 직접 인접하는 계면에 있는 반응 영역 내에 위치하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 스트리핑부가 불활성 팩킹 물질을 포함하는 방법.

청구항 5

제2항에 있어서, 반응 영역이 촉매상을 포함하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 촉매상이 필수적으로 알루미늄실리케이트 제올라이트, 무정형 알루미늄실리케이트 및 산 형태의 이온 교환 수지로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 촉매를 포함하는 방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 촉매상이 금속 산화물의 캐리어 내에 포함되고 금속 산화물의 캐리어를 통해 분산된 퍼플루오로설폰산 수지를 포함하는 방법.

청구항 8

제5항에 있어서, 촉매상이, 최고 활성의 촉매가 반응 영역 상부측에 위치하고 최저 활성의 촉매가 반응 영역 하부측에 위치하는 촉매 등급을 포함하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 에폭사이드가 에틸렌 옥사이드인 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 하이드록실 화합물이 필수적으로 물, 알콜 및 글리콜 잔기로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 글리콜 생성물이 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 및 글리콜 에테르로부터 선택되는 방법.

청구항 12

제2항에 있어서, 3개의 에폭사이드 공급 포트가 사용되고, 상이한 양의 에폭사이드가 각각의 에폭사이드 공급 포트에 공급되는 방법.

청구항 13

제2항에 있어서, 반응 영역 내에서 응축 영역과 환류 영역에 직접 인접한 계면에 위치하고 있는 농축부중의 증발시킨 하이드록실 화합물을 목적하지 않는 성분을 제거함으로써 추가로 농축하는 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 글리콜의 제조가 2개 이상의 연속적인 증발 컬럼 반응기로 수행되는 방법.

청구항 15

- a) 하이드록실 화합물을 반응기에 공급하는 단계,
- b) 에폭사이드를 반응기에 공급하여, 실질적으로 모든 에폭사이드가 반응하여 액체 하이드록실 화합물에 용해되는 글리콜을 포함하는 생성물을 형성시키는 조건하에 에폭사이드 화합물을 반응 영역에서 하이드록실 화합물과 접촉시키는 단계,
- c) 액체 하이드록실 화합물과 용해된 글리콜의 혼합물을 반응 영역으로부터 제거하는 단계,
- d) 액체 하이드록실 화합물과 용해된 글리콜의 혼합물을 가열하여 적어도 일부의 하이드록실 화합물을 글리콜로부터 증발시키는 단계,
- e) 증발시킨 하이드록실 화합물을 응축 및 환류시키고, 이를 단계 a)의 하이드록실 화합물과 배합하는 단계 및
- f) 단계 d)로부터 증발되지 않은 하이드록실 화합물과 이에 용해된 글리콜을, 연속적인 수행을 위한 반응 영역 아래의 지점에서 증발 컬럼 반응기의 연속적인 수행으로 이동시켜 연속적인 수행 단계 a)에 공급되게 하는 단계를 포함하고, 단계 f)에서의 이동은 목적하는 횟수 동안 지속시키고, 생성물 회수를 위하여, 증발되지 않은 하이드록실 화합물과 이에 용해된 글리콜을 다중 수행 증발 컬럼 반응기 밖으로 이동시킴으로써 최종 이동시킴을 특징으로 하여, 다중 수행 증발 컬럼 반응기에서 글리콜을 제조하는 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 단계 b)에서 에폭사이드 공급물이 2개 이상의 개별 포트를 통해 다중 수행 증발 컬럼 반응기 중의 하나 이상의 수행으로 공급되는 방법.

청구항 17

제15항에 있어서, 액체 하이드록실 화합물과 용해된 글리콜의 혼합물이 단계 d)의 재비등기에 의해 가열되는 방법.

청구항 18

제15항에 있어서, 다중 수행 증발 컬럼 반응기 중의 각각의 연속적인 수행이 다중 수행 증발 컬럼 반응기의 선행 수행보다 낮은 압력에서 유지되는 방법.

청구항 19

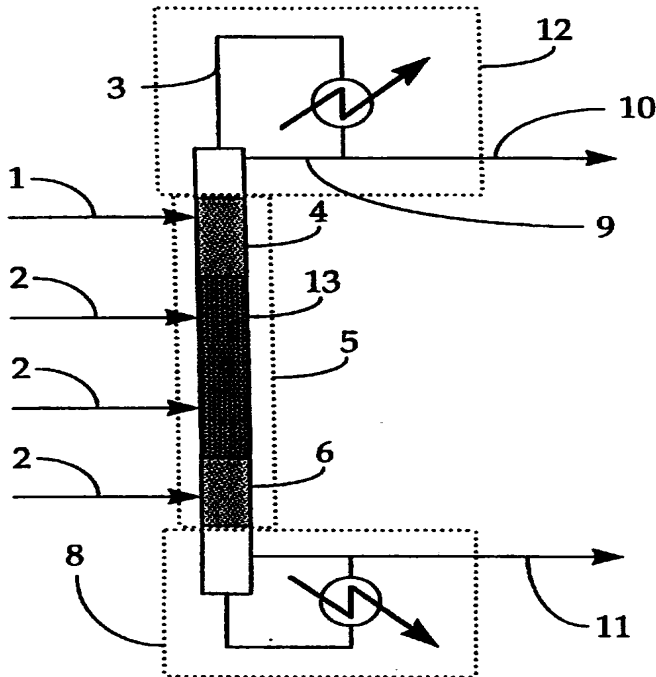
제15항에 있어서, 단계 e)의 응축 및 환류가 하나의 수행의 반응 영역 및 다른 수행의 재비등 영역 사이에 위치한 응축 및 환류 영역에서 일어나고, 응축 및 환류 반응 동안 증발된 하이드록실 화합물로부터 다른 수행의 재비등 영역으로 열이 이동되는 방법.

청구항 20

제15항에 있어서, 일련의 각각의 연속적 증발 컬럼 수행이 일련의 선행 수행에서보다 높은 촉매 활성을 가진 반응 영역을 포함하는 방법.

도면

도면1



도면2

