	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2010-0016453 (43) 공개일자 2010년02월12일
<hr/>		
(51) Int. Cl. <i>C07C 29/80</i> (2006.01) <i>C07C 31/42</i> (2006.01) <i>B01D 3/36</i> (2006.01)	(71) 출원인 다우 글로벌 테크놀로지스 인크. 미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040	
(21) 출원번호 10-2009-7023549 (22) 출원일자 2008년04월11일 심사청구일자 없음	(72) 발명자 메타 애널 미국 텍사스주 77566 레이크 잭슨 주니어 117	
(85) 번역문제출일자 2009년11월11일	티르토위드조조 덴	
(86) 국제출원번호 PCT/US2008/059969	미국 텍사스주 77566 레이크 잭슨 듀베리 드라이 브 231	
(87) 국제공개번호 WO 2008/128005 국제공개일자 2008년10월23일	론고리아 호세 제이 미국 텍사스주 77566 레이크 잭슨 페퍼민트 카운 터 58	
(30) 우선권주장 60/923,106 2007년04월12일 미국(US)	(74) 대리인 김창세, 장성구	
전체 청구항 수 : 총 32 항		

(54) 다이클로로하이드린 회수중에 중질 부산물의 형성을 감소시키는 방법 및 장치

(57) 요약

다이클로로하이드린; 물; 다이클로로하이드린의 에스터, 모노클로로하이드린 및/또는 이의 에스터 및 다중하이드록시화-지방족 탄화수소 화합물 및/또는 이의 에스터로부터 선택되는 하나 이상의 화합물; 및 임의로 염소화제, 촉매 및/또는 촉매의 에스터를 포함하는 하나 이상의 물질을 포함하는 혼합물로부터, 중질물의 형성을 최소화하면서, 다이클로로하이드린을 회수하는 방법 및 장치가 개시된다.

특허청구의 범위

청구항 1

다이클로로하이드린을 함유하는 반응성 혼합물로부터 다이클로로하이드린의 회수 중에 중질 부산물의 형성을 감소시키는 방법으로서,

(a) (1) 다이클로로하이드린, (2) 하나 이상의 클로로하이드린의 에스터, 다중하이드록시화-지방족 탄화수소 화합물의 에스터, 촉매 및/또는 촉매의 에스터의 존재 하에 (a') 하나 이상의 클로로하이드린의 에스터 및/또는 다중하이드록시화-지방족 탄화수소 화합물 및/또는 (b') 하나 이상의 모노클로로하이드린 및/또는 다중하이드록시화-지방족 탄화수소 화합물을 포함하는 하나 이상의 반응성 성분, 및 (3) 임의로는 물, 염소화제, 촉매, 촉매의 에스터 및/또는 중질 부산물을 포함하는 하나 이상의 물질을 포함하는 혼합물을 제공하는 단계; 및

(b) 상기 단계 (a)의 혼합물을, 3개 이상의 이론 단을 갖고 이론 단마다의 평균 압력 강하가 1.3 kPa 이하인 액체-증기 접촉 장치에서 증류하여, 상기 단계 (a)에서 제공되는 혼합물로부터 다이클로로하이드린을 포함하는 하나 이상의 증류물을 분리하는 단계

를 포함하는, 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 액체-증기 접촉 장치의 첫째 및 마지막 이론 단 간의 압력 차가 7 kPa 이하인, 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 액체-증기 접촉 장치의 첫째 및 마지막 이론 단 간의 압력 차가 5 kPa 이하인, 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 액체-증기 접촉 장치의 첫째 및 마지막 이론 단 간의 압력 차가 3 kPa 이하인, 방법.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 단계 (b) 동안 상기 컬럼 바닥의 온도가 150℃ 이하인, 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계 (b) 동안 상기 첫째 및 마지막 이론 단 간의 평균 압력 강하가 이론 단 당 1 kPa 이하인, 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계 (b) 동안 상기 첫째 및 마지막 이론 단 간의 평균 압력 강하가 이론 단 당 0.5 kPa 이하인, 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 액체-증기 접촉 장치가 충전된 컬럼인, 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 액체-증기 접촉 장치가 랜덤 또는 구조화된 패킹(packing)으로 충전된 컬럼인, 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 액체-증기 접촉 장치가 환류 조건 하에 작동되는, 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 단계 (a)의 혼합물이 촉매 및/또는 이의 에스터를 포함하는, 방법.

청구항 12

제 8 항에 있어서,
상기 촉매가 하나 이상의 카복실산, 하나 이상의 카복실산의 하나 이상의 에스터, 또는 이들의 조합으로, 상기 단계 (b)의 조건 하에 가장 높게 비등하는 다이클로로하이드린의 비점보다 더 높은 비점을 상기 단계 (b)의 조건 하에 갖는, 방법.

청구항 13

제 7 항 또는 제 8 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 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 단계 (b)의 증류 잔류물 중의 중질 부산물의 양이 상기 단계 (a)에서 제공되는 혼합물 중의 중질 부산물 양의 120% 이하인, 방법.

청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 단계 (b)의 증류 잔류물 중의 중질 부산물의 양이 상기 단계 (a)에서 제공되는 혼합물 중의 중질 부산물 양의 110% 이하인, 방법.

청구항 16

제 1 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 단계 (b)의 증류 잔류물 중의 중질 부산물의 양이 상기 단계 (a)에서 제공되는 혼합물 중의 중질 부산물 양의 105% 이하인, 방법.

청구항 17

제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,
다이클로로하이드린이 상기 단계 (b)의 증류물로부터 회수되는, 방법.

청구항 18

제 1 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계 (b)에서 생성된 증류물을 에폭사이드화 처리하여 상기 증류물의 추가 정제 없이 에피클로로하이드린을 형성하는, 방법.

청구항 19

다이클로로하이드린을 함유하는 반응성 혼합물로부터 다이클로로하이드린의 회수 중에 중질 부산물의 형성을 감소시키는 방법으로서,

(a) (1) 다이클로로하이드린, (2) 하나 이상의 클로로하이드린의 에스터, 다중하이드록시화-지방족 탄화수소 화합물의 에스터, 촉매 및/또는 촉매의 에스터의 존재 하에 (a') 하나 이상의 클로로하이드린의 에스터 및/또는 다중하이드록시화-지방족 탄화수소 화합물 및/또는 (b') 하나 이상의 모노클로로하이드린 및/또는 다중하이드록시화-지방족 탄화수소 화합물을 포함하는 하나 이상의 반응성 성분, 및 (3) 임의로는 물, 염소화제, 촉매, 촉매의 에스터 및/또는 중질 부산물을 포함하는 하나 이상의 물질을 포함하는 혼합물을 제공하는 단계; 및

(b) 상기 단계 (a)의 혼합물을 충전된 컬럼에서 증류하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 20

제 1 항 내지 제 19 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 21

제 20 항에 있어서,

상기 염화수소 첨가반응 단계가 액상으로 수행되고, 상기 단계 (a)에서 제공되는 혼합물이 상기 염화수소 첨가반응 단계의 액상을 포함하는, 방법.

청구항 22

제 20 항 또는 제 21 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 하에 수행하는, 방법.

청구항 23

제 20 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 염화수소 첨가반응을, 염소화제로서 염화수소 기체를 사용하여 수행하는, 방법.

청구항 24

제 20 항 내지 제 23 항 중 어느 한 항에 있어서,

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

청구항 25

제 20 항 내지 제 24 항 중 어느 한 항에 있어서,

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

청구항 26

제 20 항 내지 제 25 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계 (b)의 증류 잔류물을 상기 염화수소 첨가반응 단계로 재순환시키는, 방법.법.

청구항 27

제 26 항에 있어서,

상기 염화수소 첨가반응 중에 생성된 다이클로로하이드린의 회수율이 95% 이상인, 방법.

청구항 28

(1) 하나 이상의 반응기;

(2) 총 3개 이상의 이론 단을 갖는 하나 이상의 액체-증기 접촉 장치(상기 액체-증기 접촉 장치의 최고 이론 단에서의 압력이 13 kPa 이하인 경우, 이론 단마다의 평균 압력 강하가 1.3 kPa 이하임)를 포함하는 하나 이상의 분리 장치; 및

(3) 상기 액체-증기 접촉 장치의 최고 이론 단에서 측정하였을 때 상기 액체-증기 접촉 장치 내의 압력을 13 kPa 이하로 감소시킬 수 있는, 상기 하나 이상의 분리 장치(2)의 하나 이상의 액체-증기 접촉 장치에 진공을 적용하기 위한 수단

을 포함하는, 다중하이드록시화-지방족 탄화수소 화합물 및/또는 이의 에스테르로부터 다이클로로하이드린을 제조하기에 적합한 장치로서,

이때 상기 하나 이상의 반응기(1)는 상기 하나 이상의 분리 장치(2)에 직접 또는 간접적으로 연결되어 반응기 유출물 스트림을 증류시키기 위해 상기 하나 이상의 반응기(1)로부터 상기 하나 이상의 분리 장치(2)의 상기 하나 이상의 액체-증기 접촉 장치로 유도하는, 제조 장치.

청구항 29

제 28 항에 있어서,

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

청구항 30

제 28 항 또는 제 29 항에 있어서,

상기 하나 이상의 분리 장치(2)가 상기 하나 이상의 반응기(1)에 연결되어, 증류 잔류물 유출 스트림을 재순환시키기 위해 상기 하나 이상의 분리 장치(2)의 상기 하나 이상의 액체-증기 접촉 장치로부터 상기 하나 이상의 반응기(1)로 유도하는, 제조 장치.

청구항 31

제 28 항 내지 제 30 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 하나 이상의 분리 장치가 상기 하나 이상의 반응기(1)와 상기 하나 이상의 액체-증기 접촉 장치 사이에 연결된 플래쉬 용기를 포함하여, 반응기 유출물 스트림을 기상 반응기 유출물 스트림과 액상 반응기 유출물 스트림으로 분리하고 액상 반응기 유출물을 상기 하나 이상의 액체-증기 접촉 장치로 유도하는, 제조 장치.

청구항 32

(1) 하나 이상의 반응기;

(2) 하나 이상의 충전된 증류 컬럼을 포함하는 하나 이상의 분리 장치; 및

(3) 상기 충전된 증류 컬럼의 최고 이론 단에서 측정하였을 때 상기 충전된 증류 컬럼 내의 압력을 13 kPa 이하로 감소시킬 수 있는, 상기 하나 이상의 분리 장치(2)의 상기 하나 이상의 충전된 증류 컬럼에 진공을 적용하기 위한 수단

을 포함하는, 다중하이드록시화-지방족 탄화수소 화합물 및/또는 이의 에스테르로부터 다이클로로하이드린을 제조하기에 적합한 장치로서,

이때 상기 하나 이상의 반응기(1)는 상기 하나 이상의 분리 장치(2)에 연결되어 반응기 유출물 스트림을 증류시키기 위해 상기 하나 이상의 반응기(1)로부터 상기 하나 이상의 분리 장치(2)의 상기 하나 이상의 충전된 증류

컬럼으로 유도하는, 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, 예컨대 증류에 의해, 회수하는 방법 및 장치에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 증류는 혼합물의 성분들을 그들의 상대 휘발도에 따라 분리하는 익히 공지된 공정이다. 액체 혼합물을, 분리할 하나 이상의 성분을 증발시키기에 충분한 온도로 가열하고, 그 증발된 성분을 상기 액체 혼합물로부터 (보통은 위로) 이격된 지점에서 응축시키고, 그 응축된 성분을 상기 증류 공정으로부터 제거한다.

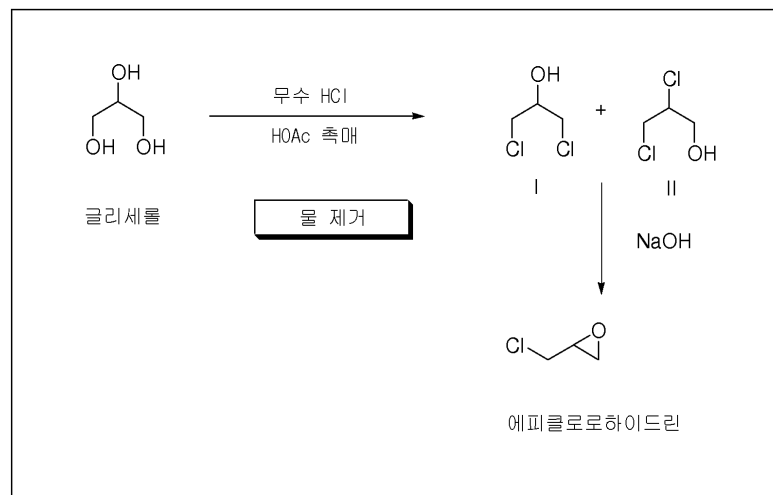
[0003] 증류는 다이클로로하이드린을 함유하는 반응 혼합물로부터 다이클로로하이드린을 회수하는 데 사용된다. 다이클로로하이드린은 에피클로로하이드린과 같은 에폭사이드를 제조하는 데 유용하다. 에피클로로하이드린은 널리 사용되는 에폭시 수지에 대한 전구체이다. 에피클로로하이드린은 파라-비스페놀 A의 알킬화에 보통 사용되는 단량체이다. 유리 단량체 또는 올리고머성 다이에폭사이드로 얻어지는 다이에폭사이드는, 예를 들어 전기 적층체, 캔 코팅제, 자동차 탑코트 및 클리어코트에 사용되는 고분자량 수지로 이용될 수 있다.

[0004] 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 것으로 알려져 있다. 풍부하면서도 비용이 저렴한 글리세린 또는 혼합된 글리콜을 이용하여, 위 공정에 의해 생성되는 유출물로부터 다이클로로하이드린을 회수하기 위한 경제적으로 유용한 공정이 요구된다.

[0005] 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 석회 처리를 통해 에피클로로하이드린으로 전환될 수 있다.

반응식 1

글리세롤의 염화수소 첨가반응



[0006]

[0007] 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.

- [0008] WO 2006/020234 A1은 유기 산 촉매의 존재 하에 다중하이드록시화-지방족 탄화수소 화합물, 다중하이드록시화-지방족 탄화수소의 에스터 또는 이들의 혼합물을 대기압 초과 부분압의 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 고수를 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 방법을 기술하고 있지 않다.
- [0009] 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, 유용한 아세트산이 증류물과 함께 손실되기 때문에, 증류시의 촉매 손실을 보충하기 위한 아세트산을 더 첨가할 필요가 있다.
- [0010] WO 2005/021476 A1은 또한 반응수를 감압 하에 분리하는 증류에 있어서 임의의 증류 장치, 예를 들어 다양한 내장품 예컨대 트레이(tray), 패킹(packings) 등을 갖는 다양한 유형의 증발기 또는 증류 시스템을 사용할 수 있음을 기술하고 있다. WO 2005/021476 A1은 증류에 사용될 수 있는 다양한 유형의 내장품들을 한 유형의 내장품을 다른 유형의 내장품과 비교하거나 그 비교에 대한 이점에 대해 구별하지 않고 있다. 즉, 컬럼 내장품들을 모두 동등하게 취급하고 있다.
- [0011] WO 2005/054167 A1은 16면에서 글리세롤 염화수소 첨가반응 유출물로부터 증류 또는 증발에 의한 다이클로로프로판올의 회수를 기술하고 있다. WO 2005/054167 A1은 온도 및 압력 또는 진공과 같은 증류 조건을 기술하고 있다.
- [0012] 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 공급되는, 클로로하이드린의 제조 방법을 개시하고 있다. 상기 스트리퍼에서는, 상기 반응 혼합물로부터 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 공급받는다. 상기 미반응된 염화수소의 대부분을 함유하는 상기 스트리퍼로부터의 기상, 상기 수성 염화수소 반응물로부터의 과량의 물 및 상기 반응 혼합물로부터의 부산물인 반응수는, 상기 반응기에 의해 생성되는 증기를 공급받는 증류 컬럼으로 안내되거나 또는 상기 반응기로 직접 재순환된다.
- [0013] 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. 이 습식 공정 역시 증질 부산물의 형성을 최소화하는 구체적인 방법을 기술하고 있지 않다.
- [0014] 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 염화수소는 관형 반응기로 공급되고, 기체 염화수소는 발포-탱크 반응기로 공급된다. 발포-탱크 반응기 내 반응 혼합물로부터 물을 스트리핑시키는 효율을 개선하기 위해 상기 염화수소에 비활성 불순물이 첨가된다. CN 101007751A 역시 증질 부산물의 형성을 최소화하는 구체적인 방법을 기술하고 있지 않다.
- [0015] 본 발명자는 위 공정에 따라 증류 컬럼에 공급된 반응 혼합물 내의 하나 이상의 성분이 증류 중에 증질 부산물을 형성하기 때문에, 연속 재순환 공정에서 증질 부산물의 축적을 방지하기 위해서는 상기 공정으로부터 퍼지(purge)가 필요함을 발견하였다. WO 2005/021476 A1은 바람직하지 않은 생성물의 혼합물을 함유하는 잔류물 처리에 대해서는 기술하고 있지만, WO 2005/021476 A1은 증류 중에 바람직하지 않은 고 비등 폐 생성물의 형성을 최소화하는 방법에 대해서는 기술하고 있지 않다. 상기 증질 부산물 및 퍼지는 재순환 공정에서 다이클로로하이드린의 회수율을 감소시키고 활용가능성이 없는 부산물 폐기와 관련된 비용을 증가시킨다. 부산물의 형성을 감소시키기 위해 이러한 증류 공정을 추가로 개선할 여지가 남아 있다.

- [0016] 따라서, 상기 생성물 다이클로로하이드린을 다중하이드록시화-지방족 탄화수소 화합물의 염화수소 첨가반응 유출물로부터 분리하기 위한 개선된 방법 및 장치의 제공이 요망된다.
- [0017] 또한, 중질 부산물 예컨대 다중하이드록시화-지방족 탄화수소 화합물의 다양한 에터, 글로로하이드린 및 심지어 고분자량 물질 예컨대 염소화된 올리고머의 형성을 최소화하기 위한 방법 및 장치의 제공이 요망된다.
- [0018] 발명의 개요
- [0019] 본 발명의 한 양태는 다이클로로하이드린을 함유하는 반응성 혼합물로부터 다이클로로하이드린의 회수 중에 중질 부산물의 형성을 감소시키는 방법으로서,
- [0020] (a) (1) 다이클로로하이드린, (2) 하나 이상의 클로로하이드린의 에스터, 다중하이드록시화-지방족 탄화수소 화합물의 에스터, 촉매 및/또는 촉매의 에스터의 존재 하에 (a') 하나 이상의 클로로하이드린의 에스터 및/또는 다중하이드록시화-지방족 탄화수소 화합물 및/또는 (b') 하나 이상의 모노클로로하이드린 및/또는 다중하이드록시화-지방족 탄화수소 화합물을 포함하는 하나 이상의 반응성 성분, 및 (3) 임의로는 물, 염소화제, 촉매, 촉매의 에스터 및/또는 중질 부산물을 포함하는 하나 이상의 물질을 포함하는 혼합물을 제공하는 단계; 및
- [0021] (b) 상기 단계 (a)의 혼합물을 총 3개 이상의 이론 단을 갖고 이론 단마다 평균 압력 강하가 1.3 kPa 이하인 하나 이상의 액체-증기 접촉 장치에서 증류하여, 상기 단계 (a)에서 제공되는 혼합물로부터 다이클로로하이드린을 포함하는 하나 이상의 증류물을 분리하는 단계를 포함한다.
- [0022] 본 발명의 한 실시양태는 상기 방법을 포함하며, 이때 상기 액체-증기 접촉 장치의 첫째 및 마지막 이론 단 간의 압력 차는 7 kPa 이하이다.
- [0023] 본 발명의 또 다른 양태는 다이클로로하이드린의 제조 방법으로서, 상기 단계 (a)에서 제공되는 혼합물은 모노클로로하이드린 및/또는 이의 에스터 및/또는 다중하이드록시화-지방족 탄화수소 화합물 및/또는 이의 에스터의 염화수소 첨가반응으로부터 생성되거나 유도된다.
- [0024] 본 발명의 또 다른 양태는 다중하이드록시화-지방족 탄화수소 화합물 및/또는 이의 에스터로부터 다이클로로하이드린을 제조하기에 적합한 장치로서,
- [0025] (1) 하나 이상의 반응기;
- [0026] (2) 총 3개 이상의 이론 단을 갖는 하나 이상의 액체-증기 접촉 장치(상기 액체-증기 접촉 장치의 최고 이론 단에서의 압력이 13 kPa 이하인 경우, 이론 단마다 평균 압력 강하가 1.3 kPa 이하임)를 포함하는 하나 이상의 분리 장치; 및
- [0027] (3) 상기 액체-증기 접촉 장치의 최고 이론 단에서 측정하였을 때 상기 액체-증기 접촉 장치의 압력을 13 kPa 이하로 감소시킬 수 있는, 상기 하나 이상의 분리 장치(2)의 하나 이상의 액체-증기 접촉 장치에 진공을 적용하기 위한 수단
- [0028] 을 포함하며, 이때 상기 하나 이상의 반응기(1)는 상기 하나 이상의 분리 장치(2)에 직접 또는 간접적으로 연결되어 반응기 유출물 스트림을 증류시키기 위해 상기 하나 이상의 반응기(1)로부터 상기 하나 이상의 분리 장치(2)의 상기 하나 이상의 액체-증기 접촉 장치로 유도된다.
- [0029] 본 발명의 한 실시양태는 상기 장치를 포함하며, 이때 상기 액체-증기 접촉 장치의 첫째 및 마지막 이론 단 간의 압력 차는 7 kPa 이하이다.

발명의 상세한 설명

- [0030] 정의:
- [0031] 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 sp^3 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.
- [0032] 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.

- [0033] "글리세린", "글리세롤" 및 "글리세라인", 및 이들의 에스터는 1,2,3-트라이하이드록시프로페인 화합물 및 이의 에스터와 동의어로 사용될 수 있다.
- [0034] 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.
- [0035] 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.
- [0036] 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.
- [0037] 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.
- [0038] 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.
- [0039] "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 포함하지 않는 것으로 한다.
- [0040] "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.
- [0041] 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.
- [0042] 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.
- [0043] "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)에서 제공되는 동일한 혼합물로부터 유도된 동일한 단위 조작에서의 고 비등 분획의 성분들보다 단위 조작의 조건 하에서 휘발성이 더 크다.

- [0044] "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)에서 제공되는 동일한 혼합물로부터 유도된 동일한 단위 조작에서의 저 비등 분획의 성분들보다 휘발성이 더 작다.
- [0045] 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.
- [0046] 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.
- [0047] 혼합물 (a):
- [0048] 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 부분압의 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.
- [0049] 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 첨가반응 완료 후 또는 염화수소 첨가반응을 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.
- [0050] 상기 염화수소 첨가반응은 하나 이상의 염화수소 첨가반응 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.
- [0051] 바람직한 실시양태에서, 상기 염화수소 첨가반응 유출물 스트림의 일부 또는 전부는 PFR로부터의 공급 스트림이거나 또는 함께 플러그 흐름 특성을 자극하는 반응기들의 시스템이다. "플러그 흐름"이란 소정의 용기 또는 용기들의 시스템에서의 흐름 패턴을 지칭하는 것으로, 유체의 모든 요소들이 상기 용기 또는 상기 용기들의 시스템을 통해 동일한 속도로 이동함으로써 모든 유체 요소들이 상기 용기 또는 상기 용기들의 시스템에서 동일한 체류 시간을 갖는다. PFR은 또한 슬러그(slug) 흐름, 피스톤 흐름, 이상적 관형 및 비혼합형 흐름 반응기라고도 한다. 플러그 흐름 반응기에서는 유체의 측면 혼합은 있을 수 있지만, 흐름 경로에 따른 혼합이나 확산은 없어야 한다. 실제로, 보통은 흐름 방향에서 흐름 요소들 간의 몇몇 역혼합 및 확산이 이상적인 플러그 흐름으로부터의 편차를 유발하지만, 이는 이상적인 플러그 흐름 패턴에 가깝게 접근한다. 이는 소위 혼합 반응기, 역-혼합 반응기 또는 교반 탱크 반응기(연속 교반 탱크 반응기(CSTR)이라고도 함)라고 하는 또 다른 유형의 반응기와는 다르고, 이때 상기 용기 내용물은 잘 교반되고 상기 용기 또는 상기 반응기에 걸쳐 균일하여 상기 용기 또는 반응기로부터의 유출 스트림은 상기 반응기 내의 유체와는 동일한 조성물을 갖는다.

- [0052] 또한, PFR은 반응기 시스템에서 조성물 프로파일을 갖는다. 상기 PFR 내로 공급되는 반응물의 농도는 PFR의 흐름 경로를 따라 주입구로부터 배출구까지 감소하고, 생성물의 농도는 PFR의 흐름 경로를 따라 주입구로부터 배출구까지 증가한다. 글리세롤의 염화수소 첨가반응의 경우, HCl과 글리세롤의 농도는 PFR의 주입구로부터 PFR의 배출구까지 감소하지만, 1,3-다이클로로-2-프로판올과 2,3-다이클로로-1-프로판올의 총 농도는 PFR의 주입구로부터 PFR의 배출구까지 감소한다.
- [0053] 상기 염화수소 첨가반응을 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.
- [0054] 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 중질 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.
- [0055] 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.
- [0056] 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 퍼지된 스트림의 유용한 부분을 회수하기 위해 퍼지된 스트림을 추가로 처리할 수 있다.
- [0057] 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 첨가반응 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.
- [0058] 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.
- [0059] 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 때문에, DCH를 액상으로 유지하기 위한 바람직한 온도 범위는 압력 조건을 증가시킴으로써 증가시킬 수 있다.
- [0060] 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.
- [0061] 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 포함하

는 하나 이상의 물질을 포함한다. 또한, 부가적인 임의적 성분들이 출발 물질, 반응 조건 및 본 발명에 따른 염화수소 첨가반응과 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.

[0062] 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.

[0063] 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.

[0064] 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.

[0065] 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.

[0066] 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.

[0067] 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.

[0068] 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 첨가반응을 더 가속시키기 위해 존재할 수도 있다.

[0069] 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 포스포산이 포함된다.

[0070] 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, 글

리콜산, 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.

[0071] 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 첨가반응 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.

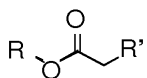
[0072] 또한, 특정 촉매들은 대기압 초과, 대기압 또는 대기압 미만, 특히 물이 반응 혼합물로부터 연속적 또는 주기적으로 제거되어 바람직하게는 본 발명에 따른 DCH를 회수하는 경우에서와 같이 비교적 높은 수준으로 전환율을 높이는 환경 하에서 유리하게 사용될 수 있다. 예를 들어, MAHC의 염화수소 첨가반응은 MAHC와 촉매의 혼합물 내로 염화수소 기체를 도입 접촉시킴으로써 예컨대 액상 반응 혼합물을 통해 염화수소 기체를 살포함으로써 수행될 수 있다. 이러한 공정에서, 휘발성이 낮은 촉매 예컨대 6-하이드록시헥사노산, 4-아미노뷰티르산; 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.

[0073] 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.

[0074] 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.

[0075] 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 알코아릴 기; 또는 이들의 조합을 포함하고; 작용기 "R"은 수소, 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 전이 금속 또는 탄화수소 작용기를 포함할 수 있다.

화학식 a



[0076]

[0077] 촉매가 재순환되어 반복 사용되는 경우, 이러한 재순환된 촉매들은 존재하는 MAHC의 물량을 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.

[0078] 바람직한 실시양태에서, 혼합물 (a)은 물 예컨대 염화수소 첨가반응의 부산물로 생성된 물, 염화수소 첨가반응을 위한 출발 물질 중에 존재하는 물 및/또는 스트리핑제로 도입되는 물을 포함한다. 혼합물 (a)은 1중량% 이상, 더욱 바람직하게는 5중량% 이상, 90중량% 이하, 더욱 바람직하게는 50중량% 이하, 더욱더 바람직하게는 20중량% 이하, 가장 바람직하게는 10중량% 이하의 물을 함유할 수 있다.

[0079] 단계 (a)의 혼합물은 액상과 기상의 조합일 수 있다. 한 실시양태에서, 단계 (a)의 혼합물은 단계 (b) 전에 염화수소 첨가반응 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 액체-증기 접촉 장치를 포함하는 분리 시스템에서, 임의로 단계 (b)에서 액체-증기 접촉 장치와 별도로 또는 통합된 플래쉬 용기에 의해 수행될 수 있다.

[0080] 혼합물 (a)로부터 DCH의 회수:

[0081] 상기 혼합물로부터 DCH의 회수는 환류 조건 하에 상기 혼합물을 증류 또는 분별화하여 상기 혼합물로부터 하나 이상의 상기 확인된 DCH를 포함하는 제 1 기상 유출물 스트림과 상기 제 1 기상 유출물의 압력에서 상기 혼합물에 존재하는 DCH 및 물의 비점 이상의 제 1 온도를 갖는 물로 분리하는 것을 포함한다.

[0082] 상기 제 1 기상 유출물 스트림은 하나 이상의 상기 확인된 DCH 예컨대 2-클로로-1,3-프로페인다이올 및/또는 3-클로로-1,2-프로페인다이올 및 이들의 에스터; 하나 이상의 상기 확인된 MAHC; 및/또는 염소화제, 촉매 및/또는 촉매의 에스터를 포함하는 하나 이상의 상기 확인된 물질을 함유할 수 있다. 증류 또는 분별화 단계 (a)는 상기 증류 또는 분별화 단계에 공급되는 혼합물보다 상기 제 1 기상 유출물 스트림 내 DCH의 농도를 풍부히 한다.

[0083] 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, 160℃ 이하, 바람직하게는 150℃ 이하, 더욱 바람직하게는 140℃ 이하, 더욱더 바람직하게는 130℃ 이하, 가장 바람직하게는 120℃ 이하에서 수행된다.

[0084] 비교적 온화한 분리 조건은 증류 바닥의 온도를 감소시켜 단계 (b) 동안 중질 부산물의 형성 속도를 감소시키는 것을 포함할 수 있다. 증류 컬럼이 더 낮은 바닥 온도에서 작동되는 경우에 안전성 및 효율성이 개선된다. 또한, 더 낮은 바닥 온도는 공정 사고 예컨대 플랜트에 대한 진공 손실 또는 전력 손실의 경우에 통제불능 반응 (run away reaction)의 위험을 감소시킨다.

[0085] 컬럼 바닥에서 낮은 온도를 달성하는 하나의 방법은 상기 컬럼의 상부 압력이 100 kPa 미만, 바람직하게는 50 kPa 미만, 더욱 바람직하게는 10 kPa 미만, 더욱더 바람직하게는 5 kPa 미만, 가장 바람직하게는 2 kPa, 및 0.1 kPa 초과, 바람직하게는 0.5 kPa 초과, 가장 바람직하게는 1 kPa 초과로 유지되는 진공 하에 상기 컬럼을 작동시키는 것이다. 상기 컬럼에서의 저압은 상기 컬럼의 바닥에서의 더 낮은 온도를 달성하는 데 도움을 주지만, 이는 컬럼 크기의 증가 및 저압에 필요한 작동 비용의 증가와 균형을 이루어야 한다. 컬럼 크기의 증가는 컬럼 및 컬럼 내장품의 자본 비용을 증가시킨다.

[0086] 단계 (b)는 바람직하게는 증류 컬럼 예컨대 분별 증류 컬럼에서 수행된다. 적합한 증류 컬럼의 예로는 플레이트 또는 트레이 컬럼, 기포 캡 컬럼 및 충전된 컬럼 등이 포함된다.

[0087] 상기 하나 이상의 액체-증기 접촉 장치는 바람직하게는 충전된 증류 컬럼이다. 기-액 접촉을 위한 이들 내부에 충전 부재들을 갖는 컬럼을 충전된 컬럼이라 한다. 상기 충전된 컬럼은 보통 상기 충전 부재들을 상기 컬럼 내로 쌓아 충전 층을 형성하는 임의의 패킹 구조를 형성함으로써 랜덤하게 배향되는 충전 물질로 채워진다. 많은 랜덤 패킹 유형이 상업적으로 이용가능하고 수개 유형은 통용되고 있다. 상업적으로 이용가능한 랜덤 패킹의 몇몇은 라시히링(raschig ring), 버얼 새들(berl saddle), 텔러레트(tellerette), 폴링(pall ring), 인탈록스(Intalox) 새들, IMTP 등이다. 다르게는, 강성 또는 배열된 패킹 재료의 보다 큰 섹션, 소위 구조화된 패킹이 상기 컬럼 내로 조심스럽게 삽입될 수 있다. 랜덤 패킹은 보통 더 싸다. 구조화된(배향된, 정렬된 또는 스택) 패킹은, 예를 들어 니트 와이어, 골판 슈트 및 다공질 슈트로 제조될 수 있다. 상업적으로 이용가능한 구조화된 패킹의 몇몇은 코치 플렉시팩(Koch Flecipac), 술저 멜라팩(Sulzer Mellapak), 코치 비엑스(Koch BX) 등이

다. 본 발명의 공정 및 장비에 사용된 상기 패킹 또는 내장품은 바람직하게는 적합한 구조 재료로 제조되어 부식 저항성을 제공하고 양호한 액체-젖음성을 제공한다.

- [0088] 상기 컬럼의 바닥에서 저온을 달성하는 또 다른 양태는 상기 컬럼 또는 컬럼들에서의 압력 강하를 최소화하는 것이다. 컬럼 예컨대 증류 컬럼에서의 압력 강하는 상기 컬럼에 사용되는 내장품의 유형에 의존한다. 상기 컬럼에 사용된 내장품의 유형은 이들이 이론적인 평형 단마다 최소의 압력 강하를 요하도록 해야 한다. 충전된 컬럼은 이론 단마다 플레이트 또는 트레이 컬럼보다 더 낮은 압력 강하를 갖는다. 상기 충전된 컬럼(들)에 선택된 패킹은 이용가능한 이론 단마다 가장 낮은 압력 강하 중 하나를 가져야 한다. 구조화된 패킹은 랜덤 패킹보다 더 낮은 이론 단마다의 압력 강하를 갖는다. 따라서, 구조화된 패킹은 본 발명의 하나의 바람직한 선택적 실시양태이다.
- [0089] 단계 (b) 동안 첫째 및 마지막 이론 단 간의 평균 압력 강하는 이론 단마다 1.3 kPa 이하, 바람직하게는 1 kPa 이하, 더욱 바람직하게는 0.7 kPa 이하, 더욱더 바람직하게는 0.4 kPa 이하이다.
- [0090] 더욱 흔하게는 소위 이론 단이라고 하는 이론적 평형 단은 화학 공학 분야, 더욱 특히 증류 분야에서 잘 확립된 원리이다. 페리(Perry)의 화학공학 핸드북, 제7판, 13 내지 14면에서 이론적 평형 단을 정의하고 있다. 필요한 이론적 평형 단의 개수는 실제의 접촉 트레이 등가 개수 또는 패킹 높이로 전환된다. 트레이를 갖는 컬럼에서, 실제의 트레이 효율은 항상 100% 미만이어서, 이론 단보다 더 많은 트레이를 요구한다.
- [0091] 또한, 컬럼의 전체 압력 강하, 즉 컬럼의 첫째 및 마지막 이론 단 간의 압력 차이를 최소화하기 위해서는 컬럼 내에 필요한 개수보다 더 많은 단을 설치하지 않는 것이 중요하다. 충전 컬럼에서의 패킹 높이의 최소화는 컬럼에서의 압력 강하를 최소화한다. 컬럼에서의 전체 압력 강하는 7 kPa 이하, 바람직하게는 5 kPa 이하, 더욱 바람직하게는 3 kPa 이하여야 한다.
- [0092] 필요한 이론적 평형 단의 개수는 분리할 성분들, 이들의 상대 휘발도, 및 경질 및 중질 주요 성분들 간의 바람직한 분리도에 의존한다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 1-MCH는 중질 키(heavy key) 달리 말하면 증류물에서 관심 있는 중요 중질 성분인 반면 1,3-DCH는, 경질 키(light key)를 형성하는, 컬럼 바닥에서 관심 있는 중요 경질 성분이다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 바람직한 증류물 중의 1-MCH의 농도는 1중량% 미만, 바람직하게는 0.1중량% 미만, 더욱 바람직하게는 500 중량ppm 미만, 가장 바람직하게는 100 중량ppm 미만이다. 컬럼의 바닥에서 (1,3-DCH 및 2,3-DCH 둘 다를 포함하는) 매우 낮은 농도의 DCH를 달성하는 것은 연속 사이클 공정에서 중요하지 않은데, 왜냐하면 전체 회수되는 DCH 수율이 이것에 의해 상당히 영향을 받지 않기 때문이다. 물론, 장비 크기를 최소화하기 위해 컬럼 바닥에서는 가능한 한 낮은 DCH 농도를 갖는 것이 바람직하지만, 그렇게 함은 바닥에서의 온도의 증가를 초래하고, 결과적으로는 바닥에 더 큰 속도의 중질 부산물 형성 속도를 유발하게 된다. 컬럼 바닥에서의 온도를 최소화함으로써 상기 중질 부산물의 형성을 최소화하는 것이 바람직하다.
- [0093] 따라서, 본 발명의 또 다른 실시양태는 컬럼 바닥에 충분한 농도의 DCH를 유지하여 선택된 압력에서 컬럼 바닥에서의 바람직한 온도를 달성하는 것이다. 컬럼 바닥에서의 전체 DCH 농도는 1중량% 이상, 바람직하게는 5중량% 이상, 더욱 바람직하게는 10중량% 이상, 더욱더 바람직하게는 15중량% 이상; 및 30중량% 이하, 바람직하게는 25중량% 미만이어야 한다.
- [0094] 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 스팀 스트리핑은, 상기 컬럼을 보다 높은 온도에서 작동하게 하면서 상기 공정 재료를 비교적 낮은 온도에서 유지시키게 하는 바람직한 분리의 경우에 이용될 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 회전식 진공 펌프 또는 다단계의 스팀-제트 배출기의 사용을 요한다. 또한, 비교적 높은 증류 컬럼 압력 조작은 컬럼 크기를 줄여 상환해야되는 자본 투자 비용을 감소시킨다.
- [0095] 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.
- [0096] 단계 (b)는 바람직하게는 단계 (b)의 고 비등 분획 중의 중질 부산물의 양이 단계 (a)에서 제공되는 혼합물 중의 중질 부산물의 양을 기준으로 120% 이하, 더욱 바람직하게는 110% 이하, 더욱더 바람직하게는 105% 이하, 더

욱더 바람직하게는 102% 이하가 되는 조건 하에서 수행된다. 상기 공정에서의 중질 및 바람직하지 않은 부산물 형성의 최소화는, 상기 공정이 연속 재순환 공정으로 작동되는 경우, 상기 공정에서 중질 부산물의 축적을 방지하는 데 필요한 공정 퍼지를 감소시키도록 한다. 퍼지 스트림은 공정에 사용가능한 성분 예컨대 다이클로로하이드린, 모노클로로하이드린, MAHC, 촉매 및/또는 이들의 에스터를 함유할 수 있다. 따라서, 퍼지의 최소화는 다이클로로하이드린의 증가된 수율을 초래한다.

[0097] 단계 (a)에서 제공되는 혼합물은 예컨대 중간 플래쉬 용기를 통해 상기 혼합물을 증류 및/또는 분별화하기 이전에 압력 강하 단계를 통과하여, 증류 또는 분별화 동안 압력을 감소시키고 혼합물의 플래싱 경향을 감소시킬 수 있다. 또한, 상기 플래쉬 용기는 서지(surge) 또는 완충 용기로 작용하여 증류 및/또는 분별화 단계 상류의 흐름 교란이나 서지의 충격을 줄일 수 있고, 상기 혼합물의 흐름을 상기 증류 및/또는 분별화 단계 내로 조절하는 것을 도울 수도 있다.

[0098] 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 도입된다.

[0099] 상기 공정 단계들은 서로 독립적으로 또는 동시에 수행될 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 상기 공정 단계들 중 하나 이상은 서로 동시에 수행된다.

[0100] 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.

[0101] 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.

[0102] 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 단계 (d)에서 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.

[0103] 상기 하나 이상의 분리 장치(2)는 바람직하게는 상기 하나 이상의 반응기(1)에 연결되어 증류 잔류물 유출물을 증류 잔류물의 재순환을 위해 하나 이상의 분리 장치(2)의 하나 이상의 액체-증기 접촉 장치로부터 하나 이상의 반응기(1)로 유도한다.

[0104] 상기 하나 이상의 분리 장치는 바람직하게는 하나 이상의 반응기(1)와 하나 이상의 액체-증기 접촉 장치 사이에서 연결된 플래쉬 용기를 포함하여 반응기 유출물 스트림을 기상 반응기 유출물 스트림과 액상 반응기 유출물 스트림으로 분리하고 상기 액상 유출물과 상기 기상 유출물 둘 다를 하나 이상의 액체-증기 접촉 장치로 유도한다.

[0105] 상기 실시예는 단지 예시 목적을 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위를 제한하고자 하는 것이 아니다.

실시예

[0106] 실시예에 사용된 장비

[0107] 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.

[0108] 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 진공

을 제공하는 진공 펌프로 들어간다. 제 2 응축기로부터의 제 2 응축된 액상 유출물은 생성물로 수집된다.

실시예 1

이 실시예에서는, DCH 회수 공정을 표 1에 나타난 공급물 조성 및 조건에 기초하여 본 발명에 따라 수행한다.

표 1

증류 컬럼 공정 조건		단위
컬럼 상부 압력	1.6	kPa
컬럼 상부 온도	50	℃
컬럼 바닥 압력	2.9	kPa
컬럼 바닥 온도	113	℃
컬럼에 걸친 압력 강하	1.3	kPa

증류 데이터를 표 2에 나타내었다.

표 2

항목	공급물	벤트	전체 상부 생성물	바닥 생성물	단위
유속	2.534	나머지	1.018	1.468	kg/hr
H ₂ O	8.9		21.2	0	중량%
HCl	3.3		7.6	0	중량%
1,3-다이클로로-2-프로판올	33.1		69.5	7.4	중량%
2,3-다이클로로-1-프로판올	7.1		1.8	11.0	중량%
3-클로로-1,2-프로페인다이올	8.1		-	15.7	중량%
2-클로로-1,3-프로페인다이올	12.2	-	-	21.0	중량%
글리세린	15.6	-	0	25.0	중량%
중질물	7.5			12.6	중량%
기타 성분	4.2		0	7.3	중량%

상기 표 2는, 다이클로로하이드린을 포함하는 스트림이 주로 다이클로로하이드린을 포함하는 상부 생성물 스트림 및 상기 공급물 스트림 중 더 중질의 성분들 예컨대 모노클로로하이드린, 글리세롤 및 기타 성분들(측정가능한 중질물의 형성 없이 촉매 및 이의 에스터, 에터 및 비교적 고분자량 화합물을 포함함)을 포함하는 바닥 생성물 스트림으로 분리되었다. 상기 표 2에 제공된 측정치는 당해 분야 숙련자들에게 허용가능한 약 +/-5%의 실험 측정 오차 범위에 내에 든다.

전체 연속 재순환 공정(표 2에는 도시되어 있지 않음)에서의 부산물 형성 속도는 상기 공정에서 생성되는 DCH 양의 2% 미만이었다.

실시예 2 내지 4 및 비교예 A 내지 C

하기에 제시된 추가 실시예는 증류 컬럼의 공정 시뮬레이션에 기초한 것이다. 상기 증류 공정 모델 결과는 실험 데이터와 잘 대비된다. 이 공정 모델을 사용하여 컬럼에서의 압력 강하 효과 및 그의 컬럼 바닥 온도에 대한 효과를 시뮬레이션하였다. 하기 실시예에 나타난 바와 같이, 컬럼 바닥에서의 온도는 컬럼의 상부에서의 압력, 컬럼에서의 압력 강하 및 컬럼 바닥에서의 공정 재료의 조성에 의존한다. 실시예 3은 실시예 2와 비교시 다이클로로하이드린 농도의 감소 결과로 컬럼 바닥에서의 증가된 온도의 효과를 나타내고 있다. 실시예 4는 실시예 2와 비교시 컬럼에서의 증가된 압력 강하의 결과로 컬럼 바닥에서의 증가된 온도의 효과를 나타내고 있다. 비교예 A 내지 C는, 컬럼 유형이 충전형에서 플레이트형으로 바뀌었을 때 컬럼에서의 압력 강하의 추가 증가 효과를 나타내고 있다. 그 결과는 컬럼 바닥에서의 증가된 온도이다. 컬럼 바닥에서의 더 높은 온도는 상기 공정에서 고분자량의 형성 속도를 더 크게 하고, 이는 공정 수율 손실로 이어지며, 또한 공정 내 중질물의 축적을 제어하기 위해 공정으로부터의 퍼지 속도를 증가시키기 때문에 폐기 비용이 더 커진다.

컴퓨터 시뮬레이션은 하기 표 3으로 나타난 증류 데이터를 생성하였다.

표 3

[0119]

	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 A	비교예 B	비교예 C
컬럼 유형	충전형	충전형	충전형	관형	관형	관형
응축기 및 재비기를 포함한 총 이론 단	7	7	7	7	7	7
공급 단 (단 이상)	5	5	5	5	5	5
컬럼 상부 압력(mmHg)	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33
환류 비	10	10	10	10	10	10
컬럼에 따른 압력 강하(mmHg)	10	10	20	50	50	100
컬럼 바닥 압력(mmHg)	20	20	30	60	60	110
컬럼 바닥내 다이클로로하이드린(중량%)	10	4.8	10	10	4.8	20
컬럼 바닥 온도(℃)	116	126	126	144	153	149