



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2010년08월31일  
(11) 등록번호 10-0979371  
(24) 등록일자 2010년08월25일

(51) Int. Cl.  
C07C 29/62 (2006.01) C07C 31/36 (2006.01)  
C07C 29/82 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2007-7029628  
(22) 출원일자(국제출원일자) 2006년05월19일  
심사청구일자 2010년01월26일  
(85) 번역문제출일자 2007년12월18일  
(65) 공개번호 10-2008-0019006  
(43) 공개일자 2008년02월29일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2006/062438  
(87) 국제공개번호 WO 2006/100312  
국제공개일자 2006년09월28일  
(30) 우선권주장  
0505120 2005년05월20일 프랑스(FR)  
(뒷면에 계속)  
(56) 선행기술조사문헌  
W02005054167 A1\*  
W02005021476 A1  
US2144612 A  
JP1987242638 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
솔베이(소시에떼아노님)  
벨기에왕국 브뤼셀스 비-1050 튀 두 프린스 알버트 33  
(72) 발명자  
길뷰, 패트릭  
벨기에왕국 비-7090 브랭-르-폼뜨 20 슈맹 드 라 폰테넬  
드 안들렌코, 이반  
프랑스 에프-39500 타보 튀 앙페르 4  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 29 항

심사관 : 주영식

**(54) 금속염의 존재하에 다중히드록실화 지방족 탄화수소및/또는 그의 에스테르로부터 클로로히드린을 제조하는 방법**

**(57) 요약**

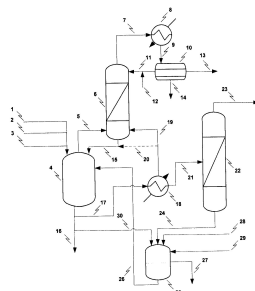
본 발명은

다중히드록실화 지방족 탄화수소, 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르, 또는 이들의 혼합물과 염소화제의 반응에 의한 클로로히드린 제조 방법으로서,

이때 사용되는 다중히드록실화 지방족 탄화수소, 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르, 또는 이들의 혼합물은 하나 이상의 고체 또는 용해된 금속염을 함유하며, 상기 방법은 금속염의 적어도 일부분을 제거하기 위한 분리 조작을 포함하는 것인, 클로로히드린 제조 방법

에 관한 것이다.

**대표도** - 도1



(72) 발명자

**크라프트, 필립페**

벨기에왕국 비-1640 로드 생 제네스 21아 에비뉴  
시몬느

**길렌, 프레디**

벨기에왕국 비-1330 릭성사르 에비뉴 드 필프링세  
3

(30) 우선권주장

05104321.4 2005년05월20일

유럽특허청(EPO)(EP)

60/734,627 2005년11월08일 미국(US)

60/734,634 2005년11월08일 미국(US)

60/734,635 2005년11월08일 미국(US)

60/734,636 2005년11월08일 미국(US)

60/734,637 2005년11월08일 미국(US)

60/734,657 2005년11월08일 미국(US)

60/734,658 2005년11월08일 미국(US)

60/734,659 2005년11월08일 미국(US)

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

사용되는 글리세롤이 지방산 및 지방산의 에스테르로부터 선택된 유기 불순물을 함유하고, 상기 유기 불순물의 글리세롤 내의 함량이 8 중량% 이하인, 글리세롤을 염소화제와 반응시키는 디클로로프로판올의 제조 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 유기 불순물의 함량이 6 중량% 이하인 방법.

### 청구항 3

제2항에 있어서, 유기 불순물의 함량이 1 중량% 이하인 방법.

### 청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 지방산은 12 초과인 탄소 원자를 함유하는 포화 및 불포화 지방산으로부터 선택된 것인 방법.

### 청구항 5

제4항에 있어서, 지방산은 올레인산, 리놀레인산 및 리놀렌산으로부터 선택된 것인 방법.

### 청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 지방산의 에스테르는 메틸에스테르인 제조 방법.

### 청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 지방산의 에스테르가 글리세롤과 지방산의 모노- 및 폴리에스테르로부터 선택된 것인 제조 방법.

### 청구항 8

- (a) 글리세롤과 염소화제를 반응 매질 중에서 반응시키는 단계,
  - (b) 적어도 물 및 디클로로프로판올을 포함하는 분획을 반응 매질로부터 연속적 또는 주기적으로 회수하는 단계,
  - (c) 단계 (b)에서 수득한 분획의 적어도 일부분을 증류 단계에 도입하는 단계, 및
  - (d) 물을 상기 증류 단계에 공급하여 증류 단계의 환류비를 조절하는 단계
- 에 따르면, 이때 상기 단계 (b)에서 수득한 분획의 적어도 일부분은 증류 칼럼 내에 도입되고, 상기 물은 상기 증류 칼럼에 도입되며, 첨가된 물은 물 및 디클로로프로판올의 총 중량을 기준으로 12 중량% 이하 및 1 mg/kg 이상의 디클로로프로판올 함량을 가지는 것인 디클로로프로판올의 제조 방법.

### 청구항 9

제8항에 있어서, 첨가된 물은 물 및 디클로로프로판올의 총 중량을 기준으로 10 중량% 이하의 디클로로프로판올 함량을 가지는 것인 방법.

### 청구항 10

제9항에 있어서, 첨가된 물은 물 및 디클로로프로판올의 총 중량을 기준으로 1 중량% 이하의 디클로로프로판올 함량을 가지는 것인 방법.

### 청구항 11

제8항에 있어서, 단계 (b)에서 회수되는 분획이 회수되는 분획의 총 중량을 기준으로 21 중량% 이상의 물 함량을 가지는 것인 방법.

**청구항 12**

제11항에 있어서, 염소화제는 염화수소이고, 상기 증류 칼럼에 첨가된 물은 10 중량% 이하 및 1 mg/kg 이상의 염화수소 함유물을 가지는 것인 방법.

**청구항 13**

제10항에 있어서, 물은 이온 교환 수지로부터 수득된 탈염수, 증류수 또는 증기 응축에 기인한 물로부터 선택되는 것인 방법.

**청구항 14**

제13항에 있어서, 물은 증류 칼럼의 상부에 첨가되는 것인 방법.

**청구항 15**

(a) 글리세롤과 염화수소를 반응 매질 중에서 반응시키는 단계,  
 (b) 적어도 물, 디클로로프로판올 및 염화수소를 포함하는 분획을 반응 매질로부터 연속적 또는 주기적으로 회수하는 단계, 및  
 (c) 단계 (b)에서 수득한 분획의 적어도 일부분을 증류 단계에 도입하는 단계

에 따르며, 이때 증류 단계로 도입되는 분획의 염화수소 농도와 물 농도 사이의 비율이 증류 온도 및 압력에서 2원 공비 조성물 염화수소/물 중의 염화수소/물 농도비보다 낮은 것인 디클로로프로판올 제조 방법.

**청구항 16**

제15항에 있어서, 단계 (c)는 증류 칼럼 내에서 수행되고, 단계 (b)의 분획 중 염화 수소는 증기를 증류 칼럼의 급탕 탱크 내에 주입함으로써 조절되는 것인 방법.

**청구항 17**

제15항에 있어서, 단계 (c)는 증류 칼럼 내에서 수행되고, 증류 칼럼의 상부로부터 회수된 분획의 경사분리에 의해 수득한 수상을 증류 단계로 재순환함으로써 단계 (b)의 분획 중 염화 수소를 조절하는 방법.

**청구항 18**

제15항에 있어서, 단계 (c)는 증류 칼럼 내에서 수행되고, 물 및 물 이외의 구성성분의 총 중량에 대해 12 중량% 이하 및 1 mg/kg 이상의 물 이외의 구성성분의 함유물을 갖는 물을 증류 칼럼의 상부에 첨가함으로써 단계 (b)의 분획 중 염화 수소를 조절하는 방법.

**청구항 19**

제15항에 있어서, 단계 (c)는 증류 칼럼 내에서 수행되고, 물 및 물 이외의 구성성분의 총 중량에 대해 12 중량% 이하 및 1 mg/kg 이상의 물 이외의 구성성분의 함유물을 갖는 물 및 증류 칼럼의 상부로부터 회수한 분획을 경사분리하여 수득한 수상의 혼합물을 증류 칼럼의 상부에 첨가함으로써 단계 (b)의 분획 중 염화 수소를 조절하는 방법.

**청구항 20**

사용되는 글리세롤은 하나 이상의 고체 또는 용해된 금속염을 함유하며, 적어도 반응 혼합물의 분획은 분획으로부터 금속염의 적어도 일부분을 제거하기 위한 하나 이상의 분리 조작을 포함하는 처리를 하고, 반응 혼합물 내에서 행해지는, 글리세롤과 염소화제의 반응에 의한 디클로로프로판올 제조 방법.

**청구항 21**

제20항에 있어서, 글리세롤은 15 중량% 이하의 금속염을 함유하는 것인 방법.

**청구항 22**

제20항 또는 제21항에 있어서, 분리 조작용 염소화 반응 후에 행해지는 것인 방법.

**청구항 23**

제20항 또는 제21항에 있어서, 금속염이 염화나트륨, 염화칼륨, 황산나트륨 및 황산칼륨으로부터 선택되는 것인 방법.

**청구항 24**

제20항 또는 제21항에 있어서, 염소화제가 기체 염화수소인 방법.

**청구항 25**

제20항 또는 제21항에 있어서, 분리 조작용이 여과이고 금속염이 고체로서 제거되는 것인 방법.

**청구항 26**

제20항 또는 제21항에 있어서, 분리 조작 전에 반응 혼합물의 분획을 처리하여 금속염이 아닌 하나 이상의 성분을 제거하고, 상기 처리가 스트리핑 또는 증류 조작인 방법.

**청구항 27**

제1항 내지 제3항 및 제8항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 제조된 디클로로프로판올의 탈염화수소화에 의한 에피클로로히드린의 제조가 후속되는 것인 방법.

**청구항 28**

제27항에 있어서, 제조된 에티클로로히드린을 에폭시 수지 제조를 위해 사용하는 것인 방법.

**청구항 29**

제1항 내지 제3항 및 제8항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 사용되는 글리세롤이 부분적으로는 바이오디젤의 제조 동안 수득되거나, 또는 지방 또는 식물성 오일 또는 동물성 오일의 전환 동안 수득되며, 이때 상기 전환은 비누화 반응, 에스테르교환반응 또는 가수분해 반응 중에서 선택되는 것인 방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 특허 출원은 2005년 5월 20일에 출원된 특허 출원 FR 05.05120 및 특허 출원 EP 05104321.4와, 2005년 11월 8일에 출원된 미국 가특허 출원 60/734659, 60/734627, 60/734657, 60/734658, 60/734635, 60/734634, 60/734637 및 60/734636을 우선권 주장의 기초로 하며, 이들 모두의 내용은 본원에 참고로 도입된다.

[0002] 본 발명은 유기 화합물의 제조 방법, 특히 클로로히드린의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0003] 지구에서 이용가능한 천연 석유화학 공급원, 예를 들어 오일 또는 천연 가스는 한정되어 있다고 공지되어 있다. 현재, 상기 공급원들은 연료 제조에 사용되며 또한 플라스틱, 예를 들어 에틸렌 옥시드 및 클로로에탄올(예를 들어, 문헌[K. Weissmehl and H.-J. Arpe in Industrial Organic Chemistry, Third Completely Revised Edition, VCH Editor, 1997, page 149] 참조), 프로필렌 옥시드 및 모노클로로프로판올(예를 들어, 문헌[K. Weissmehl and H.-J. Arpe in Industrial Organic Chemistry, Third Completely Revised Edition, VCH Editor, 1997, page 275] 참조), 에피클로로히드린 또는 디클로로프로판올(예를 들어, 문헌[Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. ed., Vol. A9, p.539-540] 참조) 제조를 위한 단량체 또는 반응물과 같은 매우 다양한 유용한 유기 화합물 제조용 출발 물질로서 이용된다. 문헌[Chemistry and Industry, November 20, 1931, Part III, pages 949 to 954, and November 27, 1931, Part III, pages 970 to 975]은 산 촉매로서 아세트산의 존재 하에 글리세롤 및 염산으로부터의 디클로로프로판올의 합성 방법을 기재한다.

[0004] 공지된 클로로히드린 제조 방법에 따르면, 생성물은 일반적으로 5 내지 15 중량%의 역가를 가지는 고도로 희석된 용액 중에 수득된다. 이들의 정제는 특히 비용이 많이 든다. 더욱이, 디클로로프로판올의 경우에 있어서,

상기 방법에 따라 수득되는 주된 이성질체는 2,3-디클로로프로판-1-올이다.

- [0005] 천연 석유화학 공급원의 소비 감소를 가능하게 하는 용도 및 방법, 특히 상기 언급된 용도를 발견하는 것이 요망되었다.
- [0006] 다른 제조 방법의 부산물을 재사용하기 위한 방법을 찾아, 제거되거나 또는 폐기해야 하는 부산물의 전체적인 양을 최소화하는 것이 또한 요망되었다.
- [0007] 고도로 희석된 수용액과 관련된 분리 조작의 비용을 최소화시키기 위한 방법을 찾는 것이 또한 요망되었다.

**발명의 상세한 설명**

- [0008] 따라서, 본 발명은 다중히드록실화 지방족 탄화수소, 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르, 또는 이들의 혼합물과 염소화제의 반응에 의해 클로로히드린을 제조하는 방법에 관한 것으로, 이때 사용되는 다중히드록실화 지방족 탄화수소, 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르, 또는 이들의 혼합물은 하나 이상의 고체 또는 용해된 금속염을 함유하며, 상기 방법은 금속염의 적어도 일부분을 제거하기 위한 분리 조작을 포함한다.
- [0009] 용어 "다중히드록실화 지방족 탄화수소"는 2개의 별도의 포화 탄소 원자에 부착된 2개 이상의 히드록실기를 함유하는 탄화수소를 지칭한다. 다중히드록실화 지방족 탄화수소는 2 내지 60개의 탄소 원자를 함유할 수 있으나, 이로 한정되는 것은 아니다.
- [0010] 히드록실 작용기(OH)를 갖는 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 탄소 각각은 1개 이하의 OH기를 가져야 하며, sp<sup>3</sup> 혼성화되어야 한다. OH기를 갖는 탄소 원자는 1차, 2차 또는 3차일 수 있다. 본 발명에서 사용되는 다중히드록실화 지방족 탄화수소는 OH기를 갖는 2개 이상의 sp<sup>3</sup>-혼성화된 탄소를 함유하여야 한다. 다중히드록실화 지방족 탄화수소는 인접하는(vicinal) 또는 접촉하는(contiguous) 고급 반복 단위를 포함하는, 인접 디올(1,2-디올) 또는 인접 트리올(1,2,3-트리올)을 함유하는 임의의 탄화수소를 포함한다. 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 정의는 또한 예를 들어 하나 이상의 1,3-, 1,4-, 1,5- 및 1,6-디올 작용기를 포함한다. 다중히드록실화 지방족 탄화수소는 또한 폴리비닐 알코올과 같은 폴리머일 수 있다. 예를 들어 같은 자리(geminal) 디올은 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 이러한 군에서 제외된다.
- [0011] 다중히드록실화 지방족 탄화수소는 방향족 잔기 또는 헤테로원자(예를 들어 할로젠, 황, 인, 질소, 산소, 규소 및 붕소를 포함하는 헤테로원자), 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0012] 본 발명에서 사용될 수 있는 다중히드록실화 지방족 탄화수소는 예를 들어, 1,2-에탄디올(에틸렌 글리콜), 1,2-프로판디올(프로필렌 글리콜), 1,3-프로판디올, 1-클로로-2,3-프로판디올(클로로프로판디올), 2-클로로-1,3-프로판디올(클로로프로판디올), 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 시클로헥산디올, 1,2-부탄디올, 1,2-시클로헥산디메탄올, 1,2,3-프로판트리올("글리세롤" 또는 "글리세린"으로도 알려짐), 및 이들의 혼합물을 포함한다. 바람직하게는, 본 발명에서 사용되는 다중히드록실화 지방족 탄화수소는 예를 들어 1,2-에탄디올, 1,2-프로판디올, 1,3-프로판디올, 클로로프로판디올 및 1,2,3-프로판트리올 및 이들 중 둘 이상의 혼합물을 포함한다. 보다 바람직하게는, 본 발명에서 사용되는 다중히드록실화 지방족 탄화수소는 예를 들어 1,2-에탄디올, 1,2-프로판디올, 클로로프로판디올 및 1,2,3-프로판트리올, 및 이들 중 둘 이상의 혼합물을 포함한다. 1,2,3-프로판트리올이 가장 바람직하다.
- [0013] 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르는 다중히드록실화 지방족 탄화수소에 존재할 수 있고/있거나 본 발명에 따른 클로로히드린 제조 방법에서 제조될 수 있고/있거나 클로로히드린 제조 방법에 앞서 제조될 수 있다. 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르의 예는 에틸렌 글리콜 모노아세테이트, 프로판디올 모노아세테이트, 글리세롤 모노아세테이트, 글리세롤 모노스테아레이트, 글리세롤 디아세테이트 및 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0014] 용어 "클로로히드린"은 별도의 포화 탄소 원자에 부착된 하나 이상의 염소 원자 및 하나 이상의 히드록실기를 함유하는 화합물을 의미한다. 2개 이상의 히드록실기를 함유하는 클로로히드린은 또한 다중히드록실화 지방족 탄화수소이다. 따라서, 본 발명의 출발 물질 및 생성물은 각각 클로로히드린일 수 있다. 그 경우에, 생성물 클로로히드린이 출발 클로로히드린보다 더 염소화된다(즉, 출발 클로로히드린보다 많은 염소 원자 및 적은 히드록실기를 가진다). 바람직한 클로로히드린은 클로로에탄올, 클로로프로판올, 클로로프로판디올, 디클로로프로판올이며, 디클로로프로판올이 가장 바람직하다. 특히 바람직한 클로로히드린은 2-클로로에탄올, 1-클로로프로판-2-올, 2-클로로프로판-1-올, 1-클로로프로판-2,3-디올, 2-클로로프로판-1,3-디올, 1,3-디클로로프로판-2-올 및 2,3-디클로로프로판-1-올 및 이들의 임의의 혼합물이다.

- [0015] 다중히드록실화 지방족 탄화수소는 합성 다중히드록실화 지방족 탄화수소, 재생가능한 원료로부터 수득한 다중히드록실화 지방족 탄화수소 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 방법에 사용되는 다중히드록실화 지방족 탄화수소는, 적어도 부분적으로는, 재생가능한 원료로부터 제조된다. 이는 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르, 또는 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르와 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 혼합물에 대해서 동일하게 적용된다.
- [0016] "합성"이라는 표현은 다중히드록실화 지방족 탄화수소가 화석 원료로부터 수득되었음을 의미한다. 화석 원료는 석유화학 천연 자원, 예를 들어 페트롤륨, 천연가스 및 석탄의 가공으로부터 얻어진 물질을 의미한다. 이러한 원료들 중에서, 2 및 3개의 탄소 원자를 함유하는 유기 화합물이 바람직하다. 클로로히드린이 디클로로프로판올 또는 클로로프로판디올인 경우에, 알릴 클로라이드, 알릴 알코올 및 "합성" 글리세롤이 보다 바람직하다. "합성" 글리세롤은 석유화학 자원으로부터 얻어진 글리세롤을 의미한다. 클로로히드린이 클로로에탄올인 경우, 에틸렌 및 "합성" 에틸렌 글리콜이 보다 바람직하다. "합성" 에틸렌 글리콜은 석유화학 자원으로부터 얻어진 에틸렌 글리콜을 의미한다. 클로로히드린이 클로로프로판올인 경우, 프로필렌 및 "합성" 프로필렌 글리콜이 보다 바람직하다. "합성" 프로필렌 글리콜은 석유화학 자원으로부터 얻어진 프로필렌 글리콜을 의미한다. 이는 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르, 또는 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르와 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 혼합물에 대해서 동일하게 적용된다.
- [0017] 재생가능한 원료는 재생가능한 원료의 가공으로부터 얻어진 물질을 의미한다. 이러한 물질 중에서, 천연 에틸렌 글리콜, 천연 프로필렌 글리콜 및 천연 글리세롤이 바람직하다. "천연" 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 및 글리세롤은 예를 들어 당의 열화학적 전환에 의하여 얻어지며, 이러한 당은 문헌["Industrial Bioproducts: Today and Tomorrow", Energetics, Incorporated for the U.S. Department of Energy, Office of Energy Efficiency and Renewable Energy, Office of the Biomass Program, July 2003, pages 49, 52 to 56]에 기재된 바와 같이 바이오매스로부터 얻어진다. 한 가지 방법은 예를 들어 글루코스의 열화학적 전환에 의하여 얻어진 소르비톨의 촉매적 가수소분해(hydrogenolysis)이다. 다른 방법은 예를 들어 자일로스의 수소화에 의하여 얻어진 자일리톨의 촉매적 가수소분해이다. 자일로스에는 예를 들어 옥수수 섬유에 존재하는 헤미셀룰로스의 가수분해에 의하여 얻어질 수 있다.
- [0018] "재생가능한 원료로부터 얻어진 글리세롤" 또는 "천연 글리세롤"은 특히 바이오디젤의 제조 동안 얻어진 글리세롤, 또는 일반적으로 비누화, 에스테르교환반응 또는 가수분해 반응과 같은 동물성 오일 또는 식물성 오일 또는 지방의 전환 동안에 얻어진 다른 글리세롤을 의미한다.
- [0019] 본 발명의 방법에서 사용될 수 있는 오일 중에서, 모든 통상의 오일, 예를 들어 옥수수오일, 해바라기유, 이전의 또는 새로운 콜자유, 바바수유, 코프라오일, 양배추오일, 팜유, 피마자유 및 면유, 땅콩오일, 콩오일, 아마유 및 크람베오일 및 예를 들어 유전자 변형 또는 혼성화에 의하여 얻어진 해바라기 식물 또는 콜자 식물(colza plant)로부터 얻어지는 모든 오일을 언급할 수 있다. 찌끼(crackling)의 폐유, 각종 동물유, 예를 들어 어유, 탈로우(tallow), 라드(lard) 및 심지어는 스퀘어링 그리스(grease of squaring)를 사용하는 것도 가능하다. 사용된 오일 중에서, 예를 들어 중합반응 또는 올리고마화에 의해 부분적으로 변형된 오일, 예컨대 "스탠드 아미인유", 해바라기유 및 부풀어오른(puffed up) 식물유를 언급할 수도 있다.
- [0020] 특히 적절한 글리세롤은 동물 지방의 전환 동안에 얻을 수 있다. 다른 특히 적절한 글리세롤은 바이오디젤의 제조 동안에 얻을 수 있다. 또다른 특히 적절한 글리세롤은 문헌 FR 2752242, FR 2869612 및 FR 2869613에 기재된 바와 같이, 비균질 촉매의 존재하에 에스테르교환반응에 의한 동물성 오일 또는 식물성 오일 또는 지방의 전환 동안에 얻을 수 있다. 보다 구체적으로, 비균질 촉매는 알루미늄 및 아연의 혼합 옥시드, 아연 및 티타늄의 혼합 옥시드, 아연, 티타늄 및 알루미늄의 혼합 옥시드, 비스무스 및 알루미늄의 혼합 옥시드로부터 선택되고, 비균질 촉매는 고정 베드(fixed bed)의 형태로 사용된다. 본 발명에 따른 방법에서, 글리세롤은 본 출원과 동일자에 솔베이(SOLVAY) SA 명의로 출원되었으며, 그 내용이 본원에 참고로 도입된 "폴리히드록실화 지방족 탄화수소를 전환시켜 클로로히드린을 제조하는 방법"이라는 제목의 특허 출원에 기재된 것과 같을 수 있다.
- [0021] 원소 형태로 나타난 전체 금속 함량이 0.1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  이상 1000  $\text{mg}/\text{kg}$  이하인 다중히드록실화 지방족 탄화수소, 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르 또는 이들의 혼합물과 염소화제를 반응시키는, 클로로히드린 제조 방법을 특히 언급한다.
- [0022] 반대로, "합성 다중히드록실화 지방족 탄화수소"는 일반적으로 석유화학 공급원으로부터 수득된다. 이는 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르, 또는 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르와 다중히드록실화

지방족 탄화수소의 혼합물에 대해서 동일하게 적용된다.

- [0023] 본 발명에 따른 방법에 있어서, 사용되는 다중히드록실화 지방족 탄화수소는 조질 다중히드록실화 지방족 탄화수소 생성물 또는 정제된 다중히드록실화 지방족 탄화수소 생성물일 수 있다. "조질" 다중히드록실화 지방족 탄화수소 생성물은 제조 후에 어떠한 처리도 가하지 않은 다중히드록실화 지방족 탄화수소이다. "정제된" 다중히드록실화 지방족 탄화수소 생성물은 제조 후 하나 이상의 처리를 가한 다중히드록실화 지방족 탄화수소이다. 다중히드록실화 지방족 탄화수소가 재생가능한 원료로부터 수득된 조질 생성물인 경우, 그것은, 예를 들어, 금속염 이외에 물을 포함할 수 있다. 금속염은 특히 금속 클로라이드일 수 있으며, 이는 바람직하게는 NaCl 및 KCl로부터 선택된다. 금속염은 또한 금속 황산염, 예컨대 황산나트륨 및 황산칼륨으로부터 선택될 수 있다. 본 발명에 따른 방법에 사용되는 다중히드록실화 지방족 탄화수소는 하나 이상의 고체 또는 용해된 금속염을 포함하며, 이때 금속염은 바람직하게는 염화나트륨, 염화칼륨, 황산나트륨 및 황산칼륨으로부터 선택된다. 본 발명에 따른 방법에 사용되는 다중히드록실화 지방족 탄화수소는 일반적으로 0.5 중량% 이상, 바람직하게는 약 1 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 2 중량%, 가장 바람직하게는 약 3 중량% 이상의 금속염 함량을 가진다. 금속염 함량은 일반적으로 15 중량% 이하, 바람직하게는 10 중량% 이하, 보다 바람직하게는 약 7.5 중량% 이하 및 가장 바람직하게는 5 중량% 이하이다. 이는 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르, 또는 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르와 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 혼합물에 대해서 동일하게 적용된다.
- [0024] 본 발명에 있어서, 조질 다중히드록실화 지방족 탄화수소 생성물은 또한 유기 불순물, 예컨대 카르보닐 화합물, 특히 알데히드, 지방산, 지방산의 염 또는 지방산의 에스테르, 예컨대 다중히드록실화 지방족 탄화수소와 지방산의 모노- 또는 폴리에스테르를 임의로 물과 함께 함유할 수 있다. 다중히드록실화 지방족 탄화수소가 글리세롤인 경우, 바람직한 지방산은 12개 초과 탄소 원자를 함유하는 포화 및 불포화 지방산, 예를 들어 올레인산, 리놀레인산 및 리놀렌산이다. 상기 산들은 예를 들어 비누화 반응, 에스테르교환반응 및 가수분해 반응에 의한 콜자유의 전환 동안 생성된다. 지방산의 에스테르는 메틸 에스테르가 바람직하다.
- [0025] 본 발명에 따른 방법에 있어서, 조질 생성물은 일반적으로 10 중량% 이하, 종종 8 중량% 이하의 유기 불순물을 포함한다. 종종, 조질 생성물은 6 중량% 이하의 유기 불순물을 포함한다. 바람직하게는, 조질 생성물은 2 중량% 이하의 유기 불순물을 포함한다. 가장 바람직하게는, 조질 생성물은 1 중량% 이하의 유기 불순물을 포함한다. 유기 불순물은 전형적으로 지방산 및 그의 유도체로 주로 구성된다.
- [0026] 본 발명은 또한 8 중량% 이하의 유기 불순물을 함유하는 다중히드록실화 지방족 탄화수소, 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르, 또는 이들의 혼합물과 염소화제의 반응에 의한, 클로로히드린 제조 방법에 관한 것이다.
- [0027] 놀랍게도, 높은 함량의 유기 불순물을 가지는 조질 생성물을 사용하는 것이 본 발명의 방법의 반응에 실질적인 영향을 미치지 않는다고 밝혀졌다. 유기 불순물로부터의 선택적인 부산물은 예를 들어, 적용할 수 있다면, 솔베이 SA 명의로 출원되었으며, 그 내용이 본원에 참고로 도입된 특허 출원 WO 2005/054167, 제17면 제33행 내지 제18면 제2행, 제24면 제8행 내지 제25행 제10행에 기재된 퍼지 속도의 조절에 의해 반응 혼합물로부터 용이하게 제거될 수 있다.
- [0028] 본 발명에 따른 방법에 있어서, 조질 다중히드록실화 지방족 탄화수소 생성물은 40 중량% 이상의 다중히드록실화 지방족 탄화수소를 포함한다. 종종, 조질 생성물은 50 중량% 이상의 다중히드록실화 지방족 탄화수소를 포함한다. 바람직하게는, 조질 생성물은 70 중량% 이상의 다중히드록실화 지방족 탄화수소를 포함한다. 종종, 조질 생성물은 99 중량% 이하의 다중히드록실화 지방족 탄화수소를 포함한다. 전형적으로, 조질 생성물은 95 중량% 이하의 다중히드록실화 지방족 탄화수소를 포함한다.
- [0029] 본 발명에 따른 방법에 있어서, 조질 다중히드록실화 지방족 탄화수소 생성물은 일반적으로 5 중량% 이상의 물, 또는 물과 다중히드록실화 지방족 탄화수소 이외의 다른 화합물이 없는 경우 1 중량% 이상의 물을 포함한다. 본 발명에 따른 방법에 있어서, 조질 다중히드록실화 지방족 탄화수소 생성물은 일반적으로 50 중량% 이하의 물, 또는 물과 다중히드록실화 지방족 탄화수소 이외의 다른 화합물이 없는 경우 60 중량% 이하의 물을 포함한다. 종종, 조질 다중히드록실화 지방족 탄화수소 생성물은 30 중량% 이하, 바람직하게는 21 중량% 이하의 물을 포함한다.
- [0030] 또다른 실시태양에 있어서, 조질 다중히드록실화 지방족 탄화수소 생성물은 89 중량% 이하의 다중히드록실화 지방족 탄화수소를 포함한다. 이 실시태양에 있어서, 조질 다중히드록실화 지방족 탄화수소 생성물은 85 중량% 이하의 다중히드록실화 지방족 탄화수소를 포함한다. 이 실시태양에 있어서, 조질 다중히드록실화 지방족 탄화수소 생성물은 85 중량% 이하의 다중히드록실화 지방족 탄화수소를 포함한다. 이 실시태양에 있어서, 조질 다중히드록실화 지방족 탄화수소 생성물은 85 중량% 이하의 다중히드록실화 지방족 탄화수소를 포함한다. 이 실시태양에 있어서, 조질 다중히드록실화 지방족 탄화수소 생성물은 85 중량% 이하의 다중히드록실화 지방족 탄화수소를 포함한다.

수소 생성물은 일반적으로 10 중량% 이상 및 종종 14 중량% 이상의 물을 포함한다.

- [0031] 조질 다중히드록실화 지방족 탄화수소 생성물은 0.5 중량% 이상, 바람직하게는 약 1 중량% 이상 및 보다 바람직하게는 약 1.5 중량% 이상의 금속염 함량을 가진다. 조질 다중히드록실화 지방족 탄화수소는 15 중량% 이하, 바람직하게는 12 중량% 이하 및 보다 바람직하게는 약 7.5 중량% 이하의 금속염 함량을 가진다.
- [0032] 본 발명에 따른 분리 조작은 다중히드록실화 지방족 탄화수소를 출발물질로 하는 염소화된 화합물의 제조, 특히 클로로히드린 및 에폭시드의 제조에 특히 바람직하게 적용된다. 놀랍게도, 본 발명에 따른 분리 조작은 이들 화합물들을 재생가능한 원료를 출발물질로 하여 경제적으로 수득할 수 있게 만든다.
- [0033] 용어 "에폭시드"는 탄소-탄소 결합 상에 하나 이상의 산소 브리지를 함유하는 화합물을 기재하기 위하여 사용된다. 일반적으로, 탄소-탄소 결합의 탄소 원자는 인접하여 있고, 화합물은 탄소 원자 및 산소 원자가 아닌 원자, 예를 들어 수소 및 할로젠을 함유할 수 있다. 바람직한 에폭시드는 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 글리시돌 및 에피클로로히드린이다.
- [0034] 따라서, 특히 본 발명은 또한 재생가능한 원료로부터 수득한 다중히드록실화 지방족 탄화수소, 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르, 또는 이들의 혼합물이 사용되며, 사용되는 다중히드록실화 지방족 탄화수소, 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르, 또는 이들의 혼합물이 하나 이상의 고체 또는 용해된 금속염을 함유하는 것인, 염소화된 유기 화합물의 제조 방법에 관한 것이며, 이때 상기 방법은 금속염의 적어도 일부분을 제거하기 위한 분리 조작을 포함한다. 이하 기술되는 제조 방법들이 또한 일반적으로 다중히드록실화 지방족 탄화수소, 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르, 또는 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르와 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 혼합물을 사용하여 수행될 수 있고, 재생가능한 원료로부터 수득되는 다중히드록실화 지방족 탄화수소, 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르, 또는 이들의 혼합물의 바람직한 용도에 제한되지 않는다고 이해된다.
- [0035] 이하에서, "염소화된 화합물"이라는 표현은 "클로로히드린"으로 이해되어야 한다. 바람직한 클로로히드린은 예를 들어 클로로에탄올, 클로로프로판올, 클로로프로판디올 및 디클로로프로판올이며, 디클로로프로판올이 가장 바람직하다.
- [0036] 용어 "클로로에탄올"은 2-클로로에탄올을 포함하는 혼합물을 의미한다.
- [0037] 용어 "클로로프로판올"은 1-클로로프로판-2-올 및 2-클로로프로판-1-올을 포함하는 이성질체들의 혼합물을 의미한다.
- [0038] 용어 "클로로프로판디올"은 1-클로로프로판-2,3-디올 및 2-클로로프로판-1,3-디올을 포함하는 이성질체들의 혼합물을 의미한다.
- [0039] 용어 "디클로로프로판올"은 1,3-디클로로프로판-2-올 및 2,3-디클로로프로판-1-올을 포함하는 이성질체들의 혼합물을 의미한다.
- [0040] 본 발명에 따른 클로로히드린 제조 방법에서, 염소화제는 솔베이 SA의 특허 출원 WO 2005/054167, 제4면 제30행 내지 제6면 제2행에 기재된 염화수소 및/또는 염산일 수 있다. 기체 염화수소, 염화수소 수용액 또는 이들의 혼합물일 수 있는 염소화제를 특히 언급한다. 염화수소는 염소화된 유기 화합물을 열분해하는 방법으로부터, 예를 들어 비닐 클로라이드 제조로부터, 4,4-메틸렌디페닐 디이소시아네이트(MDI) 또는 톨루엔 디이소시아네이트(TDI) 제조 방법으로부터, 금속 세정 방법으로부터, 또는 황산 또는 인산과 같은 무기산과 염화나트륨, 염화칼륨 또는 염화칼슘과 같은 금속 염화물의 반응으로부터 유래될 수 있다.
- [0041] 본 발명에 따른 클로로히드린 제조 방법에서, 염소화제는 본 출원과 동일자에 솔베이 SA 명의로 출원되었으며, 그 내용이 본원에 참고로 도입된 "폴리히드록실화 지방족 탄화수소를 염소화제와 반응시켜 클로로히드린을 제조하는 방법"이라는 제목의 특허 출원에 기재된 바와 같이, 알릴 클로라이드 제조용 설비 및/또는 클로로메탄 제조용 설비 및/또는 염소분해 설비 및/또는 고온 산화용 설비로부터 얻는, 염화수소 수용액일 수 있거나, 바람직하게는 무수 염화수소일 수 있다.
- [0042] 다중히드록실화 지방족 탄화수소, 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르 또는 이들의 혼합물, 및 염소화제(상기 염소화제는 질소, 산소, 수소, 염소, 탄화수소 화합물, 할로젠화 유기 화합물, 산소화된 유기 화합물 및 금속 중의 화합물 중 1종 이상을 포함함)로부터 클로로히드린을 제조하는 방법을 언급한다.
- [0043] 방향족 탄화수소, 포화 및 불포화 지방족 및 방향족 탄화수소, 또는 이들의 혼합물에서 선택되는 탄화수소 화합

물을 특히 언급한다.

- [0044] 아세틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 프로파디엔, 메틸아세틸렌 및 이들의 혼합물에서 선택되는 불포화 지방족 탄화수소, 메탄, 에탄, 프로판, 부탄 및 이들의 혼합물에서 선택되는 포화 지방족 탄화수소, 및 벤젠인 방향족 탄화수소를 특히 언급한다.
- [0045] 클로로메탄, 클로로에탄, 클로로프로판, 클로로부탄, 비닐 클로라이드, 비닐리덴 클로라이드, 모노클로로프로펜, 퍼클로로에틸렌, 트리클로로에틸렌, 클로로부타디엔, 클로로벤젠 및 이들의 혼합물에서 선택되는 염소화된 유기 화합물인 할로겐화 유기 화합물을 특히 언급한다.
- [0046] 플루오로메탄, 플루오로에탄, 비닐 플루오라이드, 비닐리덴 플루오라이드 및 이들의 혼합물에서 선택되는 플루오르화 유기 화합물인 할로겐화 유기 화합물을 특히 언급한다.
- [0047] 알코올, 클로로알코올, 클로로에테르 및 이들의 혼합물에서 선택되는 산소화된 유기 화합물을 특히 언급한다.
- [0048] 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 철, 니켈, 구리, 납, 비소, 코발트, 티타늄, 카드뮴, 안티몬, 수은, 아연, 셀레늄, 알루미늄, 비스무스 및 이들의 혼합물에서 선택되는 금속을 특히 언급한다.
- [0049] 염소화제가 적어도 부분적으로 알릴 클로라이드 제조 방법 및/또는 클로로메탄 제조 방법 및/또는 염소분해 방법 및/또는 800°C 이상의 온도에서의 염소 화합물 산화 방법에서 얻어지는 것인 방법을 보다 특히 언급한다.
- [0050] 보다 바람직한 실시태양에 있어서, 염소화제는 기체 염화수소를 함유하지 않는다.
- [0051] 본 발명에 따른 클로로히드린 제조 방법은 솔베이 SA의 특허 출원 WO 2005/054167, 제6면 제3행 내지 제23행에 구체적으로 기재된 반응기 중에서 수행될 수 있다.
- [0052] 반응 조건 하에서 염소화제, 특히 염화수소에 내성인 물질로 제조되거나, 코팅된 설비를 특히 언급한다. 에나멜 스틸 또는 탄탈로 제조된 설비를 특히 언급한다.
- [0053] 본 발명에 따른 클로로히드린 제조 방법은 본 출원과 동일자에 솔베이 SA 명의로 출원되었으며, 그 내용이 본원에 참고로 도입된 "부식-내성 장치에서의 클로로히드린의 제조 방법"이라는 제목의 특허 출원에 기재된 바와 같이, 염소화제에 내성인 물질로 제조되거나 코팅된 장치에서 수행될 수 있다.
- [0054] 다중히드록실화 지방족 탄화수소, 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르 또는 이들의 혼합물을 염화수소를 함유하는 염소화제와 반응시키는 단계, 및 염소화제에 내성인 물질로 제조되거나 코팅된 장치 중에서 수행되는 하나 이상의 다른 단계(이 단계의 조건하에 수행됨)를 포함하는 클로로히드린의 제조 방법을 특히 언급한다. 금속 물질, 예를 들어 에나멜 스틸, 금 및 탄탈, 및 비금속 물질, 예를 들어 고밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리(비닐리덴 플루오라이드), 폴리테트라플루오로에틸렌, 퍼플루오로알콕시알칸 및 폴리(퍼플루오로프로필 비닐 에테르), 폴리술폰 및 폴리술퍼드, 및 흑연 및 합침 흑연을 보다 특히 언급한다.
- [0055] 본 발명에 따른 클로로히드린 제조 방법은 본 출원과 동일자에 솔베이 SA 명의로 출원되었으며, 그 내용이 본원에 참고로 도입된 "클로로히드린을 제조하기 위한 연속적인 방법"이라는 제목의 특허 출원에 기재된 바와 같이, 반응 혼합물 중에서 수행될 수 있다.
- [0056] 다중히드록실화 지방족 탄화수소, 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르 또는 이들의 혼합물을 정상 상태 조성(steady state composition)이 다중히드록실화 지방족 탄화수소 및 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르(다중히드록실화 지방족 탄화수소와 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르의 함량의 총합이 1.1 mol% 초과 30 mol% 이하이며, 상기 백분율은 액체 반응 매질의 유기 부분에 기초한 것임)를 포함하는 액체 반응 매질 중에서 염소화제 및 유기산과 반응시키는, 클로로히드린의 연속적 제조 방법을 특히 언급한다.
- [0057] 액체 반응 매질의 유기 부분은 액체 반응 매질의 유기 화합물, 즉 분자가 하나 이상의 탄소 원자를 함유하는 화합물들의 합으로 정의된다.
- [0058] 본 발명에 따른 클로로히드린 제조 방법에서, 다중히드록실화 지방족 탄화수소, 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르 또는 이들의 혼합물과 염소화제의 반응은 솔베이 SA의 출원 WO 2005/054167, 제6면 제28행 내지 제8면 제5행에 기재된 촉매의 존재하에 수행할 수 있다. 200°C 이상의 대기 비점을 갖는 카르복실산 또는 카르복실산 유도체, 특히 아디프산 및 아디프산 유도체인 촉매를 특히 언급한다.
- [0059] 본 발명에 따른 클로로히드린 제조 방법에서, 다중히드록실화 지방족 탄화수소, 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르 또는 이들의 혼합물과 염소화제의 반응은 솔베이 SA의 출원 WO 2005/054167, 제8면 제6행 내지

제10면 제10행에 구체적으로 기재된 온도, 압력 및 체류 시간으로 동안 수행될 수 있다.

- [0060] 20℃ 이상 160℃ 이하의 온도, 0.3 bar 이상 100 bar 이하의 압력 및 1 시간 이상 50 시간 이하의 체류 시간을 특히 언급한다.
- [0061] 본 발명에 따른 클로로히드린 제조 방법에서, 다중히드록실화 지방족 탄화수소, 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르 또는 이들의 혼합물과 염소화제의 반응은 솔베이 SA의 출원 WO 2005/054167, 제11면 제12행 내지 제36행에 구체적으로 기재된 용매 중에서 수행할 수 있다.
- [0062] 유기 용매, 예를 들어 염소화된 유기 용매, 알코올, 케톤, 에스테르 또는 에테르, 다중히드록실화 지방족 탄화수소에 혼화성인 비수성 용매, 예를 들어 클로로에탄올, 클로로프로판올, 클로로프로판디올, 디클로로프로판올, 디옥산, 페놀, 크레솔, 및 클로로프로판디올과 디클로로프로판올의 혼합물, 또는 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 적어도 부분적으로 염소화되고/되거나 에스테르화된 올리고머와 같은 반응의 무거운 생성물(heavy product)을 특히 언급한다.
- [0063] 본 발명에 따른 클로로히드린 제조 방법에서, 다중히드록실화 지방족 탄화수소, 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르, 또는 이들의 혼합물과 염소화제의 반응은 본 출원과 동일자에 솔베이 SA 명의로 출원되었으며, 그 내용이 본원에 참고로 도입된 "액체상으로 클로로히드린을 제조하는 방법"이라는 제목의 출원에 기재된 바와 같이, 무거운 화합물을 포함하는 액체상의 존재하에 수행할 수 있다.
- [0064] 다중히드록실화 지방족 탄화수소, 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르 또는 이들의 혼합물을, 1 bar의 절대 압력 하에서의 클로로히드린의 비점보다 15℃ 이상 높은 1 bar의 절대 압력 하에서의 비점을 갖는 무거운 화합물을 포함하는 액체상의 존재하에 염소화제와 반응시키는, 클로로히드린 제조 방법을 특히 언급한다.
- [0065] 본 발명에 따른 클로로히드린 제조 방법은 배치 방식 또는 연속 방식으로 수행될 수 있다. 연속 방식이 바람직하다.
- [0066] 본 발명에 따른 클로로히드린 제조 방법에서, 다중히드록실화 지방족 탄화수소, 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르 또는 이들의 혼합물과 염소화제의 반응은 바람직하게는 액체 반응 매질 중에서 수행한다. 액체 반응 매질은 단일상 또는 다중상 매질일 수 있다.
- [0067] 액체 반응 매질은 반응 온도에서 모든 용해되거나 분산된 고체 화합물, 용해되거나 분산된 기체, 용해되거나 분산된 액체로 이루어져 있다.
- [0068] 반응 매질은 반응물, 촉매, 용매와, 또한 반응물, 용매 및 촉매 중에 존재하는 불순물, 반응 중간체, 반응의 생성물 및 부산물을 포함한다.
- [0069] 반응물은 다중히드록실화 지방족 탄화수소, 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르 및 염소화제를 의미한다.
- [0070] 다중히드록실화 지방족 탄화수소에 존재하는 불순물 중에는, 카르복실산, 카르복실산 염, 지방산과 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르, 지방산과 에스테르교환반응에 사용되는 알코올의 에스테르, 무기염, 예를 들어 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 클로라이드 및 술페이트를 언급할 수 있다.
- [0071] 다중히드록실화 지방족 탄화수소가 글리세롤인 경우, 언급할 수 있는 글리세롤 중의 불순물은 카르복실산, 카르복실산 염, 지방산 에스테르, 예를 들어 모노-, 디- 및 트리글리세리드, 지방산과 에스테르교환반응에 사용되는 알코올의 에스테르, 무기염, 예를 들어 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 클로라이드 및 술페이트를 포함한다.
- [0072] 중간체 중에는, 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 모노클로로히드린, 이들의 에스테르 및/또는 폴리에스테르, 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르 및/또는 폴리에스테르, 및 폴리클로로히드린의 에스테르를 언급할 수 있다.
- [0073] 클로로히드린이 디클로로프로판올인 경우, 언급될 수 있는 반응 중간체는 글리세롤의 모노클로로히드린 및 그의 에스테르 및/또는 폴리에스테르, 글리세롤의 에스테르 및/또는 폴리에스테르 및 디클로로프로판올의 에스테르를 포함한다.
- [0074] 그러므로, 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르는 반응물, 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 불순물 또는 중간체일 수 있다.
- [0075] 반응 생성물은 클로로히드린과 물을 의미한다. 물은 염소화 반응에 의해 생성되고/생성되거나 공정 중에 도입

될 수 있다.

- [0076] 부산물 중에는, 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 부분적으로 염소화되고/되거나 에스테르화된 올리고머를 언급할 수 있다.
- [0077] 다중히드록실화 지방족 탄화수소가 글리세롤인 경우, 언급할 수 있는 부산물은 예를 들어 글리세롤의 부분적으로 염소화되고(되거나) 에스테르화된 올리고머를 포함한다.
- [0078] 중간체 및 부산물은 방법의 다양한 단계, 예를 들어 클로로히드린 제조 도중에, 또는 클로로히드린의 분리 단계 도중에 형성될 수 있다.
- [0079] 그러므로, 액체 반응 매질은 다중히드록실화 지방족 탄화수소, 거품 형태의 용해 또는 분산된 염소화제, 촉매, 용매, 또한 반응물, 촉매 및 용매 중에 존재하는 불순물, 예를 들어 용해되거나 고체인 염, 예를 들어 중간체, 반응 생성물 및 부산물을 포함할 수 있다.
- [0080] 본 발명에 따른 방법에서, 반응 매질의 다른 화합물로부터의 클로로히드린의 분리는 솔베이 SA의 특허 출원 WO 2005/054167, 제12면 제1행 내지 제16면 제35행 및 제18면 제6행 내지 제13행에 기재된 방법에 따라서 수행할 수 있다. 이러한 다른 화합물들은 앞서 언급한 것들이고, 소비되지 않은 반응물, 반응물, 촉매 및 용매 중에 존재하는 불순물, 촉매, 용매, 중간체, 물 및 반응 부산물을 포함한다.
- [0081] 본 발명에 따른 방법에 있어서, 반응 매질의 다른 화합물들의 분리 및 처리는 솔베이 SA의 특허 출원 WO 2005/054167, 제18면 제6행 내지 제13행에 기재된 방법에 따라서 수행할 수 있다.
- [0082] 염소화제의 손실을 최소화하는 조건 하에서 물/클로로히드린/염소화제 혼합물의 공비 증류에 의한 분류 및 이에 후속하는 경사분리(decantation)에 의한 클로로히드린의 분리를 특히 언급한다.
- [0083] 본 발명에 따른 클로로히드린 제조 방법에서, 반응 매질의 다른 화합물로부터의 클로로히드린의 분리는 본 출원과 동일자에 솔베이 SA 명의로 출원되었으며, 그 내용이 본원에 참고로 도입된 "클로로히드린의 제조 방법"이라는 제목의 특허 출원에 기재된 방법에 따라서 수행할 수 있다.
- [0084] (a) 다중히드록실화 지방족 탄화수소, 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르 또는 이들의 혼합물과 염소화제 및 유기산을 반응시켜 클로로히드린 및 클로로히드린의 에스테르를 함유하는 혼합물을 얻는 단계, (b) 단계 (a)에서 얻은 혼합물의 적어도 일부에 단계 (a)에 후속하는 하나 이상의 처리를 가하는 단계, 및 (c) 다중히드록실화 지방족 탄화수소를 단계 (a)에 후속하는 하나 이상의 단계에 첨가하여, 클로로히드린 에스테르와 20°C 이상의 온도에서 반응시켜 적어도 부분적으로 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르를 형성하는 단계를 포함하는 클로로히드린의 제조 방법을 특히 언급한다. 다중히드록실화 지방족 탄화수소가 글리세롤이고, 클로로히드린이 디클로로프로판올인 제조 방법을 더욱 특히 언급한다.
- [0085] 본 발명에 따른 클로로히드린 제조 방법에서, 반응 매질의 다른 혼합물로부터의 클로로히드린의 분리는 본 출원과 동일자에 솔베이 SA 명의로 출원되었으며, 그 내용이 본원에 참고로 도입된 "폴리히드록실화 지방족 탄화수소에서 출발하여 클로로히드린을 제조하는 방법"이라는 제목의 출원에 기재된 방법에 따라서 수행할 수 있다.
- [0086] 반응기 내로 도입되는 액체 흐름의 전체 중량에 비교하여 50 중량% 미만의 다중히드록실화 지방족 탄화수소, 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르 또는 이들의 혼합물을 함유하는 1종 이상의 액체 흐름을 공급한 반응기 중에서 다중히드록실화 지방족 탄화수소, 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르 또는 이들의 혼합물과 염소화제를 반응시켜 클로로히드린을 제조하는 방법을 특히 언급한다. (a) 다중히드록실화 지방족 탄화수소, 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르 또는 이들의 혼합물을 염소화제와 반응시켜 클로로히드린, 물 및 염소화제를 함유하는 1종 이상의 혼합물을 얻는 단계, (b) 단계 (a)에서 형성된 매질의 적어도 한 분획을 회수하는 단계, 및 (c) 단계 (b)에서 회수된 분획을 증류 및/또는 스트리핑(stripping) 조작하는데, 이때 다중히드록실화 지방족 탄화수소를 첨가하여 단계 (b)에서 회수된 분획으로부터 물과 클로로히드린을 함유하고, 단계 (b)에서 회수된 분획 중의 염소화제 함량과 비교하여 감소된 염소화제 함량을 나타내는 혼합물을 분리하는 단계를 포함하는 방법을 보다 특히 언급한다.
- [0087] 본 발명에 따른 클로로히드린 제조 방법에서, 반응 매질의 다른 화합물들로부터의 클로로히드린의 분리는 본 출원과 동일자에 솔베이 SA 명의로 출원되었으며, 그 내용이 본원에 참고로 도입된 "폴리히드록실화 지방족 탄화수소의 클로로히드린으로의 전환 방법"이라는 제목의 특허 출원에 기재된 방법에 따라서 수행할 수 있다.
- [0088] (a) 다중히드록실화 지방족 탄화수소, 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르 또는 이들의 혼합물을 염소

화제와 반응시켜 클로로히드린, 클로로히드린 에스테르 및 물을 함유하는 혼합물을 얻는 단계, (b) 단계 (a)에서 얻은 혼합물의 적어도 한 분획을 증류 및/또는 스트리핑 처리하여 물, 클로로히드린, 및 클로로히드린 에스테르로 농축된 부분을 얻는 단계, 및 (c) 단계 (b)에서 얻어진 부분의 적어도 한 분획을 1종 이상의 첨가제의 존재하에 분리 조작하여 클로로히드린 및 클로로히드린 에스테르로 농축되고, 40 중량% 미만의 물을 함유하는 부분을 얻는 단계를 포함하는 클로로히드린의 제조 방법을 특히 언급한다. 분리 조작은 더욱 특히 경사분리이다.

[0089] 본 발명에 따른 방법에 있어서, 반응 매질의 다른 화합물의 분리 및 처리는 본 출원과 동일자에 솔베이 SA 명의로 출원되었으며, 그 내용이 본원에 참고로 도입된 "폴리히드록실화 지방족 탄화수소의 염소화에 의한 클로로히드린의 제조 방법"이라는 제목의 특허 출원에 기재된 방법에 따라서 수행할 수 있다. 바람직한 처리는 다른 생성물 분획을 고온 산화시키는 것으로 이루어질 수 있다.

[0090] (a) 알칼리 금속 및/또는 알칼리 토금속 함량이 5 g/kg 이하인 다중히드록실화 지방족 탄화수소, 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르, 또는 이들의 혼합물을 염소화제 및 유기산과 반응시켜 적어도 클로로히드린 및 부산물을 함유하는 혼합물을 수득하는 단계, (b) 단계 (a)에서 수득한 혼합물의 적어도 한 부분을 단계 (a)에 후속하는 단계에서 하나 이상의 처리를 하는 단계, 및 (c) 800°C 이상의 온도에서의 산화인, 단계 (a)에 후속하는 하나 이상의 단계를 포함하는 클로로히드린의 제조 방법이 특별히 언급된다. 후속 단계에서 단계 (a)에서 수득된 혼합물의 일부가 회수되고, 회수 동안 상기 부분이 800°C 이상의 온도에서 산화되는 방법이 보다 특별히 언급된다. 단계 (b)의 처리가 경사분리, 여과, 원심분리, 추출, 세척, 증발, 스트리핑, 증류, 흡착 조작 또는 이들 중 둘 이상의 조합으로부터 선택되는 방법이 또한 언급된다.

[0091] 본 발명에 따른 클로로히드린 제조 방법에 있어서, 반응 매질의 증기 스트리핑, 특히 스트림 스트리핑이 수행될 수 있다. 반응 매질은 상기 정의되어 있다. 이 매질은 바람직하게는 상기 정의한 액체 반응 매질(액체상)이다. 반응 매질이 액체상인 경우, "반응 매질"이라는 표현은 또한 액체와 평형 상태에 있는 기체상을 포함한다. 이하에서, "반응 매질"이라는 표현은 다중히드록실화 지방족 탄화수소와 염소화제의 반응이 일어나는 액체상, 및 액체상과 평형 상태에 있는 기체상을 구별하지 않으면서 지칭하는데 사용될 것이다. 반응 매질의 증기 스트리핑이 수행되는 경우, 1 내지 5, 종종 2 내지 3 및 바람직하게는 1.5 내지 2.5 mol/l의 염소화된 유기 화합물, 특히 클로로히드린을 함유하는 스트리핑된 분획을 수득할 수 있다. 스트리핑된 분획은 주로 물 및 클로로히드린으로 구성되어 있다.

[0092] 본 발명에 따른 클로로히드린 제조 방법에 있어서, 클로로히드린이 물을 함유하는 분획의 회수에 의해 반응 혼합물로부터 완전히 제거되지 않는 경우, 클로로히드린을 함유하는 반응 혼합물의 적어도 또다른 분획을 회수할 수 있다.

[0093] 본 발명에 따른 클로로히드린 제조 방법의 상기 태양에 있어서, 50 내지 95 중량%의 클로로히드린 및 50 중량% 이하의 물을 포함하는 하나 이상의 분획이 일반적으로 회수된다. 바람직하게는, 이 분획은 75 내지 99.9 중량%, 종종 75 내지 99 중량%의 클로로히드린 및 0.01 내지 25 중량%, 종종 1 내지 25 중량%의 물을 포함한다.

[0094] 회수는 바람직하게는 증류 또는 증발에 의해 수행된다. 예를 들어 중간체 및, 임의로 다중히드록실화 지방족 탄화수소 및 촉매를 포함하는 상기 단계에서 수득되는 다른 분획은 염소화제와의 반응에 재순환될 수 있다. 무거운 반응 부산물, 예컨대 솔베이 SA의 특허 출원 WO 2005/054167, 제11면 제32행 내지 제11행 제34행에 기재된 것들, 특히, 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 중합체의 제조 공정 중에 예를 들어 탈염소화에 의해 파괴되거나 또는 임의로 사용될 수 있는 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 염소화된 중합체를 함유하는 하나 이상의 분획을 분리하는 것도 가능하다.

[0095] 증류 또는 증발은 일반적으로 20°C 이상의 온도에서 수행된다. 이 온도는 종종 60°C 이상이다. 70°C 이상이 바람직하다. 증류 또는 증발은 일반적으로 180°C 이하의 온도에서 수행된다. 이 온도는 바람직하게는 140°C 이하이다.

[0096] 증류 또는 증발은 일반적으로 0.001 bar 초과 압력에서 수행된다. 이 압력은 바람직하게는 약 0.003 bar 이상이다. 증류 또는 증발은 일반적으로 15 bar 이하의 압력에서 수행된다. 이 압력은 종종 10 bar 이하이다. 7 bar 이하가 바람직하며, 1 bar 이하가 보다 바람직하며, 0.5 bar 이하가 더욱더 바람직하며, 0.1 bar 이하가 가장 바람직하다.

[0097] 증류 또는 증발 조작은 증류 칼럼 또는 증발기, 막 증발기 또는 다르게는 박막 증발기에 의해 수행될 수 있다.

[0098] 잔류물의 회수가 가능한 분획은 물리적 및/또는 화학적 조작에 의해 분리될 수 있다. 물리적 조작의 예는 바람직

하계는 내부 또는 외부 콘덴서를 가진 박막 증발기에 의한 증류이다. 화학적 조작의 예는 예를 들어 촉매를 회수하기 위한 잔류물의 가수분해이다.

- [0099] 본 발명의 방법의 특별한 변형예에 있어서, 클로로히드린이 디클로로히드린인 경우, 디클로로히드린은
- [0100] (a) 다중히드록실화 지방족 탄화수소가 염소화제와 접촉하여 적어도 모노클로로히드린을 포함하는 생성물의 분획을 수득하는 제1 반응 단계;
- [0101] (b) 임의로 생성물의 분획의 적어도 일부에 건조 조작을 가하는 단계;
- [0102] (c) 임의로 건조된 생성물의 분획의 적어도 일부를 모노클로로히드린의 적어도 일부가 염소화제와 반응하는 제2 반응 단계로 도입하는 단계
- [0103] 를 포함하는 방법에 따라 제조된다.
- [0104] 본 변형예의 단계 (a) 및 (c)는 본 발명에 따른 클로로히드린 제조 방법에 대해 바람직하다고 상기 기재된 조건 하에 수행된다. 그러나, 단계 (a)의 반응을 반응 매질의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 3 내지 40 중량%의 범위의 농도의 물의 존재하에 수행하는 것이 바람직하다.
- [0105] 단계 (b)는, 예를 들어, 단계 (a) 또는 (c)의 반응기 중 적어도 하나에서의 스트리핑 조작, 또는 반응기 외부의 재순환 파이프 상에 위치한 증발기에 의한 스트리핑 조작, 또는 증류에 의해 수행될 수 있다. 또다른 바람직한 변형예에 따르면, 물은 막 기술에 의해 제거된다.
- [0106] 본 발명에 따른 클로로히드린 제조 방법은, 예를 들어, 연쇄 반응기 내, 하나 이상의 판(plate) 칼럼 또는 하나 이상의 버블 칼럼 내에서, 또는 상기 반응기들의 조립체 내에서 수행될 수 있다.
- [0107] 반응기는 내부 교반되거나 또는 반응기 외부의 재순환 파이프에 의해 교반되는 유형인 것이 효과적일 수 있다.
- [0108] 본 발명에 따른 방법에 있어서, 반응 매질이 가열되는 경우, 가열은, 예를 들어, 재킷(jacket) 또는 내부 열 교환기에 의해 수행될 수 있다. 가열은 또한 반응기 외부의 재순환 파이프 상의 열 교환기에 의해 수행될 수 있다. 임의로, 가열은 재킷과 반응기 외부의 재순환 파이프 상의 열 교환기를 병용하여 수행될 수 있다.
- [0109] 특히, 본 발명에 따른 방법이 연속식 또는 유가식(fed-batch)으로 수행되는 경우, 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 보다 많거나 보다 적게 염소화된 올리고머 중 저휘발성의 부산물의 반응기 내의 축적이 2차 반응에 의해 초래될 수 있다. 이 축적은 반응 매질의 부피의 점진적 증가, 생산성의 점진적 손실을 초래할 수 있으며, 반응기의 연속 또는 불연속 퍼지에 의해 적당한 수준의 부피를 유지하는 것을 요구할 수 있다. "퍼지"라는 표현은 반응 매질의 분획의 회수를 의미한다.
- [0110] 적절하다면, 상기 퍼지 조작 동안 제거되는 촉매 양은 동등량의 순수 또는 정제된 촉매의 도입에 의해 보충될 수 있다.
- [0111] 반응 혼합물로부터의 퍼지에 함유된 촉매는 정제 처리 후에 반응기에 경제적으로 재순환된다. 예를 들어, 물에 대한 낮은 용해도를 가지는 촉매에, 바람직하게는 30°C 초과, 바람직하게는 50°C 이상의 온도에서 수행되는 산 가수분해 처리를 가한 후, 예를 들어, 경사분리, 여과 또는 추출에 의해 분리 단계를 수행할 수 있다. 아디프산의 경우에 있어서, 퍼지의 산 가수분해는 냉각 및 여과 후에 양호한 수율로 고순도의 결정화된 아디프산의 회수를 초래한다는 사실이 밝혀졌다.
- [0112] 특히, 본 발명에 따른 방법이 연속 또는 유가식으로 수행되는 경우, 임의로 원료, 예를 들어, 상기 재생가능한 공급원으로부터의 다중히드록실화 지방족 탄화수소, 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르, 또는 이들의 혼합물에 존재하는 금속염, 특히 NaCl은 다중히드록실화 지방족 탄화수소, 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르, 또는 이들의 혼합물과 염소화제의 반응이 수행되는 반응기에서 농축될 수 있다. 금속염 함량은 불용성 물질의 점진적 결정화를 초래할 수 있으며, 이로써 반응 혼합물의 부피의 증가 및 고체 물질의 재료와 관련된 여러가지 문제점들, 예컨대 반응기 벽, 교반기 및 공급 및 퍼지 라인 및 밸브 상의 침전물 형성을 초래한다. 반응기 벽 상의 침전물 형성은 열 전달 효율을 감소시킬 수 있으며 반응 혼합물의 온도를 유지하기 위해 증가된 양의 에너지를 요구할 수 있다. 밸브 및 라인 상의 침전물 형성은 막힘 문제를 초래할 수 있다. 반응 혼합물 내의 고체의 증가된 양은 교반 효율을 감소시킬 수 있으며 정확한 교반을 달성하기 위해 보다 높은 양의 에너지를 요구할 수 있다. 그 외에도, 금속염 농도의 증가는 보다 높은 연속 또는 불연속 퍼지 속도를 요구할 수 있는데, 이는 생성물의 보다 많은 손실을 초래한다.

- [0113] 금속염의 존재가 놀랍게도 본 발명에 따른 방법에 허용가능하지만, 예를 들어 반응 혼합물 내의 금속염의 임의의 축적을 방지하기 위해 적어도 일부의 금속염, 특히 NaCl을 반응 시스템으로부터 제거하는 것이 바람직할 수 있다. 상기 제거는 고체 또는 용해된 금속염을 함유하는 반응 혼합물의 적어도 한 분획에 적어도 한 번의 분리 조작을 포함하는 처리를 가해 적합하게 수행되어 상기 분획으로부터 적어도 일부의 금속염이 제거될 수 있다.
- [0114] 분리 조작은 액체/고체, 액체/액체, 액체/기체 및 고체/기체 분리로부터 선택될 수 있다.
- [0115] 액체/고체 분리 조작은 경사분리, 원심분리, 여과, 흡착 및 이온 교환 수지를 사용한 처리로부터 선택될 수 있다. 액체/액체 분리 조작은 경사분리 및 원심분리로부터 선택될 수 있다. 액체/기체 분리 조작은 스트리핑, 증발 및 증류로부터 선택될 수 있다.
- [0116] 액체/고체 분리 조작이 바람직하며, 여과가 보다 바람직하며, 금속이 고체로서 제거되는 여과가 가장 바람직하다.
- [0117] 본 발명에 따른 방법에 있어서, 반응은 바람직하게는 반응 혼합물 내에서 수행되며 분리 조작은 반응 혼합물의 적어도 한 분획 상에서 수행된다. 분리 조작 전에 반응 혼합물의 분획을 처리하여 금속염이 아닌 적어도 하나의 성분을 제거할 수 있다. 상기 처리는 스트리핑 또는 증류 조작일 수 있다.
- [0118] 분리 조작을 가할 반응 혼합물의 분획은, 특히 반응이 액체 상 중에서 수행되는 경우, 반응 혼합물로부터 직접 회수될 수 있다. 분리 조작을 가할 반응 혼합물의 분획은 또한 반응 혼합물로부터 회수되고 금속염을 제거하기 전에 추가로 처리될 수 있다. 적합한 처리의 예는 반응 혼합물의 액체 분획 상에서 수행되는 농축 조작이며, 이때 휘발성 화합물, 예컨대 출발물질 및 반응 생성물(임의로 회수되고/되거나 반응 혼합물로 재순환될 수 있다)은 예를 들어 스트리핑, 증류 또는 증발에 의해 분리되며, 증가된 함량의 고체 또는 용해된 금속염을 가지는 농축된 분획이 수득되고 처리되어 금속염이 분리된다.
- [0119] 그리고 나서, 분리 단계는 솔베이 SA의 특허 출원 WO 2005/054167, 제12면 제1행 내지 제18면 제13행에 기재된 바와 같은 클로로히드린의 제조 방법 중 임의의 단계, 예를 들어 염소화 반응 후, 클로로히드린과 물의 혼합물을 반응 혼합물로부터 제거한 후, 클로로히드린을 증류 또는 증발에 의해 회수한 후, 반응 부산물의 퍼지 후 또는 퍼지로부터 촉매를 회수하기 위한 처리 후에 수행될 수 있다.
- [0120] 바람직한 실시태양에 있어서, 금속염을 함유하는 반응 혼합물의 분획은 반응이 일어나는 반응기의 퍼지로부터 수득되며 하나 이상의 분리 장치로 보내지며, 이때 금속염의 분리는, 예를 들어, 흡착, 증류, 추출, 경사분리, 원심분리, 여과 및 이온 교환 수지를 사용한 처리에 의해 수행된다. 액체/고체 분리 장치가 바람직하며 여과에 의한 분리가 보다 바람직하다. 분리된 액체는 바람직하게는 반응기로 재순환되며 금속염은 필터 상에 잔존한다.
- [0121] 여과 단계는 통상 4°C 이상, 바람직하게는 20°C 이상, 보다 바람직하게는 30°C 이상, 더욱더 바람직하게는 50°C 이상 및 가장 바람직하게는 80°C 이상의 온도에서 수행된다. 이 온도는 일반적으로 150°C 이하 및 바람직하게는 140°C 이하이다.
- [0122] 여과 시스템의 성질은 중요하지 않으며 본 발명의 당업자에게 용이하게 명백하다. 적합한 여과 시스템의 기재는 문헌[Perry's Chemical Engineers' Handbook, Sixth Edition, 1984, Sections 19-65 to 19-103]에서 발견할 수 있다.
- [0123] 금속염이 여과 시스템에 축적되기 때문에, 여과된 염을 제거하는 것에 의해 여과 장치를 주기적으로 재생시키는 것이 일반적으로 추천된다. 재생은 임의의 수단, 예를 들어, 특히 기계적 수단에 의해 고체를 제거하거나, 또는 고체를 용해시키는 것에 의해 수행될 수 있다. 임의로, 고체 용출 처리가 재생 공정에 도입될 수 있다.
- [0124] 본 발명에 따른 하나의 실시태양에 있어서, 금속염은, 어떠한 전처리 없이, 고체로서 여과 시스템으로부터 제거된다.
- [0125] 제1 변형예에 있어서, 염은 추가의 처리 없이 적절한 방법에 의해 처리된다.
- [0126] 제2 변형예에 있어서, 염은 추가의 처리를 위해 별도의 용기에 저장된다. 추가의 처리는 용매를 사용한 고체의 용출 및 용매를 사용한 고체의 용해를 포함할 수 있다. 상기 처리는 이하 바람직한 실시태양에서 기재된다.
- [0127] 본 발명에 따른 바람직한 실시태양에 있어서, 금속염은 여과 시스템으로부터 제거되기 전에 처리된다.
- [0128] 임의로, 흡착된 생성물 및 반응물, 예컨대 특히 촉매 및 클로로히드린 및 이들의 에스테르는 예를 들어 적절한

용출 용매, 예컨대 물과 클로로히드린의 혼합물을 사용한 용출에 의해 금속염, 특히 NaCl로부터 회수될 수 있다. 물과 클로로히드린 사이의 비율은 어떠한 것도 적합하다. 실온에서 물로 포화된 클로로히드린을 사용하는 것이 바람직하다. 클로로히드린과 물 사이의 경사분리로부터 수득된 상 중 하나를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 용출 용매로서 사용되는 클로로히드린의 물 함량은 일반적으로 20 중량% 이하 및 바람직하게는 15 중량% 이하 및 가장 바람직하게는 약 12 중량% 이하이다. 물과 클로로히드린의 혼합물 중의 물 함량은 일반적으로 1 중량% 이상이다.

- [0129] 또다른 실시태양에 있어서, 용출 용매는 주로 클로로히드린으로 구성된다. 상기 실시태양에 있어서, 물 함량은 일반적으로 1 중량% 이하, 바람직하게는 0.5 중량% 이하이다.
- [0130] 또다른 실시태양에 있어서, 용출 용매는 물, 예를 들어 상기 기술한 신선한 물이다.
- [0131] 용출 단계는 통상 20℃ 이상, 바람직하게는 50℃ 이상 및 가장 바람직하게는 80℃ 이상의 온도에서 수행될 수 있다. 이 온도는 일반적으로 150℃ 이하 및 바람직하게는 140℃ 이하이다.
- [0132] 용출 후에, 금속염을 용출하기 위해 사용된 용매는 염소화 반응기로 재순환될 수 있다.
- [0133] 여러 단계의 용출이 수행될 수 있다.
- [0134] 특히, 클로로히드린을 사용한 용출 후에, 금속염은 임의로 수용액을 사용하여 추가로 용출될 수 있다. 수용액은 임의의 반응 단계로부터 기인할 수 있다. 이하 정의되는 신선한 물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0135] 용출 단계는 통상 20℃ 이상, 바람직하게는 50℃ 이상 및 가장 바람직하게는 80℃ 이상의 온도에서 수행될 수 있다. 이 온도는 일반적으로 150℃ 이하 및 바람직하게는 140℃ 이하이다.
- [0136] 용출 후, 금속염의 용출을 위해 사용된 수용액은 염소화 반응기, 탈염화수소화 장치, 생물학적 처리 장치 또는 산화 처리 장치로 보내질 수 있다.
- [0137] 제1 변형예에 있어서, 클로로히드린 및 물을 사용한 용출 후, 염은 추가의 처리 없이 적합한 방법에 의해 고체로서 제거될 수 있다. 그 후, 염은 적합한 방법에 의해 처리된다.
- [0138] 제2 변형예에 있어서, 클로로히드린 및 물을 사용한 용출 후, 염은 수용액을 사용하여 용해될 수 있다.
- [0139] 수용액은 반응의 임의의 단계로부터 기인할 수 있다. 상기 정의한 신선한 물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0140] 용해 단계는 통상 20℃ 이상, 바람직하게는 50℃ 이상 및 가장 바람직하게는 80℃ 이상의 온도에서 수행될 수 있다. 이 온도는 일반적으로 150℃ 이하 및 바람직하게는 140℃ 이하이다.
- [0141] 용해된 금속염을 함유하는 수용액은 처리될 수 있다. 바람직하게는, 그것은 탈염화수소화 장치, 생물학적 처리 장치 또는 산화 처리 장치로 보내질 수 있다.
- [0142] 상기 변형예들에서, 물을 사용한 금속염의 용출 및 물을 사용한 금속염의 용해는 단일 단위 조작의 부분일 수 있다.
- [0143] 상기 조작은 금속염이 염화나트륨 또는 염화칼륨 또는 황산나트륨 또는 황산칼륨 또는 이들의 임의의 혼합물일 경우 특히 적합하며, 염화나트륨에 대해 보다 특히 적합하다.
- [0144] 퍼지가 불연속 방식으로 수행되는 경우, 하나의 여과 장치가 통상적으로 충분한데, 이는 여과 시스템은 퍼지의 중단 동안 재생될 수 있기 때문이다. 퍼지가 연속 방식으로 수행되는 경우, 교대로 작동하는 둘 이상의 여과 장치가 바람직하며, 이때 하나는 여과 상태에 있으며 다른 하나는 재생 상태에 있다.
- [0145] 여과 조작은 배치 방식 또는 연속 방식으로 수행될 수 있다.
- [0146] 무수 HCl이 염소화제로 사용되는 경우, 다중히드록실화 지방족 탄화수소를 포함하는 액체 스트림을 HCl 스트림의 흐름으로 향하게 하는 것이 바람직하다. 공정이 다수의 반응기 내에서 수행되는 경우, HCl은 바람직하게는 2개의 반응기 사이에서, 예를 들어 적합한 고체 상의 흡착, 예컨대 분자체에 의하거나, 또는 적합한 막을 통한 역 삼투에 의해 건조된다.
- [0147] 본 발명에 따른 방법에 상기 특별한 실시태양은 종종 클로로히드린의 총 중량을 기준으로 90 중량% 이상의 클로로히드린 함량을 가지는 농축된 클로로히드린을 특히 경제적으로 수득하는 것을 가능하게 한다. 클로로히드린이 디클로로프로판올인 경우, 상기 방법에 의해, 1,3-디클로로프로판-2-올을 80% 초과 이성질체 순도를 가지는 주요 이성질체로서 수득할 수 있다.

- [0148] 본 발명에 따른 방법에 있어서, 혼합물은 1,3-디클로로프로판-2-올 및 2,3-디클로로프로판-1-올 이성질체를 일반적으로 0.5 이상, 종종 3 이상, 종종 7 이상 및 특히 20 이상의 질량비로 함유할 수 있다.
- [0149] 본 발명은 또한
- [0150] (a) 다중히드록실화 지방족 탄화수소, 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르, 또는 이들의 혼합물과 염소화제를 반응 매질 중에서 반응시키는 단계,
- [0151] (b) 적어도 물 및 클로로히드린을 포함하는 분획을 반응 매질로부터 연속적 또는 주기적으로 회수하는 단계,
- [0152] (c) 단계 (b)에서 수득한 분획의 적어도 일부분을 증류 단계에 도입하는 단계, 및
- [0153] (d) 물을 상기 증류 단계에 공급하여 증류 단계의 환류비를 조절하는 단계
- [0154] 에 따른 클로로히드린 제조 방법에 관한 것이다.
- [0155] 반응 매질은 상기 정의한 바와 같다.
- [0156] 단계 (b)에서 회수된 분획은 바람직하게는 회수된 분획의 총 중량을 기준으로 12 중량% 이상의 물 함량을 가진다.
- [0157] 단계 (b)에서 회수된 분획은 또한 염화수소를 함유할 수 있다. 바람직하게는, 분획은 그것의 성분 형태로서 연속적으로 회수된다. 그 후, 증류 단계 후에 수득된 분획에 경사분리 조작을 가한다.
- [0158] 단계 (a)의 반응 매질은 물, 특히 증기와 함께 공급될 수 있다. 공급은 적합한 공급 파이프로부터의 외부 물을 사용하거나, 또는 임의로 다른 장치 반응 또는 조작으로부터 회수된 잔여 물을 사용하여 수행될 수 있다.
- [0159] 이 공급은 일반적으로 솔베이 SA 명의의 특허 출원 WO 2005/054167, 제10면 제31행 내지 제11면 제11행에 기재된 범위 내의 반응 매질 중의 물 농도를 유지시키는 방법에 의해 수행된다.
- [0160] 연속적 또는 주기적 회수는 기체상을 증류 단계에 도입, 특히 액체상과 평형 상태에 있는 기체상을 증류 단계에 회수 및 도입시키는 것에 의해 수행될 수 있다. 본 발명에 따른 방법의 특별한 실시태양은 단계 (a) 내지 (d)를 적합한 증류 칼럼이 장착된 반응기 내에서 수행하는 것이다. 단계 (a)는 반응기 내에서 수행된다. 이 실시태양은 수성 염산이 염소화제로 사용되는 경우 특히 적합하다. 이 실시태양은 염소화제가 기체 염화수소를 함유하지 않는 경우 가장 특히 적합하다. 본 발명에 따른 방법의 추가의 실시태양에 있어서, 증류 칼럼을 반응기에서 분리시켜 배열하는 것이 가능하며, 이때 액체 바닥은 반응 매질로 되돌려 보내질 수 있다. 이 실시태양은 예를 들어 기체 염화수소 또는 본질적으로 무수 상태인 염화수소가 염소화제로 사용되는 경우 특히 적합하다. 무수 염화수소는 일반적으로 40 중량% 이하, 바람직하게는 30 중량% 이하 및 가장 바람직하게는 25 중량% 이하의 물 함량을 가진다. 무수 염화수소의 물 함량은 일반적으로 1 중량ppm 이상이다.
- [0161] 일 태양에 있어서, 반응기와 분리된 증류 칼럼에 도입될 분획은 연속적 또는 주기적, 바람직하게는 주기적으로 액체 반응 혼합물로부터 회수되며, 적어도 물 및 클로로히드린이 분리된다. 또한, 유기 생성물, 예컨대 무거운 부산물 및 특히 촉매 및/또는 염화수소를 함유하는 하나 이상의 분획이 또한 이 증류 단계에서 분리되어 일반적으로 반응 혼합물로 재순환될 수 있다. 적절한 환류비를 선택하는 것에 의해, 상기 태양에서 적어도 물을 함유하며 실질적으로 염화수소를 함유하지 않는 분획을 분리할 수 있다.
- [0162] 환류비는, 바람직하게는 실질적으로 염화수소를 함유하지 않는 물을 증류 칼럼에 공급하는 것에 의해 적합하게 조절될 수 있다. 이 실시태양에 있어서, 물은 바람직하게는 증류 칼럼의 상부에 공급된다. 물은, 예를 들어, 증류 조작에서 분리된 물의 적어도 일부를 증류 칼럼의 상부로 재순환시키는 것에 의해 공급될 수 있다. 물은 또한 신선한 물을 증류 칼럼의 상부에 첨가하는 것에 의해 공급될 수 있다. 물을 공급하는 상기 두 가지 방법은 조합될 수 있다. 신선한 물을 첨가하는 것이 특히 양호한 결과를 초래한다.
- [0163] "실질적으로 염화수소를 함유하지 않는"이라는 표현은 특히 물을 포함하는 분획 중의 염화수소 함량이 물을 포함하는 분획의 총 중량을 기준으로 10 중량% 이하인 것을 의미하는 것으로 이해된다. 종종, 상기 함량은 5 중량% 이하 및 바람직하게는 1 중량% 이하 및 보다 바람직하게는 0.3 중량% 이하이다. 염화수소가 "실질적으로 염화수소를 함유하지 않는" 분획에 존재한다면, 그 함량은 물을 포함하는 분획의 총 중량을 기준으로 일반적으로 1 mg/kg 이상, 종종 5 mg/kg 이상 및 특히 10 mg/kg 이상이다.
- [0164] "신선한" 물은 물 이외의 유기 또는 무기 성분들의 함량이 물 및 상기 성분들의 총 중량을 기준으로 12 중량% 이하, 바람직하게는 10 중량% 이하 및 가장 바람직하게는 1 중량% 이하인 물을 의미하는 것으로 이해된다. 일

반적으로, "신선한" 물은 특히 물 이외의 유기 또는 무기 성분들의 함량이 물 및 상기 성분들의 총 중량을 기준으로 0.001 mg/kg 이상, 중중 1 mg/kg 이상 및 중중 10 mg/kg 이상인 물을 의미한다. 신선한 물의 가능한 공급원은 예를 들어 이하 본원에 기술된 금속염을 용출하기 위해 사용된 물, 이온 교환 수지로부터 수득된 탈염수, 증류수 또는 증기 응축에 기인한 물일 수 있다.

- [0165] 물 이외의 성분들은 보다 구체적으로는 클로로히드린을 의미한다.
- [0166] 물-염화수소-클로로히드린 3원 조성물의 액체-증기 평형 성질의 개발이 생성 반응으로부터 특히 클로로히드린 및 물을 포함하는 반응 생성물을 회수하면서, 동시에, 특히 클로로히드린이 디클로로프로판올인 경우, 대부분의 촉매(들)과 대부분의 반응물들(염화수소 포함)을 반응기로 재순환시키는 것을 가능하게 한다고 밝혀졌다.
- [0167] 본 발명은 또한
- [0168] (a) 다중히드록실화 지방족 탄화수소, 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르, 또는 이들의 혼합물과 염화수소를 반응 혼합물 중에서 반응시키는 단계,
- [0169] (b) 적어도 물, 클로로히드린 및 염화수소를 포함하는 분획을 반응 혼합물로부터 연속적 또는 주기적으로 회수하는 단계, 및
- [0170] (c) 단계 (b)에서 수득한 분획의 적어도 일 부분을 증류 단계에 도입하는 단계
- [0171] 에 따른 클로로히드린의 제조 방법에 관한 것으로, 이때 증류 단계로 도입되는 분획의 염화수소 농도와 물 농도 사이의 비율은 증류 온도 및 압력에서 2원 공비 조성물 염화수소/물 중의 염화수소/물 농도비보다 낮다.
- [0172] 상기 방법은 바람직하게는 연속적으로 수행된다.
- [0173] 본 발명에 따른 방법에 있어서, 다중히드록실화 지방족 탄화수소, 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르, 또는 이들의 혼합물과 염소화제의 반응이 일어나는 반응기의 조작 조건, 예컨대 반응물, 특히 염화수소 및 다중히드록실화 지방족 탄화수소, 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르, 또는 이들의 혼합물의 공급 속도, 촉매 공급 속도, 온도, 반응기 부피 및 압력은 바람직하게는 증류 단계에 도입되는 분획의 염화수소 함량이 증류의 온도 및 압력에서 2원 공비 조성물 염화수소/물 중의 염화수소 농도보다 낮도록 조절된다. 이 농도의 효과적인 조절 수단은 액체 반응 매질로 공급되는 염화수소를 조절하는 것이다.
- [0174] 예를 들어, 물을 첨가하는 것에 의해 단계 (b)의 분획 중의 염화수소 함량을 조절할 수 있다. 상기 첨가는 예를 들어 증기를 증류 단계에 사용되는 증류 칼럼의 급탕 탱크 내로 주입하거나, 또는 예를 들어 증류 칼럼의 상부로부터 회수된 분획의 경사분리에 의해 수득될 수 있는 수상을 증류 단계로 재순환시키거나, 또는 신선한 물을 증류 칼럼의 상부에 첨가하거나, 또는 재순환된 물과 신선한 물의 혼합물을 첨가하는 것에 의해 수행될 수 있다.
- [0175] 최대의 적합한 염화수소 농도는 조작 압력이 보다 높을 경우 조금씩 감소하며, 이는 보너(Bonner)와 타이투스(Titus)에 의해 공개된 공비 염화수소에 대한 액체-증기 평형 데이터(문헌[J. Amer. Chem. Soc. 52, 633 (1930)])와 일치하며, 하기 표에 부분적으로 다시 나타내었다.

| 압력<br>(Torr) | 온도<br>(°C) | 공비 혼합물 중 HCl<br>(중량%) |
|--------------|------------|-----------------------|
| 50           | 48.74      | 23.42                 |
| 250          | 85.21      | 21.88                 |
| 370          | 90.24      | 21.37                 |
| 540          | 99.65      | 20.92                 |
| 760          | 108.58     | 20.22                 |
| 1000         | 116.19     | 19.73                 |
| 1220         | 122.98     | 19.36                 |

- [0176]
- [0177] 상기 조건에서, 상기 정의한 바와 같은 물을 포함하며 실질적으로 염화수소를 함유하지 않는 분획은 증류에 의해 반응 혼합물 또는 액체 반응 혼합물 위의 기체상으로부터 회수할 수 있으며, 예를 들어 상기 기체상으로부터 회수한 물질을 증류시켜 바람직하게는 증류 칼럼의 상부에서 물을 포함하는 분획을 수득하는 것에 의해 회수할 수 있다.
- [0178] 예를 들어, 클로로히드린이 디클로로프로판올인 경우, 대기압(101.3 kPa)에서, 반응 매질과 접촉하고 있는 기체

상 중의 염화수소 및 물의 총 농도 중의 염화수소 농도가 약 20.22 중량% 미만이라면, 반응기 기체상의 증류에 의해 물과 디클로로프로판올의 2원 공기 혼합물(23 중량%의 디클로로프로판올 함유)을 수득할 수 있다.

- [0179] 본 발명에 따른 클로로히드린 제조 방법에 있어서, 클로로히드린은 솔베이 SA의 명의로 2005년 5월 20일에 출원되었으며, 그 내용이 본원에 참고로 도입된 특허 출원 FR 05.05120에 기재된 바와 같이, 많은 양의 할로겐화 케톤, 특히 클로로아세톤을 포함할 수 있다. 본 발명에 따른 클로로히드린 제조 방법에 있어서, 클로로히드린의 할로겐화 케톤 함량은 클로로히드린을 물의 존재하에 공비 증류하거나, 또는 클로로히드린을 솔베이 SA의 명의로 2005년 5월 20일에 출원된 특허 출원 FR 05.05120에 기재되어 있는 탈염화수소화 처리하여 감소시킬 수 있다.
- [0180] 할로겐화 케톤이 부산물로 형성되고, 형성된 할로겐화 케톤의 적어도 일부를 제거하는 하나 이상의 처리를 포함하는, 에폭시드의 제조 방법을 특허 언급한다. 적어도 한 분획이 다중히드록실화 지방족 탄화수소, 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르 또는 이들의 혼합물의 염소화, 탈염화수소화 처리 및 물/할로겐화 케톤 혼합물의 공비 증류에 의한 처리(상기 두 가지 처리는 형성된 할로겐화 케톤의 적어도 일부를 제거하기 위한 목적임)에 의해 제조되는 클로로히드린의 탈염화수소화에 의한 에폭시드 제조 방법, 및 형성된 할로겐화 케톤이 클로로아세톤인 에피클로로히드린 제조 방법을 더욱 특허 언급한다.
- [0181] 본 발명에 따른 클로로히드린 제조 방법에 있어서, 클로로히드린이 디클로로프로판올인 경우, 1,3-디클로로프로판-2-올에 대한 높은 선택도가 놀랍게도 얻어지며, 1,3-디클로로프로판-2-올은 에피클로로히드린을 생성한다는 관점에서 탈염화수소화 반응을 위한 출발물질로서 특히 적합한 이성질체이다.
- [0182] 본 발명에 따른 방법에 있어서, 클로로히드린은 솔베이 SA의 명의로 출원된 특허 출원 WO 2005/054167 및 FR 05.05120에 기재된 바와 같이 에폭시드를 제조하기 위하여 탈염화수소화할 수 있다.
- [0183] 본 발명에 따른 방법에 있어서, 클로로히드린은 본 출원과 동일자에 솔베이 SA 명의로 출원되었으며, 그 내용이 본원에 참고로 도입된 "폴리히드록실화 지방족 탄화수소 및 염소화제로부터 출발한 에폭시드의 제조 방법"이라는 제목의 출원에 기재된 바와 같이 탈염화수소화될 수 있다.
- [0184] 다중히드록실화 지방족 탄화수소, 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르 또는 이들의 혼합물과 염소화제 사이의 반응으로부터 야기되었으며, 반응 혼합물 kg 당 10 g 미만의 클로로히드린을 함유하는 반응 혼합물을 중간 처리 없이 추가 화학 반응시켜, 에폭시드를 제조하는 방법을 특허 언급한다.
- [0185] (a) 다중히드록실화 지방족 탄화수소, 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르 또는 이들의 혼합물을 염소화제 및 유기산과 반응시켜 다중히드록실화 지방족 탄화수소, 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르, 물, 염소화제 및 유기산을 함유하는 반응 혼합물(상기 반응 혼합물은 반응 혼합물 kg 당 10 g 미만의 클로로히드린을 함유함) 중의 클로로히드린 및 클로로히드린 에스테르를 형성하는 단계, (b) 단계 (a)에서 얻어진 반응 혼합물의 적어도 한 분획(이 분획은 단계 (a)에서 얻은 반응 혼합물과 동일한 조성을 가짐)에 단계 (a)에 후속하는 단계에서 하나 이상의 처리를 가하는 단계, 및 (c) 염기성 화합물을 단계 (a)에 후속하는 하나 이상의 단계에 첨가하여 클로로히드린, 클로로히드린 에스테르, 염소화제 및 유기산과 적어도 부분적으로 반응시켜 에폭시드 및 염을 형성하는 단계를 포함하는 에폭시드의 제조 방법을 특허 언급한다.
- [0186] 본 발명에 따른 클로로히드린 제조 방법은 본 출원과 동일자에 솔베이 SA 명의로 출원되었으며, 그 내용이 본원에 참고로 도입된 "클로로히드린으로부터 출발하여 에폭시드를 제조하는 방법"이라는 제목의 특허 출원에 기재된 바와 같은 전체적인 설계 내에 통합될 수 있다.
- [0187] 형성된 에폭시드의 하나 이상의 정제 단계를 포함하며, 상기 에폭시드는 적어도 부분적으로 클로로히드린의 탈염화수소화 방법에 의하여 제조되고, 클로로히드린은 적어도 부분적으로 다중히드록실화 지방족 탄화수소, 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르 또는 이들의 혼합물의 염소화 방법에 의하여 제조되는 것인, 에폭시드의 제조 방법을 특허 언급한다.
- [0188] 클로로히드린이 디클로로프로판올인 경우에, 본 발명의 방법에 이어 디클로로프로판올의 탈염화수소화에 의한 에피클로로히드린의 제조가 후속될 수 있고, 에피클로로히드린은 에폭시 수지의 제조에 사용될 수 있다.

**실시예**

- [0194] 하기 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 것이며, 본 발명을 제한하기 위한 것은 아니다.
- [0195] **실시예 1**

[0196] 괄호 안의 숫자는 도 1의 숫자를 의미한다. 도 1의 설계 중의 추가의 장치, 및 스트리핑 장치(18) 및 칼럼(22)은 본 실시예에 사용하지 않았다.

[0197] 반응기(4)에 조질 글리세롤 및 33 중량% 염산 수용액을 2.06의 상대적 유량 질량비로 연속적으로 공급하였다. 조질 글리세롤은 바이오디젤 제조의 부산물이며 85%의 글리세롤, 6%의 NaCl 및 0.5%의 유기 불순물(지방산 및 유도체)을 함유하였다. 체류 시간은 16 시간이었으며, 반응 매질 중 아디프산 농도는 kg 당 2.5 몰의 산 관능기였다. 반응기를 대기압하 115℃에서 작동시켰다. 반응 혼합물을 질소를 사용하여 스트리핑시키고, 생성된 증기상을 증류 칼럼(6)에서 라인(5)를 통해 처리하였다(도 1). 칼럼(6)으로부터 제거된 기체상을 25℃에서 응축시켰고(8) 데칸터(10)에서 경사분리하였다. 환류비를 조절하여 적절한 양의 데칸터로부터의 수성상을 재순환시켜 칼럼의 상부에서의 디클로로프로판올의 생성물 전체를 회수하였다. 데칸터의 출구에서, 15.0%의 디클로로프로판올을 함유하는 수성상(13)과 88%의 디클로로프로판올을 함유하는 유기상(14)을 회수하였다. 이들 상들 내의 유기 불순물의 프로파일은 순수한 글리세롤이 본 방법에 사용되는 경우 관찰되는 것들과 다르지 않았다.

[0198] 반응기로부터의 슬러리를 여과 칼럼(25) 내에서 115 μm PTFE 막 필터 상에 펌핑시켰다. 필터 내의 염 케이크를 20℃에서 물로 포화된 디클로로프로판올로 세척하였다. 액체상의 제거 및 고체의 배수 후, 염을 물에 용해시키고 염이 용해된 수상을 폐기하였다. 세척 및 염 용해 시간은 약 2 시간이었다. 그 후, 반응기로부터의 슬러리의 새로운 여과 사이클을 작동시켰다. 디클로로프로판올 세척액을 연속 공급에 의해 반응기로 재순환시켰다. 염을 가지는 수상의 분석은 1.44의 디클로로프로판올 대 NaCl 질량비 및 소량의 촉매(10 g/kg 미만)를 나타내었다. 염이 용해된 물 중의 디클로로프로판올의 양은 디클로로프로판올 총 생성물의 1.6%였다.

[0199] 디클로로프로판올의 전체 수율은 93%였다.

### 도면의 간단한 설명

[0189] 도 1은 본 발명에 따른 클로로히드린 제조 방법을 수행하는데 사용될 수 있는 플랜트의 바람직한 특정 설계를 나타낸다.

[0190] 반응기(4)에 라인(1)을 통하여 다중히드록실화 지방족 탄화수소, 다중히드록실화 지방족 탄화수소의 에스테르 또는 이들의 혼합물을, 또한 라인(2)를 통하여 촉매를 연속 방식 또는 배치 방식으로 공급하고; 염소화제를 라인(3)을 통하여 연속 방식 또는 배치 방식으로 공급하고; 증류 칼럼(6)에 라인(5)를 통하여 반응기(4)에서 제조된 증기를 공급하고; 스트림을 라인(7)을 통하여 칼럼(6)으로부터 회수하여 콘덴서(8) 내로 도입하고; 콘덴서로부터 얻은 스트림을 라인(9)를 통하여 수성상과 유기상을 분리하는 데칸터(decanter)(10) 내로 도입한다. 분리된 수성상의 분획을 환류를 유지하기 위하여 칼럼의 상부로 라인(11)을 통하여 임의로 재순환시킨다. 신선한 물을 라인(12)를 통하여 환류를 유지하기 위하여 칼럼의 상부로 첨가할 수 있다. 클로로히드린의 생성물을 라인(14)를 통하여 회수된 유기상과 라인(13)을 통하여 회수된 수성상 사이에 분배시킨다. 칼럼(6)으로부터의 잔류물을 라인(15)를 통하여 반응기로 재순환시킬 수 있다. 무거운 부산물은 반응기의 액체 바닥에 위치한 퍼지(16)를 통하여 반응기로부터 임의로 제거될 수 있다. 스트림을 퍼지(16)으로부터 회수하고, 예를 들어, 가열하거나 질소 또는 증기로 기체를 청소함으로써 부분적인 증발 조작이 수행되는 증발기(18) 내로 라인(17)을 통하여 도입하고; 스트림(17)로부터의 염소화제 대부분을 함유하는 기체상을 라인(19)를 통하여 칼럼(6)으로, 또는 라인(20)을 통하여 반응기(4)로 재순환시키고; 증류 칼럼 또는 스트리핑 칼럼(22)에 증발기(18)로부터 온 액체상을 라인(21)을 통하여 공급하고; 클로로히드린의 주요 분획을 라인(23)을 통하여 칼럼(22)의 상부로부터 회수하고; 칼럼 잔류물을 라인(24)를 통해 고체와 액체상이 분리되는 여과 장치(25)에 공급하고; 액체상을 라인(26)을 통해 반응기(4)로 재순환시킨다. 고체는 라인(27)을 통해 여과 장치(25)로부터 고체 또는 용액으로서 회수될 수 있다. 용매는 고체의 세척 및/또는 용해를 위한 라인(28) 및 (29)에 의해 여과 장치(25)에 첨가될 수 있으며 라인(27)로부터 회수될 수 있다. 임의로, 스트림은 퍼지(16)으로부터 회수되어 라인(30)을 통해 여과 칼럼(25)로 공급될 수 있다. 그러면, 스트리핑 장치(18) 및 증류 칼럼(22)는 우회된다.

[0191] 상기 마지막 설계(스트리핑 장치(18) 및 증류 칼럼(22)가 우회됨)에 따라 획득된 결과는 실시예 1에 상세히 기술된다.

[0192] 상기 기술한 방법은 다중히드록실화 지방족 탄화수소는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜 및 글리세롤이고, 클로로히드린은 클로로에탄올, 클로로프로판올, 클로로프로판디올 및 디클로로프로판올이고, 에폭시드는 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 글리시돌 및 에피클로히드린이고, 염소화제는 무수 염화수소 또는 염화수소 수용액인 경우 적합하다. 본 방법은 특히 다중히드록실화 지방족 탄화수소가 글리세롤이고, 클로로히드린이 디클로로프로판올이며 에폭시드는 에피클로로히드린인 경우 특히 편리하다.

[0193]

다중히드록실화 지방족 탄화수소가 글리세롤인 경우, 본 발명의 상기 변형에는 반응물로부터 초래된 물, 출발물질로부터 초래된 물, 및/또는 반응기 또는 칼럼의 바닥에 가능하게 공급된 물 거의 모두를 상부에서 공비에 의해 제거하는 것, 및 2개의 이성질체의 합에 대해 99.5 중량% 초과인 매우 고순도인 디클로로프로판올의 혼합물을 99 중량%의 탄화수소 사슬 및 염화수소에 관한 선택도로 수득하는 것, 및 조질 글리세롤이 반응에 사용되는 경우 반응기에 축적될 수 있는 금속염을 제거하는 것을 가능하게 한다.

도면

도면1

