

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C07C 68/00 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2006년08월25일 10-0615769 2006년08월17일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2001-7003697	(65) 공개번호	10-2001-0075304
(22) 출원일자	2001년03월22일	(43) 공개일자	2001년08월09일
번역문 제출일자	2001년03월22일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1999/013966	(87) 국제공개번호	WO 2000/18719
국제출원일자	1999년06월21일	국제공개일자	2000년04월06일

(81) 지정국                      국내특허 : 브라질, 중국, 일본, 대한민국, 싱가포르, 인도,  
  
  EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

(30) 우선권주장              09/160,929                      1998년09월25일                      미국(US)

(73) 특허권자                      제너럴 일렉트릭 캄파니  
  미합중국 뉴욕, 셰넥테디, 윈 리버 로우드

(72) 발명자                      바티스타리차드앤쏘니  
  미국메사추세츠주01226달톤린드세이드라이브23  
  
  로프랜시스시-창  
  미국캘리포니아주91106파사데나호멧로드16  
  
  타테르손로베르트라우렌세  
  스페인무르시아로스토레스데코티아스우바니자시온파르케테라팔메45  
  아베니다1

(74) 대리인                      김창세

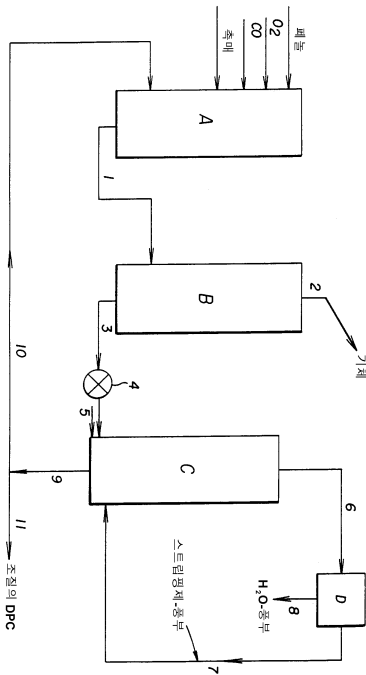
심사관 : 오세주

(54) 화학반응으로부터의 원하지 않는 물을 단리시켜 제거하는방법

요약

본 발명은, 유기 탄산염의 제조공정, 특히 디페닐 카보네이트의 제조공정에서의 반응의 물-함유 생성물을 기체 상태에서 응축가능한 스트립핑제로 처리하고, 상기 물-빈곤 반응 생성물 대부분을 상기 유기 탄산염을 생산하기 위한 반응으로 재순환시킴으로써 상기 제조공정으로부터 물을 제거하기 위한 개선된 연속식 방법에 관한 것이다. 스트립핑제, 바람직하게는 n-펜탄은 물 스트립핑 단계로부터 제거시 응축되어 상기 물 스트립핑 단계로 재순환된다.

대표도



## 명세서

### 기술분야

본 발명은 제품을 제조하기 위한 화학반응으로부터, 상기 제조공정 및 이로부터 제조된 제품에 유해한 원하지 않는 물을 제거하기 위한 개선된 신규한 방법에 관한 것이다. 특히, 상기 제품은 카보네이트 에스테르이며, 더욱 구체적으로는 예컨대 유기 하이드록실 화합물을 원소 주기율표의 VIII(b)족의 귀금속을 일반적으로 함유하는 촉매 및 조촉매의 존재하에서 일산화탄소 및 산소와 반응시키는 것과 같은 알코올의 카보닐화에 의해 제조되는 디아릴 카보네이트이다. 본 발명의 방법은 연속식 방법으로, 특정의 응축가능한 물 스트립핑제(stripping agent)를 사용하고 있다. 본 발명의 방법은 기본적으로 카보네이트 에스테르와 같은 제품을 제조하기 위한 화학반응을 포함하는데, 여기서 특정 스트립핑제를 사용하여 상기 화학반응의 생성물로부터 실제량의 물을 제거한 후(탈수반응 후), 상기 생성물의 나머지를 상기 반응 단계로 재순환시키고 있다. 디아릴 카보네이트를 제조하는데 있어서, 예컨대 바람직한 디아릴 카보네이트로는 디페닐 카보네이트가 있다.

### 배경기술

유기 탄산염을 제조하는 방법으로는 방향족 하이드록실 화합물을 귀금속 촉매 및 조촉매의 존재하에서 일산화탄소 및 산소와 산화 반응시키는 것을 포함하는, 직접적인 처리에 의한 공지의 방법이 존재한다. 귀금속 촉매로는 이런 바람직한 귀금속 촉매에 일반적으로 사용되는 팔라듐과 함께 VIII(b)족 원소들이 있다. 일반적으로 사용되는 조촉매는 상이한 산화 상태인 다양한 망간 염 또는 코발트 염일 수 있다. 이들 조촉매와 더불어, 염기, 4급 암모늄 염 및 건조제가 사용될 수 있다. 메틸렌 클로라이드와 같은 용매가 또한 사용될 수 있다.

그러나, 알코올의 카보닐화에 의한 디아릴 카보네이트의 제조시 반응 시스템으로부터 물을 제거하면, 더욱 높은 비율, 더욱 높은 선택도의 목적하는 카보네이트 에스테르 생성물 및 감소된 촉매 종의 열화를 나타내는 것으로 밝혀졌다.

알코올로부터의 유기 탄산염의 합성에서 물을 제거하는 방법은 종래 기술에서 개시되어 왔다. 이러한 몇몇 방법으로는 고체 건조제상에서의 흡착법(미국 특허 제 5,399,734 호 및 EPO 0085347 호), 증류법(JP 04257546 호 및 JP 04261142 호) 및 반응기내에서의 미반응 기체 반응물 또는 불활성 기체 반응물을 사용하는 스트립핑법(미국 특허 제 5,498,742 호)이 포함된다. 그러나, 이들 종래 기술의 방법에서는 특정한 결함을 가지고 있다. 분자체와 같은 고체 건조제상의 흡착법은, 그 자체의 속성에 비추어 보면, 상기 분자체가 고온에서 물-제거 용량을 위해 주기적으로 대체되거나 재생되어야 하는 회분식 방법이다. 이는 산업적인 수행에 있어서 경제적으로 바람직하지 못한 방법이다.

잠재적으로 연속적인 증류법을 사용한다는 것은 바람직하지 않은데, 이는 물이 증발될 수 있도록 반응 혼합물을 필히 가열시키고 가압시켜야 하기 때문이다.

전술한 바와 같이, 반응 용기내에서의 기체 스트립핑은 하기 몇몇 이유들로 인해 본 발명에 비해 큰 단점들을 갖고 있다.

- 1) 불활성 성분으로 스트립핑시키면 반응 기체가 희석되어 반응기의 더욱 낮은 생산성을 초래하고,
- 2) 상기 인용된 특허문헌에서와 같이 불활성 화합물로 스트립핑시키면 30 %의 불활성 조성물로 추가로 제한되고, 이는 본 발명의 개시내용에 따라 분리형 용기내에서 100 % 이하의 불활성 기체를 사용하여 스트립핑하는 것에 비해 열등하고,
- 3) 반응 용기내에서 스트립핑시키면, 최적의 스트립핑 반응 온도와 압력 조건이 서로 조화되지 않으므로 인해 시스템의 총 생산성을 제한시키고,
- 4) 상기 인용된 특허문헌의 교시내용에서는 응축가능한 스트립핑제의 사용에 대해 기술되어 있지 않으므로, 물을 제거한 후, 비응축가능한 스트립핑 기체를 반응 압력으로 재압축시키기 위해 상당한 에너지 소비를 필요로 하고,
- 5) 상기 인용된 특허문헌에서 스트립핑 기체로부터 물을 흡수 또는 흡착하거나, 또는 바람직하게는 응축시키는 것은, 본 발명에 개시된 바와 같이 물의 액체-액체 분리에 대한 비교적 적은 설비 비용 및 작동 비용에 비해 경제적이지 못하다.

#### 발명의 요약

본 발명은, 화학제품을 제조하기 위한 연속식 공정에서 존재하는 상당량의 물을 연속적으로 제거하기 위한 개선된 방법으로서, 특히 물은 상기 반응의 부산물일 경우 상기 반응의 공정 및/또는 생성물의 효율에 있어서 해로운 효과를 초래한다. 본 발명의 방법은 광범위하게는 원하지 않는 물이 화학반응의 부산물인 반응으로부터의 임의의 제품의 제조에 관한 것이다. 이들 중에서, 유기 하이드록실 화합물(예: 페놀)을 촉매 시스템의 존재하에서 일산화탄소 및 산소와 반응시킨 후, 상기 반응으로부터 물을 실질적으로 제거하고, 이어서 본질적으로 물이 없는 상기 물질을 상기 기본 반응으로 재순환시킴으로써 제조되는 카보네이트 에스테르, 특히는 디아릴 카보네이트, 더욱 특히는 디페닐 카보네이트가 바람직하다. 상당량의 물이 시스템내에 존재하면, 반응의 비율, 목적하는 최종 생성물(예: 카보네이트 에스테르 생성물)의 선택성, 및 상기 반응에 사용되는 촉매 종의 열화에 영향을 미치게 된다. 본 발명의 수행으로 제거된 물의 양은 스트립핑 작용 전의 반응 매질중에 존재하는 물의 중량을 기초로 약 75 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상이며, 더욱 특히는 95 중량% 이상이다.

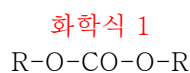
본 발명의 연속식 방법은 (1) 원하지 않는 물을 적어도 부산물로서 갖는 화학반응에 의해 화학제품을 제조하는 단계, (2) 반응물, 물, 촉매 및 기타 성분들의 생성물을 포함하는 액상, 및 휘발성 기체로 이루어진 기체상으로 이루어진, 상기 반응 중에 형성된 2개의 상을 분리시키는 단계, (3) 상기 기체상을 대기중으로 배출시키는 단계, (4) 상기 액상을 물 스트립핑 수단에 공급하되, 이때 상당량의 물이 상기 스트립핑 수단내에서 특정 응축가능한 스트립핑제를 사용하여 상기 액상으로부터 제거되는 단계, (5) 탈수된 액상 및 스트립핑제/물-풍부 기체상으로 본질적으로 이루어진 유출물을 상기 스트립핑 수단으로부터 분리시키는 단계, (6) 상기 탈수된 액상 일부를 상기 반응 단계(1)로 재순환시키는 단계, (7) 상기 스트립핑제/물-풍부 기체상을 응축시켜서, 2개의 상, 즉 본질적으로 수상 및 본질적으로 스트립핑제 상을 형성시키는 단계, (8) 상기 스트립핑제 상을 분리시키는 단계, 및 (9) 상기 스트립핑제를 상기 스트립핑 단계로 재순환시키는 단계를 포함한다.

#### 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 바람직한 양태의 흐름도이다.

#### 발명의 상세한 설명

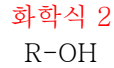
본 발명은 적어도 부산물로서 원하지 않는 해로운 물을 갖는 화학반응에 의해 제품을 제조하기 위한 개선된 연속식 방법에 관한 것이다. 바람직하게는, 반응은 하기 화학식 1의 유기 탄산염을 제조하는 것이다.



상기 식에서,

R은 독립적으로 비치환되거나 치환된  $C_6-C_{12}$  아릴 라디칼, 바람직하게는 비치환되거나 치환된  $C_{12}$  아릴 라디칼, 더욱 특히 페닐이다.

상기 반응은 하기 화학식 2의 방향족 하이드록실 화합물을 주기율표의 귀금속 VIII(b)족의 화합물로부터의 귀금속 촉매와 같은 촉매의 존재하에서 일산화탄소 및 산소와 반응시킴으로써 수행된다.



상기 식에서,

R은 상기 정의된 바와 같은 의미를 갖는다.

선택적으로, 조촉매 및/또는 4급 염이 또한 유기 탄산염을 제조하기 위한 반응에서 사용될 수 있다. 반응 생성물로는 유기 탄산염, 바람직하게는 디페닐 카보네이트(이후 본원에서 DPC로 지칭함), 물 및 기타 성분들이 포함된다. 본 발명의 방법에서의 개선점은 특정 스트립핑제 또는 확인된 스트립핑제를 사용하여 원하지 않는 물을 제거하는데 있다. 이어, 반응 생성물의 일부는 물의 거의 대부분을 제거한 후에 상기 기본 반응으로 재순환된다.

본 발명은 화학반응 공정 및/또는 이로부터 제조된 최종 생성물에 대해 유해한 효과를 갖는 물이 상당량으로 존재하는 상기 화학반응으로부터 상기 유해한 물을 연속적으로 제거하기 위한 개선된 연속식 방법에 관한 것이다. 바람직하게는, 상기 연속식 방법은, 유기 하이드록실 화합물을 촉매 시스템의 존재하에서 일산화탄소 및 산소와 반응시킨 후, 물을 제거하되, 이때 특징의 응축가능한 물 스트립핑제를 사용하여 물이 연속적으로 제거되는 단계; 본질적으로 탈수된 방향족 카보네이트 에스테르, 페놀, 촉매 및 기타 성분들의 혼합물을 회수하는 단계; 상기 본질적으로 탈수된 반응 혼합물 일부를 상기 기본 반응 단계로 재순환시키는 단계; 상기 반응 혼합물의 다른 부분을 제거하여 카보네이트 에스테르를 회수하는 단계; 상기 스트립핑제를 회수하고 응축시키는 단계; 및 상기 스트립핑제를 상기 물 스트립핑 단계로 재순환시키는 단계에 의해 방향족 카보네이트 에스테르, 특히 디페닐 카보네이트를 제조한다.

본 발명의 카보네이트 에스테르의 제조방법에 사용될 수 있는 방향족 하이드록실 화합물로는 모노-하이드록시 또는 폴리하이드록시 화합물, 예컨대 페놀, 오르토크레솔, 메타크레솔 또는 파라크레솔, 오르토클로로페놀, 메타클로로페놀 또는 파라클로로페놀, 오르토에틸페놀, 메타에틸페놀 또는 파라에틸페놀, 오르토프로필페놀, 메타프로필페놀 또는 파라프로필페놀, 오르토메톡시페놀, 메타메톡시페놀 또는 파라메톡시페놀, 2,6-디메틸페놀, 2,4-디메틸페놀, 3,4-디메틸페놀, 1-나프톨 및 2-나프톨, 크실레놀, 레소르시놀, 하이드로퀴논 및 비스페놀 A가 있다. 방향족 유기 모노-하이드록시 화합물이 특히 바람직하지만, 가장 바람직하게는 페놀이다. 방향족 하이드록실 화합물상의 치환기의 경우, 치환기는 일반적으로 1 또는 2개이며, 바람직하게는  $C_1-C_4$  알킬,  $C_1-C_4$  알콕시, 불소, 염소 또는 브롬이다.

본 발명에 사용된 촉매는 반응 공정에 적합한 귀금속 촉매일 수 있으며, 하나 이상의 VIII족 금속으로 구성되며, 바람직하게는 팔라듐이다. 촉매로서 유용한 팔라듐 물질은 원소 형태로 존재할 수 있거나, 또는 팔라듐 화합물로서 사용될 수 있다. 따라서, 팔라듐 화합물, 예컨대 일산화탄소, 아민, 포스핀 또는 올레핀과 같은 화합물을 포함하는 할라이드, 니트레이트, 카복실레이트, 산화물 및 착체뿐만 아니라, 탄소상에 침착된 팔라듐 블랙(palladium black) 또는 팔라듐 원소가 사용될 수 있다. 바람직한 팔라듐 화합물은  $C_2-C_6$  지방족 산과의 카복실레이트를 포함하는 유기 산의 팔라듐 (II) 염이다. 팔라듐 (II) 아세테이트가 특히 바람직하다. 또한, 팔라듐 촉매, 테트라알킬암모늄 할라이드 또는 테트라알킬포스포늄 할라이드, 예컨대 클로라이드 및 브로마이드, 특히 브로마이드와 함께 사용될 수 있다. 알킬 암모늄 할라이드의 알킬 그룹은 약 1 내지 8 개의 탄소원자를 함유하는 1급 및 2급 알킬 그룹이다. 테트라-n-부틸암모늄 브로마이드가 특히 바람직하다. 또한, 하나 이상의 퀴논 및 상기 퀴논 또는 그의 혼합물의 환원에 의해 형성된 방향족 디올이 팔라듐 촉매 및 테트라알킬암모늄 할라이드와 함께 사용될 수 있다. 1,4-벤조퀴논 및 하이드로퀴논이 바람직하다. 또한, 1,2-퀴논 및 카테콜과 같은 화합물, 안트라퀴논, 9,10-디하이드록시, 안트라센 및 펜안트렌퀴논이 또한 사용될 수 있다.

예를 들면, 디페닐 카보네이트와 같은 방향족 유기 탄산염의 형성이 필요한 경우, 망간 또는 코발트 조촉매가 또한 사용될 수 있다. 예를 들면, 이가 또는 삼가 화합물과 같은 코발트 또는 망간 화합물, 예컨대 할라이드 및 카복실레이트와 같은 염, 및 아민, 디케톤 및 일산화탄소와의 착체가 효과적인 것으로 밝혀져 있다. 코발트 (II) 아세테이트가 특히 바람직하다. 최적의 선택성, 즉 방향족 탄산염의 형성을 최적화시키고 방향족 살리실레이트의 형성을 최소화시키는 것은 코발트 (II) 촉매를 사용하여 달성되는 것으로 밝혀져 있다.

효과량의 팔라듐 촉매는 예컨대 방향족 유기 하이드록시 화합물 800 내지 10,000 몰, 바람직하게는 5,000 내지 10,000 몰당 팔라듐 약 1 g-원자를 제공하는데 충분한 양이다. 팔라듐 촉매의 다른 성분들은 예컨대 팔라듐 g-원자당 망간 또는 코발트 약 0.1 내지 약 5.0 g-원자, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 1.5 g-원자, 테트라알킬암모늄 할라이드 약 5 내지 약 150 몰 및 바람직하게는 약 20 내지 약 50 몰, 및 퀴논 및/또는 그의 환원 생성물 약 10 내지 약 60 몰 및 바람직하게는 약 25 내지 약 40 몰이다.

사용될 수 있는 다른 촉매로는 산화납/헥사메틸구아니디늄 브로마이드(PbO/HEG Br)가 있다.

본 발명에 사용될 수 있는 4급 염은 예컨대 유기 라디칼에 의해 치환된 암모늄 또는 포스포늄 염일 수 있다. 유기 라디칼로서  $C_6-C_{10}$  아릴,  $C_7-C_{12}$  아르알킬 및/또는  $C_1-C_{20}$  알킬 라디칼, 및 음이온으로서 할라이드, 테트라플루오로보레이트 또는 헥사플루오로포스페이트를 갖는 암모늄 염과 포스포늄 염은 본 발명에 따른 방법에 사용하기에 적합하다. 유기 라디칼로서  $C_6-C_{10}$  아릴,  $C_1-C_{12}$  아르알킬 및/또는  $C_1-C_{20}$  알킬 라디칼, 및 음이온으로서 할라이드를 갖는 암모늄 염은 본 발명에 따른 방법에 사용하는데 바람직하며, 특히 바람직하게는 테트라부틸암모늄 브로마이드이다.

이러한 4급 염의 양은 반응 혼합물을 기준으로 0.1 내지 50 중량%이다. 이런 양은 바람직하게는 0.5 내지 15 중량%, 특히 바람직하게는 1 내지 5 중량%이다.

본 발명에 따른 방법에서, 필요하다면 유기 또는 무기 염기 또는 이들의 혼합물이 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 방법에 국한됨이 없이 언급될 수 있는 무기 염기의 예로는 알칼리 금속 수산화물 및 알칼리 금속 탄산염, 알칼리 금속 카복실레이트 또는 약산의 기타 염, 또는 알칼리 금속 염 또는 화학식 2의 방향족 하이드록실 화합물, 예컨대 알칼리 금속 페놀레이트가 있다. 분명하게는, 알칼리 금속 페놀레이트의 수화물은 또한 본 발명에 따른 방법에서 사용될 수 있다. 언급될 수 있는 이러한 수화물의 예로는 나트륨 페놀레이트 삼수화물이 있다. 그러나, 첨가된 물의 양은 1 몰의 염기당 물 5 몰 이하로 첨가하는 방식으로 측정하는 것이 바람직하다. 그중에서도, 더욱 높은 농도의 물은 형성된 탄산염의 더욱 불량한 전환을 및 침착을 초래하게 된다. 본 발명에 따른 방법에 국한됨이 없이 언급될 수 있는 유기 염기의 예는 유기 라디칼로서  $C_6-C_{10}$  아릴,  $C_6-C_{12}$  아르알킬 및/또는  $C_1-C_{20}$ -알킬을 갖는 3급 아민이거나, 피리딘 염기 또는 수소화된 피리딘 염기, 예컨대 트리메틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 트리옥틸아민, 벤질디메틸아민, 디옥틸벤질아민, 디메틸벤젠아민, 1-디메틸아미노-2-페닐프로판, 피리딘, N-메틸피페리딘, 1,2,2,6,6-헵타메틸피페리딘으로 나타낸다. 사용된 염기는 바람직하게는 방향족 하이드록실 화합물의 알칼리 금속 염, 특히 바람직하게는 유기 탄산염으로도 전환되는 방향족 하이드록실 화합물의 알칼리 금속 염이다. 이들 알칼리 금속 염은 리튬 염, 나트륨 염, 칼륨 염, 루비듐 염 또는 카에슘 염일 수 있다. 바람직하게는 리튬 페놀레이트, 나트륨 페놀레이트 및 포타슘 페놀레이트가 사용되며, 특히 바람직하게는 나트륨 페놀레이트가 사용된다.

염기는 고체 형태의 정제 화합물로서 또는 용융물로서 반응 혼합물에 첨가될 수 있다. 본 발명의 추가 양태에서, 염기는 염기의 0.1 내지 80 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 65 중량%, 특히 바람직하게는 1 내지 50 중량%로 함유하는 용액으로서 반응 혼합물에 첨가된다. 본 발명에 선택적으로 사용될 수 있는 용매로는 알콜 또는 페놀(예컨대, 반응될 페놀) 및 불활성 용매 모두이다. 언급될 수 있는 용매의 예로는 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리딘, 디옥산, 3급-부탄올, 쿠밀 알콜, 이소아밀 알콜, 테트라메틸우레아, 디에틸렌 글리콜, 할로젠화된 탄화수소(예: 클로로벤젠 또는 디클로로벤젠) 및 에테르가 있다. 용매는 단독으로 또는 서로 임의적으로 혼합해서 사용될 수 있다.

염기는 사용된다면 화학량론적으로 독립된 양으로 첨가된다. 팔라듐 대 염기의 비율은 팔라듐 1 몰당 염기 0.1 내지 500 당량, 바람직하게는 0.5 내지 200 당량, 특히 바람직하게는 0.9 내지 130 당량을 사용하는 방식으로 선택되는 것이 바람직하다.

위의 설명은 방향족 하이드록실 화합물, 예컨대 바람직하게는 디페닐 카보네이트를 제조하기 위한 반응공정에 관한 것이지만, 본 발명은, 상기 공정 및/또는 상기 화학반응으로부터 제조된 제품에 대해 바람직하지 않는 효과를 갖는 물이 존재하는, 상기 화학반응에 의한 제품의 제조하는 공정에서 상기 원하지 않는 물을 독특하고 연속적으로 제거하는 방법에 관한 것이다. 물 제거시 이점은 상기에 개시되어 있다.

본 발명의 개선된 연속식 방법은, 반응 생성물이 적어도 부산물로서 물을 함유하는 화학반응을 개시하는 단계; 물-함유 반응 생성물을, 스트립핑 단계에서 사용하는 임의의 소정의 압력에 대한 작동 온도보다 낮은 비점을 갖고 물과도 비혼화성인 특성의 응축가능한 물 스트립핑제와 접촉시키는 단계; 상기 스트립핑제를 응축시키는 단계; 상기 응축된 스트립핑제를 상

기 스트립핑 단계로 재순환시키는 단계; 본질적으로 탈수되거나 실제로 물-빈곤 반응 생성물의 혼합물 대부분을 상기 기본 화학반응 단계로 재순환시키는 단계; 및 상기 본질적으로 탈수된 반응 생성물 소량을 회수하여 화학반응의 생성물을 단리시키는 단계에 의해 화학 제품을 제조하는 단계를 포함한다.

바람직하게는, 본 발명의 개선된 연속식 방법은 본질적으로 탈수되거나 실질적으로 물-빈곤 방향족 하이드록실 화합물 조성물을 제조하는 것에 관한 것으로, (1) 방향족 하이드록시 화합물을 촉매의 존재하에서 일산화탄소 및 산소와 반응시킴으로써 유기 하이드록실 화합물을 제조하는 단계; (2) 물 및 기타 성분들을 함유하는 상기 단계(1)의 반응 생성물을 스트립핑 단계에서 사용하는 온도 및 압력에서 본질적으로 기체인 응축가능한 물 스트립핑제와 접촉시키는 단계; (3) 상기 스트립핑 단계로부터 본질적으로 탈수된 반응 생성물인 액상 및 본질적으로 스트립핑제/물-풍부 상인 기체상을 회수하는 단계; (4) 상기 단계(3)의 2개의 상을 분리시키는 단계; (5) 상기 스트립핑제/물-풍부 상을 응축시켜서, 2개의 상, 즉 스트립핑제 상 및 수상을 형성시키는 단계; (6) 상기 스트립핑제를 상기 스트립핑 단계로 재순환시키는 단계; (7) 상기 본질적으로 탈수된 반응 생성물 대부분을 반응단계(1)로 재순환시키는 단계; 및 (8) 상기 본질적으로 탈수된 반응 생성물 소량을 유기 하이드록실 화합물의 추가 회수를 위해 회수하는 단계를 포함한다.

본 발명의 바람직하게 개선된 방법의 스트립핑 단계에서, 액상 및 기체상은 반응 생성물을 스트립핑제와 접촉시킨 후 물 스트립핑 단계에서 배출된다. 액체 탈수된 반응 생성물 상은 유기 하이드록실 화합물의 혼합물, 바람직하게는 디페닐 카보네이트(DPC), 촉매, 어느 정도의 물 및 기타 성분들을 포함하며, 이들 대부분은 기본 반응 단계로 재순환되고, 나머지는 DPC의 회수를 위해 공정으로부터 제거된다. 기체상은 증발된 스트립핑제, 물 및 소량의 기타 증기 생성물로 구성된다. 기체상은 응축되어서, 2개의 상, 즉 스트립핑제-풍부 상 및 물-풍부 상이 형성된다. 스트립핑제-풍부 상은 스트립핑 단계로 되돌려 보낸다. 각각의 상은 또한 소량의 기타 성분들, 특히 물-풍부 상을 함유할 수 있다. 이들 소량의 성분들, 예컨대 물-풍부 상으로부터 또는 이에 포함된 기타 수용성 성분들 및 폐놀을 회수할 수 있는 것이 바람직하다. 물-풍부 상은 당해 분야의 공지된 공정에 의해 후속적으로 가공되어 상기 물질을 회수하고, 물을 분산하기에 적합하게 만든다. 스트립핑제-풍부 상중의 이러한 기타 물질은 당해 분야의 숙련자에게 공지된 공정에 의해 제거되거나, 또는 축적되고/되거나 공존하는 스트립핑제와 함께 퍼지(purge) 스트림에 의해 제거될 수 있다.

스트립핑 단계로부터 회수된 스트립핑제 상에는, 또한 상기 스트립핑 단계에서 가장 높은 스트립핑 수행능을 도달할 수 있도록, 필요하다면 열 교환기를 통해 달성하거나 선택적으로는 낮은 총 함수량으로 건조시키는 스트립핑제의 예비 증발과정을 갖거나 상기 과정없이, 스트립핑 단계로 재순환시키기 전에 추가의 스트립핑제가 첨가될 수 있다. 스트립핑제는 분자체와 같은 물리적 건조제상에 통과시키는 것과 같은 수단에 의해, 또는 무수물과 같은 화학적 건조제와 접촉시키거나, 또는 증류시킴으로써 건조시킬 수 있다.

본 발명의 물 제거 공정 또는 탈수 공정은, (1) 카보네이트 에스테르 반응과 같은 반응 시스템에 루프(loop)로서 커플링되어서 반응 혼합물을 상기 반응 시스템으로부터 회수하고 다시 상기 반응 시스템으로 배출시키되, 이 때 루프 흐름은 최적으로 건조시키도록 유리하게 변화될 수 있고, (2) 상기 반응 시스템과는 독립적인 시스템으로서, 각각의 반응 조건은 개별적으로 최적화될 수 있고, (3) 본질적으로 응축가능한 스트립핑제이므로, 응축된 형태일 경우, 상기 시스템은, 가압기가 아닌, 자본 및 작동 비용을 낮추게 하는 펌프를 사용할 수 있다는, 종래 기술보다 나은 이점을 갖는다.

스트립핑제/물-풍부 기체상은 사용되는 응축 매질(예: 염수, 글리콜 또는 냉수 등)에 따라 달라지는 약 -25 내지 약 90 °F의 합리적인 응축 온도에서 응축시킴으로써 스트립핑제-풍부 상과 물-풍부 상으로 분리될 수 있다. 물을 냉각시키는 것이 바람직한데, 이는 비용을 더욱 낮출 수 있기 때문이다.

본 발명의 방법에 사용되는 스트립핑제는, (1) 물 제거 시스템에서, 또는 반응 시스템에서 반응 공정으로 재순환시키는 경우 원하지 않는 반응을 유발시키지 않고, (2) 액상에서 물과 본질적으로 비혼화성이고, (3) 스트립핑 공정에서 유지하는 온도 및 압력에서 본질적으로 증기상태를 유지하도록 한다.

본 발명의 방법은 연속식 방법이며, 또한 이러한 방법으로 정상 상태 평형에서 물질 균형에 도달한다. 출력은 입력과 평형을 이루어야 하는데, 이는 즉 시스템으로부터 제거된 액상(스트립핑 단계)이 상기 스트립핑 단계로부터의 재순환된 액상을 제외하고 반응 단계로 동시에 공급되도록 평형을 이뤄야 한다. 한 양태에서, 본 발명의 방법은 유기 하이드록실 화합물을 촉매의 존재하에서 일산화탄소 및 산소와 반응시키는 단계; 상기 반응물의 혼합물을 특정 스트립핑제와 접촉시켜 물을 제거하는 단계; DPC, 어느 정도의 물 및 기타 성분들로 구성되는 액상 및 기체상을 포함하는 2개의 상을 회수하는 단계; 상기 액상 대부분을 상기 반응 단계로 재순환시키고, 상기 액상의 나머지는 제거하여 DPC를 회수하는 단계; 및 상기 스트립핑제/물-풍부 기체상을 응축시키되, 이때 스트립핑제-풍부 상 및 물-풍부 상이 형성되면 상기 스트립핑제-풍부 상을 상기 물-풍부 상으로부터 분리시키는 단계를 포함한다. 다른 물질이 또한 기체상중에 존재할 수 있다.



바람직한 양태에서, 본 발명의 방법은 (1) 방향족 유기 하이드록시 화합물, 상기 하이드록시 화합물의 카보닐화를 촉진시키는 충분한 양의 촉매, 산소 및 일산화탄소로 구성되는 반응물로 반응기를 충전시킴으로써 카보네이트 에스테르를 형성시키는 단계, (2) 상기 반응물을 약 40 내지 약 175 °C의 온도 및 약 1 내지 약 150 바아의 압력에서 반응시키는 단계, (3) 원하지 않는 물을 함유하는 반응 생성물을, 스트립핑 칼럼내에서 촉매를 열화시키는 온도보다 낮고 상기 단계(2)의 반응물중 잔여물의 빙점 이상의 온도에서 응축가능한 물 스트립핑제와 접촉시켜서, 2개의 상, 즉 기체상 및 액상을 형성시키는 단계, (4) 기체상이 스트립핑제 상/수상을 포함하고 기타 휘발성 성분을 함유할 수 있으며, 액상이 본질적으로 탈수되어 카보네이트 에스테르, 페놀 및 소량의 물을 포함하는 2개의 상을, 상기 스트립핑 칼럼으로부터 제거하는 단계, (5) 상기 탈수된 액상 대부분을 상기 카보네이트 에스테르 반응 단계로 재순환시키는 단계, (6) 상기 탈수된 액상의 다른 부분을 이로부터 카보네이트 에스테르를 회수하기 위해 회수 시스템으로 제거하는 단계, 및 (7) 상기 스트립핑제/물-풍부 상을 응축시켜서, 2개의 상, 즉 스트립핑제 상 및 수상을 형성시킨 후, 상기 스트립핑제 상을 스트립핑 칼럼으로 되돌려 보내지는 단계를 포함하는 연속식 물 제거 방법이다.

바람직하게는, 스트립핑제는 약 0 내지 약 100 °C, 바람직하게는 70 °C 미만, 더욱 바람직하게는 스트립핑 수단 또는 단계에서 사용하는 임의의 소정의 압력에 대한 작동 온도보다 낮은 비점을 가지며, 1,2-디클로로-1,2,2,2-테트라플루오로, n-부탄, 1,1-디클로로-1,2,2,2-테트라플루오로, 디클로로플루오로메탄, 네오펜탄, 플로로트리클로로메탄, 이소펜탄, n-펜탄, 디클로로에틸렌, 1,2-디브로모테트라플루오로에탄, 사이클로펜탄, 헥산-4, 이소헥산, 헥산-3, 헥산-5, n-헥산 및 이들의 혼합물로부터 선택되되, 이에 국한되지 않는다.

바람직한 스트립핑제는 n-펜탄이다.

본 발명의 다른 양태에서, 물의 제거를 위해서는 스트립핑 칼럼, 액체-액체 분리 단계 및 특별한 특성을 갖는 스트립핑 용매의 독특한 조합으로 이루어진다. 반응물, 불활성 물질, 균질한 촉매, 및 반응 용기로부터의 원하지 않는 물을 포함하는 반응 생성물로 구성된 액체 스트림은, 칼럼으로 공급되어서 상기 액체 스트림이 본질적으로 기체인 스트립핑제와 접촉하게 된다. 스트립핑 칼럼내의 압력 및 온도하에서 매우 휘발성인 기타 물질 및 물은 증기 상태로 오버헤드로 제거된다. 스트립핑제, 물 및 기타 스트립핑된 성분들을 포함하는 기체 물질은 응축기내에 투입되고, 물 및 스트립핑제를 포함하는 기체 물질은 최소한 2개의 비혼화성 액상, 즉 스트립핑제 상 및 수상으로 응축되는 방식으로 작동된다. 물-함유 상은 제거되고, 스트립핑제 상은 스트립핑 칼럼으로 재순환된다. 어느 정도의 물을 함유할 수 있는, 응축하여 단리된 스트립핑제는, 스트립핑 기체로서 적용되기 전에, 물리적 건조제(예: 분자체)상에 통과시키거나, 화학적 건조제(예: 무수물)와 접촉시키거나, 증류 또는 기타 통상의 공지된 수단에 의해 건조되는 것이 바람직하다. 바람직한 양태는 스트립핑제를 건조시키기 위해 증류 칼럼을 사용하는 것이다. 또한, 스트립핑제를 스트립핑 단계로 되돌려 보내기 전에 미리 증발될 수 있다.

바람직한 양태에서, 본 발명의 방법은, 본 발명의 바람직한 양태의 흐름도인 도 1에 도시되어 묘사될 수 있는 바와 같이, 상당량의 물을 연속적으로 단리시키거나 제거하는 것을 포함한다. 본 발명은 화학반응 공정으로부터 원하지 않는 물을 연속적으로 제거하는 방법에 관한 것이며, 상기 바람직한 화학반응은 카보네이트 에스테르, 바람직하게는 디페닐 카보네이트의 제조반응이다. 도 1에서, 반응물인 페놀, 산소, 일산화탄소 및 촉매는 반응기 용기(A)에 공급되되, 상기 첨가제의 반응은 약 30 내지 약 200 °C, 바람직하게는 약 40 내지 약 120 °C의 온도 및 약 1 내지 약 150 바아, 바람직하게는 약 5 내지 약 100 바아의 압력에서 수행된다. 본질적으로 디페닐 카보네이트, 페놀, 물, 촉매, 용해된 일산화탄소, 산소, 이산화탄소 및 기타 불활성 물질의 혼합물로 이루어진 스트림(1)은, 감압하에서 작동되어 기체상을 액상으로부터 분리시키는 기체-액체 이탈 용기(B)에 공급되며, 기체상은 용기(B)로부터 스트림(2)을 통해 제거된다. 거의 휘발성 기체 물질을 갖지 않는 액체 물질을 함유하는 액상은 용기(B)로부터 스트림(3)을 통해 펌핑하여 기체-액체 스트립핑 용기 또는 칼럼인 용기(C)로 공급된다. 실질적으로, 이들과 공존하는 스트림(5)은 또한 공급 스트림(3)으로부터 물을 스트립핑시키기 위한 압력 및 온도를 유지하는 용기(C)로 공급된다. 선택된 스트립핑제는 이전 본원에 개시된 바와 같다. 용기(C)에서, 기체-액체 접촉은 기체 스트립핑제와 스트림(3)의 액체 성분 사이에서 이루어진다. 스트림(6)은 본질적으로 스트립핑제 및 스트림(6)을 통해 용기(C)에 존재하는 물을 포함하는 기체 생성물로 이루어진다. 기체 스트림(6)은 응축 용기(D)내에서 응축되고 액체 물-풍부 상과 액체 스트립핑제-풍부 상으로 분리된다. 액체 스트립핑제-풍부 상 스트림(7)은 용기(C)로 되돌려 보내지지만, 액체 물-풍부 상은 스트림(8)을 통해 시스템으로부터 제거된다. 본질적으로 탈수된 액체 스트림(9)은 조절의 디페닐 카보네이트, 페놀, 촉매, 소량의 물 및 기타 불활성 성분들로 구성되며, 어느 정도 잔여 기타 휘발 성분들을 함유할 수 있되, 이러한 휘발물질의 대부분은 스트림(6)을 통해 제거되고, 몇몇 스트립핑제를 포함할 수 있다. 스트림(9)은 스트림(10)과 스트림(11)으로 분리되되, 스트림(9)의 내용물 대부분은 스트림(10)을 통해 반응기 용기(A)로 재순환된다. 스트림(11)은 본질적으로 조절의 디페닐 카보네이트를 포함하며, 물이 적거나 거의 존재하지 않는데, 이는 스트림(3)을 통해 용기(C)로 공급된 반응물중 잔여물로부터 용기(C)내의 물을 스트립핑시켰기 때문이다. 전술한 바와 같이, 제거된 물의 양은 물 75 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상이며, 더욱 특히는 95 중량% 이상이 제거된다.

또한, 바람직한 양태는 응축된 스트립핑제-풍부 상을 용기(C)로 재순환시키기 전에 물을 저함량으로 함유하도록 추가 건조시키기 위한 수단을 선택적으로 사용할 수 있다. 상기 건조는 분자체 또는 화학적 건조제(예: 무수물)와 같은 건조 수단 또는 증류공정에 의해 달성될 수 있다.

물-풍부 상 스트립(8)은 또한 어느 정도의 폐놀, 및 스트립핑 용기(C)로부터 스트립핑되거나 운반된 기타 수용성 성분을 함유할 수 있다. 물-풍부 스트립(8)의 후속적인 공정은 당해 분야의 공지된 바와 같이 사용되어 어느 정도의 임의의 물질을 회수하고 물을 분산에 적합하도록 조성할 수 있다.

스트립핑제로서 펜탄을 사용하면, 스트립핑 용기(용기 (C))는 더욱 낮은 압력(약 20 psig)에서 수행되어서, 다량의 물이 스트립핑제를 더욱 적게 사용하고서 제거될 수 있었다. 물 약 90 중량%이 제거된다는 것은 결국 2,000 ppm으로부터 약 200 ppm이 된다는 것을 의미한다. 이것은 또한 결과적으로 비용의 감축을 나타낸다.

본 발명의 변형이 당해 분야의 숙련자에게 제안될 것이지만, 상기 개시내용에 비추어 이들은 하기 첨부된 청구의 범위의 범주내에 속하는 것으로 생각된다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1.

원하지 않는 물이 적어도 부산물로서 존재하게 되는 화학반응에 의해 제품을 제조하고 화학반응의 생성물로부터 원하지 않는 물을 연속적으로 제거하는 것을 포함하는, 제품의 연속식 제조방법에 있어서,

- (1) 화학반응의 물-함유 생성물을 포함하는 액상을 화학반응으로부터 분리하는 단계;
- (2) 상기 액상을 물 스트립핑 수단(stripping means)에 공급하는 단계;
- (3) 상기 액상을 본질적으로 기체이고 응축가능한 불활성 스트립핑제(stripping agent)와 접촉시키는 단계;
- (4) 상기 물 스트립핑 수단으로부터 화학반응의 생성물로 구성된 본질적으로 탈수된 액상, 및 스트립핑제/물-풍부 기체상을 회수하는 단계;
- (5) 상기 스트립핑제/물-풍부 기체상을 분리하는 단계;
- (6) 상기 스트립핑제/물-풍부 기체상을 응축시켜서, 2개의 비혼화성 상, 즉 스트립핑제-풍부 상 및 물-풍부 상을 형성시키는 단계;
- (7) 상기 스트립핑제-풍부 상과 물-풍부 상을 분리시키는 단계;
- (8) 상기 스트립핑제 상을 물 스트립핑 수단으로 재순환시키는 단계; 및
- (9) 적어도 상기 본질적으로 탈수된 화학반응의 액체 생성물 대부분을 상기 화학반응으로 재순환시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 제품의 연속식 제조방법.

### 청구항 2.

제 1 항에 있어서,

화학반응이 유기 하이드록실 화합물을 촉매의 존재하에서 일산화탄소 및 산소와 산화반응시켜서 유기 탄산염을 제조하는 반응인, 제품의 연속식 제조방법.



### 청구항 3.

제 1 항에 있어서,

스트립핑제를 스트립핑 단계로 재순환시키기 전에 건조시키는, 제품의 연속식 제조방법.

### 청구항 4.

제 2 항에 있어서,

탈수된 화학반응의 액체 생성물 소량을 공정으로부터 제거하고, 유기 탄산염을 이를 함유하는 탈수된 액체 생성물을 정제 시킴으로써 회수하는, 제품의 연속식 제조방법.

### 청구항 5.

제 2 항에 있어서,

유기 탄산염이 카보네이트 에스테르인, 제품의 연속식 제조방법.

### 청구항 6.

삭제

### 청구항 7.

삭제

### 청구항 8.

제 1 항에 있어서,

불활성 스트립핑제가 (1) 물 제거 상에서, 또는 반응 단계로 재순환되는 탈수된 액체중에서 원하지 않는 반응을 유발시키지 않고, (2) 성분들의 빙점 이상의 온도에서 스트립핑제로 응축가능하고, (3) 액상중에서 본질적으로 물과 비혼화성이고, (4) 스트립핑 단계에서 작동 온도 및 압력에서 본질적으로 증기인, 제품의 연속식 제조방법.

### 청구항 9.

제 1 항에 있어서,

(1) 방향족 하이드록시 화합물을 촉매의 존재하에서 일산화탄소 및 산소와 반응시킴으로써 유기 탄산염을 제조하는 단계;

(2) 상기 단계(1)의 반응 생성물을 스트립핑 칼럼에 공급하는 단계;

(3) 상기 단계(1)의 반응 잔여물을 스트립핑 칼럼내에서 상기 칼럼내에 사용하는 온도 및 압력에서 본질적으로 기체인 불활성 응축가능한 물 스트립핑제와 접촉시켜서, 탈수된 액상 및 스트립핑제/물 기체상을 형성하는 단계;

(4) 탈수된 액상과 스트립핑제/물-풍부 상을 분리시키는 단계;

- (5) 스트립핑제/물-풍부 기체상을 응축시켜서, 하나는 스트립핑제-풍부 상을 포함하고 다른 하나는 물-풍부 상을 포함하는 2개의 비혼화성 액상을 형성하는 단계;
- (6) 상기 단계(5)에서 형성된 스트립핑제 상을 분리시키고, 상기 스트립핑제 상을 상기 스트립핑 단계로 재순환시키는 단계;
- (7) 상기 단계(3)의 탈수된 액상 대부분을 반응단계(1)로 재순환시키는 단계; 및
- (8) 상기 단계(3)의 탈수된 액상 소량을 유기 탄산염의 추가 회수를 위해 분리시키는 단계를 포함하는, 제품의 연속식 제조 방법.

## 청구항 10.

제 9 항에 있어서,

스트립핑제가 n-펜탄인, 제품의 연속식 제조방법.

## 청구항 11.

제 9 항에 있어서,

유기 하이드록실 화합물의 제조반응을 약 30 내지 약 200 ℃의 온도 및 약 1 내지 약 150 바아(bar)의 압력에서 수행하며, 물 스트립핑 단계를 약 0.1 내지 약 20 바아의 압력 및 약 100 ℃ 미만의 온도에서 수행하는, 제품의 연속식 제조방법.

## 청구항 12.

제 9 항에 있어서,

물의 약 75 중량% 이상을 물 스트립핑 단계에서 제거하는, 제품의 연속식 제조방법.

## 청구항 13.

삭제

## 청구항 14.

삭제

## 청구항 15.

삭제

## 청구항 16.

삭제

도면

도면1

