



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년04월12일
(11) 등록번호 10-1611371
(24) 등록일자 2016년04월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 29/60 (2006.01) C07C 29/90 (2006.01)
C07C 31/20 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-7014804
(22) 출원일자(국제) 2008년12월02일
심사청구일자 2013년11월13일
(85) 번역문제출일자 2010년07월02일
(65) 공개번호 10-2010-0103815
(43) 공개일자 2010년09월28일
(86) 국제출원번호 PCT/GB2008/051143
(87) 국제공개번호 WO 2009/074821
국제공개일자 2009년06월18일
(30) 우선권주장
0724232.4 2007년12월12일 영국(GB)
(56) 선행기술조사문헌
W02007010299 A1*
W02007053705 A2*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
존슨 매티 데이비 테크놀로지스 리미티드
영국 더블유2 6엘지 런던 이스트본 테라스 10
(72) 발명자
텍 마이클 윌리엄 마샬
영국 런던 더블유씨2 6엘지 이스트본 테라스 10
와일드 로버트
영국 런던 더블유씨2 6엘지 이스트본 테라스 10
틸리 사이먼 니콜라스
영국 토너비 스톡톤-온-티즈 티에스17 6피와이 프
린스턴 드라이브 더 테크놀로지 센터
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 이선화

(54) 발명의 명칭 1,2-프로판디올의 제조 방법

(57) 요약

글리세롤의 수소첨가 공정으로부터 생성되고, 1,2-프로판디올, 및 불순물로서 하이드록시프로판올을 포함하는 조 생성물 스트림으로부터 하이드록시프로판올을 제거하는 방법으로서, (a) 필요할 경우에, 상기 조 생성물 스트림을 농축하는 단계; 및 (b) 상기 조 생성물 스트림에 존재하는 하이드록시프로판올이 얻고자 하는 프로판디올로 변환 되도록, 적합한 온도와 압력에서, 이중 촉매의 존재 하에서, 액상 중의 상기 조 생성물 상을 수소 함유 가스의 스트림과 접촉시키는 단계를 포함하는, 하이드록시프로판올의 제거 방법.

명세서

청구범위

청구항 1

글리세롤의 기상 수소첨가 공정으로부터 생성되고, 1,2-프로판디올, 및 불순물로서 하이드록시프로판 및 2,4-디메틸-2-메탄올-1,3-디옥솔란을 포함하는 조생성물 스트림(crude product stream)으로부터, 하이드록시프로판 및 2,4-디메틸-2-메탄올-1,3-디옥솔란을 제거하는 방법으로서,

(a) 상기 조생성물 스트림을 농축하는 단계; 및

(b) 상기 조생성물 스트림에 존재하는 하이드록시프로판이 얻고자 하는 프로판디올로 변환되고, 상기 조생성물 스트림에 존재하는 2,4-디메틸-2-메탄올-1,3-디옥솔란이 얻고자 하는 프로판디올로 변환되고, 2,4-디메틸-2-메탄올-1,3-디옥솔란이 가스 크로마토그래피에 의해 측정되었을 때 20ppm 내지 60ppm으로 감소되도록, 이종(heterogeneous) 촉매의 존재 하에서, 액상 중의 상기 조생성물 상(phase)을 수소 함유 가스의 스트림과 접촉시키는 단계

를 포함하는, 하이드록시프로판 및 2,4-디메틸-2-메탄올-1,3-디옥솔란의 제거 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 단계(b)의 공정은, 상기 수소 함유 가스의 압력이 5barg 내지 45barg인 압력에서 수행되는, 하이드록시프로판 및 2,4-디메틸-2-메탄올-1,3-디옥솔란의 제거 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 단계 (b)의 공정은, 농축된 상기 조생성물 스트림이 상기 수소 함유 가스와 접촉하는 20℃ 내지 200℃의 온도에서 수행되는, 하이드록시프로판 및 2,4-디메틸-2-메탄올-1,3-디옥솔란의 제거 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 단계 (b)의 공정은, 농축된 상기 조생성물 스트림이 상기 수소 함유 가스와 접촉하는 50℃ 내지 130℃의 온도에서 수행되는, 하이드록시프로판 및 2,4-디메틸-2-메탄올-1,3-디옥솔란의 제거 방법.

청구항 6

제1항, 제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 액체 생성물 스트림을 수소로 처리하고, 0.1 내지 10 범위의 액체 시간당 공간 속도(liquid hourly space velocity)로, 가열된 수소첨가 영역(zone) 내로 통과시키는, 하이드록시프로판 및 2,4-디메틸-2-메탄올-1,3-디옥솔란의 제거 방법.

청구항 7

제1항, 제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 액체 생성물 스트림을 수소로 처리하고, 0.2 내지 5 범위의 액체 시간당 공간 속도로, 가열된 수소첨가 영역 내로 통과시키는, 하이드록시프로판 및 2,4-디메틸-2-메탄올-1,3-디옥솔란의 제거 방법.

청구항 8

제1항, 제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수소 함유 가스가 100h^{-1} GHSV 내지 250h^{-1} GHSV 범위의 유속으로 공급되는, 하이드록시프로판 및 2,4-디메틸-2-메탄올-1,3-디옥솔란의 제거 방법.

청구항 9

제1항, 제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 촉매가 니켈, 니켈 구체(sphere), 탄소에 담지된 루테튬, 니켈에 담지된 루테튬, 코발트 및 구리계 촉매로부터 선택되는, 하이드록시프로판 및 2,4-디메틸-2-메탄올-1,3-디옥솔란의 제거 방법.

청구항 10

(a) 글리세롤을 포함하는 공급물(feed)에 대해 촉매의 존재 하에서 수소첨가하여 조생성물 스트림을 형성하는 단계; 및

(b) 상기 조생성물 스트림을 제1항, 제3항 내지 제5항 중 어느 한 항의 방법으로 처리하는 단계를 포함하는 글리세롤의 수소첨가 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

글리세롤을 포함하는 상기 공급물에 대해 기상 중에서 수소첨가하는, 글리세롤의 수소첨가 방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 단계(a)의 공정은, 글리세롤을 포함하는 공급물을 수소 함유 가스의 스트림과 접촉시키는 단계 및 촉매의 존재 하에서, 160°C 내지 260°C 의 온도, 10barg 내지 30barg의 압력, 400:1 내지 600:1의 수소:글리세롤의 비, 및 0.01초 내지 2.5초의 체류 시간의 조건에서, 상기 스트림에 대해 기상 중에서 수소첨가시키는 단계를 포함하는, 글리세롤의 수소첨가 방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

단계(a)의 공정이,

(i) 공급 물질을 포함하는 스트림을 제1 증발 영역에 공급하고, 상기 공급물을 수소를 포함하는 사이클 가스와 접촉시켜 상기 공급물의 적어도 일부가 사이클 가스에 의해 증발되어 사이클 가스에 혼합되도록 하는 단계;

(ii) 상기 사이클 가스와 증발된 공급 물질의 적어도 일부를, 촉매를 포함하는 제1 반응 영역에 공급하여, 글리세롤이 변환되도록 수소첨가 및 탈수가 일어나도록 하는 단계;

(iii) 상기 제1 반응 영역으로부터 사이클 가스, 남아있는 미변환 글리세롤 및 목표 생성물(들)을 포함하는 중간 생성물 스트림을 회수하는 단계;

(iv) 상기 중간 생성물 스트림을 선행 반응 영역으로부터 최종 증발 영역으로 공급하여, 추가적 공급 물질과 접촉시킴으로써, 선행 증발 영역에서 증발된 양과 대등한 양의 글리세롤을 상기 중간 생성물 스트림에 의해 증발시키고, 상기 중간 생성물 스트림에 혼합시키는 단계; 및

(v) 단계(iv)로부터의 스트림을 촉매를 포함하는 최종 반응 영역에 공급하는 단계

를 포함하는, 글리세롤의 수소첨가 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 특히 글리세롤로도 알려져 있는 1,2,3-프로판트리에올의 수소첨가에 의해 1,2-프로판디올 또는 프로판올을 제조하는 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 글리세롤 수소첨가 공정으로부터의 조생성물을 폴리싱(polishing)하여 미반응 하이드록시프로판과 및 그 밖의 불순물을 제거하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 글리세롤은 대량으로 입수가능하고, 글리세롤이 출발 물질로서 오일이나 지방과 같은 천연 생성물을 기재로 하기 때문에 갈수록 주목을 끌고 있는 공정의 부산물이므로 글리세롤의 공급은 증가될 것으로 전망된다. 오일과 지방의 예로는 야자유, 평지씨 오일, 우지(beef tallow) 등이 포함된다.

[0003] 그러나, 글리세롤이 대량으로 입수가능하다고는 하지만, 현재의 용도는 용량면에서 한정되어 있다. 따라서, 글리세롤을 유용한 물질로 변환시킬 수 있는 공정을 제공하는 것이 요망된다. 따라서, 글리세롤을 공급원료로서 이용하는 하류 공정을, 글리세롤이 부산물인 공정에 결합시키는 것이 경제적 이득을 제공한다는 것이 이해될 것이다. 그러므로, 글리세롤 반응기가 결합될 수 있는 공정으로는, 바이오-디젤 유닛(bio-diesel unit) 및 천연 세제 플랜트에 대한 공급 유닛과 같은 지방 분해기(fat splitter) 등이 포함된다.

[0004] 글리세롤이 그의 활용성에 합치되는 용도를 갖지는 않지만, 글리세롤은 다양한 용도를 가진 매우 유용한 출발 물질인 1,2-프로판디올과 프로판올로 변환될 수 있다. 그 변환을 달성하기 위한 다양한 방법이 제안되어 있다.

[0005] 미국 특허 제5,426,249호에는, 글리세롤의 기상 스트림을 탈수 처리하여 아크롤레인으로 만드는 방법이 기재되어 있다. 아크롤레인은 이어서 축합되고 탈수되어 3-하이드록시프로피온알데히드가 형성되고, 이것은 액상에서 수소첨가된다. 이러한 다단계 공정에 의해 1,2- 및 1,3-프로판디올이 동시에 얻어진다. 대안적 액상 공정이 미국 특허 제5,214,219호에 기재되어 있다. 이 특허 문헌에서, 글리세롤은 구리/아연 촉매의 존재 하에 약 220℃의 온도에서, 액상 수소첨가에 의해 1,2-프로판디올과 1,2-에탄디올로 변환된다.

[0006] 글리세롤의 액상 수소첨가를 위한 다른 방법이 미국 특허 제5,616,817호에 기재되어 있다. 그 방법은 1,2-프로판디올을 생성하기 위한 것이며, 글리세롤이 20중량% 이하의 수분 함량을 가지는 것을 필요로 한다. 수소첨가 공정은 코발트, 구리, 망간 및 몰리브덴을 포함하는 촉매의 존재 하에서 수행된다.

[0007] 전술한 방법들은 글리세롤로부터 목표 생성물을 얻기 위한 수단을 제공하고 있지만, 변환율, 변환 속도 및/또는 경제성의 측면에서 여러 가지 단점과 결점을 가지므로, 기상 수소첨가 공정이 이용되어야 한다고 제안된 바 있다. 그러한 방법 중 하나가, 원용에 의해 본 명세서에 포함되는 특허 문헌인 WO 2007/010299에 기재되어 있는데, 여기서는, 촉매의 존재 하에서, 약 160℃ 내지 약 260℃의 온도, 약 10barg 내지 약 30barg의 압력, 400:1 내지 약 600:1의 수소:글리세롤의 비, 및 약 0.01초 내지 약 2.5초의 체류 시간 하에, 글리세롤을 포함하는 공급액을 수소 함유 가스의 스트림과 접촉시키고 기상 중에서 수소첨가 처리한다.

[0008] 기상에서 수소첨가를 수행하는 것은 종래의 액상 공정에 비해 여러 가지 이점을 제공한다. 일반적으로, 수소첨가 반응기에서의 체류 시간이 상대적으로 짧다. 짧은 체류 시간은 액상 반응에 비해 형성되는 부산물의 양이 적기 때문에 유리하다. 기재된 방법은 또한, 얻고자 하는 생성물에 대한 전체적 선택성을 높게 유지하면서도 상대적으로 낮은 압력의 가동을 가능하게 한다.

[0009] 수소의 존재 하에, 글리세롤을 포함하는 공급 물질의 반응에 의해 프로필렌글리콜을 제조하기 위한 대안적 기상 방법이 WO 2007/057400에 기재되어 있으며, 그 내용은 원용에 의해 본 명세서에 포함된다. 이 방법은 다음과 같은 단계를 포함한다:

[0010] (a) 공급 물질을 포함하는 스트림을 제1 증발 영역(zone)에 공급하고, 상기 공급물을 수소 함유 사이클 가스와 접촉시켜, 공급물의 적어도 일부가 사이클 가스에 의해 증발되어 사이클 가스에 혼입되도록 하는 단계;

[0011] (b) 상기 사이클 가스와 상기 증발된 공급 물질의 적어도 일부를, 촉매를 포함하고 글리세롤의 대부분이 변환되도록 수소첨가 및 탈수가 일어나도록 하는 반응 조건 하에서 가동되는 제1 반응 영역에 공급하는 단계;

[0012] (c) 상기 제1 반응 영역으로부터, 사이클 가스, 소량의 미변환 글리세롤 및 목표 생성물(들)을 포함하는 중간 생성물 스트림을 회수하는 단계;

[0013] (d) 상기 중간 생성물 스트림을 선행 반응 영역으로부터 최종 증발 영역으로 공급하고, 추가의 공급 물질과 접촉시킴으로써, 선행 증발 영역에서 증발된 것과 대체로 동일한 양의 글리세롤이 상기 중간 생성물 스트림에 의해 증발되어 그 스트림에 혼입되도록 하는 단계; 및

- [0014] (e) 단계 (d)로부터의 스트림을, 촉매를 포함하는 최종 반응 영역에 공급하는 단계.
- [0015] 특허 문헌 WO 2005/095536 및 WO 2007/053705에 기재된 방법을 포함하여, 다른 기상 공정도 공지되어 있다.
- [0016] 이러한 기상 공정이 종래의 방법에 비해 다양한 이점을 제공하고, 일부는 높은 수율과 선택성을 가진 생성물을 얻을 수 있게 하지만, 얻고자 하는 생성물을 불순물로부터 분리하는 것과 관련된 문제가 있다. 기상 반응은 액상 반응의 경우에 형성되는 것보다 적은 양의 부산물을 생성하지만, 특히약품 등급의 생성물을 필요로 하는 경우에는, 얻고자 하는 생성물을 분리해내야 하는 정도로 불순물이 여전히 존재한다.
- [0017] 하이드록시프로판(아세톨 및 하이드록시아세톤으로도 알려져 있음)은 글리세롤을 수소첨가하여 1,2-프로판디올로 만드는 공정의 중간체이다. 조별 수소첨가 후에, 1,2-프로판디올이 농후한 생성물 스트림은 "미반응" 하이드록시프로판 중간체를 일부 함유할 것이다. 하이드록시프로판은 증류에 의해 조생성물 스트림으로부터 비교적 용이하게 분리되지만, 여전히 반응성을 가진 물질이므로, 1,2-프로판디올의 정제 공정을 위해 요구되는 증류 조건에서 다양한 화합물을 형성할 수 있다. 형성되는 화합물로는, 제한되지는 않지만, 2,4-디메틸-2-메탄올-1,3-디옥솔란이 포함된다. 형성되는 상기 디옥솔란 및 그 밖의 유사한 화합물은 통상적인 증류 공정에 의해 1,2-프로판디올로부터 분리되기 어려운데, 그것은 이러한 증류 공정에서 불순물이 형성될 수 있기 때문임을 이해할 수 있을 것이다. 또한, 상기 디옥솔란 및 그 밖의 유사한 화합물은 얻고자 하는 생성물과 비슷한 비등점을 가진다. 따라서, 추가적인 불순물의 형성을 초래하는 증류 공정의 문제가 없다고 하더라도, 만족스러운 분리를 달성하는 것은 여전히 불가능하다.
- [0018] 또한, 증류 공정중에 디옥솔란의 형성을 방지할 수 있다고 해도, 글리세롤 공급물의 기상 수소첨가시에 소량의 디옥솔란이 형성되기 때문에, 상기 문제점을 극복할 수 없다는 것을 알아야 한다.
- [0019] 따라서, 글리세롤의 촉매 방식 기상 수소첨가에 의해 제조되는 크루드(crude) 1,2-프로판디올 스트림 중 하이드록시프로판과 그의 바람직하지 않은 반응 생성물의 함량이 감소되는 공정을 제공하는 것이 요구된다. 이 방법을 이용함으로써 통상적 증류 공정에 의해 특히 고도의 약품 등급으로 정제될 수 있는 1,2-프로판디올을 제공할 수 있을 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0020] 본 발명의 목적은, 글리세롤의 수소첨가 공정으로부터 생성되고, 1,2-프로판디올, 및 불순물로서 하이드록시프로판올을 포함하는 조생성물 스트림으로부터 하이드록시프로판올을 제거하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0021] 글리세롤의 기상 수소첨가 공정으로부터의 크루드 기상 수소첨가 생성물 스트림을, 이종(heterogeneous) 촉매의 존재 하에서 적합한 반응 조건에서 액상 수소첨가 스트림 위로 통과시키면, 아세톨 및 그의 바람직한 생성물의 양이 실질적으로 제로(0)로 감소됨으로써, 통상적인 증류 공정을 이용하여 매우 높은 순도의 1,2-프로판디올을 얻을 수 있음을 발견했다.

본 발명에 따르면, 글리세롤의 수소첨가 공정으로부터 생성되고, 1,2-프로판디올, 및 불순물로서 하이드록시프로판올 및 2,4-디메틸-2-메탄올-1,3-디옥솔란을 포함하는 조생성물 스트림으로부터 하이드록시프로판올 및 2,4-디메틸-2-메탄올-1,3-디옥솔란을 제거하는 방법으로서,

(a) 필요할 경우에, 상기 조생성물 스트림을 농축하는 단계; 및

(b) 상기 조생성물 스트림에 존재하는 하이드록시프로판올 및 2,4-디메틸-2-메탄올-1,3-디옥솔란이 얻고자 하는 프로판디올로 변환되도록 적합한 온도와 압력에서, 이종(heterogeneous) 촉매의 존재 하에서, 액상 중의 상기 조생성물 상(phase)을 수소 함유 가스의 스트림과 접촉시키는 단계

를 포함하는, 하이드록시프로판올의 제거 방법이 제공된다.

- [0022] 상기 조생성물 스트림은 일반적으로 아크롤레인을 함유하지 않는다.

- [0023] 삭제

- [0024] 삭제
- [0025] 삭제
- [0026] 삭제
- [0027] 하이드록시프로판논은 증류 조건에 노출되기 전에 목표 생성물로 변환되기 때문에, 종래 기술의 공정에서 증류 중에 형성되는 불필요한 생성물은 생성되지 않는다. 특히, 하이드록시프로판이 목표 생성물로부터 분리될 때 생성될 수 있는 디옥솔란을 회피할 수 있다. 디옥솔란은 증류에 의해서는 반응계로부터 분리되기 어렵다.
- [0028] 본 발명의 방법은 일반적으로, 존재하는 하이드록시프로판논의 양이 효과적으로 제로로 감소된, 정제된 생성물 스트림을 제공할 것이다. 즉, 하이드록시프로판논의 존재 및 그의 반응 생성물, 예컨대 디옥솔란의 존재가 가스 크로마토그래피로 측정할 때, 약 20ppm 내지 약 60ppm인 것이 전형적일 것이다.
- [0029] 본 발명의 방법에 따라 처리되는 조생성물 스트림은, 기상 수소첨가 공정으로부터의 생성물 스트림으로서, 정제 단계를 거치지 않은 생성물 스트림이다. 일 구현예에서, 글리세롤의 반응이 기상에서 일어나는 플랜트로부터의 생성물 스트림은 본 발명의 공정으로 바로 이송된다. 다른 구현예에서, 상기 조생성물 스트림은 본 발명의 폴리싱 단계를 거치기 전에, 응축 단계 전이나 후에 저장될 수 있다.
- [0030] 당업자라면, 원하는 결과를 얻는 데 필요한 적합한 온도와 압력을 선택할 수 있을 것이다. 일반적으로, 보통의 수소 압력과 낮은 온도가 적합할 것이다. 일반적으로는 약 5barg 내지 약 45barg의 수소 압력이 적합할 것이다. 약 10barg 내지 약 25barg의 수소 압력이 바람직할 수 있다. 약 20℃ 내지 약 200℃ 범위의 온도가 일반적으로 적합하고, 약 50℃ 내지 130℃ 범위의 온도가 특히 바람직하다.
- [0031] 다른 조건들은 적절히 선택될 수 있다. 일 구현예에서, 액체 생성물 스트림을 수소와 접촉시키고, 약 0.1 내지 약 10 범위의 액체 시간당 공간 속도(liquid hourly space velocity)로, 가열된 수소첨가 영역 내로 통과시키는 데, 약 0.2 내지 약 5 범위의 액체 시간당 공간 속도가 특히 바람직하다.
- [0032] 수소 가스는 임의의 적합한 유속으로 공급될 수 있는데, 약 100~약 250h⁻¹ GHSV 범위의 유속이 특히 바람직하다.
- [0033] 임의의 적합한 촉매를 사용할 수 있다. 촉매의 예로는, 구체(sphere) 형태와 같은 니켈, 탄소에 담지된 루테튬, 니켈에 담지된 루테튬, 코발트 및 구리계 촉매가 포함된다.
- [0034] 본 발명의 폴리싱 공정으로부터의 스트림은 통상적인 수단에 의해 스트리핑된 가스를 함유할 것이고, 생성물 스트림은 통상적인 증류법에 의해 약품 등급의 순도에 해당하는 고순도로 정제될 수 있다. 생성물 스트림으로부터 스트리핑된 수소 가스는 재활용될 수 있다.
- [0035] 전술한 본 발명의 제1 측면의 공정을 거친 스트림은 임의의 적합한 공정에 의해 글리세롤로부터 형성된 것일 수 있다. 상기 공정은 액상 또는 기상에서 이루어질 수 있다. 일 구현예에서, 상기 공정은 글리세롤의 수소첨가 공정이다.
- [0036] 본 발명의 제2 측면에 따르면,
- [0037] (a) 글리세롤을 포함하는 공급물에 대해 촉매의 존재 하에서 수소첨가하여 조생성물 스트림을 형성하는 단계; 및
- [0038] (b) 상기 조생성물 스트림을 전술한 제1 측면의 방법으로 처리하는 단계
- [0039] 를 포함하는 글리세롤의 수소첨가 방법이 제공된다.
- [0040] 상기 수소첨가는 바람직하게는 기상에서 수행된다.
- [0041] 단계(a)의 공정은 임의의 적합한 방식일 수 있고, 특허 문헌 WO 2007/010299, WO 2008/012244, WO 2005/095536 또는 WO 2007/053705 중 어느 하나에 기재된 것일 수 있으며, 이들 특허 문헌은 원용에 의해 본 명세서에 포함된다.

- [0042] 일 구현예에서, 단계(a)의 공정은, 글리세롤을 포함하는 공급물을 수소 함유 가스의 스트림과 접촉시키는 단계 및 촉매의 존재 하에서, 약 160℃ 내지 약 260℃의 온도, 약 10barg 내지 약 30barg의 압력, 400:1 내지 약 600:1의 수소:글리세롤의 비, 및 약 0.01초 내지 약 2.5초의 체류 시간의 조건에서, 상기 스트림에 대해 기상 중에서 수소첨가시키는 단계를 포함한다.
- [0043] 또 다른 구현예에서, 단계(a)의 공정은,
- [0044] (i) 공급 물질을 포함하는 스트림을 제1 증발 영역에 공급하고, 상기 공급물을 수소를 포함하는 사이클 가스와 접촉시켜 상기 공급물의 적어도 일부가 사이클 가스에 의해 증발되어 사이클 가스에 혼합되도록 하는 단계;
- [0045] (ii) 상기 사이클 가스와 증발된 공급 물질의 적어도 일부를, 촉매를 포함하고 글리세롤의 대부분이 변환되도록 수소첨가 및 탈수가 이루어질 수 있게 하는 반응 조건 하에서 가동되는 제1 반응 영역에 공급하는 단계;
- [0046] (iii) 상기 제1 반응 영역으로부터 사이클 가스, 소량의 미변환 글리세롤 및 목표 생성물(들)을 포함하는 중간 생성물 스트림을 회수하는 단계;
- [0047] (iv) 상기 중간 생성물 스트림을 선행 반응 영역으로부터 최종 증발 영역으로 공급하여, 추가적 공급 물질과 접촉시킴으로써, 선행 증발 영역에서 증발된 양과 거의 대등한 양의 글리세롤을 상기 중간 생성물 스트림에 의해 증발시키고, 상기 중간 생성물 스트림에 혼합시키는 단계; 및
- [0048] (v) 단계(iv)로부터의 스트림을 촉매를 포함하는 최종 반응 영역에 공급하는 단계
- [0049] 를 포함한다.

발명의 효과

- [0050] 본 발명에 의하면, 글리세롤 수소첨가 공정으로부터의 조생성물을 폴리싱하여 미반응 하이드록시프로판 및 그 밖의 불순물을 제거할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0051] 이하에서 실시예를 참조하여 본 발명을 설명한다. 이들 테스트 반응에서, 상업적 규모의 가동에서 요구되는 압력보다 높은 압력이 사용되었다.
- [0052] 실시예 1~3
- [0053] 반응기에 촉매를 장입했다. WO 2007/010299에 기재된 방법에 따라 제조된 조생성물 스트림을 반응기에 공급하고, 본 발명에 따른 방법으로 처리했다. 그 조건과 결과를 표 1에 제시한다.

표 1

실시예 번호	1	2	3
글리세롤의 수소첨가 공정으로부터의 생성물 중의 공급물 하이드로프로판, 중량%	0.982	1.16	1.31
본 발명의 공정을 실시한 후의 하이드록시프로판, 중량%	< 10~20ppm	0.0040	0.0038
반응기 온도, °C	110	90	70
압력, barg	41.3684 (600 psig)	20.6842 (300 psig)	20.6842 (300 psig)
가스 유속, nlph	10	12	12
촉매	Calsicat 니켈 구체(sphere) 86/4	HTC 500	HTC 500 + 0.1% Ru
LHSV, hr ⁻¹	0.5	3.5	1

- [0055] 실시예 4, 5
- [0056] 반응기에 촉매를 장입했다. WO 2007/010299에 기재된 방법에 따라 제조된 조생성물 스트림을 반응기에 공급하고, 본 발명에 따른 방법으로 처리했다. 그 조건과 결과를 표 2에 제시한다.

표 2

[0057]

	실시예 4	실시예 5
글리세롤의 수소첨가 공정으로부터의 생성물 중의 공급물 하이드로프로판논, 중량%	1.171	1.171
본 발명의 공정을 실시한 후의 하이드록시프로판논, 중량%	0.008	0.020
반응기 온도, °C	125	125
압력, barg	41.3684 (600 psig)	19.994726 (290 psig)
촉매	탄소 지지체 상 루테튬 2중량%	탄소 지지체 상 루테튬 2중량%
LHSV, hr ⁻¹	1.95	2.02
라인 상의 시간, h	132	180
하이드록시프로판논 변환율	1.171	1.171