



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년11월26일

(11) 등록번호 10-1332914

(24) 등록일자 2013년11월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 7/01 (2006.01) C01B 7/07 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7027568

(22) 출원일자(국제) 2007년04월30일

심사청구일자 2012년03월13일

(85) 번역문제출일자 2008년11월11일

(65) 공개번호 10-2009-0009239

(43) 공개일자 2009년01월22일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/003813

(87) 국제공개번호 WO 2007/131623

국제공개일자 2007년11월22일

(30) 우선권주장

11/433,809 2006년05월12일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

US4935220 A

US6719957 B2

WO2004056758 A1

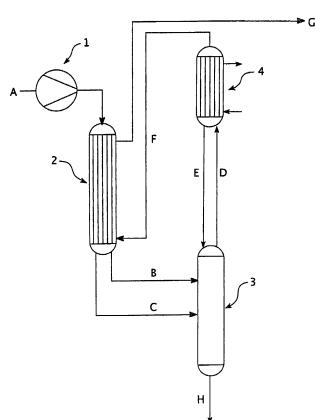
전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 증진된 무수 염화수소 기체 정제 방법

(57) 요약

본 발명은 무수 염화수소 기체("aHCl"), 바람직하게는 이소시아네이트 제조 공정으로부터 회수된 무수 염화수소 기체를 정제하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법에서는, 염소화된 유기물질의 함량이 최고 1000 ppm(부피 기준)에서 10 ppb(부피 기준) 미만 수준으로 감소될 수 있다. 일반적으로, 본 발명의 방법은 염소화된 유기물질 수준을 1 ppb 내지 100 ppb로 감소시킴으로써, 처리된 염화수소 기체가 촉매적 옥시염소화 방법 또는 디컨법에 이용될 수 있게 한다. 또, 처리된 기체는 물 또는 묽은 염산에 흡수되는데 적당하다.

대 표 도 - 도1

(72) 발명자

반데켐프, 레나에, 웜.

미국 77707-6402 텍사스주 보몬트 토레이 파인즈
서클 8018

힐셔, 안케

독일 51373 레버쿠젠 갤레르트스트라쎄 3

할렌베르거, 카스파르

독일 51375 레버쿠젠 빈센트-반-고흐-스트라쎄 44

특허청구의 범위

청구항 1

- a) 염화수소 함유 기체를 압축하고,
 - b) 생성된 압축된 기체를 제 1 열교환기에서 결로 발생이 방지되는 충분히 낮은 속도로 오염물질을 부분 응축시키는 충분히 낮은 온도로 냉각시켜서 제 1 응축물 스트림 및 제 1 기체 스트림을 생성하고,
 - c) 상기 제 1 열교환기로부터 상기 제 1 기체 스트림을 상부 및 저부를 갖는 중류 칼럼에 상기 상부와 저부 사이의 한 지점에 공급하여 액체와 기체 사이에 물질 전달이 일어나게 함으로써 상기 칼럼의 저부에는 오염물질을 농축시키고 상기 칼럼의 상부에는 염화수소 기체를 농축시키고,
 - d) 상기 상부로부터의 상기 염화수소 기체를 제 2 열교환기에 공급함으로써 염화수소 기체를 부분 응축시켜서 제 2 응축물 스트림 및 제 2 기체 스트림을 생성하고,
 - e) 상기 제 2 응축물 스트림을 상기 칼럼의 상부에 공급하여 상기 칼럼으로 환류시키고,
 - f) 상기 제 1 응축물 스트림을 상기 중류 칼럼에 상기 제 1 기체 스트림이 공급되는 지점 아래로 공급하고,
 - g) 단계 d)로부터의 상기 제 2 기체 스트림을 상기 제 1 열교환기에 냉매로서 공급하고,
 - h) 상기 제 1 열교환기로부터 정제된 염화수소 기체를 회수하고,
 - i) 상기 칼럼의 저부로부터 상기 오염물질을 수집 용기에 공급하는
- 것을 포함하는, 염화수소 함유 기체로부터 염화수소보다 높은 비점을 갖는 오염물질을 제거하기 위한 냉각 및 중류 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 기체 스트림에 함유된 오염물질이 염소화된 방향족 화합물인 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 기체 스트림이 염화수소 비점과 염소화된 방향족 화합물 비점 사이의 중간 비점 범위를 갖는 오염물질도 함유하는 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 중간 비점의 오염물질이 포스렌이고, 상기 중간 비점의 오염물질이 상기 중류 칼럼으로부터 제거되는 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 압축된 기체의 온도가 상기 제 1 열교환기에서 $+10^{\circ}\text{C}$ 내지 -25°C 의 온도로 감소되는 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 단계 a)에서 상기 기체가 5 내지 30 bar abs의 압력으로 압축되는 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 단계 f)가

f1) 상기 제 1 응축물을 고형물을 포집하기 위한 분리 용기(또는 용기들)에 공급하여 고형물 스트림 및 훌러넘치는 응축물 스트림을 생성하고,

f2) 상기 훌러넘치는 응축물 스트림을 상기 중류 칼럼에 제 1 기체 스트림이 공급되는 지점 아래 지점으로 공급하는

것을 포함하는 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 단계 e)가

- e1) 상기 제 2 응축물 스트림을 존재하는 어떠한 고형물도 포집하는 데 이용되는 하나 이상의 분리 용기에 공급해서 고형물 스트림 및 제 3 응축물 스트림을 생성하고,
- e2) 상기 제 3 응축물 스트림을 상기 칼럼의 상부에 공급하여 상기 칼럼으로 환류시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 단계 i)가

- i1) 상기 칼럼의 저부로부터 액체를 재비기에 공급해서 거품 생성 작용을 방지하도록 낮은 열 유속으로 상기 액체를 가열하여 칼럼의 저부를 위한 스트리핑 증기를 생성하고,
- i2) 재비기로부터 어떠한 남은 액체도 처분을 위한 수집 용기로 제거하는 것을 포함하는 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 재비기가 거품 생성을 방지하도록 설계되고, 하한이 500 내지 20,000 BTU/hr/ft²이고 상한이 3,000 내지 30,000 BTU/hr/ft²인 열 유속을 갖는 방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서, 상기 재비기로부터 제거된 액체의 일부가 염화수소 및 오염물질을 포함하고, 제 1 열교환기 에 공급되는 기체 스트림에 분사되는 방법.

청구항 12

제 9 항에 있어서, 상기 재비기에 공급되는 액체의 5 내지 95 중량%가 증발되는 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 열교환기로부터의 정제된 염화수소 기체가 활성탄 처리에 의해 추가 정제되는 방법.

청구항 14

a) 염화수소 함유 기체를 압축하고,

b) 생성된 압축된 기체를 제 1 열교환기에서 결로 발생이 방지되는 충분히 낮은 속도로 오염물질을 부분 응축시키는 충분히 낮은 온도로 냉각시켜서 제 1 응축물 스트림 및 제 1 기체 스트림을 생성하고,

c) 상기 제 1 열교환기로부터 상기 제 1 기체 스트림을 상부 및 저부를 갖는 증류 칼럼에 상부와 저부 사이의 한 지점에 공급하여 액체와 기체 사이에 물질 전달이 일어나게 함으로써 상기 칼럼의 저부에는 오염물질을 농축시키고 상기 칼럼의 상부에는 염화수소 기체를 농축시키고,

d) 상기 상부로부터 상기 염화수소를 제 3 열교환기 플래셔의 한쪽에 공급하고 상기 칼럼의 저부로부터 상기 오염물질을 제 3 열교환기의 다른 한쪽에 공급해서 상기 제 3 열교환기를 통과하는 염화수소 기체를 플래쉬하여 냉각시킴으로써 1) 오염물질을 함유하는 제 2 기체 스트림, 2) 오염물질 스트림, 3) 제 3 냉각된 기체 스트림, 및 4) 제 2 응축물 스트림을 생성하고,

e) 상기 제 3 기체 스트림을 제 2 열교환기에 공급함으로써 염화수소 기체를 부분 응축시켜서 제 3 응축물 스트림 및 제 4 기체 스트림을 생성하고,

f) 상기 제 2 응축물 스트림 및 상기 제 3 응축물 스트림을 합치고, 이렇게 하여 얻어진 합친 스트림을 상기 칼럼의 상부에 공급하여 상기 칼럼으로 환류시키고,

- g) 상기 제 1 응축물 스트림을 상기 증류 칼럼에 상기 제 1 기체 스트림이 공급되는 지점 아래로 공급하고,
 - h) 단계 d)로부터 상기 제 4 기체 스트림을 상기 제 1 열교환기에 냉매로서 공급하고,
 - i) 상기 제 1 열교환기로부터 정제된 염화수소 기체를 회수하는
- 것을 포함하는, 염화수소 함유 기체로부터 염화수소보다 높은 비점을 갖는 오염물질을 제거하기 위한 냉각 및 증류 방법.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 무수 염화수소 기체("aHCl"), 바람직하게는 이소시아네이트 제조 공정으로부터 회수된 무수 염화수소 기체를 정제하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법에서는, 염소화된 유기물질의 함량이 최고 1000 ppm(부피 기준)에서 10 ppb(부피 기준) 미만 수준으로 감소될 수 있다. 일반적으로, 본 발명의 방법은 염소화된 유기물질 수준을 1 ppb 내지 100 ppb로 감소시킴으로써, 처리된 염화수소 기체가 촉매적 옥시염소화 방법 또는 디컨법에 이용될 수 있게 한다. 또, 처리된 기체는 물 또는 물은 염산에 흡수되는 데 적당하다.

배경기술

[0002]

많은 중요 화학 방법들은 HCl을 부산물로서 생성한다. 이러한 방법의 예는 염소화 방법, 실란 제조 방법 및 포스겐화 방법을 포함한다. 많은 양의 aHCl을 처분할 수 없기 때문에, 이를 각 방법이 부닥치는 난제 중의 하나는 생성된 aHCl을 다른 방법을 위한 쓸모 있는 공업적 생성물 또는 원료 물질을 얻기 위해 정제하는 것이다. 제조 공정 동안에 생성된 aHCl을 정제하기 위한 수 가지 방법이 제안되었다. 미국 특허 5,126,119에는 최고 800 내지 1600 °C의 온도에서 aHCl을 열 처리하는 것이 게재되어 있다. 미국 특허 4,935,220에는 승압 하에서 완전 응축 및 증류시키는 것이 게재되어 있다. 이를 특허에 게재된 방법은 높은 양의 에너지 및 값비싼 장비를 필요로 한다.

[0003]

미국 특허 6,719,957에는 5 내지 20 bar abs(bar absolute)의 압력 및 - 20 °C 미만의 최종 온도에서 aHCl을 처리하는 것이 게재되어 있다. '957 특허에 게재된 방법은 염화비닐 제조에 사용하는 데 때로는 허용되지 않는 오염물질 수준을 발생한다. 달성된 오염물질 수준은 디컨법에 사용하기에는 항상 허용되지 않는다.

[0004]

TDI(톨루엔 디이소시아네이트), MDI(디페닐메탄 디이소시아네이트) 및 HDI(헥사메틸렌 디이소시아네이트) 같은 이소시아네이트를 제조하기 위한 상업적 포스겐화 방법에서는, 생성되는 이소시아네이트기 당 2 mole의 aHCl이 생성된다. 이처럼 많은 양의 부산물을 이차 공정에 이용되어야 한다.

[0005]

이러한 이차 공정의 하나는 무리아틱산 제조이다. 그러나, 생성되는 HCl 부산물의 부피가 종종 시장 수요를 초과한다. 다른 한 대안은 aHCl을 에틸렌과의 촉매적 옥시염소화 방법에 이용하여 이염화에틸렌 및 최종적으로 염화비닐을 상업적 생성물로서 제조하는 것이다. 이 촉매적 방법은 이용되는 촉매를 불활성화시킬 수 있는 미량의 유기 화합물, 특히 (클로로-)방향족 화합물에 매우 민감하다.

[0006]

다른 이차 공정은 기체상 HCl 및 산소를 전이금속 촉매 위로 통과시킴으로써 염소 및 물을 생성하는 디컨법이다. 이 방법은 시간이 지남에 따라 촉매 불활성화 및/또는 반응기 막힘의 원인이 될 수 있고, 또한 원하지 않는 부산물 생성의 원인도 될 수 있는 미량의 일부 오염 물질, 예를 들어 황 및 일부 유기 화합물에 대해 매우 민감하다.

[0007]

이소시아네이트 제조에 가장 흔히 이용되는 용매는 클로로벤젠 및 디클로로벤젠이다(참조: G. Oertel, Polyurethane Handbook, page 66 (Carl Hanser Verlag, 뮌헨(1985))). 포스겐화 방법으로부터 회수되는 aHCl은 이를 클로로방향족으로 포화된다. aHCl 기체의 심한 냉각은 클로로방향족 함량을 감소시킬 수 있지만, 필요 수준으로까지 감소시키기는 못한다. 까다롭게 하는 다른 한 인자는 디클로로벤젠의 높은 융점(o-이성질체 : -17.5 °C, p-이성질체 : +52.8 °C)이고, 이것은 이 접근법의 유용성을 제한한다. 대기압 내지 5 bar 미만의 범위의 압력에서 aHCl 기체를 생성하는 문헌[G. Oertel, Polyurethane Handbook, p. 66(Carl Hanser Verlag, 뮌헨(1985))]에 기술된 것 같은 저압 포스겐화 방법은 심지어 심한 냉각에도 수 백 ppm 내지 1000 ppm의 농도의 클로로방향족을 함유할 것이다.

발명의 상세한 설명

[0008] 본 발명은 i) 염화수소 기체로부터 하나 이상의 오염물질을 제거하는 방법, ii) 많은 부피의 무수 HCl 기체로부터 소량의 고비점 물질, 예를 들어 (클로로)방향족 화합물을 분리하는 방법, 및 iii) 무수 HCl 기체 중의 (클로로)방향족 화합물 같은 오염물질의 농도를 < 100 ppb로 감소시키는 방법을 제공한다는 여러가지 목적을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 본 발명의 흐름도를 개략적으로 도시한 도면.

[0010] 도 2는 본 발명의 제 2 실시태양을 개략적으로 도시한 도면.

[0011] 도 3은 본 발명의 바람직한 한 실시태양을 개략적으로 도시한 도면.

발명의 상세한 설명

[0013] 넓게 말하자면, 본 발명은

[0014] a) 염화수소 함유 기체를 압축하고,

[0015] b) 생성된 압축된 기체를 제 1 열교환기에서 결로 발생이 방지되는 충분히 낮은 속도로 오염물질을 부분 응축시키는 충분히 낮은 온도로 냉각시켜서 제 1 응축물 스트림 및 제 1 기체 스트림을 생성하고,

[0016] c) 상기 제 1 열교환기로부터 상기 제 1 기체 스트림을 상부 및 저부를 갖는 중류 칼럼에 상부와 저부 사이의 한 지점에 공급하여 액체와 기체 사이에 물질 전달이 일어나게 함으로써 상기 칼럼의 저부에는 오염물질을 농축시키고 상기 칼럼의 상부에는 염화수소 기체를 농축시키고,

[0017] d) 상기 상부로부터의 상기 염화수소 기체를 제 2 열교환기에 공급함으로써 염화수소 기체를 부분 응축시켜서 제 2 응축물 스트림 및 제 2 기체 스트림을 생성하고,

[0018] e) 상기 제 2 응축물 스트림을 상기 칼럼의 상부에 공급하여 상기 칼럼으로 환류시키고,

[0019] f) 상기 제 1 응축물 스트림을 상기 중류 칼럼에 상기 제 1 기체 스트림이 공급되는 지점 아래로 공급하고,

[0020] g) 단계 d)로부터의 상기 제 2 기체 스트림을 상기 제 1 열교환기에 냉매로서 공급하고,

[0021] h) 상기 제 1 열교환기로부터 정제된 염화수소 기체를 회수하고,

[0022] i) 상기 칼럼의 저부로부터 상기 오염물질을 수집 용기에 공급하는

[0023] 것을 포함하는, 염화수소 함유 기체로부터 염화수소보다 높은 비점을 갖는 오염물질을 제거하기 위한 냉각 및 중류 방법에 관한 것이다.

[0024] 압축 단계(단계 a)에서, 기체는 바람직하게는 5 내지 30 bar abs의 압력으로 압축된다.

[0025] 기체 스트림에 함유되는 오염물질은 바람직하게는 염소화 방향족 화합물이다. 바람직한 한 실시태양에서, 기체 스트림은 또한 염화수소 비점과 염소화 방향족 화합물 비점 사이의 중간 비점 범위를 갖는 오염물질을 함유한다. 중간 오염물질은 중류 칼럼으로부터 제거되고, 이어서 감압되고, 폐기된다. 특히 바람직한 한 실시태양에서, 중간 오염물질은 포스겐이다.

[0026] 냉각 단계(단계 b)에서는, 들어오는 오염된 기체가 서서히 냉각된다. 제 1 열교환기의 냉각벽과 유입 기체 온도 사이의 온도 차는 바람직하게는 0.5 내지 40 °C, 가장 바람직하게는 5 내지 25 °C의 범위이다. 압축된 기체의 온도는 바람직하게는 냉각 단계(단계 b)에서 +10 °C 내지 -25 °C의 온도로 감소된다.

[0027] 본 발명의 한 실시태양에서는, 단계 f)에서, 응축물 스트림(단계 b에서 얻음)이 고형물 포집에 이용되는 분리 용기(또는 용기들)에 공급된다. 다수의 용기가 이용되는 경우, 하나의 용기는 그 용기로부터 흘러넘치는 응축물을 중류 칼럼에 제 1 기체 스트림이 공급되는 지점 아래 지점으로 공급하면서 고형물을 수집하는 데 이용될 수 있고, 한편 다른 용기는 감압시켜서 수집된 고형물이 퍼징되어 폐물로 배출될 수 있게 한다.

[0028] 다른 한 바람직한 실시태양에서, 단계 e)는

[0029] e1) 상기 제 2 응축물 스트림을 존재하는 어떠한 고형물도 포집하는 데 이용되는 하나 이상의 분리 용기에 공급해서 고형물 스트림 및 제 3 응축물 스트림을 생성하고,

[0030] e2) 상기 제 3 응축물 스트림을 상기 칼럼의 상부에 공급하여 상기 칼럼으로 환류시키는

- [0031] 것을 포함한다. 고형물 스트림에 수집된 고형물은 퍼징되어 폐물로 배출될 수 있다.
- [0032] 다른 한 바람직한 실시태양에서, 단계 i)는 i1) 상기 칼럼의 저부로부터 액체를 재비기에 공급해서 거품 생성 작용을 방지하도록 낮은 열 유속으로 상기 액체를 가열하여 칼럼의 저부를 위한 스트리핑(stripping) 증기를 생성하고, i2) 재비기로부터 어떠한 남은 액체도 처분을 위한 수집 용기로 제거하는 것을 포함한다. 바람직하게는, 재비기에 도달된 액체의 5 % 내지 95 %가 증발된다. 가장 바람직하게는, 재비기 설계는 거품 생성을 방지하고, 하한이 500 내지 20,000 BTU/hr/ft²이고 상한이 3,000 내지 30,000 BTU/hr/ft²인 열 유속을 갖는다. 훨씬 더 바람직한 어떠한 실시태양에서도, 재비기로부터 제거되는 액체의 일부는 염화수소 및 오염물질을 포함하고, 제 1 열교환기에 공급되는 기체 스트림에 가장 바람직하게는 들어오는 기체 스트림 중량의 1 내지 25 중량%의 양으로 분사된다.
- [0033] 증류 칼럼으로 공급되는 기체의 온도는 바람직하게는 증류 단계 동안 0 내지 - 35 °C의 온도로 감소된다.
- [0034] 다른 한 바람직한 실시태양에서는, 제 1 열교환기로부터의 정제된 염화수소 기체가 활성탄 처리에 의해 추가 정제된다.
- [0035] 제 2의 넓은 실시태양에서, 본 발명은
- [0036] a) 염화수소 함유 기체를 압축하고,
- [0037] b) 생성된 압축된 기체를 제 1 열교환기에서 결로 발생이 방지되는 충분히 낮은 속도로 오염물질을 부분 응축시키는 충분히 낮은 온도로 냉각시켜서 제 1 응축물 스트림 및 제 1 기체 스트림을 생성하고,
- [0038] c) 상기 제 1 열교환기로부터 상기 제 1 기체 스트림을 상부 및 저부를 갖는 증류 칼럼에 상부와 저부 사이의 한 지점에 공급하여 액체와 기체 사이에 물질 전달이 일어나게 함으로써 상기 칼럼의 저부에는 오염물질을 농축시키고 상기 칼럼의 상부에는 염화수소 기체를 농축시키고,
- [0039] d) 상기 상부로부터 상기 염화수소를 제 3 열교환기의 한쪽에 공급하고 상기 칼럼의 저부로부터 상기 오염물질을 제 3 열교환기의 다른 한쪽에 공급해서 상기 제 3 열교환기를 통과하는 염화수소 기체를 플래쉬(flash)하여 냉각시킴으로써 1) 오염물질을 함유하는 제 2 기체 스트림, 2) 오염물질 스트림, 3) 제 3 냉각된 기체 스트림, 및 4) 제 2 응축물 스트림을 생성하고,
- [0040] e) 상기 제 3 기체 스트림을 제 2 열교환기에 공급함으로써 염화수소 기체를 부분 응축시켜서 제 3 응축물 스트림 및 제 4 기체 스트림을 생성하고,
- [0041] f) 상기 제 2 응축물 스트림 및 상기 제 3 응축물 스트림을 합치고, 이렇게 하여 얻어진 합친 스트림을 상기 칼럼의 상부에 공급하여 상기 칼럼으로 환류시키고,
- [0042] g) 상기 제 1 응축물 스트림을 상기 증류 칼럼에 상기 제 1 기체 스트림이 공급되는 지점 아래로 공급하고,
- [0043] h) 단계 d)로부터 상기 제 4 기체 스트림을 상기 제 1 열교환기에 냉매로서 공급하고,
- [0044] i) 상기 제 1 열교환기로부터 정제된 염화수소 기체를 회수하는
- [0045] 것을 포함한다.
- [0046] 추가로, 상기한 다양한 바람직한 매개변수 및 실시태양 중 어느 것도 이 제 2의 넓은 실시태양과 함께 이용될 수 있다. 예를 들어, 단계 g)에서, 응축물 스트림(단계 b에서 얻어짐)은 고형물 포집에 이용되는 분리 용기(또는 용기들)에 공급될 수 있다. 다수의 용기가 이용되는 경우, 하나의 용기는 그 용기로부터 흘러넘치는 응축물을 증류 칼럼에 제 1 기체 스트림이 공급되는 지점 아래 지점으로 공급하면서 고형물을 수집하는 데 이용될 수 있고, 한편 다른 용기는 감압시켜서 수집된 고형물이 퍼징되어 폐물로 배출될 수 있게 한다. 추가로, 단계 f)는
- [0047] f1) 상기 제 2 응축물 스트림 및 상기 제 3 응축물 스트림을 합치고,
- [0048] f2) 합친 응축물 스트림을 존재하는 어떠한 고형물도 포집하는 데 이용되는 하나 이상의 분리 용기에 공급하여 고형물 스트림 및 제 4 응축물 스트림을 생성하고,
- [0049] f3) 상기 제 4 응축물 스트림을 상기 칼럼의 상기 상부에 공급하여 상기 칼럼으로 환류시키는
- [0050] 것을 포함한다. 고형물 스트림에 수집된 고형물은 퍼징되어 폐물로 배출될 수 있다. 마찬가지로, 칼럼에는 재

비기가 제공될 수 있고, 재비기로부터 액체가 플래셔(flasher)에 공급된다. 염화수소 및 오염물질을 함유하는 재비기로부터 제거되는 액체의 일부는 제 1 열교환기에 공급되는 기체 스트림에 분사될 수 있다.

[0051] 본 발명을 따름으로써, 들어오는 기체의 냉각 속도 조절 및 더 균질한 냉각을 촉진하기 위한 응축물 분사액 이용에 의해, 결로(또는 에어로졸) 발생을 피하게 된다.

[0052] 본 발명은 개질된 냉각 및 증류 방법을 이용함으로써 오염된 염화수소 스트림을 정제하는 증진된 방법을 제공한다. 소량의 고비점 오염물질, 예를 들어 염소화된 방향족 탄화수소가 정제된 기체 중에 최저 10 ppb의 농도가 되도록 제거될 수 있다. 특히, 이 방법은 모노클로로벤젠 및 디클로로벤젠(오르토, 메타 및 파라 이성질체)를 포함하는 오염물질을 갖는 많은 양의 무수 염화수소 기체를 이소시아네이트와 함께 동시 생성하는 이소시아네이트 제조 방법에 의해 생성되는 부산물 스트림의 정제에 매우 효과가 있다.

[0053] 이제, 본 발명의 방법을 도면을 참고로 하여 더 기술할 것이다. 도면의 숫자 및 문자는 동일 장치 및 스트림에 관한 것이다.

[0054] 도 1에 나타낸 바와 같이, 오염된 염화수소 기체(스트림 A로 나타냄)가 압축기 (1)에 들어가고, 압축기를 나가서, 제 1 열교환기 (2)에 들어간다. 그것이 제 1 열교환기를 통과할 때, 압축된 기체는 결로 발생이 방지되는 충분히 낮은 속도로 오염물질을 부분 응축시키는 충분히 낮은 온도로 냉각된다. 두 스트림, 즉 제 1 응축물 스트림 C 및 제 1 기체 스트림 B가 제 1 열교환기로부터 흐른다. 제 1 기체 스트림 B는 증류 칼럼 (3)에 칼럼의 상부와 저부 사이의 지점에 공급된다. 증류 칼럼에서, 액체와 기체 사이에 물질 전달이 일어나서 칼럼의 저부에는 오염물질이 농축되고 칼럼의 하부에는 염화수소 기체가 농축된다. 염화수소 기체가 칼럼의 상부로부터 제 2 열교환기 (4)(도면에 교환기의 한쪽으로 들어가는 화살표 및 다른 한쪽으로 나가는 화살표로 나타낸 적당한 냉각제 스트림이 제공됨)에 공급되고(스트림 D), 여기서 기체가 부분 응축되어 제 2 응축물 스트림 E 및 제 2 기체 스트림 F를 생성한다. 제 2 응축물 스트림 E는 칼럼의 상부로 다시 공급되어 칼럼으로 환류된다. 제 1 응축물 스트림 C는 칼럼에 제 1 기체 스트림 B가 공급되는 지점 아래 지점에 공급된다. 제 2 기체 스트림 F는 제 1 열교환기에 냉매로서 다시 공급된다. 정제된 염화수소 기체가 제 1 열교환기로부터 스트림 G에 의해 회수되고, 칼럼의 저부에 있는 액체(농축된 오염물질을 함유함)는 스트림 H에 의해 후속 처분을 위한 수집 용기(나타내지 않음)에 공급된다.

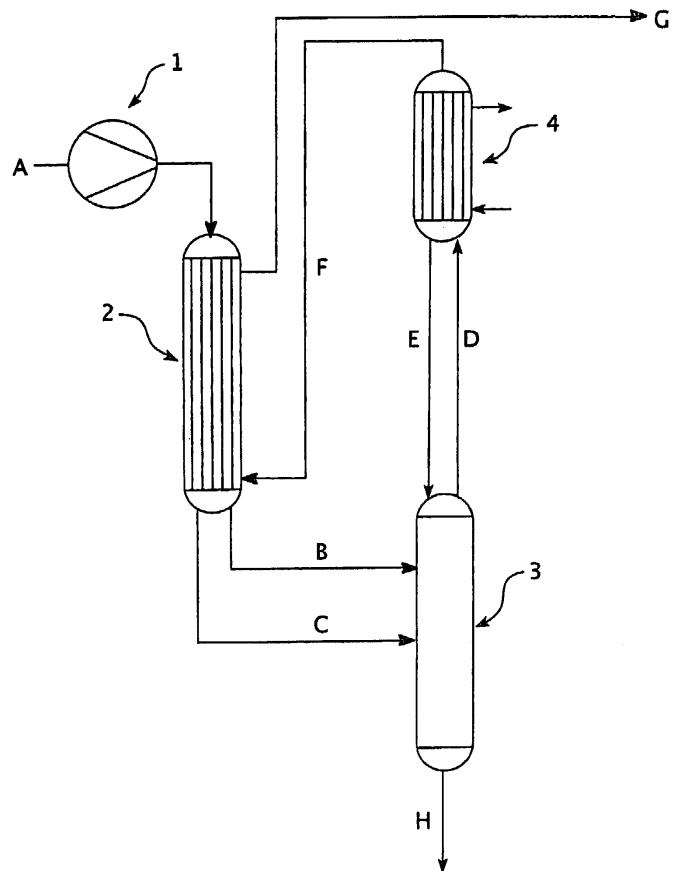
[0055] 도 2의 구성은 도 1의 구성과 유사하고, 몇 가지 추가된 개선점이 나타나 있다. 도 2는 모든 개선점이 이용된 것처럼 본 방법을 도시한다. 물론, 당업계 기술자는 모든 개선점이 이용될 필요는 없다는 것을 인식할 것이다. 나타낸 바와 같이, 유입 기체 스트림 A가 압축기 (1)에 들어가고 압축기 (1)을 나가서 제 1 열교환기 (2)에 들어간다. 그것이 제 1 열교환기를 통과할 때, 압축된 기체가 결로 발생이 방지되는 충분히 낮은 속도로 오염물질을 부분 응축시키는 충분히 낮은 온도로 냉각된다. 두 스트림, 즉 제 1 응축물 스트림 C 및 제 1 기체 스트림 B가 제 1 열교환기로부터 흐른다. 제 1 기체 스트림 B는 증류 칼럼 (3)에 칼럼의 상부와 저부 사이의 지점에 공급된다. 증류 칼럼에서, 액체와 기체 사이에 물질 전달이 일어나서 칼럼의 저부에는 오염물질이 농축되고 칼럼의 하부에는 염화수소 기체가 농축된다. 제 1 열교환기로부터 응축물이 고형물 포집 용기 (5)로 흐른다(스트림 C'). 하나 초과의 용기가 사용되는 경우, 그것들은 호환적으로 이용될 수 있다. 분리 용기에서는 두 스트림, 즉 수집되어서 폐기되어 폐물로 배출될 수 있는 고형물 스트림 C" 및 제 3 응축물 스트림 C가 생성된다. 제 3 응축물 스트림 C(고형물이 없음)는 액체 공급물로서 증류 칼럼에 제 1 기체 스트림이 공급되는 지점 아래 지점에 공급된다.

[0056] 칼럼의 상부로부터 농축된 염화수소 기체는 스트림 D에 의해 제 3 열교환기 (9)에 공급된다. 증류 칼럼으로부터의 저부 스트림 H는 농축된 양의 오염물질을 함유하는 두 스트림, 즉 H' 및 H"로 나눌 수 있다. H" 스트림은 펌프 (10)에 의해 제 1 열교환기에 들어가는 HCl 기체의 유입구로 다시 펌핑될 수 있다. H' 스트림은 제 3 열교환기에 들어가는 농축된 염화수소 기체를 플래쉬할 수 있다. 이 단계는 수 개의 스트림 - i) 염화수소(저 압), 및 이소시아네이트 제조 설비로부터의 출발 기체의 경우에는, 포스텐을 함유하는 기체 스트림 J (이 스트림은 다른 적당한 방법으로 다시 수집되어 이용될 수 있음), ii) 주로 유기 오염물질을 함유하는 스트림 J' (이 것은 이어서 수집되어 처분됨), iii) 제 2 열교환기 (4)에 공급되는 기체 스트림 D', 및 iv) 응축물 스트림 E"을 생성할 수 있다. 스트림 E"은 제 2 응축물 스트림 E와 합쳐져서 칼럼 (3)의 상부에 공급되어 칼럼으로 환류될 수 있다. 별법으로, 스트림 E"은 제 2 응축물 스트림 E와 합쳐져서 수집 용기 (6)에 공급될 수 있고, 여기서 고형물은 수집되어 스트림 E'"에 의해 폐기되고, 수집 용기로부터 흘러넘치는 응축물은 스트림 E'에 의해 다시 칼럼 (3)의 상부에 공급되어 칼럼으로 환류된다. 제 2 기체 스트림 F는 냉매로서 제 1 열교환기에 다시 공급된다.

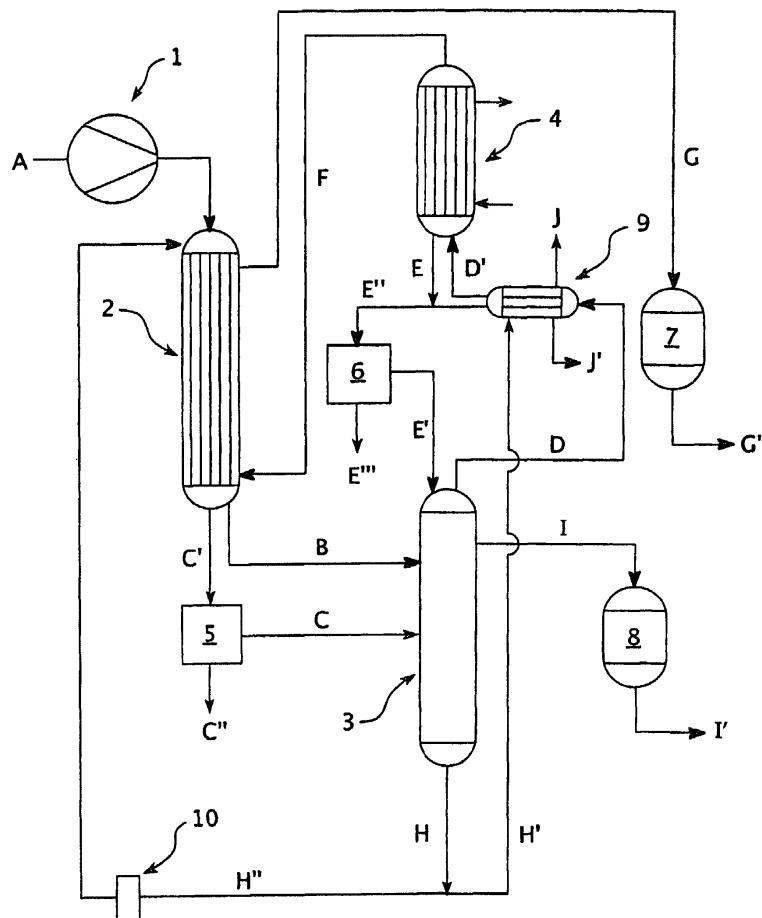
- [0057] 도 2는 또한 중간 비점 오염물질을 제거하기 위한 중류 칼럼으로부터의 측류 배출 스트림 I를 나타낸다. 이 스트림은 유기물질을 제거하기 위해 활성탄 베드 (8)에 공급될 수 있고, 그 결과, 처분을 위해 내보내지는 스트림 I'가 생성된다.
- [0058] 도 2는 또한 정제된 기체 스트림 G가 활성탄 베드 (7)에 공급되고, 그 결과, 정제된 염화수소 기체 스트림 G'이 생성되는 것을 나타낸다.
- [0059] 도 3에 나타낸 실시태양은 중류 칼럼의 저부 액체가 스트림 H에 의해 재비기 (11) (여기에는 도면에서 교환기의 한쪽으로 들어가는 화살표 및 다른 한쪽으로 나가는 화살표로 나타낸 스트림에 의해 적당한 냉각제가 제공됨)에 공급되어 스트림 K에 의해 칼럼의 저부에 공급되는 스트리핑 증기를 생성하는 것을 제외하고는 도 2에 나타낸 것과 동일하다. 재비기는 거품 생성 작용을 방지하도록 낮은 열 유속으로 저부 액체를 가열한다. 재비기로부터의 응축물 스트림 H''은 수집되어 폐기될 수 있거나, 또는 제 3 열교환기로 보낼 수 있거나(스트림 H') 또는 제 1 열교환기의 유입구로 다시 보낼 수 있다(스트림 H") .
- [0060] 압축기 A는 압력을 약 5 내지 30 bar abs, 바람직하게는 12 bar abs 초과로 증가시킬 수 있는 어떠한 종류의 장비라도 될 수 있다. 바람직한 압축기는 피스톤 압축기, 임의로 급유되는 스크루 압축기, 및 원심 압축기를 포함한다. 전체 시스템의 압력 강하를 극복하기 위해서는 기체의 최종 압력이 조정되어야 한다.
- [0061] 일단 압축되면, 기체는 제 1 열교환기에 들어가고, 그 지점에서 기체 응축물 분사액기 들어오는 기체의 총량의 5 내지 25 중량%의 양으로 들어오는 기체와 혼합한다. 이 제 1 열교환기로부터의 일부 응축물은 고형물을 포집하기 위한 고형물 수집 용기(들) 안으로 흐를 수 있다. 이 용기(들)로부터 액체 응축물이 흘러넘쳐서 중류 칼럼에 공급된다.
- [0062] 본 발명에 사용되는 열교환기는 어떠한 유형이라도 될 수 있다. 쉘-튜브형 열교환기(shell and tube heat exchanger)가 바람직하다.
- [0063] 모노클로로벤젠, 디클로로벤젠 및 염소화 메탄 불순물을 함유하는 이소시아네이트 유닛으로부터의 HCl 폐가스는 바람직하게는 초기 기체로 이용된다. 이 기체는 8 내지 20 bar, 바람직하게는 12 bar의 압력으로 압축된다. 얻어진 압축된 기체는 불순물을 부분 응축하기 위해 -5 내지 -20 °C, 바람직하게는 -10 °C로 냉각시키기 위해 제 1 열교환기에 공급된다. 응축된 불순물은 바람직하게는 먼저 고형물 수집 용기를 통과해서 어떠한 고형물도 제거하고, 이어서 액체 공급물로서 중류 칼럼에 이른다. 제 1 열교환기로부터 기체 스트림이 기체상 공급물로서 중류 칼럼에 공급된다. 중류 칼럼으로부터 탑정 증기가 제 2 열교환기를 통과해서 -18 내지 -30 °C(바람직하게는 -25 °C)로 냉각되어 유입 증기 스트림의 0.01 내지 25%, 바람직하게는 2 내지 5%를 응축시켜서 액체를 중류 칼럼으로 환류시킨다. 제 2 열교환기로부터 정제된 HCl 기체가 다시 유입 기체 스트림으로 펌핑되어 분사액처럼 분사되어 유입 기체에서 응축을 촉진하고 에어로졸 또는 결로 발생을 방지한다. 이제, 부분 정제된 기체는 0.1 내지 100 ppm, 바람직하게는 1 내지 10 ppm의 유기 불순물 농도를 갖는다.
- [0064] 이어서, 부분 정제된 HCl 기체는 최종 정제를 위한 활성탄 흡착 칼럼에 공급되어 10 내지 1000 ppb, 바람직하게는 50 내지 100 ppb의 최종 유기 불순물 수준에 이를 수 있다.
- [0065] 중류 칼럼의 저부 스트림은 불순물의 대부분을 함유하고, 1 bar 내지 10 bar, 바람직하게는 1.05 bar의 낮은 압력으로 플래쉬하게 되고, 여기서 남은 HCl 중 많은 양이 플래쉬하여 흡수 단계로 내보내지거나 또는 폐물로 내보내진다. 불순물의 대부분을 함유하는 남은 잔류물은 소각 또는 다른 폐물 처리로 내보내진다. 저부 스트림 플래쉬의 냉각 효과는 칼럼의 상부로부터 떠나는 증기의 냉각을 도울 수 있다.
- [0066] 요망된다면, 응축된 HCl의 대부분을 증기로서 칼럼에 스트리핑 기체로 되돌려보내기 위해 재비기(바람직하게는, -10 °C 내지 +8 °C에서 작업)가 제공된다. 재비기의 설계는 1000 내지 12000 BTU/hr/ft², 바람직하게는 2500 내지 4000 BTU/hr/ft²의 열 유속을 이용한다.
- [0067] 예시 목적으로 본 발명을 위에서 자세히 기술하였지만, 이러한 세부 사항은 단지 예시 목적을 위한 것이고, 특히 청구 범위에 의해 제한될 수 있다는 점을 제외하고는 본 발명의 정신 및 범위로부터 벗어남이 없이 변화를 가할 수 있음을 이해해야 한다.

도면

도면1



도면2



도면3

