(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0064733
(43) 공개일자 2014년05월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 7/07 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7032486
(22) 출원일자(국제) 2012년06월15일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2013년12월06일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2012/061395
(87) 국제공개번호 WO 2013/026591
국제공개일자 2013년02월28일
(30) 우선권주장
11178124.1 2011년08월19일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
헌트스만 인터내셔날, 엘엘씨
미국 84108 유타주 솔트레이크씨티 헌츠만 웨이 500
(72) 발명자
모우아제르, 라바
벨기에 비-1300 와브레 38 뤼 뒤 퐁 데 마이스
셰퍼, 라몬
미국 70809 로스엔젤레스, 배턴 루지, 포인트 오'우즈 코트 19417
(74) 대리인
위혜숙, 양영준, 양영환

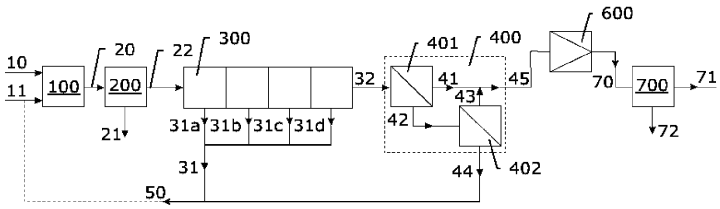
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **포스겐 및 염화수소를 포함하는 유체 스트림으로부터 포스겐 및 염화수소를 분리하는 방법**

(57) 요 약

본 발명의 방법은 제1 유체 스트림은 염화수소가 풍부하고 포스겐이 고갈된 기체 스트림이고, 제2 유체 스트림은 염화수소가 고갈되고 포스겐이 풍부한 스트림인, 포스겐 및 염화수소를 포함하는 초기 유체 스트림을 적어도 제1 및 제2 유체 스트림으로 분리하는 방법이다. 상기 분리는 막 분리 유닛에 상기 초기 유체 스트림을 공급하여 실행되고, 상기 막 분리 유닛은 상기 초기 유체 스트림을 상기 제1 및 상기 제2 유체 스트림으로 분리시킨다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

막 분리 유닛에 초기 유체 스트림을 공급하고, 상기 막 분리 유닛이 상기 초기 유체 스트림을 제1 및 제2 유체 스트림으로 분리함으로써 분리가 실행되고, 이때 상기 제1 유체 스트림은 염화수소가 풍부하고 포스겐이 고갈된 기체 스트림이고, 상기 제2 유체 스트림은 염화수소가 고갈되고 포스겐이 풍부한 스트림인, 포스겐 및 염화수소를 포함하는 초기 유체 스트림을 적어도 제1 및 제2 유체 스트림으로 분리하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 초기 유체 스트림이 기체 스트림인 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 제2 유체 스트림이 기체 스트림인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 초기 유체 스트림이 액체 스트림인 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 제2 유체 스트림이 액체 스트림인 방법.

청구항 6

■ 포스겐화 반응기에 아민 및 포스겐을 포함하는 반응 혼합물을 제공하는 단계;

■ 상기 반응 혼합물 내 아민 및 포스겐을 대응하는 이소시아네이트 성분 및 염화수소로 적어도 부분적으로 전환시켜서, 상기 이소시아네이트 성분, 포스겐 및 염화수소를 포함하는 액체 이소시아네이트 스트림을 제공하는 단계;

■ 상기 액체 이소시아네이트 스트림으로부터 상기 포스겐의 적어도 일부 및 상기 염화수소의 적어도 일부를 제거해서, 포스겐 및 염화수소를 포함하는 초기 유체 스트림을 제공하는 단계;

■ 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 방법을 포함하는, 상기 초기 유체 스트림으로부터 염화수소의 적어도 일부를 배출시키는 단계를

포함하는, 아민의 포스겐화에 의한 아민에서 대응하는 이소시아네이트 성분으로의 전환 방법.

청구항 7

■ 포스겐화 반응기에 아민 및 포스겐을 포함하는 반응 혼합물을 제공하는 단계;

■ 상기 반응 혼합물 내 아민 및 포스겐을 대응하는 이소시아네이트 성분 및 염화수소로 적어도 부분적으로 전환시켜서, 상기 이소시아네이트 성분, 포스겐 및 염화수소를 포함하는 액체 이소시아네이트 스트림을 제공하는 단계;

■ 상기 액체 이소시아네이트 스트림으로부터 상기 포스겐의 적어도 일부 및 상기 염화수소의 적어도 일부를 제거해서, 포스겐 및 염화수소를 포함하는 초기 유체 스트림을 제공하는 단계;

■ 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 방법을 포함하는, 상기 초기 유체 스트림으로부터 염화수소의 적어도 일부를 배출시키는 단계를

포함하고, 상기 초기 유체 스트림이 기체 스트림인, 아민의 포스겐화에 의한 아민에서 대응하는 이소시아네이트 성분으로의 전환 방법.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 있어서, 상기 액체 이소시아네이트 스트림으로부터 상기 포스겐의 적어도 일부 및 상기 염화수소의 적어도 일부를 제거하는 것이

■ 기체 혼합물인 액체 이소시아네이트 스트림으로부터 포스겐의 적어도 일부 및 염화수소의 적어도 일부를 제거하는 단계;

■ 상기 기체 혼합물을 적어도 부분적으로 응축시켜 액체 중간 혼합물 및 기체 스트림인 초기 유체 스트림을 제공하는 단계;

■ 기체 스트림인 상기 초기 유체 스트림을 사용하여 막 분리 유닛에 공급하는 단계를

포함하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 막 분리 유닛의 제2 유체 스트림이 응축되고, 액체 중간 혼합물과 블렌딩되는 방법.

청구항 10

제6항에 있어서, 상기 액체 이소시아네이트 스트림으로부터 상기 포스겐의 적어도 일부 및 상기 염화수소의 적어도 일부를 제거하는 것이

■ 기체 혼합물인 상기 액체 이소시아네이트 스트림으로부터 상기 포스겐의 적어도 일부 및 상기 염화수소의 적어도 일부를 제거하는 단계;

■ 상기 기체 혼합물을 적어도 부분적으로 응축시켜 액체 중간 혼합물 및 기체 중간 혼합물을 제공하는 단계;

■ 기체 중간 혼합물 및/또는 액체 중간 혼합물을 용매로 세척시키고(거나) 스트리핑하고(거나) 증류하여 염화수소 및 포스겐을 포함하는 기체 벤트(vent) 혼합물을 제공하는 단계;

■ 초기 유체 스트림으로서 기체 벤트 혼합물을 사용하여 상기 막 분리 유닛에 공급하는 단계를

포함하는 방법.

청구항 11

제8항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 응축이 기체 혼합물을 20 내지 60 ℃ 범위의 온도로 냉각시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 12

제8항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 응축이 기체 혼합물을 -40 내지 20 ℃ 범위의 온도로 냉각시키는 것을 포함하는 방법.

청구항 13

제8항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 막 분리 유닛의 제1 유체 스트림을 용매로 세척하고(거나) 스트리핑하고(거나) 증류하여 제1 유체 스트림 내 포스겐 함량을 추가로 감소시키는 방법.

청구항 14

제7항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 아민 및 포스겐의 반응 혼합물이 용매를 추가로 포함하는 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 초기 유체 스트림이 상기 용매의 적어도 일부를 추가로 포함하는 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 아민의 포스겐화에 의한 아민에서 대응하는 이소시아네이트 성분으로의 전환을 위한 방법에 관한 것이다. 구체적으로, 본 발명은 이러한 방법의 배출 스트림에서 염화수소 및 포스겐의 정제 및/또는 분리에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 포스겐을 사용하여 아민을 이소시아네이트로 전환시키는 방법에서, 당업계에 잘 알려진대로, 단점은 포스겐화 방법에서, 전형적으로 과량의 포스겐이 사용되거나, 염화수소가 아민기에서 이소시아네이트기로의 전환에 의해 얻어지지만, 포스겐화가 전형적으로 반응 혼합물 중의 모든 포스겐을 소모하지 못한다는 것이다. 따라서, 기체 또는 액체, 예컨대 용매에 모든 성분이 용해된 반응 혼합물은 전형적으로 포스겐 및 염화수소를 포함한다.

[0003] 종종 염화수소는 반응으로부터 분리되어, 염화수소가 그 추가적 사용의 필요조건을 충족하도록 정제된다면, 다른 방법에 또는 재활용 스트림으로 사용될 수 있다.

[0004] 예컨대, EP1575906A에 기술된 바와 같이 염화수소로부터 포스겐을 제거하는 것이 종종 필요하다.

발명의 내용

[0005] 본 발명의 목적은 포스겐 및 염화수소를 포함하는 유체 스트림으로부터 포스겐 및 염화수소를 분리하는 방법을 제공하는 것이고, 이 방법은 에너지 소모에서 덜 비싸다. 본 발명에 따른 방법은 규모를 감소시키거나 심지어 염화수소로부터 포스겐을 효과적으로 분리하기 위한, 흡수 타워, 스트리핑 컬럼, 증류 타워 등을 사용하는 필요를 피할 수 있다. 본 발명에 따른 방법은 연속 작업에서 포스겐 및 염화수소의 분리의 수득량 및/또는 효율을 향상시킬 수 있다.

[0006] 본 발명에 따라 포스겐으로부터 염화수소를 분리하는 방법은 포스겐으로부터 염화수소를 제거하는 기존의 방법과 비교할 때, 설계가 덜 복잡할 수 있고, 설비 및/또는 설비의 설치비용을 적게 필요로 할 수 있고, 사용이 덜 복잡하다.

[0007] 본 발명의 첫 번째 측면에 따르면, 제1 유체 스트림은 염화수소가 풍부하고 포스겐이 고갈된 기체 스트림이고, 제2 유체 스트림은 염화수소가 고갈되고 포스겐이 풍부한 스트림인, 적어도 제1 및 제2 유체 스트림으로 포스겐 및 염화수소를 포함하는 초기 유체 스트림을 분리하는 방법이 제공된다. 상기 분리는 초기 유체 스트림을 제1 및 제2 유체 스트림으로 분리하는 막 분리 유닛(unit)에 초기 유체 스트림을 공급하여 수행된다.

[0008] 막 분리 유닛은 1개 이상의 유입 수단 및 2개 이상의 유출물 유출 수단이 제공되고, 각 셀이 공급물 및 셀의 잔류물(retentate) 및 투과물(permeate)인, 2개의 출력 스트림을 갖는, 1개 이상의 분리 셀(cell)을 포함한다.

[0009] 각 셀에서, 포스겐 및 염화수소를 포함하는 유체는 셀에 존재하는 막의 한쪽면(잔류물 면)과 접촉되고, 이 막은 공급물 스트림 중 하나 이상의 성분에 대해 투과성이다. 몇몇 성분의 적어도 일부는 막의 다른 면(투과물 면)으로 막을 통과하고, 이에 의해 셀의 투과물 스트림을 형성한다. 막을 통과하지 못한 다른 성분은 셀의 잔류물 스트림을 형성한다.

[0010] 유체의 일부 성분에 대해, 막은 반투과성일 수 있다(즉, 공급물 스트림 중 모든 성분의 일부가 막을 통과할 것이고 나머지 일부는 그렇지 못할 것이다).

[0011] 포스겐에 대한 투과도와 비교할 때 염화수소에 대해 더 투과성인 막을 선택함으로써, 셀의 투과물이 공급물과 비교할 때 더 많은 염화수소를 포함할 것이고, 공급물과 비교할 때 더 적은 포스겐을 포함할 것이다. 이로써, 염화수소가 풍부하고 포스겐이 고갈된 투과물이 얻어진다. 염화수소가 풍부하고 포스겐이 고갈된 투과물은 기체 스트림이다.

[0012] 액체 또는 기체일 수 있는 잔류물은 공급물과 비교할 때 더 많은 포스겐을 포함할 것이고, 공급물과 비교할 때 더 적은 염화수소를 포함할 것이다. 이로써, 염화수소가 고갈되고 포스겐이 풍부한 잔류물이 제공된다.

[0013] 경우에 따라, 잔류물 및/또는 투과물의 일부는 재활용되어, 막 분리 유닛의 유입면에 이것을 다시 공급하기 위해 초기 유체 스트림과 블렌딩될 수 있다.

[0014] 경우에 따라, 기체인 초기 유체 스트림은 하나 이상의 유입 수단을 통해 막 분리 유닛으로 제공된다. 제1 및 제2 유체 스트림 각각은 제1 및 제2 유출물 유출 수단을 통해 각각 막 분리 유닛을 떠난다.

[0015] 막 분리 유닛이 오직 1개의 분리 셀을 포함하는 경우에, 초기 유체 스트림은 이 1개의 분리 셀의 공급물로 사용

되고, 이 셀의 투과물은 제1 유체 스트림을 제공하고, 잔류물은 제2 유체 스트림을 제공한다.

[0016] 막 분리 유닛이 1개 초과의 분리 셀을 포함하는 경우에, 이들 셀은 병렬 연결로 서로 연결될 수 있고(즉 초기 유체 스트림이 모든 분리 셀의 공급물로 사용되고), 이들 셀의 투과물이 합쳐져 제1 유체 스트림을 제공하고, 이들 셀의 잔류물이 합쳐져 제2 유체 스트림을 제공한다. 별법으로, 이들 1개 초과의 셀은 직렬 연결로 연결될 수 있다. 이것의 가장 단순한 형태로, 초기 유체 스트림이 직렬 연결의 N개의 셀 중 첫 번째 셀의 공급물로 사용되고, 각각의 다음 셀의 공급물은 이전 셀의 잔류물이다. 제2 유체 스트림은 이 직렬 연결의 마지막 셀의 잔류물인 반면, 제1 유체는 이 셀의 모든 투과물의 결합이다. 별법으로, 초기 유체 스트림은 직렬 연결의 N개의 셀 중 첫 번째 셀의 공급물로 사용되고, 각각의 다음 셀의 공급물은 이전 셀의 잔류물 또는 투과물이다. 제1 및 제2 유체 스트림은 직렬 연결 마지막에서의 셀의 투과물 및/또는 잔류물의 적절한 결합이다. 바람직하게는, 제2 유체 스트림은 직렬 연결 마지막에서의 셀의 잔류물의 결합인 반면, 제1 유체 스트림은 직렬 연결 마지막에서의 셀의 투과물의 결합이다.

[0017] 1개 초과의 직렬 연결의 분리 셀이 병렬 연결로 배치될 수 있다는 것이 이해되고, 바꿔 말하면 초기 유체 스트림이 각각의 직렬 연결 중 첫 번째 분리 셀의 공급물로 사용되고, 직렬 연결의 각각은 제1 및 제2 유체 스트림의 일부를 제공한다.

[0018] 경우에 따라, 유체가 기체상인 경우에, 다음 셀들 간의 기체 유체의 응축을 피하도록 조치가 취해질 수 있다. 예를 들면, 응축기 또는 가열기가 연이은 셀들 사이에 제공될 수 있다. 별법으로 또는 추가적으로, 셀은, 예를 들면 가열 및/또는 냉각 수단이 제공되어 자체적으로 온도를 조절할 수도 있다.

[0019] 이로써, 초기 유체 스트림에 존재하는 포스겐 및 염화수소의 부분적인 분리가 얻어질 수 있다.

[0020] 적합한 막은 세라믹, 유리, 탄소, 금속, 하이브리드 또는 중합체성 막이고, 이 막은 다공성 또는 비다공성이다. 바람직하게는 탄소계 막, 탄화규소 막, 폴리이미드 막, PEEK 막, 제올라이트 막 또는 퍼플루오로중합체계 막이 사용된다.

[0021] 또한, 포스겐에 대해 더 투과성이고 염화수소에 대해 덜 투과성인 막이 선택되어 유사한 효과를 제공할 수 있다는 것이 이해된다.

[0022] 사용되는 막 또는 막들은 다른 성분, 바람직하게는 포스겐에 대한 투과도와 비교할 때, 한 성분에 대해, 바람직하게는 염화수소에 대해 더 투과성이기 때문에, 막에 대해 더 투과성인 성분은 막을 더 쉽게 통과할 것이다. 이 성분의 투과를 향상시키기 위해, 바람직하게는 압력 차이가 막의 양쪽면 사이에 가해진다. 이 압력 차이는 바람직하게는 1 내지 50 bara 범위에 있다.

[0023] 가능하다면, 막의 투과물 면에서의 압력이 대기압 미만인 반면, 잔류물 면에서의 압력은 대기압 초과이다(즉, 바꿔 말하면 진공이 투과물 면에 가해진다). 투과물 면에는, 0.1 내지 0.9 bara의 진공이 바람직하게 가해지는 반면에, 1.2 내지 4 bara 범위의 대기압 초과의 압력이 바람직하게는 잔류물 면에 가해진다.

[0024] 가능하다면, 스위프(sweep) 기체가, 막을 통과했던 성분의 배출을 용이하게 하기 위해 막 또는 막들의 투과물 면에 제공된다. 적합한 스위프 기체는 감소된 압력하에서 작업할 때, 질소, 스팀 또는 모노클로로벤젠과 같은 다른 기체이다. 추가적인 이점을 전체적인 생산 방법 중 1개 이상의 성분에 대해 용매로 작용하는 1종 이상의 스위프 기체의 사용으로부터 얻을 수 있다.

[0025] 일부 실시태양에 따르면, 초기 유체 스트림은 액체 스트림일 수 있다.

[0026] 일부 실시태양에 따르면, 제2 유체 스트림은 액체 스트림일 수 있다.

[0027] 액체 스트림인 초기 유체 스트림은 추가로 액체 형태의 다른 성분, 예컨대 물 또는 기타 용매, 예컨대 모노클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 1,3-디클로로벤젠 또는 1,4-디클로로벤젠을 포함할 수 있다. 이러한 공업용 방법 스트림에서, 또한 추가적 성분, 예컨대, 페닐 이소시아네이트가 존재할 수 있다는 것이 이해된다.

[0028] 방법 설정 및 막 분리 유닛에 사용되는 막의 유형에 따라, 이 다른 액체 성분은 이 방법에 의해 얻어지는 제1 및/또는 제2 유체 스트림에 존재할 수 있다.

[0029] 물이 초기 유체 스트림에 존재하는 경우에, 염화수소는 그것의 산 형태, 즉 염산으로 존재하기 쉽다.

[0030] 일부 실시태양에 따르면, 초기 유체 스트림은 기체 스트림일 수 있다.

[0031] 일부 실시태양에 따르면, 제2 유체 스트림은 기체 스트림일 수 있다.

[0032] 기체 스트림인 초기 유체 스트림은 추가로 기체 형태의 다른 성분, 예컨대 수증기 또는 기체 형태의 다른 용매, 예컨대 모노클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 1,3-디클로로벤젠 또는 1,4-디클로로벤젠을 포함할 수 있다.

[0033] 방법 설정 및 막 분리 유닛에 사용되는 막의 유형에 따라, 이 다른 기체 성분은 이 방법에 의해 얻어지는 제1 및/또는 제2 유체 스트림에 존재할 수 있다.

[0034] 가장 바람직하게는, 포스겐 또는 염화수소 중 하나에 대해 실질적으로 불투과성인 것으로부터 막이 선택된다. 막이 이에 대해 실질적으로 불투과성인 성분의 부분적인 또는 완선한 제거를 얻을 수 있다.

[0035] 전형적인 막은 세라믹, 유리, 탄소, 금속, 하이브리드 또는 중합체성 막이고, 이 막은 다공성이거나 비다공성이다. 바람직하게는, 탄소계 막, 탄화규소 막, 폴리이미드 막, PEEK 막, 제올라이트 막, 임의의 퍼플루오로중합체계 막 또는 폴리디메틸실록산(PDMS) 막이 사용된다.

[0036] 본 발명의 두 번째 측면에 따르면, 아민의 포스겐화에 의한 아민에서 대응하는 이소시아네이트 성분으로의 전환 방법이 제공된다. 이 방법은 하기 단계를 포함한다.

[0037] ■ 포스겐화 반응기에 아민 및 포스겐을 포함하는 반응 혼합물을 제공하는 단계;

[0038] ■ 상기 반응 혼합물 내 아민 및 포스겐을 대응하는 이소시아네이트 성분 및 염화수소로 적어도 부분적으로 전환시켜서, 상기 이소시아네이트 성분, 포스겐 및 염화수소를 포함하는 액체 이소시아네이트 스트림을 제공하는 단계;

[0039] ■ 상기 액체 이소시아네이트 스트림으로부터 상기 포스겐의 적어도 일부 및 상기 염화수소의 적어도 일부를 제거해서, 포스겐 및 염화수소를 포함하는 초기 유체 스트림을 제공하는 단계;

[0040] ■ 상기 초기 유체 스트림으로부터 염화수소의 적어도 일부를 배출시키는 단계(상기 배출은 본 발명의 첫 번째 측면에 따른 방법을 포함한다).

[0041] 이 방법은 포스겐화를 통해 거의 모든 아민을 이것의 대응하는 이소시아네이트로 전환하는 방법에 적용될 수 있다. 이 방법은 a.o. 톨루엔 디아민(TDA)에서 톨루엔 디이소시아네이트(TDI)로의, 헥사메틸렌 디아민(HDA)에서 헥사메틸렌 디이소시아네이트(HDI)로의, 이소포론 디아민(IPDA)에서 이소포론 디이소시아네이트(IPDI)로의, 메틸렌디시클로헥실아민(H12MDA)에서 메틸렌디시클로헥실이소시아네이트(H12MDI)로의 포스겐화에 사용하기 적합하다. 언급된 아민은 조(crude) 형태로, 즉 당업계에 잘 알려져 있는 아민을 제공하는 생산 방법에 의해 얻어지는 이성질체 및 다른 성분의 혼합물로 사용될 수 있다.

[0042] 바람직하게는, 아민은 조 메틸렌-다리걸친 폴리페닐 폴리아민(MDA로도 지칭됨)이다. 이 조 메틸렌-다리걸친 폴리페닐 폴리아민은 전형적으로 그 구조에 2개 이상의 페닐기 및 2개 이상의 아민기를 포함하는 메틸렌-다리걸친 폴리페닐 폴리아민과 조합되어 있는, 메틸렌 디페닐렌 디아민의 이성질체들(소위 2,2'MDA, 2,4'MDA 및 4,4'MDA)의 혼합물이다. 이 조 메틸렌-다리걸친 폴리페닐 폴리아민은 전형적으로 아닐린, 또는 아닐린 유도체로부터, 예를 들면, 염산, 황산 또는 인산과 같은 강산 용액의 존재하에서 포름알데히드와 반응시켜 제조된다. 포름알데히드는 다양한 형태, 바람직하게는 수용액으로 제공될 수 있다. 고체산 촉매된 방법 또한 알려져 있다.

[0043] 바람직하게는, 포스겐 및 염화수소, 즉 이것의 적어도 일부가 포스겐 및 염화수소를 포함하는 기체 혼합물인 액체 이소시아네이트 스트림으로부터 분리되어 나온다. 아민의 포스겐화 후에 얻어지고 액체 이소시아네이트 스트림으로부터 제거된 이 혼합물은 전형적으로 포스겐 15 내지 50 wt%, 염화수소 30 내지 80 wt%, 및 용매, 전형적으로 MCB 0.01 내지 40 wt%를 포함한다. 용매는 액체 형태의 아민의 포스겐화를 용이하게 하기 위해 사용되고 아민 및 포스겐을 혼합하고 반응시키기 전에 이 두 성분을 용해시키기 위해 사용된다.

[0044] 포스겐 및 염화수소를 포함하는 이러한 기체 혼합물은 전형적으로 75 ℃ 초과, 전형적으로 -30 내지 160 ℃ 범위의 온도에서 제공된다. 기체 혼합물의 전형적인 압력은 2 내지 40 bara 범위에 있다.

[0045] 일부 실시태양에 따르면, 아민 및 포스겐의 반응 혼합물은 추가로 용매를 포함할 수 있다.

[0046] 용매는 전형적으로 아민 및 포스겐의 반응에 비활성이다. 전형적으로 MCB가 사용된다.

[0047] 일부 실시태양에 따르면, 포스겐 및 염화수소를 포함하는 초기 유체 스트림은 추가로 상기 용매의 적어도 일부를 포함할 수 있다.

[0048] 일부 실시태양에 따르면, 아민의 포스겐화에 의한 아민에서 대응하는 이소시아네이트 성분으로의 전환 방법은 하기 단계를 포함한다.

[0049] ■ 포스겐화 반응기에 아민 및 포스겐을 포함하는 반응 혼합물을 제공하는 단계;

[0050] ■ 상기 반응 혼합물의 아민 및 포스겐을 대응하는 이소시아네이트 성분 및 염화수소로 적어도 부분적으로 전환시켜서, 상기 이소시아네이트 성분, 포스겐 및 염화수소를 포함하는 액체 이소시아네이트 스트림을 제공하는 단계;

[0051] ■ 상기 액체 이소시아네이트 스트림으로부터 상기 포스겐의 적어도 일부 및 상기 염화수소의 적어도 일부를 제거해서, 포스겐 및 염화수소를 포함하는 초기 유체 스트림을 제공하는 단계;

[0052] ■ 상기 초기 유체 스트림으로부터 염화수소의 적어도 일부를 배출시키는 단계(상기 배출은 본 발명의 첫 번째 측면에 따른 방법을 포함하고, 여기서 초기 유체 스트림은 기체 스트림이다).

[0053] 일부 실시태양에 따르면, 액체 이소시아네이트 스트림으로부터 포스겐의 적어도 일부 및 염화수소의 적어도 일부를 제거하는 것은

[0054] ■ 기체 혼합물인 상기 액체 이소시아네이트 스트림으로부터 상기 포스겐의 적어도 일부 및 상기 염화수소의 적어도 일부를 제거하는 단계;

[0055] ■ 상기 기체 혼합물을 적어도 부분적으로 응축시켜 액체 중간 혼합물 및 기체 스트림인 상기 초기 유체 스트림을 제공하는 단계;

[0056] ■ 기체 스트림인 상기 초기 유체 스트림을 사용하여 상기 막 분리 유닛에 공급하는 단계를

[0057] 포함할 수 있다.

[0058] 일부 실시태양에 따르면, 막 분리 유닛의 제2 유체 스트림은 응축되고 액체 중간 혼합물과 블렌딩될 수 있다.

[0059] 일부 실시태양에 따르면, 액체 이소시아네이트 스트림으로부터 포스겐의 적어도 일부 및 염화수소의 적어도 일부를 제거하는 것은

[0060] ■ 기체 혼합물인 상기 액체 이소시아네이트 스트림으로부터 상기 포스겐의 적어도 일부 및 상기 염화수소의 적어도 일부를 제거하는 단계;

[0061] ■ 상기 기체 혼합물을 적어도 부분적으로 응축시켜 액체 중간 혼합물 및 기체 중간 혼합물을 제공하는 단계;

[0062] ■ 기체 중간 혼합물 및/또는 액체 중간 혼합물의 용매로 세척시키고(거나) 스트리핑하고(거나) 증류하여 염화수소 및 포스겐을 포함하는 기체 벤트(vent) 혼합물을 제공하는 단계;

[0063] ■ 초기 유체 스트림으로서 기체 벤트 혼합물을 사용하여 상기 막 분리 유닛에 공급하는 단계를

[0064] 포함할 수 있다.

[0065] 일부 실시태양에 따르면, 기체 혼합물로부터 염화수소의 적어도 일부를 배출시키는 것은 막 분리 유닛에 공급된 초기 유체 스트림으로서 기체 혼합물을 사용하는 것을 포함할 수 있다.

[0066] 일부 실시태양에 따르면, 응축은 기체 혼합물을 60 내지 20 ℃ 범위의 온도로 냉각시키는 것을 포함할 수 있다.

[0067] 일부 실시태양에 따르면, 응축은 기체 혼합물을 20 내지 -40 ℃ 범위의 온도로 냉각시키는 것을 포함할 수 있다.

[0068] 따라서 냉각은 후속 단계에서 수행될 수 있다.

[0069] 하나 이상의 막 분리 유닛의 사용은 포스겐을 응축하기 위해 냉각된 생성물 스트림 또는 스트림들에서 포스겐의 겉보기 응축점 또는 부분 증기압의 증가를 가져올 수 있다.

[0070] 가능하다면, 압축되는 기체 스트림의 부피는 감소될 수 있다.

[0071] 가능하다면, 막 분리 유닛 또는 유닛들의 사용은 흡수 유체의 필요를 부분적으로 또는 완전히 피할 수 있다.

[0072] 일부 실시태양에 따르면, 막 분리 유닛의 제1 유체 스트림을 용매로 세척시키고(거나) 스트리핑하고(거나) 증류하여 제1 유체 스트림에서 포스겐의 함량을 추가로 감소시킬 수 있다.

[0073] 용매, 예컨대 MCB가 사용되는 경우, 제1 유체 스트림은 용매를, 경우에 따라서는 단지 미량의 용매를 포함할 수 있고 포스겐이 실질적으로 없을 수 있다. 제1 유체 스트림은 경우에 따라 증류, 세척 및/또는 스트리핑 후에, 염화수소의 일부와 함께 용매를 응축시키면서, 압축될 수 있고 임의로 염화수소를 여압하기 위해 냉각될 수 있

다.

[0074] 미량의 용매는 유체가 1 ppm 내지 1 w%, 바람직하게는 1 ppm 내지 100 ppm 범위로 용매를 포함하는 것으로 이해될 것이다. 포스겐이 실질적으로 없다는 것은 유체가 포스겐을 1 ppm 내지 0.1 w%, 바람직하게는 1 ppm 내지 100 ppm 포함한다는 것을 의미한다.

[0075] 아민에서 대응하는 이소시아네이트 성분으로의 전환을 위한 본 발명에 따른 방법의 사용은 실질적으로 순수한 염화수소의 스트림을 야기할 수 있다.

[0076] 실질적으로 순수한 염화수소는 유체가 포스겐을 1 ppm 내지 0.1 w%, 바람직하게는 1 ppm 내지 100 ppm 포함한다는 것을 의미한다.

[0077] 이 실질적으로 순수한 염화수소는 동일한 화학 공장에서 작동되는 다른 화학 공정에 사용될 수 있다. 별법으로, 이 염화수소는 원격 조작으로 수송될 수 있거나, 물과 염화수소를 결합함으로써, 염산을 제공하는데 사용될 수 있다. 일례로, 만들어진 이소시아네이트가 메틸렌 디페닐렌 디이소시아네이트(MDI)인 경우에, 염화수소는, 아닐린 및 포름알데히드가 아민의 포스겐화에 의해 아민에서 대응하는 이소시아네이트 성분으로 전환시키기 위한 본 방법의 전구 아민인 메틸렌 디페닐렌 디아민으로 응축되는 생산 설비에(기체 염화수소 또는 액체 염산으로) 재활용될 수 있다. 예를 들면, 아닐린/물 혼합물에 기체 염화수소를 첨가하는 것이 알려져 있다.

[0078] 가장 바람직하게는, 포스겐화 반응이 용매, 예컨대 MCB의 존재하에서 수행되는 경우, 제2 기체 스트림은 임의의 용매의 나머지와 함께 초기 유체 스트림에 존재하는 포스겐을 포함한다. 이 기체 스트림은 아민 및 포스겐에서 이소시아네이트 및 염화수소로의 전환에 재활용될 수 있다.

[0079] 본 발명에 따른 방법의 이점은 기체 스트림의 정화(clean up)가 더 적은 에너지를 사용하여, 더 경제적이고 효율적인 방식으로 실행될 수 있다는 것이다. 선행 기술 방법과 비교할 때, 막 분리를 통해 공정의 가치 있는 염화수소 유출물로부터 포스겐의 적어도 일부를 제거하는 것이 상당량의 에너지를 필요로 하지 않는다. 예를 들면 포스겐의 제거가 증류 컬럼만을 사용하여 수행되는 방법과 비교되는데, 이 방법은 이러한 컬럼 내 액체 및 기체를 펌핑하고 냉각시키기 위해 상당량의 에너지를 필요로 한다.

[0080] 독립항 및 종속항은 본 발명의 구체적이고 바람직한 특징을 기재한다. 종속항으로부터의 특징은 독립항 또는 다른 종속항의 특징과 적절하게 조합될 수 있다.

[0081] 본 발명의 상기 및 다른 특색, 특징 및 이점은 예로써, 본 발명의 원리를 도시한 첨부된 도면과 함께 하기 상세한 설명으로부터 명백해질 것이다. 이 설명은 본 발명의 범위를 제한하지 않고, 단지 예를 위해서 주어진 것이다. 하기 인용된 참고 도면은 첨부된 도면을 지칭한다.

도면의 간단한 설명

[0082] 도 1, 2, 3 및 4는 본 발명에 따른 아민에서 대응하는 이소시아네이트 성분으로의 전환을 위한 방법의 개략도이다.

도 5, 6 및 7은 본 발명에 따라 사용되는 막 분리 유닛 내 분리 셀의 개략적인 대체 배치를 보여준다.

도 8 내지 12는 본 발명에 따른 아민에서 대응하는 이소시아네이트 성분으로의 전환을 위한 방법의 일부 또는 대체 방법의 개략도이다.

도 13은 본 발명에 따른 방법의 입증을 용이하게 하기 위해 사용된 실험 설정이다.

동일한 참조 부호는 서로 다른 도면에서 동일하거나, 유사하거나 비슷한 요소를 지칭한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0083] 본 발명은 구체적인 실시태양과 관련해서 기술될 것이다.

[0084] 청구항에 사용된 용어 "포함하는"은 그 후에 기재된 수단으로 한정되게 해석되서는 안되며, 이것이 다른 요소 또는 단계를 배제하지 않는다는 것을 인지해야 한다. 따라서, 이것은 언급된 특징, 단계 또는 지칭되는 성분의 존재를 특정하는 것이나 하나 이상의 다른 특징, 단계 또는 성분, 또는 이것의 군의 존재 또는 첨가를 배제하지 않는 것으로 해석되어야 한다. 따라서, 표현 "수단 A 및 B를 포함하는 장치"의 범위는 성분 A 및 B 만으로 이루어진 장치로 제한되어서는 안된다. 이것은 본 발명과 관련해서, 장치의 관련 성분이 단지 A 및 B임을 의미한다.

[0085] 이 명세서의 도처에, "하나의 실시태양" 또는 "한 실시태양"에 대한 언급이 이뤄진다. 이러한 언급은 이 실시태양과 관련되어 기술된 구체적인 특징이 본 발명의 하나 이상의 실시태양에 포함되는 것을 나타낸다. 따라서, 이 명세서 도처의 여러 곳에서 문구 "하나의 실시태양에서" 또는 "한 실시태양에서"의 출현은 동일한 실시태양을 지칭할 수 있지만, 필연적으로 모두 그렇지는 않다. 게다가, 구체적인 특징 또는 특색은 당업계의 일반적인 숙련자 중 하나에게 명백할 것인 바, 하나 이상의 실시태양에서 임의의 적합한 방식으로 조합될 수 있다.

[0086] 하기 용어는 본 발명의 이해를 돕기 위해서만 제공된다.

[0087] 분명하게 다르게 언급된 것을 제외하고, 성분의 w% 또는 "중량 퍼센트"로 언급이 이뤄질 때, 이 숫자는 성분의 중량 나누기 그 시점에 그 성분이 이 안에 존재하는 유체 또는 생성물의 총 중량을 지칭하고, 이 비율은 퍼센트로 표현된다.

[0088] 달리 나타내지 않는다면, 용어 "bara"는 단위 "bar"로 표현되는 절대압에 대한 언급이고, 여기서 1 bar는 100 kPa 및 0.987 atm과 동일하다.

[0089] 막 내에서 또는 막 상에서 말할 때, 화학종, 예컨대 용매의 물리적 또는 화학적 성질에 대해서는 아무것도 암시되지 않는다.

[0090] 도 1은 아민의 포스겐화에 의한 아민, 구체적으로 MDA에서 대응하는 이소시아네이트 성분인 MDI로의 전환을 위한 방법을 개략적으로 보여준다.

[0091] MDA 및 포스겐을 포함하는 반응 혼합물이 포스겐화 반응기 (100)에 제공된다. 이것은 스트림 (10)을 통해 MCB에 용해된 MDA 및 스트림 (11)을 통해 MCB에 용해된 포스겐을 제공하여 행해진다. 전형적으로, 과량의 포스겐이 반응기 (100)에 제공된다. 반응기는 당업계에 알려진 바와 같이, 반응 혼합물이 차례로 통과하는 일련의 연속 반응기일 수 있다. MDA의 적어도 일부가 MDI로 전환되어, 염화수소를 생산한다. 반응기 (100)에서의 반응 종료시에, 이소시아네이트 성분, 과량의 또는 반응하지 않은 포스겐 및 염화수소를 포함하는 액체 이소시아네이트 스트림 (20)이 얻어진다.

[0092] 액체 이소시아네이트 스트림 (20)을 반응기 (200)에서 용매 부분 및 잔여 미량의 포스겐 및 HCl을 제거하기 위해 증류 및 스트리핑하여, 포스겐 및 염화수소를 포함하는 기체 혼합물 (22)을 제공하고, 용매 부분은 MCB이다. 이소시아네이트 및 용매 MCB의 나머지를 스트림 (21)으로 회수한다.

[0093] 기체 혼합물 (22)은 전형적으로 50 내지 200 ℃의 온도를 갖는다. 연속 단계로, 주위 공기 냉각, 주위 물 냉각 및 냉매 사용 냉각을 사용하여, 기체 혼합물의 온도를 전형적으로 100 내지 -35 ℃로 낮추는 냉각 트레인 (train) (300)에서 기체 혼합물을 냉각시킨다. 기체 혼합물 (22)을 냉각시킴으로써, 포스겐 및 MCB가 응축하여 서로 다른 냉각 단계 사이에서 얻어진 각종 스트림, 즉 스트림 (31a), (31b), (31c) 및 (31d)의 결합인 스트림 (31)로 빠져나온다. 이 스트림 (31)에는 일부 염화수소도 존재할 수 있다.

[0094] 염화수소의 적어도 일부를 직렬 연결로 연결되어 있는 2개의 분리 셀 (401) 및 (402)을 포함하는 막 분리 유닛 (400)을 사용하여 냉각된 기체 혼합물 (32)로부터 배출시킨다.

[0095] 이 막 분리 유닛 (400)에서, 냉각된 기체 혼합물 (32)은 포스겐 및 염화수소를 포함하는 초기 유체 스트림이고, 이것은 막 분리 유닛 (400)에 공급된다. 막 분리 유닛 (400)의 제1 분리 셀 (401)에서, 이 기체 혼합물 (32)을 투과물 스트림 (41) 및 잔류물 스트림 (42)으로 분리한다. 투과물 스트림 (41)은 염화수소 및 일부 잔류 포스겐 및 MCB를 포함한다.

[0096] 다양한 종류의 물질, 예컨대 세라믹, 유리, 탄소, 금속, 하이브리드 또는 중합체가 막 물질로 사용될 수 있다. 막은 다공성이거나 비다공성일 수 있다. 막 분리 유닛 또는 막 시스템은 하나 이상의 모듈, 즉 프레임에서 막을 유지시키는 요소를 포함할 수 있다. 모듈은 예를 들면, 판 및 프레임 모듈, 나선형 권취 모듈, 관형 모듈, 모세관 모듈 또는 중공 섬유 막일 수 있으나 이에 제한되지 않는다.

[0097] 잔류물 스트림 (42)는 포스겐, 염화수소 및 MCB를 포함한다. 막 분리 유닛 (400)의 제2 분리 셀 (402)에서, 이 잔류물 스트림 (42)을 투과물 스트림 (43) 및 잔류물 스트림 (44)으로 분리한다. 사용되는 막은 제1 셀 (401)의 것과 유사하거나 심지어 동일하기도 하다.

[0098] 이로써, 막 분리 유닛 (400)의 포스겐 및 염화수소를 포함하는 초기 유체 스트림인 냉각된 기체 혼합물 (32)을, 투과물 스트림 (41) 및 (43)을 결합하여 얻어진 염화수소가 풍부하고 포스겐이 고갈된 스트림인 제1 기체 스트림 (45), 및 잔류물 스트림 (44)인 제2 기체 스트림으로 분리한다.

[0099] 이 제2 기체 스트림 (44)을 추가로 응축시키고 스트림 (31)과 결합하여 염화수소 및 MCB를 추가로 포함하는 포스겐-풍부 유체 (50)를 제공할 수 있다. 이 포스겐 풍부 스트림 (50)은 경우에 따라 추가적인 처리 후에, 반응기 (100)에서의 포스겐화 단계에 재활용할 수 있다.

[0100] 제1 기체 스트림 (45)은, 예를 들면 압축기 (600)에서 압축하여, 추가로 사용할 수 있고, 그 후에 예를 들면, 응축기 (700)에서 응축하여 미량의 MCB를 압축된 염화수소 풍부 스트림 (70)으로부터 제거하여, 실질적으로 용매가 없는 염화수소 기체 (71) 및 결합된 염화수소-MCB 스트림 (72)을 제공할 수 있다.

[0101] 다양한 스트림의 조성은 표 I에서와 같을 수 있다.

[0102]

스트림 #	20	22	31	32	44	45
HCl	5-10w%	20-45w%	0-5 w%	45-70w%	5-20w%	80-100w%
포스겐	5-25w%	15-45w%	20-40w%	20-40w%	50-80w%	0-20 w%
용매	35-65w%	40-70w%	55-75w%	10-20w%	15-30w%	0-10 w%
이소시아네이트	15-20w%					

[0103] 표 I

[0104] 대체 방법은 도 2에 개략적으로 도시되어 있다. 동일한 참조 부호가 도 1에서 처럼 유사한 장치 및 생성물 스트림을 지칭한다. 투과물 (46) 및 (47)은 약간 미량의 포스겐을 포함한다. 이 2개의 투과물 스트림 (46) 및 (47)의 결합인, 염화수소가 풍부하고 포스겐이 고갈된 기체 스트림 (48)은 세척 컬럼 (800)에서 세척 공정을 받는다. 이 컬럼에서, 냉각기 (810)에서 약 20 내지 -25 ℃의 온도로 냉각되는 MCB (80)는 컬럼 (800)을 통해 기체 스트림 (48)에 대한 역류로 냉각된 MCB (81)로 움직이고, 이것은 액체 MCB 및 기체 스트림 (48)을 친밀하게 접촉시키기 위한 수단, 예를 들면 당업계에 알려진 충진층 (812)에 의해 제공될 수 있다. 세척 타워 (800)의 섬프(sump)에서, 기체 스트림 (48)에서 포스겐이 빠져 나간 용매 스트림 (83)이 얻어지고, 이것은 별도로, 도 2에서 도시된 바와 같이, 포스겐이 풍부한 스트림 (44) 및/또는 응축된 포스겐 스트림 (31)과 결합된 스트림에서 반응기 (100)에서의 포스겐화 단계로의 재활용 스트림 (50)으로 사용될 수 있다. 세척된 염화수소가 풍부한 스트림 (84)는 부산물로 이 방법에서 추출할 정도로 충분히 순수할 수 있거나, 다른 방법에 재활용하기 적합할 수 있거나, 도 1에 논의된 바와 같이, 압축 및 응축 단계를 추가로 받을 수 있다.

[0105] 추가 대체 방법은 도 3에 개략적으로 도시된다. 동일한 참조 부호는 도 1 및 2에서처럼 유사한 장치 및 생성물 스트림을 지칭한다. MCB 및 포스겐의 액체 혼합물로부터 염화수소를 추가로 제거하기 위해, 예컨대 살수층 대역 및 충진 대역 (910)을 포함하는 스트리핑 컬럼 (900)에서 이 포스겐 풍부 스트림 (50)을 처리할 수 있다. 스트리핑 기체 (92), 예컨대 CO 및 N_2를 포함하는 포스겐 생산 설비의 기체는 컬럼 (900)에서 하향하는 액체 (50)에 대항하여 역으로 보내진다. 컬럼 (900)의 섬프는 포스겐 풍부 스트림 (50)과 비교하여 염화수소가 더 고갈된 MCB-포스겐 혼합물 (51)을 제공하였다. 컬럼 (900)의 상단에서, 염화수소 기체가 풍부한 스트리핑 기체 (94)를 컬럼으로부터 제거한다. 이 기체는 세척 컬럼 (800)에 진입하기 전에 기체 스트림 (48)과 결합할 수 있거나, 또는 세척된 염화수소 풍부 스트림 (84)과 결합할 수 있거나, 또는 혼합하지 않고 사용할 수 있다. 별법으로, 기체 (94)는 본 발명에 따른 막 분리에 의해 포스겐이 추가로 고갈될 수 있다.

[0106] 이 스트리핑 단계가 도 2에서 설명된 세척 컬럼 (800)에서 실행된 세척 단계를 포함하지 않는 방법으로 실행될 수 있다는 것이 이해될 것이다.

[0107] 추가적인 대체 방법은 도 4에 개략적으로 도시되어 있다. 동일한 참조 부호는 도 1, 2 및 3에서처럼 비슷한 장치 및 생성물 스트림을 지칭한다.

[0108] 응축된 포스겐 및 MCB이고 또한 일부 염화수소를 포함하는 스트림 (31)이 스트리핑 작업을 받는 반면, 잔류물 스트림 (44)인 제2 기체 스트림은 세척 작업을 받는다. 이 세척 및 스트리핑은 2개의 분리층 (1010) 및 (1020)을 포함하는 1개의 타워 (1000)에서 실행되고, 제1 층 (1010)은 타워 (1000)의 상단에서 하단으로 움직이는 액체의 방향에서 제2 층 (1020) 상류에 위치한다.

[0109] 2개의 스트림 (44) 및 (31)을 2개의 층 (1010)과 (1020) 사이의 타워 (1000)에 공급한다. 타워 (1000)의 상단에서, 냉용매 (81)(MCB)를 세척 컬럼 (800)에 대해 도 2에서 설명된 바와 유사하게 타워 (1000)에 공급한다. 스트림 (44)의 기체 유체가 하향하는 냉용매 (81)에 대해 역류로 움직일 것이다. 층 (1010)을 통해 아래로 움직이는 용매와 위로 흐르는 기체 사이의 친밀한 접촉이 스트림 (44)의 기체가 세척되도록 한다. 도시된 바와

같이, 중간 냉각 (1030) 및 (1031)이 용매에서의 포스겐의 용해에 의해 방출되는 에너지를 내놓는 거라고 예견될 수 있다. 하향하는 세척 액체가 액체 공급물 스트림 (31)과 결합되고 제2 층 (1020)으로 아래로 추가로 움직일 것이다. 타워 (1000)의 하단에서, 스트리핑 기체 (92)를 스트리핑 컬럼 (900)에 대해 도 3에서 설명된 바와 유사하게 타워에 공급한다. 스트리핑 기체는 층 (1020) 아래로 움직이는 액체 밖으로 염화수소를 스트리핑할 것이다. 염화수소가 풍부한 스트리핑 기체는 타워 위쪽으로 층 (1010)을 통해 스트림 (44)의 기체 유체와 함께 흐를 것이므로, 세척되어 미량의 포스겐이 제거된다.

[0110] 따라서 타워 (1000)의 섬프에서, 층 (1010)에서의 세척 작업으로부터 포스겐이 풍부하고 층 (1020)에서의 스트리핑 작업 때문에 염화수소가 고갈된 용매 (80)의 액체 혼합물이 얻어진다. 이로써, 포스겐 및 용매(MCB)의 혼합물 (95)가 얻어지고, 이것은 포스겐화 반응기 (100)에 재활용될 수 있다. 경우에 따라, 포스겐화 반응기 (100)에 공급될 새로운 포스겐은 포스겐 및 용매(MCB)의 혼합물 (95)이 완전한 공급물 스트림 (11)을 제공하도록 타워 (1000)의 섬프에서 혼합될 수 있다.

[0111] 타워 (1000)의 상단에서, 염화수소가 풍부한 기체 유체 (96)가 얻어지고, 예를 들면, 스트림 (45)과 결합될 수 있다. 별법으로, 이 기체 유체 (96)를 기체 스트림 (45)으로부터 별도로 처리할 수 있다.

[0112] 도 1 내지 4에서는, 막 분리 유닛 (400)이 직렬 연결로 배치되어 있는 2개의 분리 셀을 포함했던 방법이 기술되었다. 도 5, 6 및 7에서 도시된 바와 같이, 막 분리 유닛 (400) 내의 분리 셀의 다른 배치도 사용될 수 있다. 도 5에서는, 2개의 분리 셀 (403) 및 (404)을 막 분리 유닛 (450)에서 병렬 연결로 배치한다. 각 셀 (403) 및 (404)에 포스겐 및 염화수소를 포함하는 초기 유체 스트림인 냉각된 기체 혼합물 (32)의 일부를 공급한다. 잔류물 (R)이 결합되어 초기 공급물 스트림 (32)과 비교하여 포스겐이 풍부하고 염화수소가 고갈된 제2 유체 스트림 (44)을 제공한다. 투과물 (P)이 결합되어 초기 공급물 스트림 (32)과 비교하여 포스겐이 고갈되고 염화수소가 풍부한 제1 유체 스트림 (45)을 제공한다.

[0113] 도 6에서, 2개의 일련의 분리 셀 (403a와 403b), (404a와 404b) 각각을 막 분리 유닛 (460)에 병렬 연결로 배치한다. 각각의 제1 셀 (403a) 및 (404a)에 포스겐 및 염화수소를 포함하는 초기 유체 스트림인 냉각된 기체 혼합물 (32)의 일부를 공급한다. 이 제1 셀 (403a), (404a) 각각의 잔류물 (R1)을 직렬 연결로 제2 셀 (403b), (404b) 각각에 공급하는데 사용한다. 이 제2 셀의 잔류물 (R)은 합쳐져서 초기 공급물 스트림 (32)과 비교하여 포스겐이 풍부하고 염화수소가 고갈된 제2 유체 스트림 (44)을 제공한다. 모든 셀 (403a), (403b), (404a) 및 (404b)의 투과물 (P)이 합쳐져서 초기 공급물 스트림 (32)과 비교하여 포스겐이 고갈되고 염화수소가 풍부한 제1 유체 스트림 (45)을 제공한다.

[0114] 도 7에서 도시된 바와 같이, 병렬 연결 및 직렬 연결의 조합으로 배치된 분리 셀의 다른 조합도 사용할 수 있다.

[0115] 포스겐 및 염화수소를 포함하는 초기 유체 스트림인 냉각된 기체 혼합물 (32)을 막 분리 유닛 (470)의 분리 셀 (405)에 공급하며, 여기서 혼합물은 잔류물 (R1), 및 염화수소와 보다 작은 양의 포스겐을 포함하는 투과물 (P1)로 나눠진다. 투과물 (P1)을 셀 (405)과 직렬 연결로 배치된 제2 분리 셀 (406)에 공급한다. 투과물 (P1)은 잔류물 (R2) 및 실질적으로 포스겐이 없는 투과물 (P2)로 나눠진다.

[0116] 포스겐 및 염화수소를 포함하는 잔류물 (R1)을, 역시 셀 (405)과 직렬 연결로 배치된 제3 분리 셀 (407)에 공급한다. 잔류물 (R1)을 잔류물 (R3) 및 투과물 (P3)로 나눈다.

[0117] 투과물 (P3)을 셀 (407)과 직렬 연결로 배치된 제4 분리 셀 (408)에 다시 공급한다. 투과물 (P3)을 잔류물 (R4) 및 실질적으로 포스겐이 없는 투과물 (P4)로 나눈다.

[0118] 잔류물 (R2), (R3) 및 (R4)이 결합되어 포스겐이 풍부하고 염화수소가 고갈된 스트림 (44)를 제공하는 반면, 투과물 (P2) 및 (P4)이 결합되어 포스겐이 고갈되고 염화수소가 풍부한 스트림 (45)를 제공한다.

[0119] 다양한 분리 셀의 배치가 제1 스트림 (45) 및 제2 스트림 (44)의 순도를 얻도록 선택될 수 있음이 당업자에 의해 잘 이해된다.

[0120] 도 (8a), (8b) 및 (8c)는 아민의 포스겐화에 의한 아민, 구체적으로 MDA에서 대응하는 이소시아네이트 성분인 MDI로의 전환으로부터 유래한, 포스겐 및 HCl을 포함하는 기체 스트림의 분리를 위한 대체 방법을 개략적으로 보여준다. 이 방법은 포스겐, HCl 및 용매(예컨대 MCB)의 기체 및 액체 스트림의 연속적인 증류를 포함하고, 그 후 일부 포스겐 및 경우에 따라 용매를 포함하는 기체 HCl 스트림을 상기 용매로 세척하여 남은 포스겐을 부분적으로 또는 완전히 제거한다. 이러한 방법의 상세 사항은 EP1575906A1에 기재되어 있다.

[0121] 기체 혼합물 (22)을 응축 유닛 (1300)에서 1개 또는 다수의 연속적인 냉각 수단에 의해, 냉각하여 혼합물 (22)에서 포스겐을 적어도 부분적으로 응축시킨다. 응축물 (1301) 및 비응축된 혼합물 (1302)을 증류 컬럼 (1400)에 공급한다. 경우에 따라, 응축물 (1301) 및 비응축된 혼합물 (1302)을 2상 스트림으로 컬럼 (1400)에 공급할 수 있다.

[0122] 증류 컬럼 (1400)의 하단의 액체 스트림 (1401)을 부분적으로 되끓이고, 다른 부분을 포스겐 및 아민을 반응시켜 대응하는 이소시아네이트 및 HCl을 제공하는 반응 공정에 재활용한다. 상단 기체 스트림 (1402)을 부분적으로 응축시키고 증류 컬럼 (1400)의 상단에 다시 돌려준다. 도 8a에 도시된 상단 기체 스트림 (1402)의 다른 부분을 도 1 내지 4의 막 분리 유닛 (400), 도 5, 6, 7 각각에 도시된 막 분리 유닛 (450), (460) 또는 (470) 중 하나, 또는 이러한 막 분리 유닛의 임의의 대체 설정과 동일한 막 분리 유닛 (1500)을 사용하여 처리할 수 있다.

[0123] 기체 HCl 스트림 (1501)은 부산물로 이 방법에서 추출할 정도로 충분히 순수할 수 있거나, 다른 방법에 재활용하기 적합할 수 있거나, 도 1에 논의된 바와 같이, 압축 및 응축 단계를 추가로 받을 수 있다. 포스겐이 풍부한 스트림 (1502)은, 예컨대 이 스트림을 먼저 응축하고 액체 스트림 (1401)과 함께 응축된 스트림을 재활용하여 포스겐화 공정에 재활용할 수 있다.

[0124] 도 8b에 도시된 바와 같이, 상단 기체 스트림의 다른 부분을 용매 스트림 (1601)으로 세척 컬럼 (1600)에서 세척할 수 있고, 남은 포스겐의 일부를 세척하여 포스겐/용매 스트림 (1602)을 제공한다. 이 스트림 (1602)을 스트림 (1401)과 함께 포스겐화 공정에 재활용할 수 있다. 세척 컬럼 (1600)의 상단에서의 기체 HCl 스트림 (1603)을 도 1 내지 4의 막 분리 유닛 (400), 도 5, 6, 7 각각에 도시된 막 분리 유닛 (450), (460) 또는 (470) 중 하나, 또는 이러한 막 분리 유닛의 임의의 대체 설정과 동일한 막 분리 유닛 (1500)을 사용하여 처리할 수 있다.

[0125] 기체 HCl 스트림 (1501)은 부산물로 이 방법에서 추출할 정도로 충분히 순수할 수 있거나, 다른 방법에 재활용하기 적합할 수 있거나, 도 1에 논의된 바와 같이, 압축 및 응축 단계를 추가로 받을 수 있다. 포스겐이 풍부한 스트림 (1502)은, 예컨대 이 스트림을 먼저 응축하고 액체 스트림 (1401)과 함께 응축된 스트림을 재활용하여 포스겐화 공정에 재활용할 수 있다.

[0126] 도 8c에 도시된 바와 같이, 상단 기체 스트림 (1402)의 다른 부분을 도 1 내지 4의 막 분리 유닛 (400), 도 5, 6, 7 각각에 도시된 막 분리 유닛 (450), (460) 또는 (470) 중 하나, 또는 이러한 막 분리 유닛의 임의의 대체 설정과 동일한 막 분리 유닛 (1500)을 사용하여 처리할 수 있다.

[0127] 기체 HCl 스트림 (1501)을 용매 스트림 (1601)으로 세척 컬럼 (1600)에서 세척할 수 있고, 남은 포스겐의 일부를 세척하여 포스겐/용매 스트림 (1602)을 제공한다. 이 스트림 (1602)을 스트림 (1401)과 함께 포스겐화 공정에 재활용할 수 있다. 세척 컬럼 (1600)의 상단에서의 기체 HCl 스트림 (1603)을 도 1 내지 4의 막 분리 유닛 (400), 도 5, 6, 7 각각에 도시된 막 분리 유닛 (450), (460) 또는 (470) 중 하나, 또는 이러한 막 분리 유닛의 임의의 대체 설정과 동일한 막 분리 유닛 (1700)을 사용하여 처리할 수 있다.

[0128] 기체 HCl 스트림 (1701)은 부산물로 이 방법에서 추출할 정도로 충분히 순수할 수 있거나, 다른 방법에 재활용하기 적합할 수 있거나, 도 1에 논의된 바와 같이, 압축 및 응축 단계를 추가로 받을 수 있다. 포스겐이 풍부한 스트림 (1502) 및/또는 (1702)은, 예컨대 이 스트림을 먼저 응축하고 액체 스트림 (1401)과 함께 응축된 스트림을 재활용하여 포스겐화 공정에 재활용할 수 있다.

[0129] 대체 방법으로, 도 9에 도시된 바와 같이, 증류 컬럼 (1400)을 스트리핑 컬럼 (1800)으로 교체한다. 액체 포스겐/용매 혼합물 (1303)을 스트리핑 컬럼 (1800)의 상단에 제공하는 반면, 응축되지 않은 스트림 (1302)을 이 스트리핑 컬럼 (1800)에서 스트리핑 기체로 사용한다. 하단 스트림 (1801)을 도 8a, 8b 및 8c에서 스트림 (1401)에 대해 기재된 바와 동일한 또는 유사한 방식으로 재활용할 수 있다.

[0130] 스트리핑 컬럼의 기체 상단 스트림 (1802)을 도 8a, 도 8b 또는 도 8c에서 기체 상단 스트림 (1402)과 동일하게 사용할 수 있다(도 9에 도시됨).

[0131] 별법으로, 비활성 기체 스트림 (1803)을 사용하여 액체 스트림 (1301)을 스트리핑할 수 있다. 이것은 기체 스트림 (1302)의 사용에 추가적인 것일 수 있거나, 또는 도 10에 도시된 바와 같이, 함께 스트리퍼 상단 스트림 (1804)을 형성하는 비활성 기체 및 스트리핑된 성분이 도 8a, 도 8b 또는 도 8c에서 기체 상단 스트림 (1402)과 동일하게 사용되는 추가적인 처리 전에, 기체 스트림 (1302)와 결합하여 기체 스트림 (1802)를 형성할 수 있다

(도 10에 도시됨).

[0132] 도 11에 도시된 대체 방법에서, 기체 스트림 (1302)은 이것의 기체 투과물 스트림 (1901)을 증류 컬럼 (1400)에 제공하기 전에, 막 분리 유닛 (1900)을 먼저 거친다. 막 분리 유닛 (1900)은 도 1 내지 4의 막 분리 유닛 (400), 도 5, 6, 7 각각에 도시된 막 분리 유닛 (450), (460) 또는 (470) 중 하나, 또는 이러한 막 분리 유닛의 임의의 대체 설정과 동일할 수 있다.

[0133] 막 분리 유닛 (1900)의 잔류물 스트림 (1902)을 액체 스트림 (1301)과 결합하여 컬럼 (1400)에서 증류되는 혼합물 (1903)을 제공할 수 있다.

[0134] 방법은 도 8a, 도 8b 또는 도 8c에 도시된 방법의 모든 요소를 추가로 포함할 수 있다(후자는 도 11에 도시된다).

[0135] 별법으로, 스트림 (1901) 및/또는 (1903)을 스트림 (1301) 및/또는 (1302)에 대해 도 9 및 10에 도시된 바와 유사하게, 스트리핑 컬럼 (1800)에 제공할 수 있다.

[0136] 추가적인 대체 방법으로, 개시된 방법의 스트림 (1301) 및 (1302)를 2개 이상의 연속적인 응축 유닛을 사용하여 포스겐, HCl 및 용매를 포함하는 기체 스트림 (22)를 적어도 부분적으로 응축시켜 제공할 수 있다. 도 12에 도시된 바와 같이, 포스겐, HCl 및 용매를 포함하는 기체 스트림 (22)을 제1 응축기 (1310)에서 부분적으로 응축하여 응축물 (1311) 및 응축되지 않은 중간 스트림 (1312)을 제공한다. 응축되지 않은 중간 스트림 (1312)은 막 분리 유닛 (1320)를 거칠 수 있고, 막 분리 유닛 (1320)는 도 1 내지 4의 막 분리 유닛 (400), 도 5, 6, 7 각각에 도시된 막 분리 유닛 (450), (460) 또는 (470) 중 하나, 또는 이러한 막 분리 유닛의 임의의 대체 설정과 동일할 수 있다. 막 분리 유닛 (1320)은 포스겐이 풍부한 액체 스트림 (1321) 및 HCl이 풍부한 기체 스트림 (1322)를 제공한다.

[0137] 포스겐, HCl 및 용매를 포함하는 기체 스트림 (1322)를 제2 응축기 (1330)에서 부분적으로 응축하여 응축물 (1331) 및 응축되지 않은 중간 스트림 (1332)를 제공한다. 응축되지 않은 중간 스트림 (1332)은 막 분리 유닛 (1340)를 거칠 수 있고, 막 분리 유닛 (1340)는 도 1 내지 4의 막 분리 유닛 (400), 도 5, 6, 7 각각에 도시된 막 분리 유닛 (450), (460) 또는 (470) 중 하나, 또는 이러한 막 분리 유닛의 임의의 대체 설정과 동일할 수 있다. 막 분리 유닛 (1340)은 포스겐이 풍부한 액체 스트림 (1341) 및 HCl이 풍부한 기체 스트림 (1342)을 제공한다.

[0138] 스트림 (1311), (1321), (1331) 및 (1341)이 함께 응축 유닛 (1300)의 액체 스트림 (1301)을 제공하는 반면, HCl이 풍부한 기체 스트림 (1342)은 응축 유닛 (1300)의 기체 스트림 (1302)를 제공할 수 있다. 이 스트림을 도 8a, 8b, 8c, 9, 10, 11 및 그 대안에 관해 기재된 방법 중 어느 하나와 결합할 수 있다.

[0139] 또한, 포스겐, HCl 및 경우에 따라 하나 이상의 용매를 포함하는 임의의 다른 기체 스트림이 유사하거나 동일한 방식으로 처리될 수 있다는 것이 명확하다. 그 한 예는 하기 공정으로부터 유래하는 포스겐 및 HCl을 포함하는 기체 스트림이다.

[0140] a) 알콜, 페놀, 치환된 페놀로부터 클로로포르메이트의 형성, 또는

[0141] b) 알콜, 페놀, 치환된 페놀로부터 카르보네이트의 형성, 또는

[0142] c) 1차 아민 및 2차 아민으로부터 카르바모일 클로라이드의 형성, 또는

[0143] d) 술폰아미드로부터 술포닐 이소시아네이트의 형성, 또는

[0144] e) 치환된 우레아로부터 카르보디이미드의 형성

[0145] 본 발명에 따른 방법을 입증하기 위해, 세푸란(Sepuran)® 그린 막 모듈로써 에보닉(Evonik) 사로부터 구입 가능한 폴리이미드 중공 섬유 기재의 소형 막 모듈로 서로 다른 실험을 실행하였다. 시험을 몇 시간 동안 실온에서 실행하였다. 실험 동안, 포스겐 및 HCl 기체를 서로 다른 기체 실린더로부터 보충하였다. 또한, 사용된 설정의 도안이 도 13에 표시된다.

[0146] 서로 다른 스트림, 공급물, 투과물 및 잔류물을 적외선 기술을 사용하여 분석하였다. 결정된 피크의 면적을 측정하였고 서로 다른 기체의 농도를 피크 면적으로부터 계산하였다.

[0147] 실험 1:

[0148] 공급물 내 포스겐 및 HCl 함량은 각각 49.4 wt% 및 50.6 wt%이었고, 공급물 압력을 1.2 bara로 맞췄고 투과물은

대기압에서의 것이었다. 잔류물 및 투과물 내 HCl 함량은 각각 49.7 wt% 및 60.5 wt%이었다. 이 결과는 포스겐은 우선적으로 잔류하는 반면, HCl 기체가 막을 우선적으로 통과하고 있음을 입증한다.

[0149] 실험 2:

[0150] 공급물 내 포스겐 및 HCl 함량은 각각 49.4 wt% 및 50.6 wt%이었고, 공급물 압력을 1.3 bara로 맞췄고 투과물은 여전히 대기압에서의 것이었다. 잔류물 및 투과물 내 HCl 함량은 각각 48.1 wt% 및 65.9 wt%이었다.

[0151] 이 혼합물을 실시예 1에 기술된 동일한 절차 및 막을 사용하여 처리하였다. 공급물과 비교할 때, 투과물은 HCl이 65.9 wt%로 풍부한 반면, 잔류물은 적은 HCl, 48.1 wt%를 함유한다.

[0152] 실험 3:

[0153] 공급물 내 포스겐 및 HCl 함량은 각각 49.4 wt% 및 50.6 wt%이었고, 공급물 압력을 1.5 bara로 맞췄고 투과물은 여전히 대기압에서의 것이었다.

[0154] 이 혼합물을 실시예 1에 기술된 동일한 절차 및 막을 사용하여 처리하였다. 투과물은 HCl이 70.2 wt%로 풍부한 반면, 잔류물은 적은 HCl, 43.2 wt%를 함유한다.

[0155] 실험 4:

[0156] 공급물 내 포스겐 및 HCl 함량이 변형되어 각각 79.3 wt% 및 20.7 wt%이었고, 공급물 압력을 1.5 bara로 맞췄고 투과물은 대기압에서의 것이었다. 이 혼합물을 실시예 1에 기술된 동일한 절차 및 막을 사용하여 처리하였다. 잔류물 및 투과물 내 HCl 함량은 각각 18 wt% 및 37 wt%이었다.

[0157] 실험 5:

[0158] 공급물 내 포스겐 및 HCl 함량이 변형되어 각각 20.9 wt% 및 79.1 wt%이었고, 공급물 압력을 1.5 bara로 맞췄고 투과물은 대기압에서의 것이었다. 이 혼합물을 실시예 1에 기술된 동일한 절차 및 막을 사용하여 처리하였다. 잔류물 및 투과물 내 HCl 함량은 각각 57 wt% 및 89.5 wt%이었다.

[0159] 이 결과는 막 기체 분리 방법을 사용함으로써, 공급물로부터 HCl 함량의 감소가 얻어진다는 것을 입증한다. 잔류물 내 더 낮은 HCl 함량 및 투과물 내 풍부한 HCl이 얻어진다. 최고의 HCl 제거는 공급물 내 가장 높은 HCl 함량으로, 그리고 증가된 공급물 압력을 사용함으로써 얻어진다.

실험	스트림	공급물 압력 (bara)	wt% HCl	wt% COCl2	공급물로부터의 HCl 제거 (%)
1	공급물	1.2	50.6	49.4	/
	투과물		60.5	39.5	/
	잔류물		49.7	50.3	1.8
2	공급물	1.3	50.6	49.4	/
	투과물		65.9	34.1	/
	잔류물		48.1	51.9	4.9
3	공급물	1.5	50.6	49.4	/
	투과물		70.2	29.8	/
	잔류물		43.2	56.8	14.6
4	공급물	1.5	20.7	79.3	/
	투과물		37	63	/
	잔류물		18	82	13
5	공급물	1.5	79.1	20.9	/
	투과물		89.5	10.5	/
	잔류물		57	43	27.9

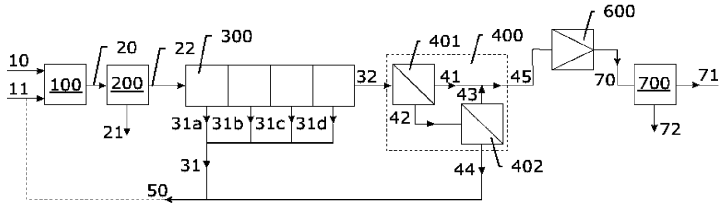
표 1: 서로 다른 실험에 대한 스트림 조성

[0160]

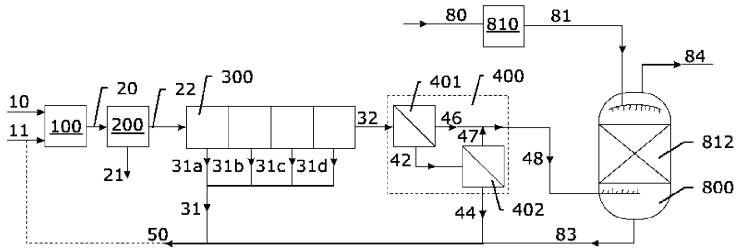
[0161] 바람직한 실시태양 및/또는 물질이 본 발명에 따른 실시태양을 제공하기 위해 논의되었고, 다양한 변형 또는 변화가 본 발명의 범위 및 취지에서 벗어나지 않고 이뤄질 수 있다는 것이 이해될 것이다.

도면

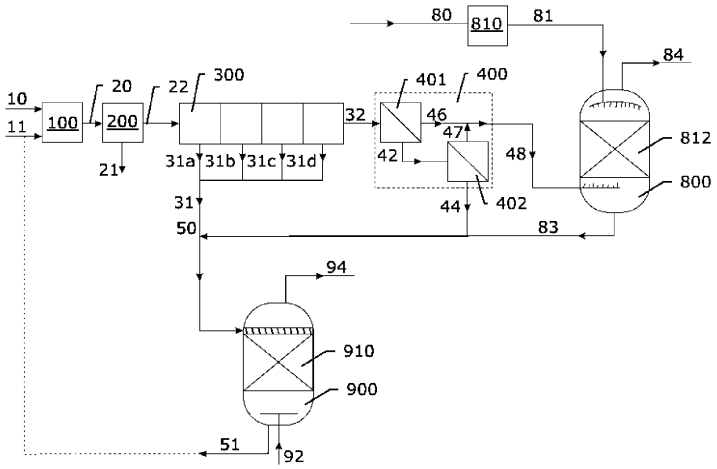
도면1



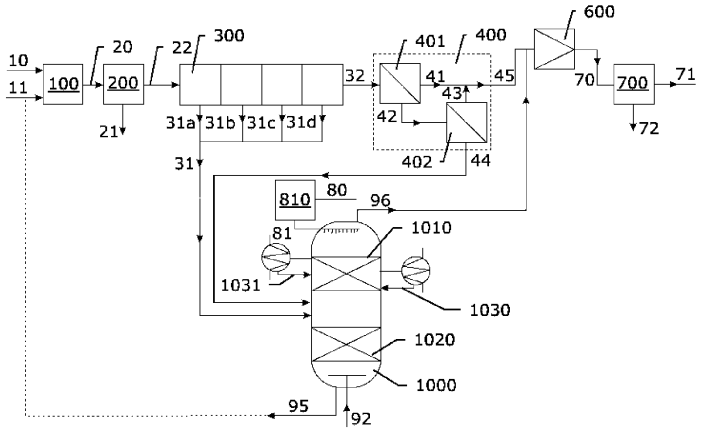
도면2



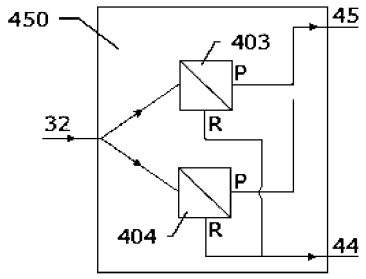
도면3



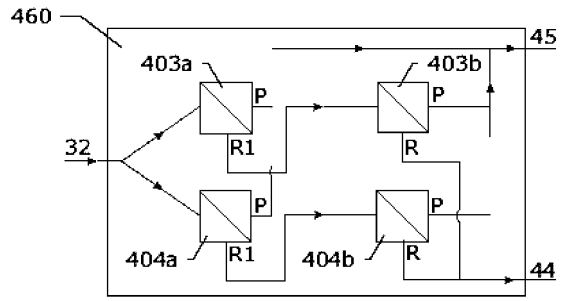
도면4



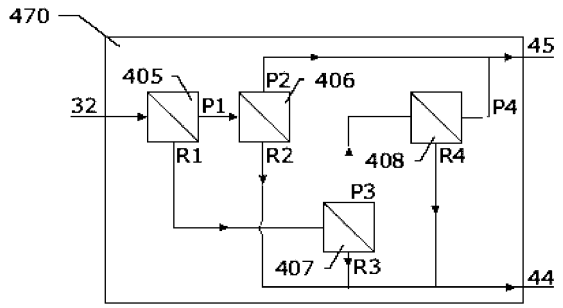
도면5



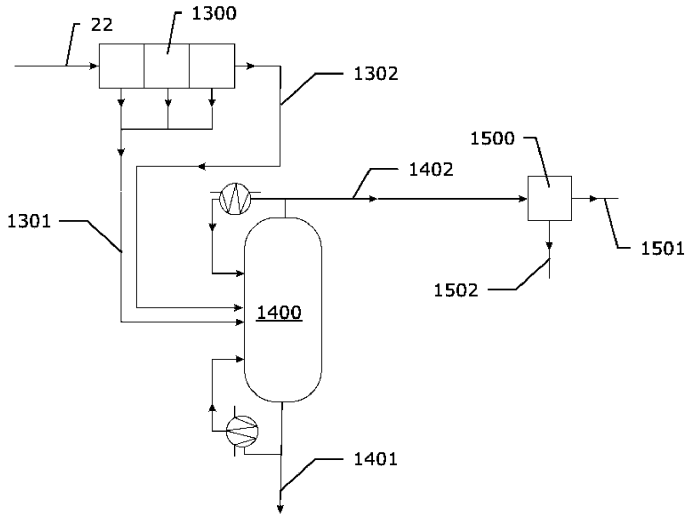
도면6



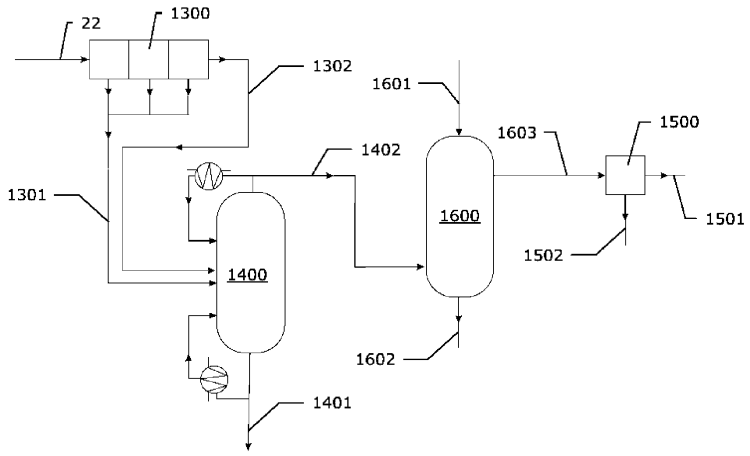
도면7



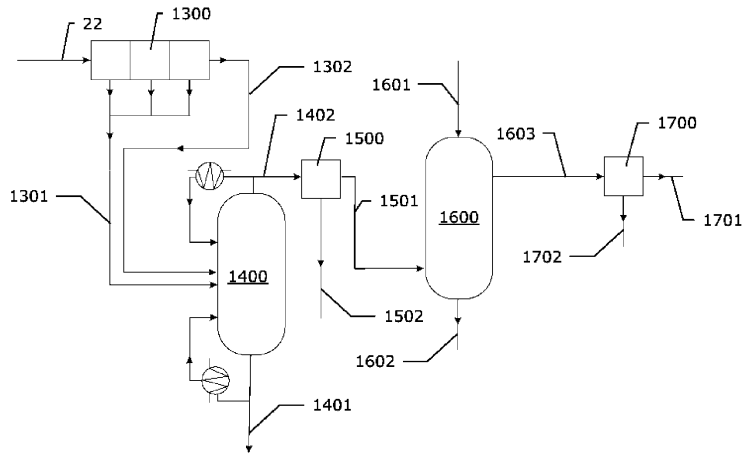
도면8a



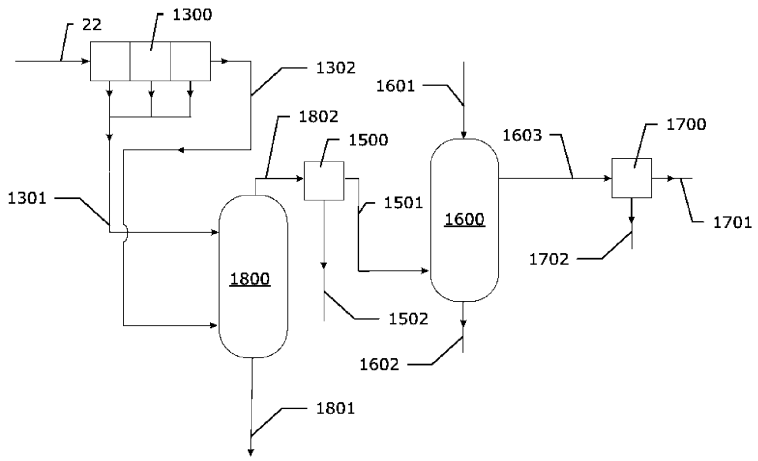
도면8b



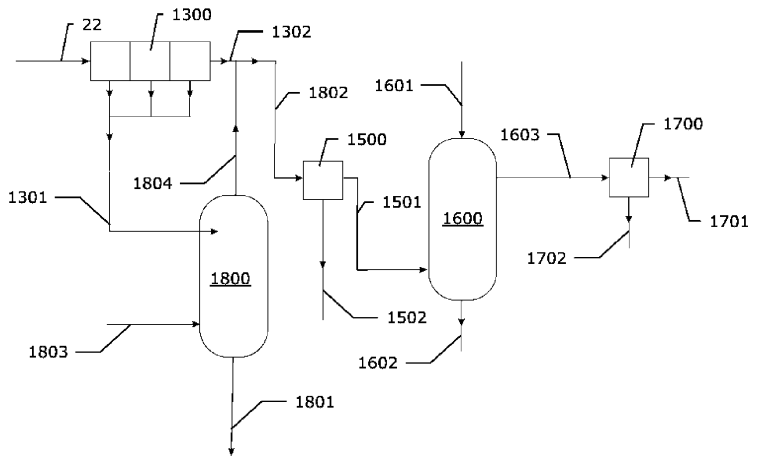
도면8c



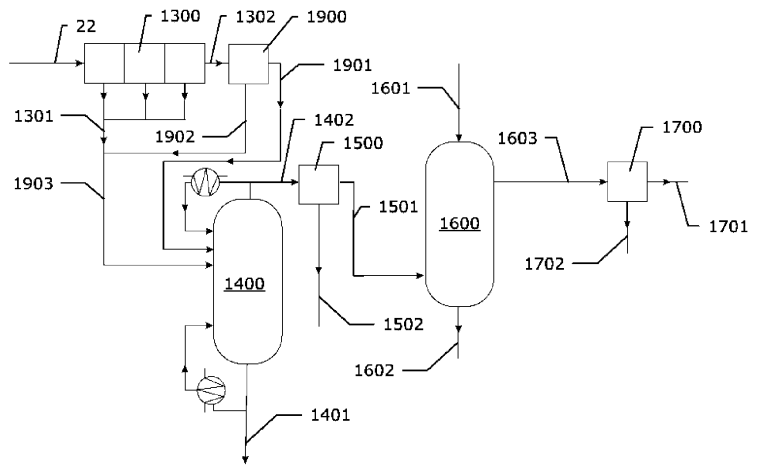
도면9



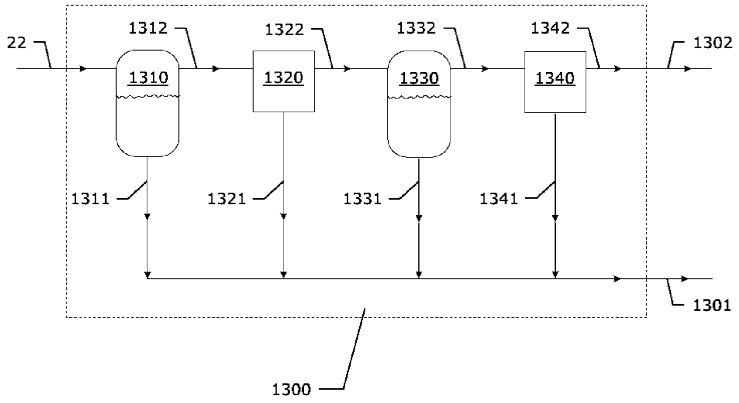
도면10



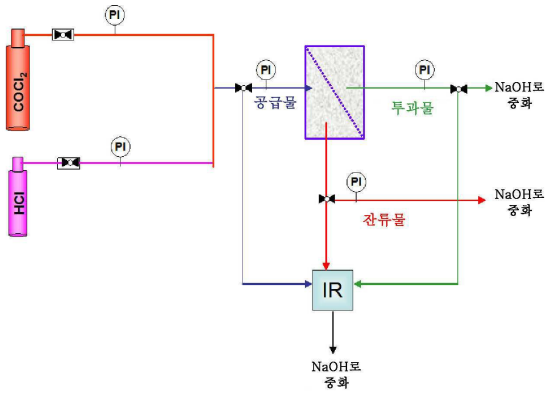
도면11



도면12


22
1312
1322
1332
1342
1302
1310
1320
1330
1340
1311
1321
1331
1341
1301
1300

도면13


PI
COCl2
HCl
공급물
투과물
NaOH로 중화
잔류물
IR