

(45) 공고일자	2024년09월12일
(11) 등록번호	10-2706899
(24) 등록일자	2024년09월10일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 17/275 (2006.01) C07C 17/383 (2006.01)
C07C 19/01 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07C 17/275 (2013.01)
C07C 17/383 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7019044(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2017년07월24일
심사청구일자 2023년06월30일
- (85) 번역문제출일자 2023년06월05일
- (65) 공개번호 10-2023-0087618
- (43) 공개일자 2023년06월16일
- (62) 원출원 특허 10-2019-7003829
원출원일자(국제) 2017년07월24일
심사청구일자 2020년07월10일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2017/043469
- (87) 국제공개번호 WO 2018/022488
국제공개일자 2018년02월01일
- (30) 우선권주장
62/366,674 2016년07월26일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2016509001 A*
WO2015175791 A1*
JP2014520940 A
US06313360 B1
- *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
옥시덴탈 케미컬 코퍼레이션
 미국, 텍사스 75254, 달라스, 엔. 달라스 파크웨이 14555
- (72) 발명자
도킨스, 존 엘.
 미국 67037 캔자스 더비 오크 포레스트 114
홀리스, 대릴
 미국 67031 캔자스 콘웨이 스프링스 엔. 12번가 421
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
남호현

심사관 : 전지은

(54) 발명의 명칭 **할로젠화 프로판을 제조하는 방법**

액상 반응 혼합물 및 반응 혼합물 상의 헤드 스페이스를 포함하는 탱크 반응기 내 사염화 탄소 및 에틸렌을 반응시켜 염화 프로판을 제조하는 방법으로서, 반응 혼합물을 교반하는 동안 에틸렌 가스는 액상 반응 혼합물로부터 헤드 스페이스로 확산되며, 반응 혼합물을 교반하는 혼합 장치 내 도관을 통해 헤드 스페이스 내 에틸렌을 반응

(뒷면에 계속)

혼합물로 다시 이동시키는 것을 특징으로 한다.

(52) CPC특허분류

C07C 19/01 (2013.01)

(72) 발명자

크레이머, 케이스 에스.

미국 67002 캔자스 앤도버 이. 크레센트 레이크스
드라이브 609

콜더우드, 브라이언

미국 67212 캔자스 위치토 더블유. 파 레인 9801

명세서

청구범위

청구항 1

염화 프로판을 제조하는 방법에 있어서,

(i) 연속적으로 교반된 슬러리를 형성하기 위해 슬러리 혼합 탱크 내에서 비수용성인 또는 부분적으로 수용성인 촉매 또는 촉매 전구체와 사염화 탄소의 혼합물을 연속적으로 교반하는 단계;

(ii) 상기 슬러리 혼합 탱크로부터의 상기 연속적으로 교반된 슬러리를 반응기에 투입하는 단계로서, 상기 슬러리 혼합 탱크는 상기 반응기와 분리되어 있으며 상기 반응기와 유체 연통하는 것인, 상기 반응기에 투입하는 단계;

(iii) 상기 반응기에 올레핀을 투입하는 단계; 및

(iv) 상기 반응기 내 액상 반응 혼합물 내에서 비수용성인 또는 부분적으로 수용성인 촉매 또는 촉매 전구체의 존재 하에 상기 사염화 탄소를 상기 올레핀과 반응시키는 단계

를 포함하는, 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 연속적으로 교반하는 단계는 연속-교반 슬러리 탱크 내에서 일어나는 것인, 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 연속적으로 교반하는 단계는 슬러리 루프를 통한 상기 슬러리의 연속 순환에 의해 일어나는 것인, 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 촉매는 철 분말이고, 상기 올레핀은 에틸렌이며, 상기 슬러리 내 철 분말의 농도는 0.02 내지 5.0 wt%인, 제조 방법.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 사염화 탄소 및 올레핀은 반응기 내에서 반응되는 것이고, 상기 슬러리 루프는 상기 반응기 내 압력을 초과하는 압력으로 유지되는 것이며, 상기 슬러리 루프 내 상기 슬러리의 온도는 사염화 탄소의 끓는점 아래의 온도로 유지되는 것인, 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2016.07.26에 출원되고 본 출원에 참조로서 통합된 미국 임시 출원 일련 번호 62/366,674의 이익을 주장한다.

[0002] 본 발명의 실시예는 사염화 탄소(carbon tetrachloride) 및 올레핀을 반응시킴으로써 제조되는 할로겐화 프로판(halogenated propane)의 제조방법을 가르킨다.

배경 기술

[0003] 산업적으로 중요한 수소화불화탄소(hydrofluorocarbon), 예를 들어 냉매 및 발포제로 사용되는 수소화불화탄소는 수소화염화탄소(hydrochlorocarbon) 원료로부터 제조된다. 예를 들어, 1,1,1,3,3-펜타플루오로프로판(1,1,1,3,3-pentafluoropropane)(HFC-245fa)는 널리 사용되는 수소화불화탄소로서 미국 등록특허공보 6,313,360에 따르면, 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판(1,1,1,3,3-pentachloropropane)(HCC-240fa) 원료로부터 제조될 수 있다.

[0004] 미국 등록특허공보 6,313,360에 따르면, 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판은 사염화 탄소 및 염화 비닐(vinyl chloride)을 철 촉매 및 인산트리부틸(tributylphosphate)의 존재 하에 반응시킴으로써 합성될 수 있다. 염화 비닐은 액체 또는 증기로서 반응기에 공급되며, 금속성의 철은 바람직하게, 사염화 탄소 내 슬러리의 형태로서 반응기에 추가된다. 반응기 내용물들은 바람직하게 침강 튜브를 통해 반응기로부터 연속적으로 배출되며 이는 반응기 내 미전화된 금속성 철을 유지하기 위함이다. 이 과정은 반응기 내 형성된 정지 구역(still zone)으로부터 반응기 유출물을 배출함으로써 향상된다. 반응기 유출물은 촉매를 회수하기 위하여 그리고 바람직한 1,1,1,3,3-펜타클로로프로판 생성물을 궁극적으로 분리하기 위하여 증류된다. 미국 공개특허공보 2012/0310020은 사염화 탄소, 인산트리부틸 및 철 분말이 미리 투입된 반응기 내로 염화 비닐을 증기로서 침적관 또는 스폰지 형태의 가스 디퓨저를 통해 공급함으로써 반응기 내 폴리염화비닐의 생성이 감소될 수 있음을 제안하고 있다.

[0005] 수소화불화올레핀은 수소화불화탄소의 대체재로서 겨냥되어 왔다. 예를 들어, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜(2,3,3,3-tetrafluoropropene)(HFO-1234yf)은 자동차 공조 장치 내 냉매로서 사용되는 1,1,1,2-테트라플루오로에탄(1,1,1,2-tetrafluoroethane)(R-134a)의 대체재로서 제안되어 왔다. 수소화불화탄소에서와 같이, 염화 유기체(chlorinated organic)는 수소화불화올레핀의 합성에 있어 중요한 역할을 한다. 예를 들어, 미국 공개특허공보 2009/0030247 및 2014/0256995은 1,1,2,3-테트라클로로프로펜(1,1,2,3-tetrachloropropene)(HCC-1230xa)는 2,3,3,3-테트라플루오로프로판(2,3,3,3-tetrafluoropropane)(HFO-1234yf)을 제조하는데 유리한 초기 분자(starting molecule)임을 교시한다.

[0006] 미국 공개특허공보 2009/0216055는 1,1,2,3-테트라클로로프로펜(1,1,2,3-tetrachloropropene)(HCC-1230xa)이 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판(1,1,1,2,3-pentachloropropane)을 탈수소화염화함으로써 제조될 수 있음을 1,1,1,2,3-펜타클로로프로판은 단일 반응기 내 1,1,1,3-테트라클로로프로판(1,1,1,3-tetrachloropropene)(HCC-250fb)을 루이스 산의 존재 하에 염소와 반응시킴으로써 제조될 수 있음을 교시한다. 미국 공개특허공보 2004/0225166에 따르면, 1,1,1,3-테트라클로로프로판은 금속성 철, 용해된 철(II) 및 철(III) 화합물 및 유기인산 조촉매(organophosphate cocatalyst)의 존재 하에 사염화 탄소 및 에틸렌을 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 미국 공개특허공보 2004/0225166은 액상 반응물과 금속성 철 표면 간에 충분한 접촉을 제공하기 위해, 에틸렌이 액상 내 지속적으로 용해될 수 있도록 액상 반응물과 반응기 헤드 스페이스 내 증기 간에 충분한 접촉을 제공하기 위해, 그리고 충분한 온도 제어가 가능하도록 반응 혼합물과 열 전달기 표면 간의 충분한 접촉을 제공하기 위해 사염화 탄소 및 에틸렌의 반응이 일어나는 반응기를 교반할 것을 교시한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 1,1,1,3-테트라클로로프로판은 중요한 할로겐화 프로판이기 때문에, 이의 제조에 있어 사용되는 합성 기술의 개선에 대한 요구가 남아 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 하나 이상의 실시예는, 액상 반응 혼합물 및 반응 혼합물 상의 헤드 스페이스를 포함하는 탱크 반응기 내 사염화 탄소 및 에틸렌을 반응시켜 염화 프로판을 제조하는 방법으로서, 에틸렌 가스는 반응 혼합물을 교반하는 동안 액상 반응 혼합물로부터 헤드 스페이스로 확산되며, 반응 혼합물을 교반하는 혼합 장치 내 도관을

통해 헤드 스페이스 내 에틸렌을 반응 혼합물로 다시 이동시키는 것을 특징으로 하는 제조방법을 제공한다.

[0009] 본 발명의 다른 실시예는, 액상 반응 혼합물 내 사염화 탄소 및 올레핀을 비수용성인 또는 부분적으로 수용성인 촉매 또는 촉매 전구체의 존재 하에 반응시켜 염화 프로판을 제조하는 방법으로서, 연속적으로 교반되는 슬러리 내 반응 혼합물에 촉매 또는 촉매 전구체를 투입하는 것을 특징으로 하는 제조방법을 제공한다.

[0010] 본 발명의 또 다른 실시예는, 탱크 반응기 내 연속적으로 교반되는 액상 반응 혼합물 내 사염화 탄소 및 올레핀을 비수용성인 또는 부분적으로 수용성인 촉매 또는 촉매 전구체의 존재 하에 반응시켜 염화 프로판을 제조하는 방법으로서, 탱크 반응기로부터 반응기의 정지 구역으로부터 염화 프로판 생성물을 제거하는 것을 특징으로 하는 제조방법을 제공한다.

[0011] 본 발명의 또 다른 실시예는, 철 및 선택적으로 철 화합물을 포함하는 미정제 염화 프로판 스트림을 증류법에 의해 정제하는 방법으로서, 증류 기둥 및 리보일러 내 반응 또는 침전물의 형성을 억제하는 조건에서 작동하는 리보일러 내에서 미정제 생성물 스트림을 가열하는 것을 특징으로 하는 정제방법을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 슬러리 루프를 포함하는 본 발명의 실시예에 따른 염화 프로판을 제조하기 위한 시스템의 개략도이다.

도 2는 본 발명의 하나 이상의 실시예를 실시함에 있어 사용되는 추가 반응기의 단면도이다.

도 3은 도 2의 3-3 선을 따라 취한 단면도이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 염화 프로판을 포함하는 미정제 스트림을 정제하기 위한 시스템의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본 발명의 실시예는, 적어도 부분적으로, 염화 프로판을 제조하는 방법의 발견에 기초한다. 하나 이상의 실시예에 따르면, 사염화 탄소는 흡인 교반기(aspirating agitator)가 구비된 반응기 내 에틸렌과 반응된다. 따라서, 선행 기술은 사염화 탄소 및 증기 상(phase)에 있는 에틸렌 간에 충분한 접촉을 제공할 목적으로 액상 내용물(즉, 사염화 탄소)를 혼합할 필요성을 제안하지만, 지금은 반응기의 헤드 스페이스 내 위치한 에틸렌을 흡인 교반기의 사용을 통해 반응 구역으로(즉, 액상으로) 이동시킴으로써 반응 효율이 실현될 수 있음이 고려된다.

[0014] 다른 실시예에 따르면, 염화 프로판은 철-기반 촉매의 존재 하에 사염화 탄소를 올레핀(예를 들어, 에틸렌)과 반응시킴으로써 제조된다. 철은 순환 루프 내 작동하는 연속 교반 슬러리 탱크로부터 반응기에 투입된다. 따라서, 선행 기술은 슬러리 내 철 금속을 사염화 탄소와 함께 전달할 것을 요구하지만, 지금은 슬러리 내 철 금속의 전달을 개선함으로써 생산 효율이 실현될 수 있음이 고려된다. 추가적으로, 이러한 역동적인 순환 루프는 다른 물질들, 예를 들어 다른 촉매성 물질 또는 리간드를 반응기로 전달할 수 있는 능력을 제공한다.

[0015] 또 다른 실시예에 따르면, 염화 프로판은 철-기반 촉매의 존재 하에 사염화 탄소를 올레핀(예를 들어, 에틸렌)과 반응시킴으로써 제조되며 염화 프로판은 반응기 내 형성된 정지 구역으로부터 배출하는 원뿔 형상의 배출 노즐을 통해 반응 구역으로부터 제거된다. 하나 이상의 실시예에서, 정지 구역은 액상 흐름 속도를 최소화하기 위하여 구성되며 이에 의하여 반응기 헤드 스페이스로 기상의 반응물이 상승하는 것을 허용하면서 철 침강을 최대화할 수 있다. 따라서, 선행 기술이 정지 구역으로부터 반응기 유체를 취출하는 것과 관련된 이점을 제안하지만, 지금은 구체적인 반응기 설계가 공정 효율성을 실현할 수 있음이 고려된다.

[0016] 본 발명의 또 다른 실시예는 강제 순환식 리보일러 내에서 액상 혼합물을 가열하는 증류 기술을 사용함으로써 염화 프로판(예를 들어, 1,1,1,3-테트라클로로프로판)을 촉매성 물질(예를 들어, 철 종류)을 포함하는 더 무거운 화합물로부터 분리시키는 정제 기술을 가르킨다. 유체 속도 및 열 플럭스는 정제 시스템 내 파울링(fouling) 현상을 방지하기 위해 유지된다. 실제로, 정제 시스템 내 국부화된 열 점(hot spot)은 촉매 잔여물을 시스템의 표면 상에서 베이킹을 야기하는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 선행 기술이 염화 프로판을 정제하기 위한 증류 기술을 제안하지만, 지금은 구체적인 증류 시스템이 공정 효율성을 실현할 수 있음이 고려된다.

[0017] 프로세스 개요

[0018] 위에서 제안된 바와 같이, 본 발명의 과정들은 일반적으로 사염화 탄소 및 올레핀을 반응시켜 염화 탄화수소(chlorinated hydrocarbon)를 제조하는 것과 관련된다. 이러한 반응들은 종래 일반적으로 알려져 있으며, 따라서 미국 등록특허공보 6,313,360 및 미국 공개특허공보 2004/0225166 및 2009/0216055가 참조로서 여기에 통합되어 있다. 본 발명의 실시예의 실시는, 비록 이러한 반응들에 일반적으로 사용되는 올레핀은 에틸렌 및 염화

비닐을 포함하지만, 반응물로서 사용되는 올레핀에 의하여 반드시 제한되는 것은 아니다. 통상의 기술자가 이해하는 바와 같이, 에틸렌은 기상의 올레핀이며, 따라서 본 발명의 실시예에는 에틸렌이 반응물로서 사용되었을 때의 분명한 이점을 제공할 것이다. 다른 실시예에는 염화 비닐이 반응물로서 사용하였을 때 특히 유익할 수 있다. 비록 통상의 기술자는 다른 올레핀 또한 마찬가지로 사용될 수 있음을 이해하겠지만, 어떠한 경우에도, 다음의 실시예들은 특정 올레핀(예를 들어, 에틸렌)을 참조하여 기술될 것이다. 또한, 사염화 탄소 및 올레핀 간의 반응은 다양한 촉매 종류를 사용함으로써 촉진될(catalyzed) 수 있으며, 촉매 종류 중 다수는 반응 매체 내 비수용성인 또는 오직 부분적으로 수용성인 종이거나 또는 이로부터 유래하는 것이다. 일반적인 촉매 또는 촉매 전구체는 철이므로, 본 발명의 실시예에는 철을 참조하여 기술될 것이지만, 통상의 기술자는 본 발명의 실시예가 다른 비수용성인 또는 부분적으로 수용성인 촉매 또는 촉매 전구체의 사용으로 확장될 수 있음을 이해할 것이다. 추가적으로 통상의 기술자는 이러한 비수용성인 또는 부분적으로 수용성인 촉매는 이 촉매를 보완할 것으로 믿어지는 조촉매 또는 리간드와 함께 사용될 것을 이해할 것이다. 예를 들어, 인산트리뷰틸은 철 촉매와 함께 사용되어 왔다. 따라서, 본 발명의 실시예에는 인산트리뷰틸을 철과 함께 사용되는 조촉매 또는 리간드로서 참조하여 기술될 것이지만, 통상의 기술자는 본 발명이 다른 조촉매 또는 리간드의 사용으로 확장될 수 있음을 이해할 것이다.

[0019] 본 발명의 하나 이상의 공정은 도 1을 참조하여 기술될 수 있다. 도시된 바와 같이, 시스템(11)은 (추가 반응기(51)로 언급될 수 있는) 반응기(51)와 도관 루프(41)를 통해 유체 연통하는 철 슬러리 혼합 탱크(21)를 포함한다. 슬러리 탱크(21)는 유입구(22)를 통해 사염화 탄소(31)를, 유입구(23)를 통해 철 분말(33)을 수용한다. 슬러리 탱크(21)는 유입구(26)를 통해 다른 물질(34), 예를 들어 추가적인 용매, 촉매, 촉매 리간드 또는 공정 중 하류에서 포획된 재순환 스트림을 또한 추가적으로 수용할 수 있다. 하나 이상의 실시예에서, 사염화 탄소(31)는 유입구(22)를 통해 슬러리 탱크(21)로 연속적으로 공급될 수 있으며, 다른 실시예에서 주기적으로 주입될 수 있다. 마찬가지로, 철 분말(33)은 슬러리 탱크(21)로 주기적으로 추가될 수 있으며, 또는 다른 실시예에서 철 분말(33)은 연속 공급 장치를 사용함으로써 슬러리 탱크(21)로 연속적으로 투입될 수 있다. 예를 들어, 철 분말(33)은 먼지가 없는 버킷 덤퍼(dustless bucket tipper)를 사용함으로써 슬러리 탱크(21)로 투입될 수 있다.

[0020] 사염화 탄소(31) 및 철 분말(33)을 포함하는 슬러리(35)는 교반 장치 또는 배플을 포함할 수 있는 하나 이상의 혼합 부재(24)를 통해 슬러리 탱크(21) 내 혼합물을 교반함으로써 형성될 수 있다. 혼합 부재(24)는 염화 탄화 수소 액체(예를 들어, 사염화 탄소) 내 촉매(예를 들어, 철)를 실질적으로 분산시키는 방법으로 작동될 수 있다. 특정 실시예에서, 교반은 사염화 탄소 내 실질적으로 균일한 촉매 농도를 실현하는 것으로 충분하다.

[0021] 슬러리(35)는 반응기(51)의 상류에 있는 하나 이상의 펌프(43)를 통해 도관 루프(41)를 연속적으로 순환하게 되며, 펌프는 루프(41) 내 압력을 유리하게 유지할 수 있다. 루프(41)가 슬러리(35)를 반응기(51)로 제공하는 곳의 하류에 (즉, 루프(41) 내 밸브(47)의 하류) 위치한 배압(back-pressure) 밸브(46)의 조력을 통해 루프(41) 내 충분한 압력이 유지될 수 있다. 루프(41)를 이동하는 슬러리(35)는 가열 또는 냉각 부재(45)에 의해 가열 또는 냉각될 수 있다. 위에서 예를 든 다른 물질(34) 또한 선택적으로 루프(41) 내로 주입될 수 있다. 하나 이상의 실시예에서 슬러리(35) 내 다양한 구성요소들의 혼합은, 비록 도시되지 않았지만, 하나 이상의 인-라인(in-line) 혼합기에 의해 향상될 수 있다. 순환 루프(41)는 또한 밸브(47)를 포함하며, 밸브(47)는 개방 상태에서 슬러리(35)를 반응기(51)로 유입시킨다. 밸브(47)가 폐쇄 상태에 있는 경우, 슬러리(35)는 루프(41)를 순환하고 혼합 탱크(21)로 재유입된다. 밸브(47)는 신호 흐름 센서 또는 유사한 장치에 의해 제어될 수 있는 제어 밸브 또는 솔레노이드 밸브를 포함할 수 있다.

[0022] 반응기(51)는 유입구(53)를 통해 루프(41)로부터 슬러리(35)를 수용한다. 반응기(51)는 또한 유입구(55)를 통해 에틸렌과 같은 올레핀(61)을 수용한다. 추가적으로, 아래에서 매우 상세히 설명하는 바와 같이, 반응기(51)는 추가 유입구(57)를 통해 위에서 설명한 다른 물질의 투입(34)을 수용할 수 있다. 반응기 유출물(63)은 유출구(59)에서 반응기(51)를 빠져나간다. 휘발성 물질은 유출구(58)를 통해 환기될 수 있다.

[0023] 하나 이상의 실시예에서, 적어도 부분적으로 밸브(47)에 의해 흐름이 제어되지만, 반응기(51)로의 슬러리(35)의 흐름은 반응기(51)로의 올레핀(61) 공급속도에 비례할 수 있다.

[0024] 하나 이상의 실시예에서, 루프(41)는 반응기(51) 내 압력을 초과하는 압력으로 유지된다. 특정 실시예에서, 루프(41) 내 압력은 잠재 중력 지원을 고려하더라도 (밸브(47)이 개방되었을 때) 반응기(51)로의 흐름을 생성하는데 충분하다. 통상의 기술자가 이해하는 바와 같이, 밸브(47)가 배압 밸브(46)에 의해 반응기(51)로의 흐름을 제공하는 동안에 루프(41) 내 충분한 압력이 유지될 수 있다. 밸브(46)는 신호 흐름 센서 또는 유사한 장치에 의해 제어될 수 있는 제어 밸브 또는 솔레노이드 밸브를 포함할 수 있다. 하나 이상의 실시예에서, 온도

제어부, (예를 들어, 부재(45))는 슬러리(35)의 온도를 염화 탄화수소의 끓는점 아래의 온도로 (예를 들어, 사염화 탄소의 경우 77℃ 아래의 온도로) 유지하기 위한 냉각을 제공한다. 특정 실시예에서, 순환 온도는 약 0 내지 약 80℃, 다른 실시예에서 약 5 내지 약 60℃, 다른 실시예에서 약 10 내지 약 40℃로 유지된다.

[0025] 하나 이상의 실시예에서, 슬러리(35) 내 철 분말(33)의 농도는 액체 중량 내에서의 고형분 퍼센트로 나타낼 수 있다. 하나 이상의 실시예에서, 슬러리(35) 내 철 분말의 고형분 퍼센트는 약 0.02 내지 약 5.0 wt%, 다른 실시예에서 약 0.03 내지 약 1.0wt%, 다른 실시예에서 약 0.05 내지 약 0.2wt% 일 수 있다.

[0026] 추가 반응기

[0027] 위에서 기술한 바와 같이, 사염화 탄소는 올레핀, 예를 들어 에틸렌과 철 분말 또는 이의 유도체와 같은 촉매 종의 존재 하에 반응기(41) 내에서 염화 프로판을 제조하기 위해 반응한다. 특히, 사염화 탄소는 1,1,1,3-테트라클로로프로판을 제조하기 위해 에틸렌과 반응한다. 이러한 관점에서, 미국 공개특허공보 2004/0225166 및 2009/0216055은 여기에 참조로서 통합된다.

[0028] 반응기(51)는 도 2를 참조하여 더 기술될 수 있으며 도 2는 유입구(53)에서 반응기(51)로 진입하는 슬러리(35) 뿐만 아니라 유입구(55)에서 진입하는 올레핀(61) (예를 들어, 에틸렌) 및 유입구(57)를 통해 진입하는 다른 추가적인 물질들, 예를 들어 인산트리뷰틸 리간드(69) 및 촉매 재순환 스트림(65)을 도시한다. 반응기의 내용물들은 에어레이션(aeration) 시 액위인 액위(67, liquid level)을 형성하며, 통상의 기술자는 정적 시(즉, 에어레이션 되지 않은 상태) 액위는 낮아지는 것으로 이해할 것이다. 반응기(51)는 종래 알려진 유형의 탱크 반응기 (예를 들어, CSTR)를 일반적으로 포함할 수 있다.

[0029] 하나 이상의 실시예에서, 슬러리(35), 올레핀(61) 및 다른 물질(69, 65)의 투입은 반응기(51) 내 액위(67) 아래에 각 물질들을 주입함으로써 발생한다. 통상의 기술자가 이해하는 바와 같이, 이는 침적관 뿐만 아니라 다양한 노즐 또는 디퓨전 장치에 의해 일어날 수 있다. 특정 실시예에서, 올레핀(61)은 반응기(51)의 바닥부(71)에 가장 근접한 곳에 주입된다. 훨씬 더 많은 특정 실시예에서, 올레핀(61)은 혼합 장치(75)의 혼합 부재(73)에 또는 그 부근에 주입된다. 하나 이상의 실시예에서, 하나 이상의 반응물 또는 촉매는 액상(67) 위에 (즉, 반응기 헤드 스페이스 내) 주입될 수 있다. 바람직하게, 흡인 교반기의 사용은 기상 물질의 헤드 스페이스 내 유입을 허용하며 이는 교반기가 기상의 물질을 궁극적으로 반응 구역으로 전달하기 때문이다. 위에서 기술한 바와 같이, 반응기 유출물(63)은 유출구(59)를 통해 반응기(51)를 빠져나간다.

[0030] 하나 이상의 실시예에서, 교반 장치(75)는 도관을 포함하며 그 도관은 액위(67) 아래에서 헤드 스페이스(68) 및 액상 혼합물(즉, 슬러리(35))간에 기상 연통(gaseous communication)을 제공한다. 그 결과로서, 휘발성 화합물들, 특히 헤드 스페이스 내 에틸렌은 바람직한 반응을 촉진하기 위해 액상 혼합물(64)로 회귀될 수 있다. 하나 이상의 실시예에서, 교반 장치(75)는 흡인 교반기이다. 통상의 기술자가 이해하는 바와 같이, 이러한 교반기들은 헤드 스페이스로부터 기상의 물질들(예를 들어, 에틸렌)을 끌어 당기며 기상의 물질들을 반응 구역으로(즉, 액상 혼합물(64)로) 재유입시킨다. 하나 이상의 실시예에서, 교반 장치(75)는 적어도 세제곱미터 당 10 킬로와트(kW/m³), 다른 실시예에서 적어도 30 kW/m³, 다른 실시예에서 적어도 50 kW/m³, 다른 실시예에서 약 10 내지 약 100 kW/m³의 전력 대 부피비로 작동된다.

[0031] 도 2 뿐만 아니라 도 3에 도시된 바와 같이, 반응기(51)는 하나 이상의 교반 배플들(81,83,85, 및 87)을 포함한다. 이러한 개별적인 교반 배플들(81,83,85,87) 각각은 반응기의 벽에 (또는 반응기의 머리 또는 바닥에) 부착된다. 교반 배플의 치수와 형상은 종래에 알려져 있다. 도 2에 가장 잘 도시된 것처럼, 반응기(51)에 정지-구역 배플(91)이 구비된다. 정지-구역 배플(91)은 반응기(51)의 원주 벽(52)에 각각 개별적으로 부착되되 대향하는 벽들(93,97)을 포함한다. 정지-구역 배플(91)은 또한 대향하는 벽들(93,97)을 연결하는 상호연결 벽(95)을 포함하며 이에 의해 정지 구역(92)을 형성하게 된다. 정지-구역 배플(91)은 반응기(51)의 바닥부(71)에 가장 가까운 곳에 배플 잭(99) (도 2에 가장 잘 도시됨)을 제공하기 위하여 벽(52)의 높이(54)를 가로질러 부분적으로 연장한다. 다른 방법으로 설명하자면, 정지-구역 배플(91)은 높이를 가지되, 그 높이는 그 상단부(96)에서 액위(67) 상으로 연장하며, 그 하단부(94)에서 액체가 유동할 수 있는 잭(99)을 제공하도록 반응기(51)의 바닥부(71)와 접촉하지 않는다. 정지-구역 배플(91)은 유출구(59)를 둘러싸기 위해 반응기(51) 내 위치된다. 결과적으로, 반응기 유출물(63)이 유출구(59)를 빠져나가기 위해서는 정지-구역 배플(91)에 의해 형성된 정지 구역(92)을 배플 잭(99)을 통해 반드시 진입해야 한다.

[0032] 이러한 구성의 결과로서, 정지-구역 배플(91)은 교반 장치(75)에 유발되는 직접적인 교반으로부터 유출구(59)를 보호하게 된다. 기상의 버블, 예를 들어 액상의 매체(64) 내 에틸렌은 정지 구역(92)으로부터 반응기 헤드 스페

이스(68)로 상승하는데 제한되지 않은 경로를 가지게 된다. 마찬가지로, 정지 구역(92)에 영향을 미치는 정지-구역 배플(91)의 구성은, 반응기 내용물이 배플 갭(99)에 진입하고 유출구(59)를 빠져나갈 때 낮은 액상의 흐름 속도를 제공한다. 이 낮은 속도는 철 분말의 침강을 촉진한다. 통상의 기술자가 이해하는 바와 같이, 반응기(51)로부터 철 분말이 빠져나가는 것을 억제함으로써 철 분말은 반응기 내에서 재순환될 수 있으며, 이에 따라 반응기 내 하나 이상의 구성요소와 반응 또는 상호작용함으로써 수용성 종으로 전환될 수 있다. 따라서, 정지 구역(92)을 떠나는 기상의 물질이 제한되지 않은 경로를 가짐으로써, 감소된 흐름 속도가 철 분말의 침강을 촉진함으로써 유출구(59)를 통해 반응기(51)를 빠져나가는 기상의 반응물(예를 들어, 에틸렌) 및 철 분말의 양은 최소화된다. 이러한 또는 다른 실시예에서, 유출구(59)는 원뿔 형상의 배출 노즐(62)이 구비되며, 노즐의 넓은 말단부(66)는 반응기 벽(52)에 부착된다. 이러한 구성은 유출물(63) 내 기체 동반(gas entrainment)을 더욱 억제하게 된다. 또한, 반응기 높이에 대한 유출구(59)의 높이는 반응기의 바닥부에 존재하는 실질적인 또는 상당한 난류를 피하도록 설계된다. 통상의 기술자는 유출구(59)가 그럼에도 불구하고 반응기의 내용물을 비우는 능력을 제공하기 위해서 필요한 경우 반응기 내 상대적으로 낮은 곳에 위치되는 것을 이해할 것이다.

[0033] 하나 이상의 실시예에서, 배플 갭(99)을 이동하는 액상 매체(64)의 속도는 0.0015 미만이며, 다른 실시예에서는 0.0009 미만, 다른 실시예에서는 0.0006m/s 미만이다.

[0034] 중류/정제

[0035] 반응기(51)를 빠져나가는 반응기 유출물(63)은 바람직한 염화 프로판 생성물 (예를 들어, 1,1,1,3-테트라클로로프로판)과 함께 미반응된 반응물 (예를 들어, 사염화 탄소 및 에틸렌), 반응 부산물 및 촉매 및 촉매 잔여물을 포함한다. 반응기 유출물(63)은 이에 따라 미정제 염화 탄화수소 스트림(예를 들어, 미정제 1,1,1,3-테트라클로로프로판)으로 언급될 수 있다. 이 미정제물은 정제된 염화 프로판 스트림 (예를 들어, 정제된 1,1,1,3-테트라클로로프로판)을 얻을 수 있는 하나 이상의 중류 기술을 사용함으로써 이후 정제될 수 있다.

[0036] 하나 이상의 실시예의 정제과정은 도 4를 참조하여 기술될 수 있으며, 도 4는 중류 기둥(103) 및 리보일러(123)를 포함하는 정제 시스템(101)을 도시한다. 종래 일반적으로 알려진 바와 같이, 기둥(103)은 액상 형태의 기둥 바닥물(106)이 수집되고 액위(106A)를 형성하는 바닥 구역(103A), 패킹 물질들 및/또는 트레이가 위치되는 패킹 구역(103B) 및 증기가 기둥(103) 밖으로 이동 시 통하는 헤드 스페이스(103C)를 포함한다.

[0037] 하나 이상의 실시예에서, 강제 순환식 리보일러(123)로 또한 언급될 수 있는 리보일러(123)는 단일의 또는 다중-통과 리보일러를 포함할 수 있다. 특정 실시예에서, 이하에서 기술되는 바와 같이, 가열 유체 또는 매체는 리보일러(123)의 셸 측(shell side)을 이동한다. 본 발명의 실시는 사용되는 가열 유체의 종류에 의해 제한되지 않으며, 예를 들어 증기를 포함할 수 있다.

[0038] 중류 기둥(103) 및 리보일러(123)는 리보일러 루프(111)를 통해 유체 연통한다. 미정제물(63)은 기둥(103)을 바닥(103A)에서 액위(106A) 또는 그 부근에서 진입하며, 미정제물(63)이 중류 기둥(103)의 바닥에서 기둥 바닥물(106)에 포함되게 된다. (목적 염화 프로판을 포함하는) 기둥 바닥물(106)은 유출구(105)로부터 루프(111)에 진입한다. 루프(111)를 유동하는 기둥 바닥물(106)의 속도는 예를 들어 펌프(115)에 의해 제어된다. 하나 이상의 실시예에서, 루프(111)를 유동하는 기둥 바닥물의 속도는 리보일러(123) 내 튜브 벽 온도를 감소시키는데 충분한 속도로 유지되며 이에 의해 리보일러(123) 내 반응 및/또는 침전물의 형성을 억제하게 된다. 기둥 바닥물(106)은 유입구(125)에서 리보일러(123)로 진입하며 리보일러(123) 내 튜브 측(tube side)을 순환한다. 하나 이상의 실시예에서, 리보일러(123)를 통하는 기둥 바닥물(106)의 속도는 적어도 1, 다른 실시예에서 적어도 3, 다른 실시예에서 적어도 5m/s이다. 이러한 또는 다른 실시예에서 리보일러(123)를 통하는 기둥 바닥물(106)의 속도는 약 1 내지 약 20, 다른 실시예에서 약 2 내지 약 12, 다른 실시예에서 약 3 내지 약 9m/s이다.

[0039] 위에서 제시된 바와 같이, 바닥물(106)의 셸 측 유입구(126)를 통해 유입되는 가열 유체 스팀(127) (예를 들어, 증기) 으로부터 전달되는 열의 대상인 기둥 바닥물(106)은 리보일러(123)의 튜브 측을 이동한다. 하나 이상의 실시예에서, 리보일러(123) 내 튜브를 가로지르는 열 플럭스는 44 미만, 다른 실시예에서 33 미만, 다른 실시예에서 22 kW/m^2 미만이다. 이러한 또는 다른 실시예에서, 리보일러(123) 내 튜브를 가로지르는 열 플럭스는 약 5 내지 약 44, 다른 실시예에서 약 7 내지 약 33, 다른 실시예에서 약 10 내지 약 22 kW/m^2 이다.

[0040] 기둥 바닥물(106)은 유출구(129)에서 가열된 액체로서 리보일러를 빠져나가며 패킹 구역(103B) 아래에 위치한 유입구(107)에서 기둥(103)으로 주입된다. 특정 실시예에서, 기둥 바닥물(106)은 액위(106A) 또는 그 부근에서 유입된다. 유출구(129)를 통해 리보일러(123)를 떠나는 기둥 바닥물(106)은 기둥(103) 진입 시 경험하게 되는 압력 차이에 의해 플래쉬(즉, 끓게)될 정도로 가열된다. 또한, 도 4에 제시된 바와 같이, 리보일러(123)는 중류

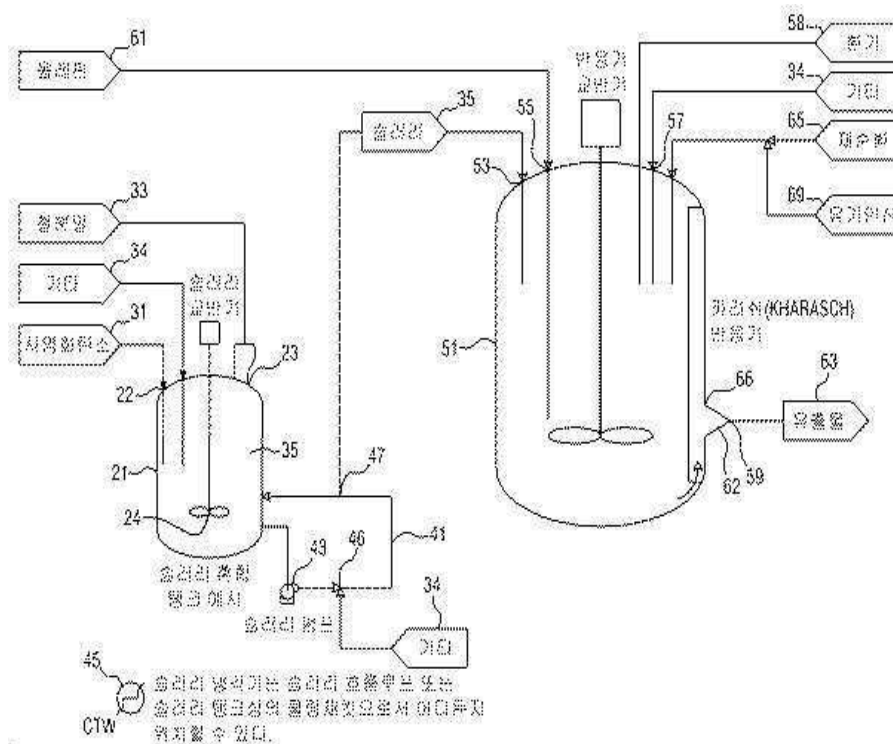
기둥(103)의 바닥에 대하여 더 낮은 고도에 위치할 수 있으며 이에 의해 충분한 수압(hydrostatic pressure)을 제공하게 되며 이에 의해 리보일러(123) 내 기둥 바닥물의 조기 끓음을 방지하게 된다. 이에 따라, 유체 속도, 리보일러(123) 내 열 환류 및 루프(111) 내 유지되는 압력의 조합은 튜브 벽 상에서의 또는 증류 기둥(103) 내에서의 반응 및/또는 침전물의 형성을 억제하는 역할을 한다.

[0041] 통상의 기술자가 이해하는 바와 같이, 바람직한 염화 탄화수소는 증류 기둥(103)의 증기 유출구(109)를 통해 증기 스트림(132)으로서 증류 기둥(103)을 빠져나간다. 증기 스트림(132)은 이후 응축기(136)로 향할 수 있으며, 응축기(136)는 응축 스트림(138)으로 언급될 수 있는 바람직한 염화 탄화수소(138) (즉, 1,1,1,3-테트라클로로프로판)의 응축을 유발하며 더 가벼운 물질들 (뿐만 아니라 응축되지 않은 물질들)을 가벼운-말단 스트림(140)으로서 빠져나가는 것을 허용한다. 응축 스트림(138)의 일 부분은 분배기(미도시)를 통해 기둥(103)으로 회귀할 수 있으며, 패킹을 환류하기 위해 헤드 스페이스(103C) 내로 회귀할 수 있다. 응축물(138)의 잔여물은 바람직한 생성물로서 수집된다. 바람직한 정제 수준에 따라, 추가적인 응축 스트림(138)의 증류 및 정제가 하류 과정에서 수행될 수 있다.

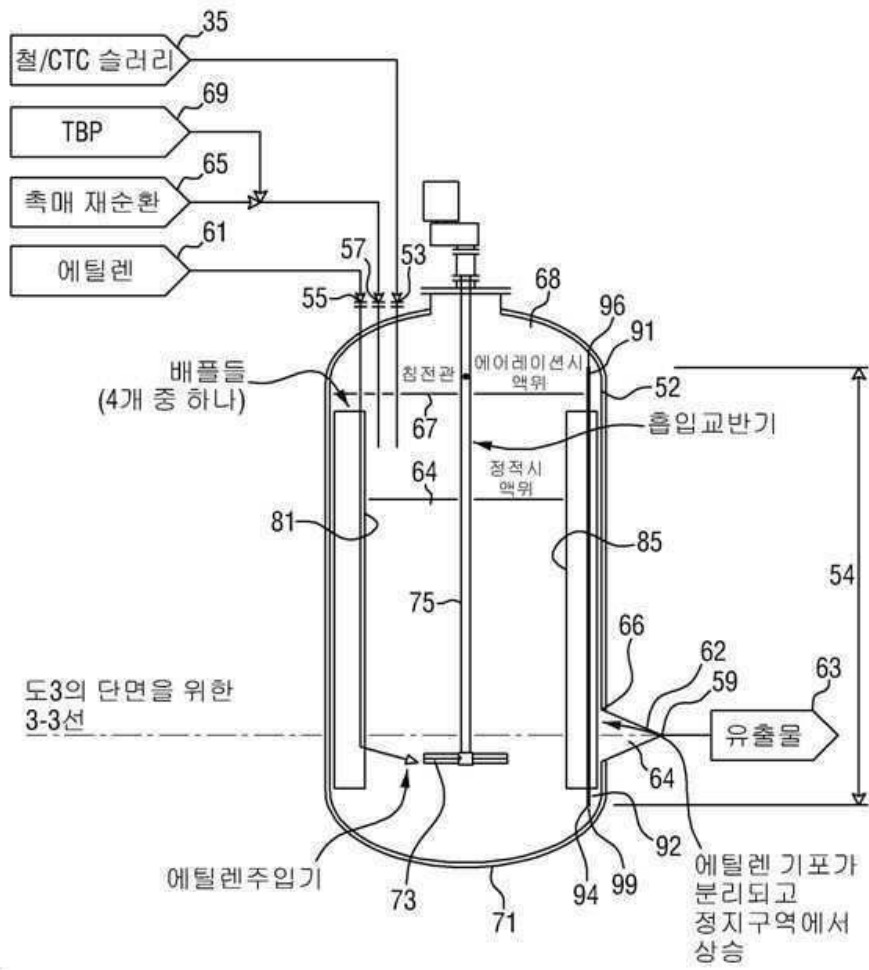
[0042] 본 발명의 범위 및 사상을 벗어나지 않는 다양한 변형 및 변경이 통상의 기술자에게 명백할 것이다. 본 발명은 여기에 설명된 예시적인 실시예에 정식으로 한정되지 않는다.

도면

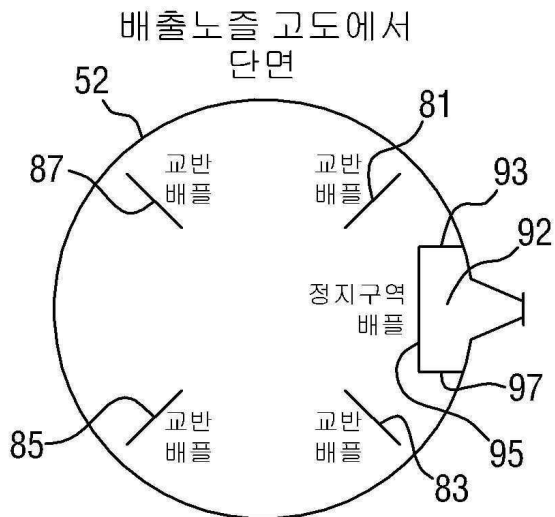
도면1



도면2



도면3



도면4

