(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년08월24일
(11) 등록번호 10-0913626
(24) 등록일자 2009년08월17일

(51) Int. Cl.
C07C 29/62 (2006.01) *C07C 31/36* (2006.01)
C07C 31/42 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7022775(분할)
(22) 출원일자 2004년11월18일
심사청구일자 2007년02월22일
(85) 번역문제출일자 2006년10월30일
(65) 공개번호 10-2006-0130774
(43) 공개일자 2006년12월19일
(62) 원출원 특허 10-2006-7009882
원출원일자 2006년05월20일
심사청구일자 2006년05월20일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2004/053008
(87) 국제공개번호 WO 2005/054167
국제공개일자 2005년06월16일
(30) 우선권주장
03/13625 2003년11월20일 프랑스(FR)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
EP0518765A1*
DE0197308 B*
DE0197309 B*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
솔베이(소시에떼아노님)
벨기에왕국 브룩셀스 비-1050 뤼 두 프린스 알버트 33
(72) 발명자
크라프 필리쁘
벨기에 비-1640 로드 생 제네스 아브뉘 시몬느 21에이
길보 빠트릭
벨기에 비-7090 브렌느-르-콩테 슈맹 데 담 64
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김영, 양영환, 윤종복, 장수길

전체 청구항 수 : 총 29 항 심사관 : 이준혁

(54) 염소화된 유기 화합물의 제조 방법

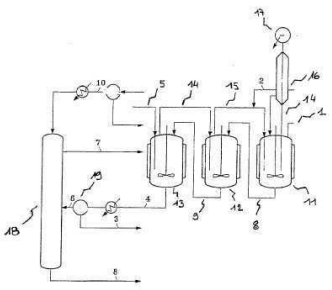
(57) 요 약

식물 또는 동물 기원의 지방 또는 오일인 재생가능한 원료로부터 수득되는글리세롤을 출발물질로서 사용하는, 염소화된 유기 화합물의 제조 방법으로서,

상기 글리세롤을 하나 이상의 염소화제와 접촉하도록 하고,

반응 조건 하에서 염소화제에 대해 내성이 있으며 법랑화 강철, 중합체, 및 수지에 의한 코팅물, 금속 또는 합금, 세라믹 및 메탈로세라믹 및 내화 재료로부터 선택되는 재료로 제조된 반응기 내에서 상기 염소화된 유기 화합물이 제조되는 방법.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

고셀랭 브누아

프랑스 에프-39500 타보 뤼 마랭 라 메슬레 16

클레센스 사라

벨기에 비-9320 니오베르케르켄 생 안나슈트라트 4

(30) 우선권주장

04/03555 2004년04월05일 프랑스(FR)

60/560,676 2004년04월08일 미국(US)

특허청구의 범위

청구항 1

식물 또는 동물 기원의 지방 또는 오일인 재생가능한 원료로부터 수득되는 글리세롤을 출발물질로서 사용하는, 염소화된 유기 화합물의 제조 방법으로서,

상기 글리세롤을 하나 이상의 염소화제와 접촉하도록 하고,

반응 조건 하에서 염소화제에 대해 내성이 있으며 법랑화 강철인 재료로 제조된 반응기 내에서 상기 염소화된 유기 화합물이 제조되는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 염소화된 유기 화합물이 디클로로프로판올이고, 글리세롤이 염소화제와의 반응에 적용되는 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 반응이 연속적으로 수행되는 방법.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 염소화제가 실질적으로 무수성인 염화수소를 포함하거나, 염소화제가 염화수소 함량이 4 내지 37중량%인 염화수소의 수용액인 방법.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 반응이 액체 반응 매질에서 수행되는 방법.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 반응이 아디프산, 아디프산 무수물, 아디프산 염화물, 아디프산 염 또는 아디프산 에스테르로부터 선택되는 촉매의 존재 하에서 수행되는 방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서, 액체 반응 매질 중의 산 농도가 액체 반응 매질의 kg 당 산 및 산 에스테르 유도체의 몰로 표시하여 0.1 내지 10인 방법.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 반응이 하나 이상의 유기 용매의 존재 하에 수행되며, 상기 용매가 클로로프로판디올, 디클로로프로판올, 및 부분적으로 염소화, 에스테르화, 또는 염소화 및 에스테르화될 수 있는 글리세롤 올리고머를 나타내는 것인 중질 부산물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인 방법.

청구항 9

제 5 항에 있어서, 액체 반응 매질 중 물 농도가 1 내지 15 중량%인 방법.

청구항 10

제 5 항에 있어서, 상기 염소화제가 염화수소이고, 액체 반응 매질 위의 기상 염화수소의 농도가 2 원 공비등 염화수소-물 혼합물 중 염화수소의 농도보다 더 낮게 유지되도록 하는 방식으로 반응 조건이 조정되는 방법.

청구항 11

제 5 항에 있어서, 상기 염소화제가 염화수소이고, 염화수소 함량이 물을 포함하고 디클로로프로판올을 포함할 수 있는 분획의 총 중량에 대하여 10 중량% 이하인, 적어도 물을 포함하는 분획의 연속적 또는 주기적 제거가 수행되며, 액체 반응 매질에 물이 공급될 수 있는 방법.

청구항 12

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 염소화 유기 화합물이 디클로로프로판올이고, 반응기 (20) 에 연속식 또는 회분식으로, 라인 (21) 을 통해 글리세롤이 공급되고, 라인 (22) 를 통해 촉매가 공급되며, 라인 (23) 을 통해 무수 또는 수용액인 염화수소의 공급이 연속식 또는 회분식으로 수행되며, 증류 컬럼 (30) 에 라인 (24) 를 통해 반응기 (20) 로부터 제조된 증기가 공급되며, 스트림은 라인 (26) 을 통해 컬럼 (30) 으로부터 제거되고, 수상 및 유기상이 분리되는 경사분리기 (31) 에 공급될 수 있는, 염소화 유기 화합물의 제조 방법.

청구항 13

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 염소화 유기 화합물이 디클로로프로판올이고, 반응기 (33) 에 연속식으로 또는 회분식으로 라인 (41) 을 통해 글리세롤이 공급되고, 라인 (42) 를 통해 촉매가 공급되고, 무수물 또는 수용액인 염화수소의 공급이 연속식으로 또는 회분식으로 라인 (43) 을 통해 수행되며, 증류 컬럼 (42) 에는 라인 (34) 을 통해 반응기 (33) 으로부터 제조된 증기가 공급되며, 컬럼 (42) 로부터의 잔사가 라인 (35) 를 통해 반응기 (33) 으로 재순환되며, 반응기 바닥으로부터의 정화물 (purge) 은 라인 (37)을 통해, 일부 탈거 (stripping) 조작이 수행되는 탈거장치 (44) 에 공급되고, 스트림 (37) 유래의 염화수소 대부분을 포함하는 기상이 라인 (38) 을 통해 컬럼 (42) 으로 또는 라인 (45) 를 통해 반응기 (33) 로 재순환되며, 증류 또는 탈거 컬럼 (43) 에 탈거장치 (44) 로부터 제공되는 액상이 라인 (39) 를 통해 공급되고, 디클로로프로판올의 주된 분획이 라인 (40) 을 통해 컬럼의 상층부로부터 수집되고, 컬럼 잔사가 라인 (41) 을 통해 반응기 (33) 로 재순환되는, 염소화 유기 화합물의 제조 방법.

청구항 14

제 12 항에 있어서, 하기와 같은 방법:

(a) 액상을 반응기 (20) 또는 반응기 (33) 으로부터 제거함;

(b) 공비등성인, 염화수소/물 혼합물을 상기 액상에 첨가하고, 수득되는 혼합물을 가열함;

(c) 산을 상기 수득되는 혼합물로부터 결정화로써 회수하고, 반응기 (20) 또는 반응기 (33) 으로 재순환시킴.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 물을 단계 (b) 로부터 수득되는 혼합물에 첨가하고, 산 촉매를 결정화에 의해 회수하여 반응기 (20) 또는 반응기 (33) 으로 재순환시키는 방법.

청구항 16

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 1,3-디클로로프로판-2-올이 50% 이상의 선택성으로 수득되는 방법.

청구항 17

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 글리세롤이 식물 또는 동물 기원의 지방 또는 오일인 재생가능한 원료로부터 제조되는 글리세롤을 포함하는 것인 방법.

청구항 18

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 하기 단계를 포함하는 방법:

(a) 식물 또는 동물 기원의 지방 또는 오일인 재생가능한 원료로부터 글리세롤을 제조하는 제 1 단계, 및

(b) 제 1 단계에서 수득한 글리세롤로부터 염소화된 유기 화합물을 제조하는 제 2 단계.

청구항 19

제 18 항에 있어서, 제 2 단계에서 사용되는 글리세롤이, 40 내지 95 중량% 의 글리세롤, 5 내지 50 중량%의 물, 및 0 내지 10 중량%의 NaCl, KCl, 나트륨 설페이트 및 칼륨 설페이트로부터 선택되는 금속 염을 포함하는 미정제 생성물인 방법.

청구항 20

삭제

청구항 21

제 18 항에 있어서, 제 2 단계 동안 사용되는 글리세롤이 정제된 생성물인 방법.

청구항 22

제 21 항에 있어서, 정제된 생성물이 80 내지 99.9 중량% 의 글리세롤 및0.1 내지 20 중량% 의 물을 포함하는 방법.

청구항 23

제 18 항에 있어서, 글리세롤이 동물 지방의 변환 동안 또는 바이오디젤 제조 동안 비누화 (saponification), 에스테르 교환 또는 가수분해 반응에 의해 수득되는 것인 방법.

청구항 24

제 23 항에 있어서, 하기와 같이 통합된 방법:

(a) 식물성 오일을 글리세롤 이외의 알콜을 이용하는 에스테르 교환반응에 적용하여, 적어도 글리세롤을 포함하는 미정제 생성물 및 바이오디젤을 회수하고;

(b) 상기 미정제 생성물을 증류를 포함하는 정제 조작에 적용하고;

(c) 단계 (a) 에서 형성된 글리세롤을 염소화된 유기 화합물의 제조 공정에 적용함.

청구항 25

제 24 항에 있어서, 글리세롤의 제조 단계 및 염소화된 유기 화합물의 제조 단계가 동일한 생산 위치에서 연속적으로 수행되는 방법.

청구항 26

제 24 항에 있어서, 글리세롤의 제조 단계 및 염소화된 유기 화합물의 제조 단계가 상이한 생산 위치에서 별도로 수행되는 방법.

청구항 27

제2항에 있어서, 추가 단계로서 에피클로로히드린을 제조하기 위해, 수득한 디클로로프로판올의 하나 이상의 분획을 탈염화수소화 반응에 적용하는 방법.

청구항 28

제27항에 있어서, 폴리글리세롤을 제조하기 위해 추가단계로서 수득한 에피클로로히드린이 염기의 존재하에서 글리세롤과 접촉되는 방법.

청구항 29

제27항에 있어서, 추가 단계로서 수득한 에피클로로히드린을 에폭시 수지를 제조하기 위한 출발 물질로서 사용하는 방법.

청구항 30

제10항에 있어서, 얻어진 디클로로프로판올이 50 중량% 이상의 1,3-디클로로프로판-2-올을 포함하고, 추가의 단계에서 상기 디클로로프로판올이 에폭시 수지를 제조하기 위한 출발 물질로 사용되는 방법.

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<4> 본 발명은 US 임시 특허 출원 60/560676 의 이권을 청구한다.

<5> 본 발명은 유기 화합물 제조 방법, 특히 디클로로프로판올 제조 방법에 관한 것이다.

<6> 지구에서 이용가능한 석유화학 공급원, 예를 들어 오일 또는 천연 가스는 한정되어 있다고 공지되어 있다. 현재, 상기 공급원들은 연료 제조용 및 플라스틱, 예를 들어 에피클로로히드린 또는 디클로로프로판올 제조를 위한 단량체 또는 반응물과 같은 유용한 매우 다양한 유기 화합물 제조용 출발 물질로서 이용된다 (참고문헌은, 예를 들어, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. ed., Vol. A9, p.539-540). 문헌 [Documents Chemistry and Industry, November 20, 1931, Part III, 제 949 면 내지 제 954 면, 및 November 27, 1931, Part III , 제 970 면 내지 제 975 면] 은 산 촉매로서의 아세트산의 존재 하에 글리세롤 및 염산으로부터의 디클로로프로판올의 합성 방법을 기재한다.

<7> 공지된 디클로로프로판올 제조 방법에 따르면, 생성물은 일반적으로 5 내지 15 중량% 의 역가를 가진 매우 희석된 용액 중에 수득된다. 이어서, 이들의 정제는 특히 비싸다. 더욱이, 상기 방법에 따라 수득되는 주된 이성질체는 2,3-디클로로프로판-1-올이다.

<8> 천연 석유화학 공급원의 소비 감소를 가능하게 하는 용도 및 방법, 특히 상기 언급된 용도를 발견하는 것이 요망되었다.

<9> 다른 제조 방법의 부산물을 재사용하기 위한 방법을 찾아, 제거되거나 또는 폐기해야 하는 부산물의 전체적인 양을 최소화하는 것이 또한 요망되었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<10> 결과적으로, 본 발명은 유기 화합물 제조를 위한 출발 생성물로서의 재생가능한 원료로부터 수득되는 글리세롤의 용도에 관한 것이다.

<11> 본 발명에 따른 용도는 다수의 유기 화합물을 수득하는 것을 가능하게 하는 동시에 천연 오일 공급원의 소비를 최소화하는 것을 가능하게 한다. 재생가능한 원료로부터 유도된 글리세롤은 유기 화합물, 특히 탄소 원자 갯수가 3 배수인 탄소 원자 갯수의 유기 화합물 제조를 위한 반응에 즉시 유효하게 사용될 수 있다. 필요한 경우, 유기 화합물 제조에 사용되는 견지에서 미정제 글리세롤이 즉시 정제될 수 있다.

발명의 구성 및 작용

<12> 표현 "재생가능한 원료로부터 수득되는 글리세롤" 은 특히 바이오디젤의 제조 과정에서 수득되는 글리세롤, 또는 비누화 (saponification), 에스테르 교환 또는 가수분해 반응과 같은 일반적으로 식물 또는 동물 기원의 지방 또는 오일의 변환 동안 수득되는 그밖의 글리세롤을 지칭하는 것으로 의도한다. 특별히 적합한 글리세롤은 동물 지방의 변환 도중 수득될 수 있다. 또다른 특별히 적합한 글리세롤은 바이오디젤의 제조 동안 수득될 수 있다.

<13> 대조적으로, 합성 글리세롤은 일반적으로 석유화학 공급원으로부터 수득된다.

<14> 본 발명에 따른 용도에서, 글리세롤은 미정제 생성물 또는 정제된 생성물일 수 있다. 글리세롤이 미정제 생

성물인 경우, 이는 예를 들어 물 및 금속 염, 특히 바람직하게는 NaCl 및 KCl 로부터 선택되는 금속 염화물을 포함할 수 있다. 금속 염은 또한 금속 술페이트, 예컨대 나트륨 술페이트 및 칼륨 술페이트로부터 선택될 수 있다. 미정제 생성물은 또한, 임의로는 물 및/또는 금속 염화물과 조합된, 유기 불순물, 예컨대 카르보닐 화합물, 특히 알데히드, 지방산 또는 지방산의 에스테르, 예컨대 특히 모노글리세리드 또는 디글리세리드를 포함할 수 있다.

<15> 본 발명의 용도에 따르면, 미정제 생성물은 일반적으로 40 중량% 이상의 글리세롤을 포함한다. 종종, 미정제 생성물은 50 중량% 이상의 글리세롤을 포함한다. 바람직하게는, 70 중량% 이상의 글리세롤을 포함한다. 종종, 미정제 생성물은 99 중량% 이하의 글리세롤을 포함한다. 전형적으로는, 95 중량% 이하의 글리세롤을 포함한다.

<16> 본 발명의 용도에 따르면, 미정제 생성물은 일반적으로 5 중량% 이상의 물 또는, 기타 화합물의 부재 하에 1 중량% 이상의 물을 포함한다. 본 발명의 용도에 따르면, 미정제 생성물은 일반적으로 50 중량% 이하의 물 또는, 기타 화합물의 부재 하에 60 중량% 이하의 물을 포함한다. 종종, 미정제 생성물은 30 중량% 이하의 물, 바람직하게는 21 중량% 이하의 물을 포함한다.

<17> 또다른 구현예에서, 미정제 생성물은 89 중량% 이하의 글리세롤을 포함한다. 상기 구현예에서, 미정제 생성물은 85 중량% 이하의 글리세롤을 포함한다. 상기 구현예에서, 미정제 생성물은 일반적으로 10 중량% 이상의 물, 종종 14 중량% 이상의 물을 포함한다.

<18> 적당한 경우, 미정제 생성물은 일반적으로 금속 염, 특히 금속 염화물 함량이 1 중량% 이상, 바람직하게는 약 3 중량% 이상이다. 적당한 경우, 미정제 생성물은 일반적으로 금속 염, 특히 금속 염화물 함량이 10 중량% 이하, 바람직하게는 5 중량% 이하이다.

<19> 정제된 글리세롤이 본 발명에 따른 용도에 이용되는 경우, 미정제 생성물로 출발하여, 증류, 증발, 추출 또는 그밖에 농축 조작과 같은 하나 이상의 정제 조작에 이어, 침전, 여과 또는 원심분리와 같은 분리 조작을 수단으로 하여 상기 글리세롤이 수득된다. 증류 조작이 우수한 결과를 제공한다. 미정제 생성물 또는 정제 조작으로부터 유도된 생성물을 건조시키는 것으로 이루어진 조작을 수행하는 것도 가능하다. 또한, 미정제 생성물 또는 또다른 정제 조작으로부터 수득되는 생성물을 수지를 이용하여 처리하는 것을 포함하는 정제 조작을 수행하는 것도 가능하다. 상기 처리의 예시는 이온 교환 수지, 특히 음이온 교환 수지 상에서의 크로마토그래피 조작이다.

<20> 본 발명의 용도에 따르면, 정제된 생성물은 일반적으로 80 중량% 이상의 글리세롤을 포함한다. 바람직하게는 90 중량% 이상의 글리세롤을 포함한다. 종종, 정제된 생성물은 99.9 중량% 이하의 글리세롤을 포함한다. 97 중량% 이하의 글리세롤을 포함할 수 있다. 또한 95 중량% 이하의 글리세롤을 포함할 수 있다.

<21> 본 발명의 용도에 따르면, 정제된 생성물은 일반적으로 0.1 중량% 이상의 물을 포함한다. 본 발명의 용도에 따르면, 정제된 생성물은 일반적으로 20 중량% 이하의 물을 포함한다. 종종, 정제된 생성물은 10 중량% 이하의 물을 포함한다. 바람직하게는 5 중량% 이하의 물을 포함한다. 특별한 변형예에서, 정제된 생성물은 3 중량% 이하의 물을 포함한다.

<22> 본 발명의 용도의 바람직한 변형예에서, 정제된 글리세롤 생성물은 일반적으로 0.5 중량% 이하의 알데히드를 포함한다. 바람직하게는 0.1 중량% 이하의 알데히드를 포함한다. 종종, 정제된 글리세롤 생성물은 일반적으로 1 중량 mg/kg 이상의 알데히드를 포함한다.

<23> 예를 들어 증발 단계 동안, 미정제 생성물에 존재할 수 있는 알데히드의 함량을 감소시키거나 또는 완전히 제거하는 것이 특히 유리하다는 것이 발견되었다. 이는 본 발명의 용도에 따라 덜 착색된 생성물을 수득하는 것을 가능하게 한다.

<24> 본 발명의 용도의 변형예에서, 글리세롤은, 바람직하게는 메탄올 및 에탄올로부터 선택되는 하나 이상의 기타 알콜을 포함한다. 정제된 생성물 중의 알콜 함량은 예를 들어 10 mg/kg 이상일 수 있다. 일반적으로, 상기 함량은 10 중량% 이하이다. 또다른 알콜의 함량이 1000 mg/kg 이하인 것이 바람직하다.

<25> 본 발명에 따른 용도는 특히 3 배수의 탄소 원자를 가진 유기 화합물의 제조에 적용된다. 제 1 의 바람직한 구현예에서, 유기 화합물은 3 개의 탄소 원자를 포함한다. 제 2 의 바람직한 구현예에서, 유기 화합물은 6, 9, 12, 15 또는 18 개의 탄소 원자, 바람직하게는 6, 9 또는 12 개의 탄소 원자를 포함한다.

<26> 본 발명에 따른 용도는 또한 바람직하게는 상기 기재된 바와 같은 갯수의 탄소 원자를 포함하는 산화된 유기 화

합물의 제조에 적용된다.

<27> 본 발명에 따른 용도는 디클로로프로판올 및 에피클로로히드린과 같은 염소화 화합물의 제조에 특히 바람직하게 적용된다. 놀랍게도, 본 발명에 따른 용도는 재생가능한 공급원으로부터 상기 화합물들을 경제적으로 수득하는 것을 가능하게 한다.

<28> 결과적으로, 본 발명은 또한 본 발명에 따른 용도를 포함하는, 유기 화합물의 제조 방법에 관한 것이다.

<29> 결과적으로, 본 발명은 또한 특히 본 발명에 따라 재생가능한 원료로부터 수득되는 글리세롤이 이용되며, 상기 글리세롤을 하나 이상의 염소화제와 접촉시키는 염소화된 유기 화합물의 제조 방법에 관한 것이다. 본원에 기재된 제조 방법이 또한 일반적으로 글리세롤을 이용하여 수행될 수 있으며, 재생가능한 원료로부터 수득되는 글리세롤의 바람직한 용도로 한정되지 않음이 이해될 것이다.

<30> 본 발명에 따른 염소화된 유기 화합물의 제조 방법에서, 염소화제는 산화성 염소화 또는 치환성 염소화를 위한 제제일 수 있다. 치환성 염소화를 위한 제제가 바람직하다.

<31> 산화성 염소화를 위한 제제들 중에서도, 염소를 특히 언급할 수 있다.

<32> 치환성 염소화를 위한 제제들 중에서도, 염화수소를 포함하는 염소화제를 특별히 언급할 수 있다.

<33> 상기 염소화제는, 유기 염소화, 제거 또는 치환 반응에서 또는 연소에 의한 부산물로서 종종 수득되므로 특별히 유리하다. 본 발명은 상기 부산물을 안정화하는 것이 가능하다.

<34> 첫번째 변형예에서, 염소화제는 실질적으로 무수 염화수소이다.

<35> 상기 변형예는, 염화수소의 제조, 예를 들어 부산물로서 염화수소를 제공하는 비닐 클로라이드 또는 4,4-메틸렌 디페닐 디이소시아네이트 (MDI) 의 제조와 동일한 위치에서 제조가 수행될 경우에 특히 유리하다.

<36> 두번째 변형예에서, 염소화제는 염화수소의 수용액이다. 이 경우, 용액 내의 염화수소 함량은 일반적으로는 4 중량% 이상이다. 바람직하게는, 상기 함량은 20 중량% 이상이다. 이 경우, 용액 내의 염화수소 함량은 일반적으로는 최대 37 중량% 이다.

<37> 이러한 특정 측면은, 예를 들어, 염소화된 유기 화합물의 열분해로부터 유도되거나 또는 탈거 (stripping) 금속에 사용되어 온 저품질의 염산을 안정시킬 수 있다.

<38> 특히, 예를 들어, 상기 생성물을 합성하기 위한 통상의 방법에 따라, 알릴 클로라이드의 하이포염소화 (hypochlorination) 에 의해 디클로로프로판올을 제조하기 위한 반응으로부터 생성된 디클로로프로판올이 채워진 염산을 사용할 수 있다.

<39> 특정 측면에서, 일반적으로 28 내지 37 중량% 의 염화수소를 포함하는 진한 염산이 염소화제의 주요원으로서 사용되고, 상기 진한 염산은 예를 들어, 증발에 의해 두가지 이상의 분획 (첫번째 분획은 본질적으로 무수 염화수소로 이루어지고, 두번째 분획은 염화수소 및 물을, 이들이 101.3 kPa 의 압력에서, 19 내지 25 중량% 의 염화수소 및 75 내지 81 중량% 의 물, 특히 대략 20 중량% 의 염화수소 및 대략 80 중량% 의 물로 이루어진 공비등 혼합물을 형성하는 비율로 포함함) 으로 분리된다.

<40> 상기 특정 측면은 용이하게 운송가능한 염소화제의 사용을 가능하게 하며, 그와 동시에, 특히 글리세롤 및 염소화제 간의 반응이 여러 단계로 수행될 경우 반응 매질 내의 수함량의 효과적인 제어를 가능하게 한다.

<41> 세번째 변형예에서, 염소화제는 예를 들어, 황산 또는 인산과 같은 무기산, 및 NaCl, KCl 또는 $CaCl_2$ 와 같은 적절한 금속 클로라이드로 출발하여, 반응 매질 내에서 그 자리에서 생성된 염화수소이다.

<42> 이러한 다양한 변형예는 조합될 수 있으며; 이에 따라, 예를 들어, 수성 HCl 의 공급은 기체 및/또는 무수 HCl 의 공급으로 완료될 수 있다.

<43> 본 발명에 따른 염소화된 유기 화합물의 제조 방법은 일반적으로 상기 반응 조건 하에서 염소화제, 특히 염화수소에 대해 내성이 있는 물질로 이루어지거나 상기 물질로 코팅된 반응기 내에서 수행된다.

<44> 적합한 물질의 예로서, 예를 들어, 법랑화 강철을 들 수 있다. 중합체 또한 사용될 수 있다. 중합체 중에서, 폴리올레핀, 예컨대 폴리프로필렌, 및 특히 플루오르화 중합체, 예컨대 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리(비닐리덴 플루오라이드) 및 폴리(퍼플루오로프로필비닐에테르), 및 황을 포함하는 중합체, 예컨대 특히 방향족인 폴리술폰 또는 폴리술피드가 매우 적합하다.

<45> 수지에 의한 코팅이 효과적으로 사용될 수 있으며; 그 중에서도, 에폭시 수지 및 페놀계 수지가 특히 적합하다.

<46> 특정 금속 또는 그의 합금이 또한 적합할 수 있다. 특히 탄탈륨, 티타늄, 구리, 금 및 은, 니켈 및 몰리브덴, 특히 니켈 및 몰리브덴을 함유하는 합금이 언급될 수 있다. 이들은 덩어리 전체로, 또는 클래딩(cladding)의 형태로, 또는 그밖에 임의의 코팅 방법에 의해 사용될 수 있다.

<47> 세라믹 또는 금속세라믹 및 내화성 물질이 또한 사용될 수 있다.

<48> 특정한 특수 성분으로는, 예를 들어, 함침될 수 있거나 함침되지 않을 수 있는, 열 교환제, 그래파이트가 특히 적합하다.

<49> 본 발명에 따른 염소화된 유기 화합물의 제조 방법에서, 글리세롤 및 염소화제 간의 반응은 촉매의 존재 또는 부재 하에서 수행될 수 있다. 적합한 촉매의 존재 하에서 반응을 수행하는 것이 바람직하다.

<50> 이 경우, 카르복실산 또는 카르복실산 유도체를 기재로 하는 촉매, 예컨대 카르복실산 무수물, 카르복실산 염화물, 카르복실산 염 또는 카르복실산 에스테르가 유리하게 사용된다. 촉매 중의 카르복실산은 일반적으로 1 내지 20 개의 탄소 원자를 포함한다. 이는 바람직하게는 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 또는 8 개의 탄소 원자를 포함한다. 상기 카르복실산은 바람직하게는 4 개 초과의 탄소 원자를 함유한다. 대기압 비등점(atmospheric boiling point)이 200℃ 이상, 바람직하게는 220℃ 이상인 산 또는 산 유도체가 매우 적합하다.
일반적으로, 산 또는 산 유도체는 상기 반응 온도에서 반응 매질에 가용성이다. 바람직하게는, 상기 산 또는 산 유도체는 물과 공비등 혼합물을 형성하지 않는다.

<51> 25℃ 에서의 촉매, 특히 산 또는 산 유도체의 헨리 상수는 일반적으로 10^{-6} $atm.m^3.mol^{-1}$ 이하, 바람직하게는 10^{-8} $atm.m^3.mol^{-1}$ 이하이다. 이러한 변형예는 특히 생성된 염소화된 유기 화합물과 물을 배출시키며, 그와 동시에 실제로 모든 촉매를 반응 매질 내에 유지시키고, 특히 글리세롤을 목적한 생성물로 잘 전환시킬 수 있다.
생성된 염소화된 유기 화합물은 용이하게 고순도로 회수될 수 있다.

<52> 촉매의 특정 예는 아세트산, 포름산, 프로피온산, 부티르산, 지방산 및 방향족 카르복실산, 예컨대 임의 치환된 벤조산으로부터 선택된 하나 이상의 카르복실산을 기재로 한다.

<53> 카르복실산의 또다른 특정예는 폴리(카르복실산), 예컨대 디-, 트리- 또는 테트라카르복실산이다. 디카르복실산이 바람직하다.

<54> 첫번째 구현예에서, 촉매는 아세트산을 기재로 한다.

<55> 두번째 구현예에서, 촉매는 치환된 벤조산을 기재로 한다. 이 구현예에서, 방향족 고리는 종종 2- 또는 4-위치에 하나 이상의 치환기를 가진다. 상기 치환기는 유리하게는 니트로기와 같은 유도성 및 메조머성 포획기(mesomeric capturing group) 사이에, 또는 히드록실기, 메톡시기와 같은 알콕시기, 또는 염소 또는 플루오르와 같은 할로겐, 또는 임의로 알킬화된 아미노기, 그 중에서도 특히 디- 또는 트리알킬아미노기와 같은 메조머성 공여 및 유도성 포획기 중에 있다.

<56> 촉매의 구체예는 살리실산, 4-클로로벤조산, 2,4-디클로로벤조산, 4-니트로벤조산 및 2,4-디니트로벤조산으로부터 선택된다.

<57> 세번째 바람직한 구현예에서, 촉매는 지방산을 기재로 한다. 바람직한 예는 부티르산, 발레르산, 카프로산, 헵탄산, 옥탄산(카프릴산), 라우르산, 데칸산 또는 이들의 혼합물로부터 선택된다. 옥탄산(카프릴산)은 이러한 산의 특히 바람직한 예이다.

<58> 네번째 바람직한 구현예에서, 촉매는 폴리(카르복실산)을 기재로 한다. 바람직한 예는 숙신산, 글루타르산 및 아디프산으로부터 선택된다. 아디프산이 바람직하다.

<59> 순수하거나 또는 정제된 촉매는 그대로, 또는 예를 들어, 글리세롤 또는 수성 염산과 같은 반응물 중 하나 또는 예를 들어, 물, 글리세롤 모노클로로히드린 및 디클로로프로판올로부터 선택된 적절한 용매 중의 용액으로 반응기 내로 도입될 수 있다. 촉매의 첨가는 연속적 또는 비연속적 방식으로 수행될 수 있다.

<60> 반응 매질 중의 촉매 농도는, 반응 매질 부피를 최소화하도록 적절히 최적화될 수 있다. "촉매 농도"라는 표현은 산 및 그의 유도체(예를 들어, 에스테르)의 농도를 나타내기 위한 것이다. 촉매 농도는 액체 반응 매질의 kg 당 산 및 산 유도체의 몰, 특히 에스테르 잔기의 몰로 표현된다. 상기 농도는 일반적으로 0.1 mol/kg 이상, 바람직하게는 1 mol/kg 이상, 가장 바람직하게는 2 mol/kg 이상이다. 상기 정의된 바와 같은

촉매 농도는 통상적으로 10 mol/kg 이하, 구체적으로는 8 mol/kg 이하, 보다 구체적으로는 4 mol/kg 이하이다.

<61> 특히, 두번째, 세번째 및 네번째 바람직한 구현예는 특히 반응이 연속적으로 수행될 경우 목적한 화합물을 양호한 수율로 수득할 수 있게 하며, 반응 매질 및 촉매로부터 상기 생성물을 용이하게 분리할 수 있게 한다. 특히 네번째 구현예에서, 반응의 종결 시, 고순도의 염소화된 유기 화합물을 임의로 물과의 혼합물로서 수득할 수 있다. 예를 들어, 에피클로로히드린을 제조하기 위해, 종종 상기 염소화된 유기 화합물, 특히 디클로로프로판올을 사전 정제 없이 후속 반응 단계로 도입시킬 수 있다.

<62> 본 발명에 따른 방법에서, 반응은 일반적으로 20℃ 이상의 온도에서 수행된다. 상기 온도는 종종 60℃ 이상이다. 이는 바람직하게는 80℃ 이상이다. 대략 90℃ 이상의 온도가 더욱 특히 바람직하다. 본 발명에 따른 방법에서, 반응은 일반적으로 최대 160℃ 의 온도에서 수행된다. 상기 온도는 종종 최대 140℃ 이다. 이는 바람직하게는 최대 120℃ 이다.

<63> 다른 구현예에서, 반응은 110℃ 이상의 온도에서 수행된다. 상기 온도는 종종 115℃ 이상이다. 이는 바람직하게는 대략 120℃ 이상이다. 상기 구현예에서, 반응은 일반적으로 최대 160℃ 의 온도에서 수행된다. 상기 온도는 종종 최대 140℃ 이다. 이는 바람직하게는 130℃ 이하이다.

<64> 상기 구현예는, 반응이 연속적으로 수행될 경우 특히 바람직하다.

<65> 또다른 구현예에서, 반응은 160℃ 이상의 온도에서 수행된다. 상기 온도는 종종 170℃ 이상이다. 이는 바람직하게는 대략 180℃ 이상이다. 상기 구현예에서, 반응은 일반적으로 최대 300℃ 의 온도에서 수행된다.

<66> 본 발명에 따른 방법에서, 반응은 일반적으로 0.3 bar 이상의 압력에서 수행된다. 반응은 종종 0.5 bar 이상의 압력에서 수행된다. 상기 압력은 바람직하게는 대략 1 bar (대기압) 이상이다. 본 발명에 따른 방법에서, 반응은 일반적으로 최대 100 bar 의 압력에서 수행된다. 상기 압력은 종종 최대 20 bar 이다. 이는 바람직하게는 최대 15 bar, 가장 바람직하게는 최대 10 bar 이다.

<67> 특히, 염화수소를 염소화제로서 사용할 경우, 염소화된 유기 화합물의 제조 방법에서 반응 생성물은 높은 반응 압력 및 높은 반응 온도의 조합을 고려하여 기기의 부피를 줄일 수 있도록 충분히 안정하다.

<68> 본 발명에 따른 방법의 첫번째 바람직한 측면에서, 반응은 상술한 바와 같은 약한 진공 하에서 수행된다. 이로 인해, 특히 반응 매질이 형성될 때 또는 반응이 진행될 때, 반응 매질로부터 물을 제거할 수 있다.

<69> 본 발명에 따른 방법의 두번째 바람직한 측면에서, 반응은 상술한 바와 같은 증가된 압력 하에서 수행된다. 이는 특히, 적절한 경우, 반응기 내에서 높은 HCl 농도를 유지시켜 반응 속도를 증가시킬 수 있다.

<70> 본 발명에 따른 방법은 바람직하게는 액상에서 수행된다.

<71> 연속 방법에서, 반응물의 부피로 표현된 유량에 대한 반응기 내의 액체 매질의 부피의 비인 거류 시간은 일반적으로 1 시간 이상이다. 유리하게는, 거류 시간은 5 시간 이상이다. 연속 방법에서, 반응물의 부피로 표현된 유량에 대한 반응기 내의 액체 매질의 부피의 비는 일반적으로 50 시간 이하이다. 상기 정의한 바와 같은 2 내지 4 시간의 거류 시간으로 또한 우수한 결과가 수득된다.

<72> 이와 달리, 거류 시간은 글리세롤의 부피로 표현된 유량에 대한 반응기 내의 액체 매질의 부피의 비로 정의될 수 있다. 이 경우, 거류 시간은 일반적으로는 1 시간 이상, 바람직하게는 5 시간 이상이다. 유리하게는, 거류 시간은 10 시간 이상이다. 이 경우, 글리세롤의 부피로 표현된 유량에 대한 반응기 내의 액체 매질의 부피의 비로 정의된 거류 시간은 일반적으로는 100 시간 이하, 바람직하게는 50 시간 이하, 가장 바람직하게는 30 시간 이하이다. 약 20 시간 이하의 거류 시간이 특히 적합하다.

<73> 회분식 (batch) 방법에서, 반응 시간은 일반적으로 1 내지 20 시간이다.

<74> 본 발명에 따른 염소화된 유기 화합물의 제조 방법에서, 적어도 디클로로프로판올은 바람직하게는 염소화된 유기 화합물로 수득된다.

<75> "디클로로프로판올" 이라는 용어는 일반적으로, 본질적으로 1,3-디클로로프로판-2-올 및 2,3-디클로로프로판-1-올로 이루어진 이성질체의 혼합물을 의미하려는 것이다.

<76> 본 발명에 따른 염소화된 유기 화합물의 제조 방법에서, 놀랍게도 1,3-디클로로프로판-2-올에 대한 높은 선택성이 얻어지고, 여기서 이성질체는 에피클로로히드린의 제조의 측면에서 탈염산화(dehydrochlorination) 를 위한

출발 생성물로서 특히 적합하다. 본 발명에 따른 염소화된 유기 화합물의 제조 방법의 이러한 측면에서, 반응 매질은 일반적으로 10 내지 95 중량% 의 디클로로프로판올을 포함한다. 이는 바람직하게는 50 내지 90 중량% 의 디클로로프로판올을 포함한다.

<77> 연속 방법에서 특히 바람직한 한 변형예에서, 액체 반응 매질은 액체 반응 매질의 총 중량에 대해 1 내지 10 중량% 의 디클로로프로판올을 포함한다.

<78> 연속 방법에서 특히 바람직한 또다른 변형예에서, 액체 반응 매질은 액체 반응 매질의 총 중량에 대해 10 내지 50 중량% 의 디클로로프로판올을 포함한다.

<79> 본 발명에 따른 염소화된 유기 화합물의 제조 방법에서, 반응 매질은 일반적으로 1 내지 50 중량% 의 물을 포함한다. 이는 종종 1 내지 15 중량% 의 물을 포함한다. 이는 바람직하게는 최대 10 중량% 의 물을 포함한다. 대략 5 중량% 이하의 수함량이 더욱 특히 바람직하다.

<80> 특정 측면에서, 본 발명에 따른 염소화된 유기 화합물의 제조 방법은, 물 농도가 액체 반응 매질의 총 중량에 대해 1 중량% 이상, 바람직하게는 2 중량% 이상으로 유지되는 액체 반응 매질 내에서 연속적으로 수행된다. 이러한 특정 측면에서, 본 발명에 따른 염소화된 유기 화합물의 제조 방법은, 물 농도가 액체 반응 매질의 총 중량에 대해 15 중량% 이하, 바람직하게는 10 중량% 이하로 유지되는 액체 반응 매질 내에서 연속적으로 수행된다. 물 농도를 8 중량% 이하로 유지하는 것 또한 가능하다.

<81> 첫번째 변형예서는, 상기 염소화 유기 화합물의 제조 방법을, 염소화 유기 용매, 적당한 알콜, 케톤, 에스테르 또는 에테르 등의 하나 이상의 유기 용매의 존재하에서 수행한다.

<82> 글리세롤로부터 및 염화수소로부터 출발하여 클로로디히드록시프로판 및 디클로로프로판올을 합성할 때 생성되는 중질 (heavy) 화합물의 양은, 글리세롤 및 다양한 반응 생성물과 혼화될 수 있는 비-수성 용매을 사용하여 현저히 감소시킬 수 있다. 이러한 비-반응성 용매의 특정 예로서는 디클로로프로판올, 디옥산, 페놀 및 크레졸이 있다. 클로로디히드록시프로판은 또한 디클로로프로판올을 제조할 목적을 가진 글리세롤의 희석제로서 적당하다. 이러한 용매들의 혼합물 역시 적당하며, 클로로디히드록시프로판 및 디클로로프로판올의 혼합물들은 글리세롤에서 출발하는 디클로로프로판올의 제조에 특히 바람직하다. 상기 용매의 작용은 반응 매질 중의 글리세롤 함량이 상기 반응 매질의 전체 질량에 대하여 50 질량% 이하일 경우 특히 유리하며, 이 농도가 30% 미만일 경우 특히 좋다. 이는 유리하게는 10 중량% 미만이다.

<83> 이 변형에서, 상기 반응 매질 중의 용매 함량은 일반적으로 10 내지 95 중량%, 바람직하게는 30 내지 80 중량%이다.

<84> 두번째 변형예에서는, 상기 염소화 유기 화합물의 제조 방법을, 상기 반응의 중질 부산물을 포함하거나 또는 이로 이루어진 유기 용매의 존재하에서 수행한다. "상기 반응의 중질 부산물"에 의해서는, 예를 들어, 적어도 부분적으로 염소화 및/또는 에스테르화될 수 있는 글리세롤 올리고머를 나타내는 것을 의도하였다. 중질 부산물들과 적어도 상기 언급한 것과 같은 부가적인 유기 용매와의 혼합물이 특히 적당하다.

<85> 본 발명에 따른 염소화 유기 화합물의 제조 방법에 대한 또 다른 변형예에서는, 상기 반응 매질에 대하여 증기 탈거 (vapour stripping), 특히 수증기 (steam) 탈거를 수행한다. 이 경우에, 특히 디클로로프로판올에 대한, 1 내지 5, 때로는 2 내지 3 및 바람직하게는 1.5 내지 2.5 mol/ℓ 의 염소화 유기 화합물을 함유한 분획을 수득하는 것이 가능하다. 이 변형예에서, 상기 탈거된 혼합물은 주로 물 및 디클로로프로판올로 구성된다.

<86> 바람직한 변형예에서는, 적어도 물 및 염소화 유기 화합물, 특히 디클로로프로판올을 포함한 분획에 대한 연속적 또는 주기적 회수를 실시한다. 상기 분획은 또한 염화수소를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 분획을, 구성요소들이 형성되는 대로 연속적으로 회수한다. 수득된 분획을 이어서 침전에 의한 분리 조작에 적용시킬 수 있다.

<87> 특정 변형예에서는, 상기 반응을 연속적으로 수행하고 상기 반응으로부터 적어도 물 및 염소화 유기 화합물을 포함한 분획을 연속적으로 또는 주기적으로 회수하는 것을 수행할 때 바람직한 것으로서, 상기 반응 매질에 물, 특히 수증기를 공급한다. 상기 공급은 적당한 공급관에서 기원하는 외래의 물 또는, 임의로는, 또 다른 단위 반응 또는 조작으로부터 회수한 잔류 물에 의해 구현된다.

<88> 상기 공급은 일반적으로는 반응 매질 중의 물 농도를 상기 나타낸 범위 내로 유지하도록 하는 방식으로 이루어진다.

<89> 연속적인 또는 주기적인 회수를 포함한 상기 변형예들은 반응 매질에서부터 출발하여 회수된 기체상을 증류 단계 내로 도입함으로써, 특히 액체 반응 매질과 평형인 기체상을 회수하여 증류 단계 내로 도입함으로써 유효하게 될 수 있다. 적절할 경우, 이 구현예를 적당한 증류 컬럼이 놓인 반응기 내에서 수행할 수 있다. 이 구현예는 염소화제로 수성 염산을 사용할 경우 특히 적당하다. 증류 컬럼을 상기 반응기로부터 분리하여 배열하는 것 역시 가능한데, 이때 이의 액체 기부는 상기 반응 매질로 되돌려 보내질 수 있다. 이 구현예는, 염화수소, 예를 들어 기체 상태 또는 본질적으로 무수성인 염화수소를 염소화제로서 사용할 경우 특히 적당하다.

<90> 이 구현예에서, 반응물, 특히 염화수소 및 글리세롤의 공급 속도, 촉매 공급 속도, 온도, 반응기 용량 및 압력 등의 반응기의 가동 조건은, 바람직하게는 증류시 공급되는 혼합물 중의 염화수소의 농도가 상기 반응 압력에서 상기 2 성분계 (binary) 공비등 (azeotropic) 염화수소-물 혼합물 중의 염화수소의 농도보다 더 낮게 잔존하도록 조절된다. 이 농도를 조절하는 효과적인 방법은 액체 반응 매질에 대한 염화수소 공급을 조절하는 것이다.

<91> 상기 방법에 대한 이 구현예를 바람직하게는 연속적으로 수행한다.

<92> 한 국면에서, 반응기로부터 분리된 증류 컬럼 내로 도입될 분획을 액체 반응 매질로부터 연속적으로 또는 주기적으로, 바람직하게는 연속적으로, 회수하고, 적어도 물 및 염소화 유기 화합물을 분리한다. 상기 증류 단계에서는, 또한 염소화 유기 화합물을 함유한 분획을 분리할 수 있다. 부가적으로, 이 증류 단계에서는 중질 부산물 등의 유기 생성물 및 특히 촉매 및/또는 염화수소를 포함한 하나 이상의 분획을 또한 분리할 수 있으며, 이들을 일반적으로는 상기 반응 매질에 재순환된다. 적절한 환류비를 선택함으로써, 이 양상에서 적어도 물을 포함하고 실질적으로 염화수소가 부재하는 분획을 분리하는 것이 가능하다.

<93> "실질적으로 염화수소가 부재하는"이라는 것은 특히 물을 포함한 분획 내의 염화수소 함량이 물을 포함한 분획의 총 중량에 대하여 10 중량% 이하인 것을 표시하는 것으로 해석되어야 한다. 종종, 이 함량은 5 중량% 이하이고, 바람직하게는 1 중량% 이하이며, 더욱 바람직하게는 0.3 중량% 이하이다. 일반적으로, "실질적으로 염화수소가 부재하는"이라는 것은 특히, 물을 포함한 분획 중의 염화수소 함량이 물을 포함한 분획의 총 중량에 대하여 1 mg/kg 이상, 종종 10 mg/kg 이상임을 표시하는 것으로 해석되어야 한다. 상기 국면에서, 상기 반응 매질 중의 모든 염화수소 및 촉매를 실질적으로 유지하면서 상기 반응동안 형성되고/되거나 상기 반응 매질로부터 반응물과 함께 도입된 물을 제거하는 것이 가능하다.

<94> 상기 디클로로프로판올, 특히 1,3-디클로로프로판-2-올은, 물 및 염화수소와 함께 유사공비등 (pseudoazeotrope) 조성물을 형성한다. 본 발명은 또한 이 유사공비등 조성물에 관한 것이다.

<95> 기본적으로, 유체의 열역학 상태는 하기 4 개의 상호 의존적인 변수들에 의해 정의된다: 압력 (P), 온도 (T), 액체상의 조성 (X) 및 기체상의 조성 (Y). 진정한 공비등 조성물은, 주어진 온도 및 주어진 압력에서, 액체상의 조성 X 가 기체상의 조성 Y 과 정확히 같은 두 가지 이상의 성분을 가진 특별한 계이다. 유사공비등 조성물은 주어진 온도 및 주어진 압력에서, X 가 실질적으로 Y 와 같은 두가지 이상의 성분을 가진 계이다. 실제에서, 이는 이러한 유사공비등계의 구성요소들을 증류로는 쉽게 분리할 수 없음을 의미한다.

<96> 본 발명의 목적상, "유사공비등 조성물"은 특히, 증발 공정에 적용시에, 50 중량% 의 조성물이 증발된 후 잔류 조성물의 증기 압력이 초기 조성물의 증기 압력과 10% 이하의 차이가 나는 특성을 가진 조성물로 해석되어야 한다. 바람직하게는, 이 차이는 5% 이하이다.

<97> 일반적으로, 본 발명에 따른 유사공비등 조성물은 물을 43 내지 63 중량%, 1,3-디클로로프로판-2-올을 23 내지 43 중량% 및 염화수소를 4 내지 24 중량% 로 포함한다. 증류로 분리하기가 특히 어려운 특정 유사공비등 조성물은 그의 비등점이 1011 mbar 에서 106 ℃ 인 것을 특징으로 하는 것일 수 있다. 이는 이 온도 및 압력에서, 53 중량% 의 물, 33 중량% 의 1,3-디클로로프로판-2-올 및 14% 의 염화수소로 이루어진다. 이 공비등 조성물은 대략 40 ℃ 미만, 또는 심지어 25 ℃ 이하의 온도에서, 고밀도 유기상 및 보다 가벼운 수성상으로 분리되는 것으로 관찰되었다. 상기 유기상은 1,3-디클로로프로판-2-올을 상당량으로, 예를 들어 유기상의 총 중량의 50 중량% 이상, 바람직하게는 80 중량% 이상 함유하며, 상기 유기상은 또한 물 및 염화수소를 함유한다.

상기 수성상은 물, 염화수소 및 소량의, 예를 들어 상기 수성상의 총 중량의 50 중량% 이하, 바람직하게는 30 중량% 이하의 1,3-디클로로프로판-2-올을 함유한다. 경사분리법 (decantation) 을 실시하여, 상기 디클로로프로판올을 함유한 유기상을 상기 수성상으로부터 분리할 수 있으며, 후자는 상기 증류물의 환류에 재사용된다.

<98> 물-염화수소-디클로로프로판올 3 성분계 조성물의 액체-증기 평형 특성을 이용하면 상기 제조 반응으로부터 특히 디클로로프로판올 및 물을 포함한 반응 생성물을 회수할 수 있는 한편, 동시에 대부분의 촉매(들) 및 반응물(염화수소 포함)을 상기 반응기로 재순환시킬 수 있는 것으로 나타났다.

<99> 바람직한 구현예에서는, 상기 반응 매질의 분획의 분리를 증류 단계로 수행하며, 상기 증류 단계로 공급된 물질 전체의 염화수소 농도는 상기 증류 압력에서 의 상기 2 성분계 공비등 조성물 염화수소/물 중의 염화수소 농도보다 더 낮다.

<100> *결과적으로, 본 발명은 또한 적어도 물, 디클로로프로판 및 염화수소를 함유한 혼합물의 분리 방법에 관한 것으로서, 이때 상기 혼합물을 증류 단계에서 분리시키며, 이때 상기 증류 단계에 공급된 물질 전체의 염화수소 농도는 상기 증류 압력에서의 상기 2 성분계 공비등 조성물 염화수소/물 중의 염화수소 농도보다 더 낮다.

<101> 예를 들어 물을 첨가하여 상기 증류 단계에 공급된 물질 전체 내의 염화수소 함량을 조절하는 것이 가능하다. 이러한 첨가는, 예를 들어 증류 단계에 사용된 증류 컬럼의 보일러 내로 증기를 주입하거나, 또는 예를 들어 증류 컬럼의 상부에서 회수한 분획의 경사분리법으로 수득할 수 있는 수상 (water phase) 을 상기 증류 단계에 재순환시킴으로써 실시가능하다.

<102> 적당한 염화수소 최대 농도는, Bonner 및 Titus (J. Amer. Chem. Soc. 52, 633 (1930)) 에 의해 공개된 것으로서 이하 하기 표에서 부분적으로 재인쇄된, 공비등 염화수소에 대한 액체-증기 평형 데이터에 일치하도록, 조작 압력이 보다 높을 때 약간 감소한다:

<103>

압력 (토르)	온도 (°C)	공비혼합물 중의 HCl (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

<104> 이러한 조건에서, 상기 정의된 바와 같이 물을 포함하고 실질적으로 염화수소가 부재하는 분획은, 상기 반응 혼합물 또는 상기 액체 반응 혼합물 위의 기체상으로부터 증류, 예컨대 상기 기체상으로부터 회수한 물질의 증류, 바람직하게는 상기 증류 컬럼의 상부의, 물을 포함한 분획 수득에 의해 회수가능하다.

<105> 예를 들어, 대기압 (101,3 kPa) 에서는, 반응 매질과 접촉하는 기체상 중의 염화수소 농도가 약 20.22 중량% 미만일 경우, 상기 반응기 기체상을 증류함으로써, 디클로로프로판올을 23 중량% 함유한, 물 및 디클로로프로판올의 2 성분계 공비등 조성물을 수득할 수 있다.

<106> 디클로로프로판올이 물을 함유한 분획의 회수에 의해 상기 반응 매질로부터 완전히 제거되지 않는 경우에는, 적어도 디클로로프로판올을 함유한 반응 매질의 분획을 회수할 수 있다.

<107> 본 발명에 따른 염소화 유기 화합물의 제조 방법의 상기 국면에서는, 50 내지 95 중량% 의 디클로로프로판올 및 50 중량% 이하의 물을 포함한 하나 이상의 분획이 일반적으로 회수된다. 바람직하게는, 이 분획은 75 내지 99.9 중량%, 종종 75 내지 99 중량% 의 디클로로프로판올 및 0.01 내지 25 중량%, 종종 1 내지 25 중량% 의 물을 포함한다.

<108> 바람직하게는 상기 회수는 증류 또는 증발로 수행된다. 예를 들어, 모노클로로프로판디올 및, 임의로는, 글리세롤 및 촉매를 포함하는 상기 단계 동안 수득되는 기타 분획들은 염소화제를 이용한 반응에 재사용될 수 있다. 상기 기술한 것과 같이 반응의 중질 부산물, 특히 염소화 폴리글리세롤을 포함한 하나 이상의 분획을 분리하는 것도 가능한데, 이들을 파괴시키거나 또는 임의로는 예를 들어 탈염소화에 의한 폴리글리세롤의 제조 방법에 사용할 수 있다.

<109> 상기 증류 또는 증발을 일반적으로는 20 ℃ 이상의 온도에서 수행한다. 이 온도는 종종 60 ℃ 이상이다. 이는 바람직하게는 70 ℃ 이상이다. 상기 증류 또는 증발을 일반적으로는 180 ℃ 이하의 온도에서 수행한다. 이 온도는 바람직하게는 140 ℃ 이하이다.

<110> 상기 증류 또는 증발을 일반적으로는 0.001 bar 초과의 압력에서 수행한다. 이 압력은 바람직하게는 대략 0.003 bar 이상이다. 상기 증류 또는 증발은 일반적으로는 1 bar 이하의 압력에서 수행한다. 상기 압력

은 종종 0.5 bar 이하이다. 이는 바람직하게는 0.2 bar 이하이다.

<111> 상기 증류 또는 증발 조작은, 증류 컬럼을 이용하거나 또는 증발기, 필름 증발기 또는 대안적으로는 박막 증류 장치 (wiped film evaporator) 를 이용하여 실시가능하다. 잔류물 중 회수가능한 분획들은 유리하게는 내부 또는 외부 응축기 (condenser) 를 가진 박막 증류 장치를 이용하여 이로부터 분리가능하다.

<112> 특정 변형에서는, 디클로로프로판올을 하기를 포함하는 방법에 따라 제조한다:

<113> (a) 글리세롤을 염소화제와 접촉시켜 적어도 클로로프로판디올을 포함한 생성물의 분획을 수득하는 제 1 반응 단계;

<114> (b) 임의로 생성물들의 분획의 적어도 일부를, 건조 공정에 적용함;

<115> *(c) 임의로 건조된 생성물의 분획 중 적어도 일부를 상기 클로로프로판디올의 적어도 일부를 상기 염소화제와 반응시키는 제 2 반응 단계에 도입함.

<116> 이 변형에서 단계 (a) 및 (c) 를 바람직하게는 본 발명에 따른 염소화 유기 화합물의 제조 방법에 대하여 상기 기술한 조건 하에서 및 바람직한 것들로써 수행한다. 그러나, 단계 (a) 의 반응을, 바람직하게는 반응 매질 총 중량에 대해 20 내지 80 중량% 범위의 농도로 물의 존재하에서 수행하는 것이 바람직하다.

<117> 단계 (b) 는 예를 들어, 단계 (a) 또는 (c) 의 반응기들 중 하나 이상에서의 탈거 공정에 의해 또는 상기 반응기 외부의 재순환관에 위치한 증발기를 이용하여 수행할 수 있다. 또 다른 바람직한 변형예에 따르면, 상기 물을 막분리기술 (membrane technique) 을 이용하여 제거한다.

<118> 본 발명에 따른 유기 화합물, 특히 디클로로프로판올의 제조 방법을, 예를 들어, 다단 (cascade) 반응기 내에서, 하나 이상의 플레이트 컬럼 내에서 또는 하나 이상의 버블 컬럼 (bubble column) 내에서, 또는 상기 반응기들을 조합하여 수행할 수 있다.

<119> 상기 반응기는 내부 교반을 이용하거나 또는 상기 반응기 외부의 재순환관을 이용하여 교반되는 유형인 것이 효과적일 수 있다.

<120> 본 발명에 따른 방법에서, 상기 반응 매질을 가열하는 경우, 가열은 예를 들어, 자켓 (jacket) 을 이용하거나 또는 내부 열 교환기를 이용하여 이루어질 수 있다. 또한 상기 반응기 외부의 재순환관 상의 열 교환기를 이용하여 가열을 수득할 수도 있다. 임의로는, 자켓 및 상기 반응기 외부의 재순환관 상의 열 교환기를 조합하여 사용하여 상기 가열을 달성한다.

<121> 특히 본 발명에 따른 방법을 연속 모드 또는 첨가-회분식 (fed-batch) 모드로 실시할 때, 부차 반응들에 의해서 반응기 내에 휘발성이 낮은 부산물의 형성이 초래될 수 있는데, 이들 중 다소간은 염소화된 글리세롤 올리고머들이다. 이 형성은 반응 매질의 부피를 점차적으로 증가시킬 수 있고, 상기 부피를 적절한 수준으로 유지하기 위하여 상기 반응기에 대한 연속적이거나 불연속적인 정화 (purge) 를 필요로 할 수 있다.

<122> 적절한 경우, 상기 정화 조작 도중 제거된 촉매 양은 동등량의 순수 또는 정제된 촉매의 도입에 의해 보충될 수 있다.

<123> 반응 혼합물 유래의 정화물에 포함된 촉매는 정제 처리 후 반응기에서 경제적으로 재순환될 수 있다. 예를 들면, 수중에서 낮은 가용성을 지닌 촉매는, 바람직하게는 30℃ 보다 높은 온도, 바람직하게 50℃ 이상 온도에서 실시되는 가수분해 처리에 적용될 수 있고, 이어서, 분리 단계, 예를 들면 경사분리(decantation), 여과 또는 추출될 수 있다. 아디프산의 경우에는, 냉각 및 여과 후 정화물의 산 가수분해가 양호한 수율로 고 순도의 결정화 아디프산 회수를 유도한다는 것을 발견되었다.

<124> 무수 HCl이 사용될 때, 글리세롤을 포함하는 액체 스트림이 HCl 의 현 스트림(stream) 에 대항하도록 하는 것이 바람직하다. 여러 개의 반응기 내에서 상기 방법이 실시될 때, HCl은 예를 들면, 분자체와 같은 적합한 고체 상에 대한 흡수, 또는 적합한 막을 통한 역삼투로써 2 개의 반응기 사이에서 유리하게 건조된다.

<125> 본 발명에 따른 방법의 특정 구현예는 종종 디클로로프로판올 총 중량에 대해서 90중량% 이상의 디클로로프로판올 함량을 가진 농축된 디클로로프로판올을 특히 경제적으로 수득하는 것을 가능하게 한다. 상기 접근법을 이용함으로써, 80% 초과의 이성질체 순도를 가진 1,3-디클로로프로판-2-올을 주된 이성질체로서 수득하는 것이 가능하다.

<126> 본 발명의 특정 구현예에서, 디클로로프로판올이 본 발명에 따른 염소화 유기 화합물 제조 방법에서 수득될 때,

상기 디클로로프로판올 일부는 하나 이상의 기타 알코올의 존재하에서, 더욱 특히, 예컨대 비스페놀 A 와 같은 폴리올의 존재하에서, "에폭시" 수지 또는 그의 사용가능한 단량체를 수득하도록 탈염산화 조작에 적용될 수 있다. 본 발명에 따른 디클로로프로판올 제조 방법의 주된 이성질체인, 1,3 디클로로프로판올은 이에 따라 수득된 중합체 또는 단량체의 선형 구조를 유지 가능하게 하므로, 상기 조작에 특히 적합하다. 이것은 현 공업 방법에 의한 주된 생산물로서 수득되는 2,3-이성질체의 경우는 아니다.

<127> 또한, 본 발명은 특히 에피클로로히드린 또는 에폭시 수지와 같은 유기 화합물 제조를 위한 출발 생성물로서, 전체 디클로로프로판올에 대해 50 중량% 이상의 1,3-디클로로프로판-2-올을 함유하는 디클로로프로판올의 용도에 관한 것이다. 이런 용도에서, 1,3-디클로로프로판-2-올 함량은 종종 전체 디클로로프로판올에 대해 75 중량% 이상이다. 바람직하게는 상기 함량은 80 중량% 이상이다. 전체 디클로로프로판올에 대해 약 99 중량% 이하, 또는 심지어 약 95 중량% 이하의 1,3-디클로로프로판-2-올을 함유하는 디클로로프로판올을 이용해 양호한 결과가 수득되었다. 또한, 본질적으로 1,3-디클로로프로판-2-올로 이루어진 디클로로프로판올은 사용가능하다.

<128> 특정 구현예에서, 본 발명에 따른 염소화 유기 화합물 제조 방법에서 디클로로프로판올이 수득된 경우, 상기 디클로로프로판의 적어도 일부는 후속적으로 바람직하게는 에피클로로히드린을 수득하도록 탈염산화된다.

<129> 예를 들면 알릴 클로라이드로 출발하는 일반적으로 사용되는 에피클로로히드린 제조 방법은, 예를 들어 트리클로로프로판, 트리클로로프로펜, 디클로로프로펜 또는 2-클로로프로프-2-엔-1-올과 같은 염소화 유기 불순물을 함유하는 에피클로히드린을 제조하고, 특정 품질의 에폭시 수지에 에피클로로히드린이 사용되는 경우, 상기 불순물들은 결점을 갖는다. 이러한 유형의 불순물은, 적절한 경우 본 발명에 따라 수득된 에피클로로히드린 내 크게 감소된 농도로 존재한다. 따라서, 본 발명에 따른 방법은 더 적은 번잡한 불순물을 함유하는 고순도의 에피클로로히드린을 제조하는 것을 가능하게 한다.

<130> 특히, 에피클로로히드린은 99.5 중량% 이상의 순도를 보일 수 있다.

<131> 본 발명에 따른 주된 생성물로서 수득될 수 있는 1,3-디클로로프로판-2-올은 탈염산화 반응, 특히 염기성 탈염산화에서, 현재의 공업적 방법에 의한 주된 생성물로서 수득된 그의 2,3-디클로로프로판-1-올 이성질체보다 더 큰 반응성을 갖는다는 점이 주목되어 왔다. 이러한 측면은 합성 매질 내 반응물의 체류 시간을 감소시켜 탈염산화 조작의 선택성을 개선시키는 것을 가능하게 한다.

<132> 더욱이, 본 발명에 따른 방법으로는 에피클로로히드린 제조의 수성 유출액 부피를 감소하고, 또한 예를 들어 염소화 에테르와 같은 유기염소화 부산물 내 상기 유출액 함량을 최소화하는 것이 가능하다.

<133> 1,3-디클로로프로판-2-올은 놀랍게도 에피클로로히드린과 상대적으로 비반응성이고, 에피클로로히드린 합성 동안 상당량의 유기염소화 부산물을 형성하지 않는다.

<134> 특히 상기에서 명기된 1,3-디클로로프로판-2-올 함량을 가진, 정제된 1,3-디클로로프로판-2-올을 에피클로로히드린 합성에 사용하는 것은 염소화 불순물 형성을 급격히 감소시킴으로써 생산 유출액의 품질을 더욱 개선하는 것을 가능하게 한다.

<135> 특정 구현예에 따르면, 수성 반응 매질 내 총 공급물에 대해 1 내지 30 중량% 의 디클로로프로판올이 공급되어 에피클로로히드린이 제조된다.

<136> 바람직한 또 다른 구현예에 따르면, 본 발명에 따른 에피클로로히드린 제조 방법의 반응 매질에는 총 공급량에 대해 30 내지 90 중량% 의 디클로로프로판올이 공급된다. 후자의 변형예에 있어서, 반응 매질에 60 내지 90 중량%, 바람직하게는 65 내지 80 중량% 의 디클로로프로판올이 공급된다. 또한, 총 공급량에 대해 30 내지 65 중량% 의 디클로로프로판올을 유리하게 공급하는 실시가 가능하다.

<137> 상기 구현예는 특히 공정 중 폐기물을 상당히 감소시킬 수 있다.

<138> 본 발명에 따른 에피클로로히드린 제조 방법의 또다른 특정 변형예에서, 디클로로프로판올은 염기에 대해 화학량적 또는 부화학량적 양으로 사용된다. 이러한 경우에서는 디클로로프로판올의 당량 당 1 당량 이상의 염기가 일반적으로 사용된다. 디클로로프로판올 당량 당 1.5 당량 이상의 염기가 종종 사용된다. 상기 경우에서, 디클로로프로판올 당량 당 5 당량 이하의 염기가 일반적으로 사용된다.

<139> 본 발명에 따른 에피클로로히드린 제조 방법의 또 다른 특정 변형예에서, 디클로로프로판올이 염기에 대해 과량 사용되며, 이것은 수율 향상을 가능하게 한다. 이러한 경우, 염기 당량 당 1.1 당량 이상의 디클로로프로

판올이 일반적으로 사용된다. 염기 당량 당 1.5 당량 이상의 디클로로프로판올이 종종 사용된다. 바람직하게는 염기 당량 당 2 당량 이상의 디클로로프로판올이 사용된다. 상기의 경우, 염기 당량 당 5 당량 이하의 디클로로프로판올이 일반적으로 사용된다.

<140> 본 발명에 따른 에피클로로히드린 제조 방법에 공급되는 기타 반응물은 바람직하게 수용액, 특히 NaOH, $Ca(OH)_2$ 및 정제된 가성 염수(caustic brine)로부터 바람직하게 선택되는 하나 이상의 염기의 농축된 용액으로부터 선택된다. 용어 "정제된 가성 염수"는 전기분해 방법에 기초한 격판으로써 제조된 것과 같은 NaCl 을 함유할 수 있는 가성 소다를 지칭하는 것으로 의도된다. 용액 또는 슬러리 중 염기의 함량은, 상기 경우에는 일반적으로 5 중량% 이상, 바람직하게는 10 중량% 이상 및 가장 바람직하게는 약 20 중량% 이상이다. 상기 함량은 일반적으로 60 중량% 이하이다. 약 50 중량% 의 함량이 매우 적합하다.

<141> 공급물은 또한 유기 용매, 예컨대 케톤 또는 에테르, 예를 들면 메틸 에틸 케톤을 포함할 수 있다.

<142> 단일한 공급 또는 바람직하게는 예를 들면 2 또는 3 개의 공급점을 이용하는 단계별 공급이 실시될 수 있다.

<143> 상기 반응 구현예 중 매질은 단일 상 매질, 또는 특히 유기 용매가 사용될 때 2-상 매질일 수 있다.

<144> 특정 변형예에서, 상기에 기재된 디클로로프로판올 제조 방법으로부터 임의적으로 회수된 물의 적어도 일부 공급이 실시된다. 상기 물은 예를 들면 염기성 용액 또는 슬러리를 제조에 사용될 수 있다.

<145> 본 발명에 따른 에피클로로히드린 제조 방법에서, 반응은 일반적으로 0℃ 이상의 온도에서 실시된다. 상기 온도는 종종 20℃ 이상이다. 바람직하게는 30℃ 이상이다. 본 발명에 따른 에피클로로히드린 제조 방법에서, 반응은 일반적으로 140℃ 이하 온도에서 실시된다. 바람직하게는 120℃ 이하이다. 제 1 의 특정 변형예에서, 상기 온도는 25 내지 50℃ 이다. 제 2 의 특정 변형예에서 온도는 60 내지 100℃ 이다.

<146> 본 발명에 따른 에피클로로히드린 제조 방법에서, 예를 들면 증발 또는 역 삼투로써 탈염산화 종결시 존재할 수 있는 물을 적어도 부분적으로 회수하는 것이 특히 유리하다. 하기에 기재되는 상기 회수는 또한 기타 탈염산화 공정, 특히 염기성 용액 또는 슬러리를 이용하는 공정에서 사용될 수 있다.

<147> 상기 회수 조작을 이용하여, 염, 특히 NaCl 에 풍부한 수성 분획 및 수중에 풍부한 분획을 수득하는 것이 가능하다. 염 중에 풍부한 분획은 임의적으로는 적합한 정제 단계 후, 예를 들면 염소 제조를 위한 전기 분해 설비에서 회수 및 사용될 수 있거나, 또는 임의적으로 존재할 수도 있는 유기 화합물 함량을 감량시키려는 의도의 산화 처리에 도입되고, 플랜트로부터 제거될 수 있다. 증발 건조 실시가 또한 가능하고, 바람직하게는 고형으로 회수된 염 제거가 가능하다. 수중에 풍부한 분획은 유리하게는 본 발명에 따른 에피클로로히드린 제조 방법에, 적절하다면, 사용하기 위한 염기성 수용액 또는 슬러리를 제조하는데 사용될 수 있다.

<148> 특정 국면에서, 염, 특히 NaCl 은 탈염산화 조작 도중에, 생산된 에피클로로히드린 몰 당 5 몰 이하, 종종 2 몰 이하, 바람직하게는 1.2 몰 이하의 양으로, 그러나 일반적으로는 1 몰 이상의 양으로 NaCl 가 제거되거나 회수된다. NaCl 은 종종 탈염산화 단계 동안에만 실질적으로 제거된다.

<149> 본 발명은 폴리글리세롤의 제조 방법에 관한 것이며, 본 발명의 용도에 따른, 재생가능한 원료로부터 수득되어 사용되는 글리세롤에 따라서는, 상기 글리세롤이 바람직하게는 하나 이상의 축합제 또는 에피클로로히드린과 접촉된다. 후자 반응에 적합한 조건은 본 출원인에게 허여된 미국 특허 제 4,960,953 호 및 제 5,041,688 호에 기재되어 있다.

<150> 축합제는 산성 또는 염기성 제제일 수 있다. 고형 축합 촉매가 임의적으로 사용될 수 있다.

<151> 본 발명에 따른 폴리글리세롤 제조 방법에서, 상기에 기재된 본 발명에 따른 에피클로로히드린 제조 방법으로부터 유도된 에피클로로히드린이 바람직하게 사용된다.

<152> 본 발명은 또한 에폭시 수지 제조 방법에 관한 것이며, 본 발명의 에피클로로히드린 제조 방법으로 유도된 에피클로로히드린에 따라서는, 상기 기재된 것이 알콜 및/또는 폴리올과 반응한다. 에폭시 수지 제조는 예를 들면, 문헌 [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5.ed., Vol. A9, p. 547-562] 에 기재되어 있다.

<153> 본 발명은 또한 하기에 따른 바이오디젤 및 유기 화합물 제조 방법에 관한 것이다:

<154> (a) 식물성 오일을 글리세롤 이외의 알콜, 바람직하게는 메탄올 또는 에탄올과의 에스테르 교환 반응에 적용하여 하나 이상의 바이오디젤 및 글리세롤을 함유하는 미정제 생성물을 회수함;

<155> (b) 미정제 생성물을 임의적으로 증류와 같은 정제 조작에 적용함;

<156> (c) 단계 (a) 에서 형성된 글리세롤을 본 발명에 따른 유기 화합물 제조 방법에 적용함.

<157> 또 다른 제조 단계 (a) 는, 예를 들면 초대기압 하에서, 식물성 오일을 물과의 가수분해 반응에 적용하여 지방산 및 글리세롤을 포함하는 미정제 생성물의 하나 이상의 혼합물을 제공하도록 하는 단계 및 지방산 혼합물의 에스테르화로 바이오디젤을 수득하는 단계로 이루어질 수 있다.

<158> 본 발명에 따른 유기 화합물 및 바이오디젤 제조 방법의 제 1 변형예에서, 적어도 단계 (a) 및 (c) 는 동일한 제조 위치에서 실시된다.

<159> 본 발명에 따른 유기 화합물 및 바이오디젤 제조 방법의 제 2 변형예에서, 단계 (a) 및 (c) 는 상이한 제조 위치에서 실시된다. 단계 (c) 는 유리하게는 염화수소 또는 염소의 공급원 근처에 위치된다.

<160> 도 1 은 본 발명에 따른 염소화 유기 화합물 제조 방법 실시에 사용될 수 있는 플랜트의 특정 도식을 나타낸다. 상기 플랜트는 3 개의 반응기를 포함한다. 제 1 반응기 (11) 에 글리세롤 및 촉매가 라인 (1) 을 통해 공급된다. 상기 제 1 반응기의 액체 기부 (liquid bottom) 은 라인 (8)을 통해 제 2 반응기 (12) 에 공급되고, 제 2 의 것은 라인 (9) 를 통해 제 3 반응기 (13) 에 공급된다. 기상 HCl 은 라인 (5) 를 통해 제 3 반응기로 공급되고, 액상 중의 후자 탈기물은 액상으로 라인 (14) 를 통해 제 2 반응기에 공급되고, 상기 탈기물 자체는 라인 (15)를 통해 제 1 반응기에 공급된다. 각각의 반응기에서, 반응에 의해 형성된 물은 그것이 생산되면서 반응기의 가스 제거와 함께 제거된다. 따라서 제 1 반응기의 가스제거를 통해 물 전부는 이탈한다.

<161> 특히 바람직한 온도 및 체류 시간은 도 1 에 나타난 바와 같이, 반응기 (11) 에서는 100℃ 및 3시간이고, 반응기 (12) 에서는 130℃ 및 8 시간이며, 반응기 (13) 에서는 130℃ 및 8 시간이다.

<162> 제 1 반응기의 탈기는 컬럼 (16) 를 이용하고, 이의 잔류물은 다시 상기 반응기로 되돌려진다. 산이 제거된 물이 컬럼 (17) 의 상부에 존재한다. 물을 동반하는 디클로로프로판올은 공비등증류(azeotropy)로써 내보내서 분리하고 라인 (2) 를 통해 제 2 반응기로 재순환된다.

<163> 제 3 반응기를 이탈하는 디클로로프로판올, 촉매 및 중질 생성물은 이후 컬럼 (18)에서 증류로 분리되고, 디클로로프로판올은 라인 (7)를 통해 상부에서 회수될 수 있고, 촉매 및 중 생성물은 라인 (8)을 통해 하부에서 회수될 수 있다. 컬럼은 바람직하게는 0.1 바아의 진공하에서 작용한다.

<164> 컬럼 공급물은 여과기 (19) 를 통해 여과되어, 미정제 글리세롤에 나타날 수 있는 고체 입자가 제거될 수 있다.

<165> 컬럼 (18) 의 중질 생성물은 반응기 (11) 로 재순환되거나 재순환되지 않을 수 있다.

<166> 도 2 는 본 발명에 따른 디클로로프로판올의 제조 공정을 수행하는데 사용될 수 있는 플랜트에 대한 바람직한 특정 도식을 보여준다: 라인 (21) 을 통해 글리세롤이, 그리고 라인 (22) 를 통해 촉매가 연속식 또는 회분식으로 반응기 (20) 으로 공급되고, 무수 또는 수용액 중 염화수소의 공급이 라인 (23) 을 통해 연속식 또는 회분식으로 수행되고, 반응기 (20) 으로부터 생성된 증기가 라인 (24) 를 통해 증류 컬럼 (30) 으로 공급되고, 컬럼 (30) 으로부터의 스트림 (stream) 이 라인 (26) 을 통해 회수되어, 경사분리기 (31) 로 공급되고, 여기서 수상 및 유기상이 분리된다. 분리된 수상의 분획은 라인 (27) 을 통해 컬럼의 상부로 임의 재순환되어 환류를 유지시킨다. 디클로로프로판올의 생성물은 라인 (29) 를 통해 회수되는 유기상과 라인 (28) 을 통해 회수되는 수상에 분배된다. 컬럼 (30) 으로부터의 잔류물은 라인 (25) 를 통해 반응기로 재순환될 수 있다. 중질 부산물은, 반응기의 액체 기부에 위치하는 정화기 (32) 를 통해 반응기로부터 임의 제거될 수 있다.

<167> 이 도식에 따라 얻어진 결과를 실시예 12 에 상술한다.

<168> 공정의 이러한 변형은, 출발 물질로부터의 반응으로부터 발생되고/되거나 반응기 또는 컬럼의 하부로 공급될 수 있는 거의 모든 물을 공비등증류에 의해 상부에서 제거하고, 두 이성질체의 합에 대해 99.5 중량% 초과가, 염화수소 및 탄화수소 사슬에 관련하여 99 중량% 초과의 선택도를 갖는 매우 고순도의 디클로로프로판올의 혼합물을 수득하도록 한다.

<169> 도 3 은 본 발명에 따른 디클로로프로판올의 제조 공정 수행에 사용될 수 있는 플랜트에 대하여 추가의 바람직

한 도식을 보여준다: 라인 (41) 을 통해 글리세롤이, 그리고 라인 (42) 를 통해 촉매가 연속식 또는 회분식으로 반응기 (33) 으로 공급되고, 무수 또는 수용액 중 염화수소가 라인 (43) 을 통해 연속식 또는 회분식으로 공급되고, 반응기 (33) 으로부터 생성된 증기가 라인 (34) 를 통해 증류 컬럼 (42) 로 공급되고, 컬럼 (42) 으로부터의 잔류물이 라인 (35) 를 통해 반응기 (33) 으로 재순환되고, 반응기 하부로부터의 정화물이 라인 (37) 을 통해, 일부 탈거 작업이, 예를 들어, 질소 또는 수증기를 이용한 기체 일소 또는 가열에 의해 수행되는 탈거장치 (stripper) (44) 로 공급되고, 스트림 (37) 로부터의 대부분의 염화수소를 함유하는 기상은, 라인 (38) 을 통해 컬럼 (42) 로 또는 라인 (45) 를 통해 반응기 (33) 으로 재순환되고, 탈거장치 (44) 로부터 발생하는 액상이 라인 (39) 를 통해 증류 또는 탈거 컬럼 (43) 으로 공급되고, 디클로로프로판올의 주요 분획이 라인 (40) 을 통해 컬럼의 상부로부터 수거되고, 컬럼 잔류물이 라인 (41) 을 통해 반응기 (33) 으로 재순환된다. 탈거는 질소 또는 수증기를 이용하거나 가열에 의해 수행될 수 있다. 중질 부산물은 반응기의 액체 하부에 위치하는 정화기 (46) 를 통해 반응기로부터 임의 제거될 수 있다.

<170> 공정의 이러한 변형예는, 출발 물질로부터의 반응으로부터 발생되고/되거나 반응기 또는 컬럼의 하부로 공급될 수 있는 거의 모든 물을 공비등증류에 의해 상부에서 제거되도록 한다. 앞서 언급한 것 보다 더 바람직한 이 도식은, 앞서 언급된 도식에 의해 나타나는 장점에 더하여, 한정된 수증기 소비를 가능하게 한다.

<171> **[실시예]**

<172> 하기 실시예들은 본 발명을 설명하기 위한 것이지만, 본 발명을 제한하는 것은 아니다.

<173> 실시예 1

<174> 453 g 의 글리세롤 (4.92 몰) 및 29.5 g 의 빙초산 (0.49 몰) 의 혼합물을 20 분 동안 교반하면서 110 ℃ 에서 가열했다. 이후, 무수 염화수소를, 프로그램된 유량 (2 시간 동안 5.2 몰/시간, 100 분 동안 3.8 몰/시간, 최종적으로, 317 분 동안 1.3 몰/시간) 으로 넣었다. 총 23.6 몰의 염화 수소를 도입하였다. 시행 종결시 반응 혼합물의 분석을 표 1 에 나타내었다. 글리세롤의 전환율은 99.1% 였고, 글리세롤에 대한 글리세롤 관련 중질 생성물 (디글리세롤 및 염소화 디글리세롤) 의 관점에서 선택도는 0.4% 이다.

<175> 실시예 2

<176> 110 g 의 글리세롤 (1.20 몰), 257 g 의 1-클로로-2,3-디히드록시프로판 (2.32 몰) 및 21 g 의 빙초산 (0.35 몰) 의 혼합물을 20 분 동안 교반하면서 110 ℃ 에서 가열하였다. 이후, 무수 염화 수소를 연속 설정된 유량 (26 분 동안 4.76 몰/시간, 71 분 동안 2.04 몰/시간, 4 시간 동안 0.62 몰/시간, 최종적으로 10 시간 동안 0.3 몰/시간) 에 따라 상기 혼합물에 넣었다. 총 10.0 몰의 염화 수소를 도입하였다. 시행 종결시 반응 혼합물의 분석을 표 1 에 나타내었다. 글리세롤의 전환율은 99.5% 였고, 중질 생성물 (디글리세롤 및 염소화 디글리세롤) 의 관점에서 선택도는 0.03% 였다.

<177> 표 1

<178>

	시행 1 (g/kg)	시행 2 (g/kg)
글리세롤	4.6	0
1-클로로-2,3-디히드록시프로판	166	55
2-클로로-1,3-디히드록시프로판	40	6.6
1,3-디클로로프로판-2-올	475	711
2,3-디클로로프로판-1-올	11	20.8
디글리세롤	1	0
단일염소화 디글리세롤	3	0.4
아세트산	21	23
유기 아세테이트	43	29.5
물	178	121
염산	58.8	57.7

<179> 실시예 3-7

<180> 염산 수용액, 글리세롤, 유기산 및 디클로로프로판올을, 시행 온도로 자동 온도 설정된 350 ml 유리 반응기로 일정 유량으로 공급하였다. 액체의 부피를 일정하게 유지시키기 위해, 대기압에서 기능하는 반응기에 일류계 (overflow system) 를 장착시켰다. 증기화된 반응 혼합물 분획을 반응기에서 비워내고, 주위 온도에서 응축시켰다. 응축물은 2 개의 상으로 분리되었다: 주로 디클로로프로판올을 함유하는 농후한 (dense) 유기

상, 및 미반응된 대부분의 염산을 함유하는 경질 수상. 일류 유출구 (outflow outlet) 에서 수거된 액체 혼합물은 디클로로프로판올 생성물의 잔여분을 함유했다.

<181> 실시예 3 은 촉매로서의 아세트산 및 진한 염산의 용도를 기술한다. 사용된 촉매의 대부분 (55%) 은 반응 액체로부터 증발되었고, 응축물에서 발견되었다.

<182> 실시예 4 는 아세트산을 카프릴산으로 대체함으로써 제공되는 개선을 설명한다. 이 경우, 보다 한정된 분획 (10%) 의 산이 반응기로부터 증발된 것을 알아내었다.

<183> 실시예 5 내지 7 은 반응 온도의 효과를 증명하였다. 최선의 결과가 120 ℃ 의 초과에서 얻어졌다.

<184> *실시예 8 내지 11

<185> 실시예 3 내지 7 에 기재된 반응기를 변형함으로써, 증기화된 반응 매질의 분획을 증류 컬럼으로 성공적으로 정류하였다. 오직 염산, 글리세롤 및 촉매가 일정한 유량으로 반응기에 도입되었다. 컬럼의 환류비는 50% 로 고정했다. 형성된 디클로로프로판올의 공비등증류 연행을 제공하기에 충분한 양의 물로 희석된 공비등 염산을 사용하여 얻어진 결과가 실시예 8 내지 10 하에 표에 자세히 제공된다. 최적의 염산 전환 및 디클로로프로판올 선택도가 대략 130 ℃ 에서 관찰되었다. 증류된 분획의 분석 결과, 한정된 양의 카르복실산으로 인한 디클로로프로판올의 오염이 거의 나타나지 않았다.

<186> 실시예 11 은 아디프산을 사용하여 얻어진 우수한 결과를 설명한다.

<187> 다양한 제어 매개변수 및 또한 시행 3 내지 11 에서 얻어진 결과가 표 2 에 자세히 제공된다.

연속 시행 번호		3	4	5	6	7	8	9	10	11
보일러 온도	℃	123	121	123.1	130	117.6	146.4	130	119.4	131.6
농축 aq. HCl	몰/kg	9.59	9.59	5.29	5.29	5.29	3.95	3.95	3.95	3.94
유기산의 성질		아세트산	카프릴산	카프릴산	카프릴산	카프릴산	카프릴산	카프릴산	카프릴산	아디프산
공급 유량										
글리세롤	g/h	30	30	30	30	30	22	22	22	25.6
1,3-디클로로프로판-2-올	g/h	42	42	42	42	42	0	0	0	0
유기산	g/h	3.9	9.41	9.41	9.41	9.41	6.21	6.21	6.21	3.6
Aq. HCl	g/h	79	79.5	149	163	148	98.7	98.7	98.7	153.5
전체적 전환 및 선택도										
HCl 전환율	(%)	57.3	60.7	51.2	45.9	36.3	80.0	91.6	87.4	87.6
글리세롤 전환율	(%)	87.8	91.8	93.0	95.2	86.4	97.7	96.7	95.0	99.4
증류액 중 Org. Ac. / 사용된 Org. Ac.	몰/몰	0.55	0.02	0.11	0.13	0.16	0.11	0.14	0.20	<0.0005
모노클로로프로판디올 선택도	(%)	61.9	56.0	51.0	57.2	47.0	27.8	29.6	25.1	7.4
디클로로프로판디올 선택도	(%)	29.7	27.1	29.5	39.7	20.4	42.8	60.3	55.2	82.3
올리고머 선택도	(%)	0.9	0.4	0.6	0.8	0.6	1.2	1.6	1.1	

<188>

<189> 실시예 12 (도 2)

<190> 반응기 (20) 에 글리세롤 및 33 중량% 의 염산 용액을 질량비 1/2.36 의 상대 유량으로 연속적으로 공급했다. 체류 시간은 20 시간이었고, 반응 매질 중 아디프산 농도는 kg 당 3 몰이었다. 반응기는 대기압 및 130 ℃ 에서 조작되었다. 55.3 % 의 물, 9.1 % 의 염화 수소, 9.4 % 의 디클로로프로판올 및 25.1 % 의 글리세롤 모노클로로히드린을 함유하는 증기상이 생성되었다. 액상의 반응 혼합물은 7.7 % 의 물 및 1.24 % 의 염화 수소를 함유하였다. 컬럼 (30) 으로부터 제거된 기상이 25 ℃ 에서 응축되었고, 경사분리기 (31) 에서 경사분리되었다. 환류비를 조절하여, 경사분리기로부터의 수상의 적절량을 재순환시킴으로써 컬럼의 상부에서 디클로로프로판올의 생성물 전부를 회수하였다.

<191> 경사분리기의 유출구에서, 15.0 % 의 디클로로프로판올을 함유하는 수상 및 88 % 의 디클로로프로판올을 함유하는 유기상을 회수하였다. 디클로로프로판올의 수율은 93 % 였다. 두 상의 분석 결과, 함량이 0.1 % 를

초과할 어떠한 유기 오염물도 나타나지 않았다. 수상의 염산 함량은 0.037 % 였고, 아디프산 함량은 18 mg/kg 이었다.

<192> 실시예 13 (반응 혼합물 정화에 의한 아디프산의 정제)

<193> 연속 공정으로부터 표본 추출되고, 여기서 하기 표에 그 조성이 재기록된 반응 혼합물을 가수분해 처리하였다.

	단위	농도
HCl	(g/kg)	1,4
물	(g/kg)	50,0
디클로로프로판올	(g/kg)	271
3-클로로-1,2-프로판디올	(g/kg)	71
2-클로로-1,3-프로판디올	(g/kg)	13
글리세롤	(g/kg)	3
아디프산	(g/kg)	26
디글리세롤 디클로로히드린	(g/kg)	0,9
디글리세롤	(g/kg)	<1
디클로로프로판올 아디페이트 모노에스테르	(g/kg)	96
글리세롤 모노클로로히드린 아디페이트 모노에스테르	(g/kg)	108
글리세롤 아디페이트 모노에스테르	(g/kg)	6,7
디글리세롤 디클로로히드린 아디페이트 모노에스테르	(g/kg)	64
디글리세롤 모노클로로히드린 아디페이트 모노에스테르	(g/kg)	8,8
카르복실산 + 카르복실산 에스테르 (군)	(mol/kg)	4,54

<194>

<195> 250 g 의 상기 표본을 Dean-Stark 분리기가 장착된 둥근 바닥 플라스크에 두었다. 공비등 염화 수소 (100.2 g) 및 물 (36.26 g) 을 상기 플라스크에 첨가하였다. 혼합물을 10 시간 동안 환류시켰다. 처리 후, 88 % 의 디클로로프로판올 및 12 % 의 물을 함유하는 유기상 79.2 g 을, 15% 의 디클로로프로판올로 포화된 수상 18.1 g 과 함께 Dean-Stark 에서 수득하였다. 플라스크는 100 ℃ 에서 분획된 혼합물 284 g 을 포함하였다.

<196> 가수분해된 혼합물의 첫번째 분획 (134.3 g) 을 교반하에 실온으로 냉각시켰다. 1.5 시간 후, 41.9 g 의 결정성 백색 고체를 여과에 의해 단리시켰다. 추가의 20 시간 후, 신규한 일군의 결정 6.7 g 을 첫번째 여과액으로부터 단리시켰다. 두 고체 및 제 2 여과액의 조성이 다음 표에 자세히 기재된다. 80 내지 84 % 순도의 아디프산 결정이 87 % 의 회수율로 수득되었다.

	단위	고체 1	고체 2	제 2 여과액
HCl	(g/kg)	18,3	19,2	75,6
물	(g/kg)	63,5	80,5	338
디클로로프로판올	(g/kg)	42	50	184
3-클로로-1,2-프로판디올	(g/kg)	41	51	176
2-클로로-1,3-프로판디올	(g/kg)	13	16	55
글리세롤	(g/kg)	8,3	12	36
아디프산	(g/kg)	843	801	33
디글리세롤 디클로로히드린	(g/kg)			2,4
디글리세롤	(g/kg)	1,2	0,8	1,8
디클로로프로판올 아디페이트 모노에스테르	(g/kg)	0,8	1	4,2
글리세롤 모노클로로히드린 아디페이트 모노에스테르	(g/kg)	9,7	14	38
글리세롤 아디페이트 모노에스테르	(g/kg)	2,7	3,7	14
디글리세롤 디클로로히드린 아디페이트 모노에스테르	(g/kg)	1,5	2,3	6
디글리세롤 모노클로로히드린 아디페이트 모노에스테르	(g/kg)	1,1	1,6	4,3
카르복실산 + 카르복실산 에스테르 (군)	(mol/kg)	11,27	10,59	1,12

<197>

<198> 가수분해된 혼합물의 두번째 분획 (114.7 g) 에 28.2 g 의 물을 첨가한 후, 교반하에서 실온으로 냉각하였다. 1.5 시간 후, 27.7 g 의 결정성 백색 고체를 여과에 의해 단리시켰다. 추가의 20 시간 후, 신규한 일군의 결정 7 g 을 제 1 여과액으로부터 단리시켰다. 물에 의한 희석으로 보다 순수한 아디프산 결정 (91 ~ 93 % 의 순도) 이 75 % 의 보다 낮은 전체적 회수율이 야기되었다. 회수된 고체는 중질 부산물을 함유하지 않았다.

<199>

	단위	고체 1	고체 2	제 2 여과액
HCl	(g/kg)	8,5	8,7	55,4
물	(g/kg)	54,5	28,5	499,0
디클로로프로판올	(g/kg)	24	21	136
3-클로로-1,2-프로판디올	(g/kg)	22	24	135
2-클로로-1,3-프로판디올	(g/kg)	7	7,5	43
글리세롤	(g/kg)	5,1	5,6	28
아디프산	(g/kg)	912	928	62
디글리세롤 디클로로히드린	(g/kg)	0	0	2,1
디글리세롤	(g/kg)	< 0.5	0	0,5
디클로로프로판올 아디페이트 모노에스테르	(g/kg)	0	0	1,7
글리세롤 모노클로로히드린 아디페이트 모노에스테르	(g/kg)	0	0	18
글리세롤 아디페이트 모노에스테르	(g/kg)	0	0	6,9
디글리세롤 디클로로히드린 아디페이트 모노에스테르	(g/kg)	< 0.5	0	0,5
디글리세롤 모노클로로히드린 아디페이트 모노에스테르	(g/kg)	0	0	0,5
카르복실산 + 카르복실산 에스테르 (군)	(mol/kg)	12,38	13,46	1,16

발명의 효과

<200> 본 발명에 의하여 출발 생성물로서의 재생가능한 원료로부터 수득되는 글리세롤를 사용하여 유기 화합물 제조할 수 있다. 본 발명은 다수의 유기 화합물을 수득하는 것을 가능하게 하는 동시에 천연 오일 공급원의 소비를 최소화하는 것을 가능하게 한다. 재생가능한 원료로부터 유도된 글리세롤은 유기 화합물, 특히 탄소 원자 갯수가 3 배수인 탄소 원자 갯수의 유기 화합물 제조를 위한 반응에 즉시 유효하게 사용될 수 있다. 필요한 경우, 유기 화합물 제조에 사용되는 견지에서 미정제 글리세롤이 즉시 정제될 수 있다.

도면의 간단한 설명

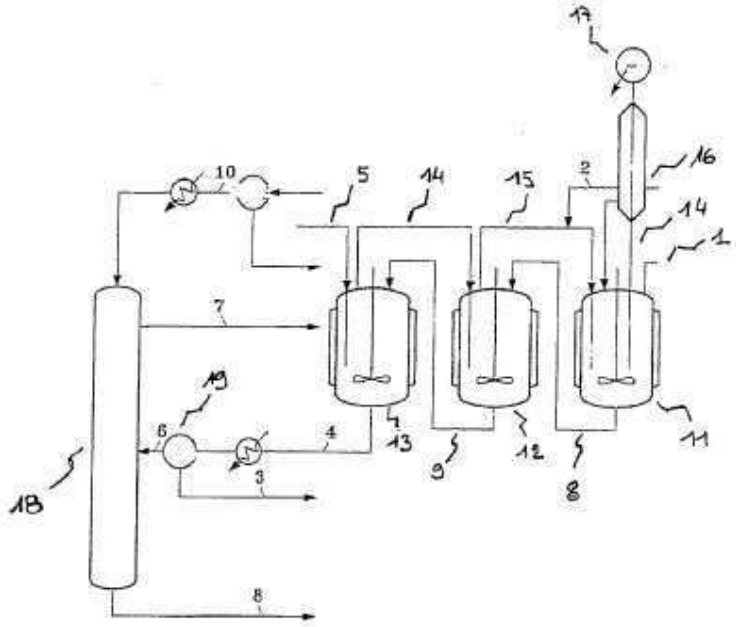
<1> 도 1 은 본 발명에 따른 염소화 유기 화합물 제조 방법 실시에 사용될 수 있는 플랜트의 특정 도식을 나타낸다.

<2> 도 2 는 본 발명에 따른 디클로로프로판올의 제조 공정을 수행하는데 사용될 수 있는 플랜트에 대한 바람직한 특정 도식을 보여준다

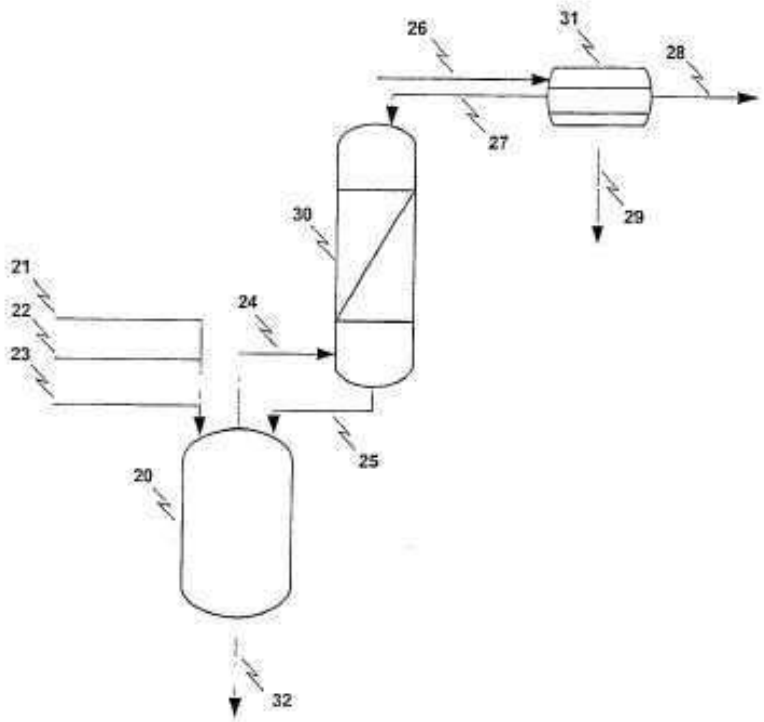
<3> 도 3 은 본 발명에 따른 디클로로프로판올의 제조 공정 수행에 사용될 수 있는 플랜트에 대하여 추가의 바람직한 도식을 보여준다

도면

도면1


17
16
14
1
10
5
14
15
2
7
19
6
4
13
3
18
9
12
8
11
8

도면2


26
31
28
27
29
30
21
22
23
24
25
20
32

도면3

