



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년06월19일
 (11) 등록번호 10-1990384
 (24) 등록일자 2019년06월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C07C 29/60 (2006.01) C07C 29/80 (2006.01)
 C07C 33/03 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 C07C 29/60 (2013.01)
 C07C 29/80 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2015-0068005
 (22) 출원일자 2015년05월15일
 심사청구일자 2017년11월02일
 (65) 공개번호 10-2015-0135096
 (43) 공개일자 2015년12월02일
 (30) 우선권주장
 1020140061369 2014년05월22일 대한민국(KR)
 (56) 선행기술조사문헌
 W02008092115 A1*
 (뒷면에 계속)

(73) 특허권자
 주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
 (72) 발명자
 공명진
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
 김대성
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 10 항

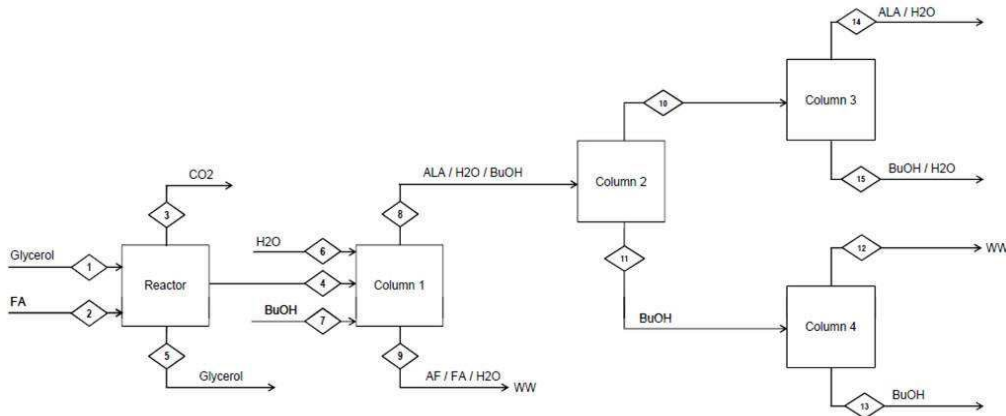
심사관 : 천현주

(54) 발명의 명칭 **고순도 알릴 알코올의 제조 방법 및 고순도 알릴 알코올 제조 공정 시스템**

(57) 요약

본 발명은 고순도 알릴 알코올의 제조 방법 및 고순도 알릴 알코올 제조 공정 시스템에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07C 33/03 (2013.01)

(72) 발명자

남현

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

이원재

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

하현배

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

정소이

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

최용진

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

(56) 선행기술조사문헌

JP2003267895 A*

US20090287004 A1

KR1020150001667 A

KR1020150006349 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

글리세롤과 포름산의 반응으로부터 고순도의 알릴 알코올을 제조하는 방법에 있어서,

- 1) 글리세롤과 포름산의 반응에 의해 생성된 액상 반응생성물에 물 및 유기 추출제를 가하여 혼합액을 생성하는 단계;
- 2) 상기 혼합액에서 알릴 알코올 및 유기 추출제를 포함하는 유기상을 분리하는 단계;
- 3) 상기 유기상을 증류하여 알릴 알코올을 포함하는 유출액을 얻는 단계; 및
- 4) 상기 유출액을 증류하여 알릴 알코올 용액을 얻는 단계;를 포함하고,

상기 유기 추출제는 1-옥탄올, n-부탄올 및 오르토-삼차부틸페놀 중 선택되는 1종 이상을 포함하는 알릴 알코올 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 3)단계에서 유기상을 증류한 후, 잔류하는 유기 추출제를 회수하는 것을 특징으로 하는 알릴 알코올 제조 방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 1)단계의 물 및 유기 추출제의 중량비는 1: 20 내지 20: 1인 것을 특징으로 하는 알릴 알코올 제조 방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 4)단계의 알릴 알코올 용액의 전체 중량백분율에서 알릴 알코올은 60 ~ 80중량%인 것을 특징으로 하는 알릴 알코올 제조 방법.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 1)단계의 액상 반응생성물은

- a) 글리세롤에 포름산을 투입한 후 불활성 가스 분위기 하에서 1차 반응 시킨 후, 승온하여 2차 반응을 시키는 단계; 및
- b) 상기 a)단계에서 발생한 기상 반응생성물로부터 응축 과정을 거쳐 알릴 알코올을 포함하는 액상 반응생성물을 분리하는 단계;를 포함하여 수득하는 것을 특징으로 하는 알릴 알코올 제조 방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 a)단계의 1차 반응은 0 ~ 100℃에서 수행되고, 상기 2차 반응은 220 ~ 240℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 알릴 알코올 제조 방법.

청구항 8

청구항 6에 있어서,

상기 a)단계의 승온 속도는 2.0 ~ 7.0℃/min인 것을 특징으로 하는 알릴 알코올 제조 방법.

청구항 9

청구항 6에 있어서,

상기 불활성 가스는 질소, 아르곤 및 헬륨으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 알릴 알코올 제조 방법.

청구항 10

청구항 6에 있어서,

상기 기상 반응생성물은 이산화탄소, 수증기, 알릴 포메이트, 알릴 알코올 및 미반응 포름산으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 알릴 알코올 제조 방법.

청구항 11

청구항 6에 있어서,

상기 액상 반응생성물은 알릴 알코올, 알릴 포메이트, 미반응 포름산 및 물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 알릴 알코올의 제조 방법.

청구항 12

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 알릴 알코올의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 글리세롤과 포름산을 반응시켜, 액상 반응생성물 중의 알릴 알코올을 고순도로 수득하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 알릴 알코올은 $CH_2=CHCH_2OH$ 로 표시되는 가장 간단한 불포화 알코올로, 살충제로 쓰이거나 많은 화합물의 제조 과정에 있어서 원료 물질 또는 중간체로써 중요하게 사용되고 있다. 또한 방부제로 이용하거나, 고분자 가스제로 사용되는 프탈산 에스터의 제조 또는 폴리에스터(PBT)의 단량체인 뷰테인-1,4-다이올의 제조 원료 또는 아크릴산의 제조 원료에도 사용되는 등 다양한 분야에서 응용되고 있다.

[0003] 알릴 알코올의 경우, 석유화학 기반 공정에서 프로필렌, 아세트산 및 산소를 반응시켜 알릴 아세테이트를 생성하고 상기 알릴 아세테이트를 가수분해하여 알릴 알코올을 제조하는 등, 제조 방법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 또한, 기존의 석유화학 기반 공정에 비해 친환경적인 제조 방법으로 바이오 기반 원료를 사용하는 알릴 알코올의 제조 방법에 있어서, 글리세롤을 포름산과 반응시키는 경우 따로 촉매 없이도 높은 수율로 알릴 알코올이 얻을 수 있는 방법이 미국 등록 특허 8273926호 등에 기재되어 있다. 상기 등록 특허의 알릴 알코올 제조에 있어 원료로 사용되는 글리세롤은 주로 바이오 디젤 제조 과정에서 나오는 부산물로서 현재 의약품이나 화장품의 원료, 용매 또는 윤활제로 많이 사용되고 있으나, 바이오 디젤의 생산량 이 증가함에 따라 부산물인 글리세롤의 공급도 증가할 것으로 예상되므로 기존 글리세롤의 용도 외에 이러한 새로운 활용 방안에 대한 연구가 진행되고 있다. 그러나, 상기 등록 특허에서 알릴 알코올의 수율을 최대화하기 위해서는 포름산이 글리세롤 대비 과량(예: 1.45 당량)으로 투입되어야 했다. 이 경우, 알릴 알코올의 수율은 높으나, 반응 시간이 길고 공정 단계가 복잡한 단점이 있었다. 또한, 과량의 포름산 사용과 알릴 알코올의 낮은 생성물 선택도로 인해, 상기 종래 기술로부터 발생하는 기체상(gas phase) 생성물은 CO_2 , H_2O (W, bp 100℃), 알릴 포메이트(allyl formate,

AF, bp 80 - 83℃), 알릴 알코올(allyl alcohol, AA, ALA bp 97℃)이며, 미반응 포름산(formic acid, FA, bp 100.8℃)이 다량 포함되어있다. 또한, 가스 분리기를 통과하여 나오는 액상 반응생성물 중의 알릴 알코올의 농도가 낮아 분리 공정에 드는 에너지와 비용이 상승하게 된다. 상기 기체상(gas phase)생성물인 W, ALA 및 FA의 끓는점이 대부분 100℃에 근접하기 때문에 일반적인 증류로 상기 생성물들의 분리가 불가능하였다. 게다가, 포름산-수증기(FA-W), 알릴 알코올-포름산-수증기(ALA-FA-W)의 공비(azeotrope)가 존재하기 때문에 상기 생성물에서 포름산을 분리하는 것이 매우 어려운 문제점이 있었다. 따라서, 알릴 알코올을 상업적 규모로 제조하기 위해서는, 반응 생성물 중 포함된 부산물들을 효과적으로 분리함으로써 고순도의 알릴 알코올을 얻을 수 있는 정제 공정의 개발에 대한 연구가 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) US Patent 2009/0287004
- (특허문헌 0002) WO 2008/092115

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 종래에는 알릴 알코올 제조방법에 있어서, 탄산칼륨(potassium carbonate)등의 중화제를 이용하여 부산물을 제거하여 알릴 알코올을 수득하였다. 그러나, 이는 다량의 폐수가 발생할 뿐만 아니라, 산-염기 반응에 의한 포름산의 손실이 크므로 비경제적이라는 문제가 있다.
- [0006] 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 글리세롤로부터 알릴 알코올을 제조하는 공정에 있어서, 고순도의 알릴 알코올 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0007] 상기 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 글리세롤과 포름산의 반응으로부터 고순도의 알릴 알코올을 제조하는 방법에 있어서, 1) 글리세롤과 포름산의 반응에 의해 생성된 액상 반응생성물에 물 및 유기 추출제를 가하여 혼합액을 생성하는 단계; 2) 상기 혼합액에서 알릴 알코올 및 유기 추출제를 포함하는 유기상을 분리하는 단계; 3) 상기 유기상을 증류하여 알릴 알코올을 포함하는 유출액을 얻는 단계; 및 4) 상기 유출액을 증류하여 알릴 알코올 용액을 얻는 단계;를 포함하고, 상기 유기 추출제는 하기 수학적 1을 이용하여 E_T^N 값이 0.420이상이며, 0.680이하인 알릴 알코올 제조방법을 제공한다.
- [0008] [수학적 1]

$$E_T^N = \frac{E_T(solvent) - E_T(TMS)}{E_T(water) - E_T(TMS)} = \frac{E_T(solvent) - 30.7}{32.4}$$

- [0009]
- [0010] 상기 수학적 1에서 $E_T(solvent)$, $E_T(TMS)$ 및 $E_T(water)$ 는 각각 사용하고자 하는 용매, 테트라메틸실란(tetramethylsilane) 및 물의 몰 전이 에너지(molar transition energy)를 나타낸다.
- [0011] 본 발명의 다른 태양은 본 발명의 고순도 알릴 알코올의 제조방법을 적용한 고순도 알릴 알코올의 제조공정 시스템을 제공한다.

발명의 효과

- [0012] 본 발명의 글리세롤로부터 알릴 알코올을 제조하는 공정에 있어서 생성물에 포함된 미반응 포름산 및 부산물을

분리하여, 고순도의 알릴 알코올을 제조할 수 있다. 따라서 경제성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0013] 도 1은 본 발명의 바람직한 일실시예에 따른 고순도 알릴 알코올 제조 공정 시스템을 나타낸 모식도이다.
- 도 2a, 2b 및 2c는 본 발명의 바람직한 일실시예에 따른 고순도 알릴 알코올 제조 공정의 흐름표이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다. 하기의 구체적 설명은 본 발명의 일 실시예에 대한 설명이므로, 비록 한정적 표현이 있더라도 특허청구범위로부터 정해지는 권리범위를 제한하는 것은 아니다.
- [0015] 종래에는 글리세롤로부터 알릴 알코올을 제조하는 공정에 있어서 생성물에 포함된 미반응 포름산을 탄산칼륨 (potassium carbonate) 등의 중화제를 이용하여 분리하였다. 그러나, 이는 다량의 폐수가 발생할 뿐만 아니라, 고순도 알릴 알코올을 수득할 수 없으므로, 비경제적이라는 문제가 있다.
- [0016] 이에 본 발명자들은 예의 노력한 바, 알릴 알코올을 제조하는 방법에 있어 특정 유기 추출제를 사용하여 효율적으로 알릴 알코올을 분리하고, 다단 추출의 방법으로 고순도의 알릴 알코올을 수득할 수 있다는 것을 확인하게 되어 본 발명을 완성하게 되었다.
- [0017] 즉, 본 발명은 글리세롤과 포름산의 반응으로부터 고순도의 알릴 알코올을 제조하는 방법에 있어서, 1) 글리세롤과 포름산의 반응에 의해 생성된 액상 반응생성물에 물 및 유기 추출제를 가하여 혼합액을 생성하는 단계; 2) 상기 혼합액에서 알릴 알코올 및 유기 추출제를 포함하는 유기상을 분리하는 단계; 3) 상기 유기상을 증류하여 알릴 알코올을 포함하는 유출액을 얻는 단계; 4) 상기 유출액을 증류하여 알릴 알코올을 포함하는 용액을 얻는 단계;를 포함하고, 상기 유기 추출제는 하기 수화식 1을 이용하여 E_T^N 값이 0.420 이상이며 0.680 이하인 유기 추출제로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상인 것을 포함하는 고순도 알릴 알코올 제조 방법을 제공한다.
- [0018] 본 발명의 바람직한 일실시예에 따르면, 상기 유기 추출제는 탄소수 4 내지 10개의 탄화수소 링 또는 사슬을 가지는 알코올 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함한다. 바람직하게는 상기 유기 추출제는 1-옥탄올, n-부탄올, 오르토-삼차뷰틸페놀 및 2-에틸 헥산을 중 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0019] 상기 고순도의 알릴 알코올의 제조방법에 있어서, 상기 글리세롤은 알릴 알코올 제조에 사용 가능한 것이라면, 통상의 구입 가능한 것을 특별한 제한 없이 사용할 수 있으며, 바람직하게는 순도 60 내지 99.5%의 글리세롤을 사용할 수 있다. 그리고 포름산도 글리세롤 반응에 사용하는 것이라면 통상의 구입 가능한 것을 특별한 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0020] 이하 본 발명의 고순도의 알릴 알코올 제조방법에 대해 설명한다.
- [0021] 먼저 1)단계에 대해 설명한다.
- [0022] 본 단계에서는 생성된 액상 반응생성물에 물 및 유기 추출제를 가하는 단계이다.
- [0023] 본 발명의 바람직한 일실시예에 따르면, 상기 물과 상기 유기추출제의 중량비는 1: 20 내지 20: 1일 수 있으며, 바람직하게는 1: 5 내지 5: 1일 수 있다.
- [0024] 그리고 상기 1)단계의 액상 반응생성물은 a) 글리세롤에 포름산을 투입한 후 불활성 가스 분위기 하에서 1차 반응 시킨 후, 승온하여 2차 반응을 시키는 단계; 및 b) 상기 a)단계에서 발생한 기상 반응생성물로부터 응축 과정을 거쳐 알릴 알코올을 포함하는 액상 반응생성물을 분리하는 단계;를 포함하여 수득할 수 있다.
- [0025] 상기 a)단계를 구체적으로 설명하면, 글리세롤로부터 2단계 반응으로 알릴 알코올이 제조될 수 있다. 본 발명의 바람직한 일실시예에 따르면, 상기 a)단계의 1차 반응은 0 ~ 100℃에서 수행되고, 상기 2차 반응은 220 ~ 240℃

에서 수행될 수 있다. 즉, 상기 2단계의 반응은 글리세롤 1몰로부터 2몰의 물과 1몰의 이산화탄소(CO₂)를 순차적으로 제거함으로써 1몰의 알릴 알코올이 생성되는 반응이다. 구체적으로, 상기 1차 반응 단계에서 포름산 1몰이 글리세롤 1몰과 저온 및 불활성 가스 분위기 하에서 반응하면서 물 1몰이 제거되고 알릴 알코올의 전구체인 글리세롤 포메이트가 생성된다. 연이어 상기 2차 반응 단계를 통해 고온에서 글리세롤 포메이트로부터 포름산의 존재 하에 물 1 몰과 이산화탄소 1몰을 제거하면서 알릴 알코올을 생성하게 된다. 상기 두 번째 반응에서 포름산은 반응물이 아닌 촉매로서의 역할을 한다. 그리고 상기 불활성 가스는 질소, 아르곤 및 헬륨으로 이루어진 균에서 선택되는 어느 하나일 수 있으며, 상기 1차 반응 및 2차 반응 모두에 사용될 수 있다.

[0026] 본 발명의 바람직한 일실시예에 따르면, 상기 알릴 알코올의 제조방법에 있어서, 상기 글리세롤과 포름산의 반응은 상온으로부터 220 ~ 240℃의 반응 온도에 도달하도록 2.0 °C/min 이상의 속도로 승온하여 반응시킬 수 있다. 상기 반응 온도가 220℃보다 낮으면 중간체인 글리세릴 포메이트에서 반응이 다음 단계로 진행되지 않으며, 240℃보다 높으면 알릴 포메이트 생성이 증가하게 되는 문제가 있다. 또한, 상기 단계 a)에서 글리세롤에 포름산을 투입한 후 상온으로부터의 승온 속도가 2.0°C/min 이상인 것이 바람직하고, 2.0 ~ 7.0°C/min인 것이 더욱 바람직하며, 4.0 ~ 7.0°C/min인 것이 가장 바람직하다. 승온 속도가 2.0°C/min 미만일 경우, 1단계 반응에서 글리세릴 다이포메이트의 생성이 우세해져 2단계 반응에서 알릴 포메이트의 생성량이 증가하게 되는 문제가 있다. 또한, 상기 알릴 알코올의 제조방법에 있어서, 승온 시간을 포함한 전체 반응 소요 시간이 7시간 이하인 것을 특징으로 할 수 있는데, 전체 반응 시간이 7시간을 초과할 경우, 액상 반응생성물 시료 중의 알릴 알코올의 함량이 급격하게 감소하게 된다. 그리고 상기 a)단계에서 발생한 기상 반응생성물은 이산화탄소, 수증기, 알릴 포메이트, 알릴 알코올 및 미반응 포름산으로 이루어진 균에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0027] 상기 b)단계에서 액상 반응생성물의 분리는 통상적으로 사용 가능한 것이면 무엇이든 가능하고, 바람직하게는 가스 분리기(Gas separator)를 이용할 수 있다. 그리고 상기 b)단계에서 분리된 액상 반응생성물은 알릴 알코올, 알릴 포메이트, 미반응 포름산 및 물로 이루어진 균에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0028] 상기와 같이 수득된 액상 반응생성물에 포함되어 있는 알릴 알코올과 같은 반응생성물은 특정한 유기 추출제에 대해 유사한 분배계수를 가진다. 반면에 알릴 포메이트 및 포름산은 매우 높거나, 매우 낮은 분배계수를 가진다. 따라서, 본 단계에서는 물 및 특정 유기 추출제를 상기 액상 반응생성물에 가함으로써, 액상 반응생성물에서 알릴 알코올을 분리할 수 있게 한다.

[0029] 본 발명의 바람직한 일실시예에 따르면, 상기 특정 유기 추출제의 선택에 있어서는 용매의 극성을 나타내는 E_T^N 값을 기준으로 할 수 있으며, 상기 E_T^N는 하기 수학적 식 1로 정의된다.

[0030] [수학적 식 1]

$$E_T^N = \frac{E_T(solvent) - E_T(TMS)}{E_T(water) - E_T(TMS)} = \frac{E_T(solvent) - 30.7}{32.4}$$

[0031]

[0032] 상기 수학적 식 1에서 E_T(solvent), E_T(TMS) 및 E_T(water)는 각각 사용하고자 하는 용매, 테트라메틸실란(tetramethylsilane) 및 물의 물 전이 에너지(molar transition energy)를 나타낸다. 구체적으로, 상기 용매는 하기 수학적 식 1을 이용하여 E_T^N 값이 0.420 이상이며 0.680 이하인 유기 추출제로 이루어진 균으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 것을 포함할 수 있다. 만약 E_T^N 값이 0.420미만이거나 0.680을 초과하면, 층분리가 불가하여 추출되지 않는 문제가 있을 수 있으므로 상기범위가 바람직하다. 또한, 상기 유기 추출제는 바람직하게는 탄소 수 4 ~ 10개의 포화 탄화수소 링 또는 사슬을 가지는 알코올일 수 있다.

[0033] 상기 수학적 식 1을 통해 E_T(solvent) 값을 E_T(TMS) 및 E_T(water)로 표준화시킴으로써 0과 1 사이의 값으로 E_T(solvent) 값을 변환시킨다. 물의 E_T^N 값을 1로 설정하고 TMS의 E_T^N 값을 0으로 설정하여 E_T^N 값이 클수록 극성이 크고, E_T^N 값이 작을수록 극성이 작은 것으로 극성의 차이를 상대화시킨다.

[0034] 보다 구체적으로 예를 들어 설명하면, 물의 E_T^N 값은 1.0, 포름산(FA)의 E_T^N 값은 0.728, 알릴 알코올(ALA)의 E_T^N

값은 0.660, 1-옥탄올의 E_T^N 값은 0.543 그리고 알릴 포메이트(AF)의 E_T^N 값은 0.441이하이다. 따라서 알릴 알코올(ALA)보다 낮은 E_T^N 값을 가지는 유기 추출제인 1-옥탄올을 사용한다면 알릴 포메이트(AF), 포름산(FA)에서 알릴 알코올(ALA)을 분리 할 수 있다.

[0035] 다른 예를 들어 설명하면, 물의 E_T^N 값은 1.0, 포름산(FA)의 E_T^N 값은 0.728, 알릴 알코올(ALA)의 E_T^N 값은 0.660, n-부탄올의 E_T^N 값은 0.602 그리고 알릴 포메이트(AF)의 E_T^N 값은 0.441이하이다. 따라서 알릴 알코올(ALA)과 거의 유사한 E_T^N 값을 가지는 유기 추출제인 부탄올을 사용한다면 알릴 포메이트(AF), 포름산(FA)에서 알릴 알코올(ALA)을 분리 할 수 있다.

[0036] 한편, 상기와 같이 액상 반응생성물에 유기 추출제를 가하는 방법은 특별한 제한 없이 어떠한 방식도 사용할 수 있다. 바람직하게는 2단 이상의 다단 추출의 경우, 직교류(cross current), 향류(counter current) 및 병류(co-current) 중 선택되는 어느 하나 이상의 방법으로 수행될 수 있다.

[0037] 다음 2)단계에 대해 설명한다.

[0038] 본 단계에서는 상기 1)단계에서 생성된 혼합액을 수상과 유기상으로 분리할 수 있다. 상기 분리하는 방법은 통상적으로 사용 가능한 방법이면 무엇이든 가능하나, 바람직하게는 추출법으로 분리할 수 있다. 구체적으로 상기 유기상은 알릴 알코올, 알릴 포메이트 및 유기 추출제를 포함하고, 상기 수상은 미반응 포름산을 포함할 수 있다. 다만, 상기 유기상에는 수상의 성분이 소량 포함되어 있을 수 있으며, 상기 수상에서도 상기 유기상의 성분이 소량 포함되어 있을 수 있다.

[0039] 본 발명의 바람직한 일실시예에 따르면, 상기 수상과 상기 유기상의 질량비는 1: 20 내지 20: 1일 수 있으며, 바람직하게는 1: 5 내지 5: 1일 수 있다.

[0040] 그리고 본 발명의 유기상 및 수상은 상대적으로 물이 유기화합물보다 많으면 유기상으로, 유기화합물이 물 보다 많으면, 수상으로 정의하였다. 따라서, 유기상에도 물이 포함되어 있을 수 있고, 수상에도 유기 화합물이 포함되어 있을 수 있다.

[0041] 상기 유기상의 전체 중량백분율에서 알릴 알코올은 60 ~ 80중량%일 수 있으며, 바람직하게는 70 ~ 75중량%일 수 있다. 만약 알릴 알코올의 양이 60중량% 미만으로 적으면 불순물의 양이 많아 추가 정제가 필요한 문제가 있을 수 있다. 그리고 상기 수상의 전체 중량백분율에서 물은 30 ~ 99중량%일 수 있으며, 바람직하게는 60 ~ 90중량% 일 수 있다. 만약 물의 양이 30중량% 미만으로 적으면 추출 시 층 분리가 되지 않거나 시간이 너무 오래 걸리며, 99중량%를 초과하면 추가적인 물 제거 공정이 필요하게 되어 경제성이 떨어지는 문제가 있을 수 있다. 또한, 상기 수상의 나머지 잔량은 포름산일 수 있으며, 통상적으로 사용 가능한 방법으로 포름산을 수득 할 수 있다. 바람직하게는 증류법으로 포름산을 분리하여 수득할 수 있다.

[0042] 그리고 상기 3)단계에서는 상기 유기상을 증류하여 상기 유기상에 포함되어 있는 알릴 알코올을 포함하는 유출액을 얻는다. 또한, 본 발명의 바람직한 일실시예에 따르면, 상기 3)단계에서 유기상을 증류한 후, 잔류하는 유기 추출제를 회수할 수 있다. 예를 들어 설명하면, 증류탑에 상기 유기상을 투입하면, 탑저로부터 유기 추출제를 회수할 수 있고, 탑상으로는 알릴 알코올을 포함하는 유출액을 회수할 수 있다. 그리고 상기 알릴 알코올을 포함하는 유출액에는 알릴 알코올 외에도 알릴 포메이트와 같은 부산물이 포함되어 있다.

[0043] 다음 상기 4)단계에서는 상기 알릴 알코올을 포함하는 유출액을 다시 한번 더 증류함으로써, 알릴 포메이트 등의 불순물이 제거된 알릴 알코올 용액을 얻을 수 있다.

[0044] 상기 알릴 알코올 용액은 통상적으로 사용 가능한 방법으로 고순도의 알릴 알코올만을 수득할 수 있으며, 바람직하게는 증류법으로 알릴 알코올을 분리하여 수득할 수 있다.

[0045] 한편, 본 발명은 고순도의 알릴 알코올 제조방법으로써, 본 발명의 바람직한 일실시예에 따르면, 상기 4)단계의 알릴 알코올 용액의 전체 중량백분율에서 알릴 알코올은 60 ~ 80중량%일 수 있으며, 바람직하게는 70 ~ 75중량% 일 수 있다. 만약 알릴 알코올의 양이 60중량% 미만으로 적으면 불순물의 양이 많아 정제의 문제가 있을 수 있

다.

[0046] 결론적으로 본 발명에서는 액상 반응생성물을 특정 유기 추출제 및 물을 사용하여 수상 및 유기상으로 분리하고, 다단 추출을 통해 고순도의 알릴 알코올을 순차적으로 추출할 수 있다.

[0047] 이하 본 발명을 실시예에 기초하여 더욱 상세하게 설명하지만, 하기에 개시되는 본 발명의 실시 형태는 어디까지 예시로서, 본 발명의 범위는 이들의 실시 형태에 한정되지 않는다. 본 발명의 범위는 특허청구범위에 표시되었고, 더욱이 특허 청구범위 기록과 균등한 의미 및 범위 내에서의 모든 변경을 함유하고 있다. 또한, 이하의 실시예, 비교예에서 함유량을 나타내는 "%" 및 "부"는 특별히 언급하지 않는 한 중량 기준이다.

[0048] **제조예: 액상 반응물 수득**

[0049] 반응기인 3구(3-neck) 둥근 바닥플라스크의 첫 번째 구(neck)에 반응기 내부 온도를 측정하기 위해 온도계를 설치하였다. 3구(3-neck) 둥근 바닥플라스크의 두 번째 구에는 1구(1-neck) 둥근 바닥플라스크가 연결된 가스분리기 분리장치를 연결하였다. 그리고 3구(3-neck) 둥근 바닥플라스크의 세 번째 구에 글리세롤과 포름산을 1:1.45 몰비로 투입하였다. 그 후, 질소 분위기 하에서 모래 중탕(sand bath)을 이용하여 반응물을 230℃까지 4.2℃/min속도로 승온하였다. 이 때 반응이 진행됨에 따라 액상 반응물로부터 기상 반응생성물이 발생하며 반응기에 연결된 가스 분리기를 통과한 후 액상 반응생성물만 가스 분리기 말단에 설치된 1구(1-neck) 둥근 바닥플라스크 내에 수득되었다. 반응이 종료된 후, 3구(3-neck) 둥근 바닥플라스크 반응기를 냉각시켰고, 1구(1-neck) 둥근 바닥플라스크에 포집된 액상 반응생성물은 가스크로마토그래피(GC) 및 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC) 분석을 통해 정량하여 조성을 표 1에 나타내었다.

표 1

물질	알릴 알코올	포름산	물	알릴 포메이트
액상 반응생성물 내 비율 (wt%)	37.7	24.8	23.4	14.1

[0051] **실시예 1**

[0052] 상기 제조예에서 수득한 액상 반응생성물 10g을 250ml 삼각 플라스크에 넣고, 알릴 포메이트 중량의 12.8배에 해당하는 물을 더 투입하여 수용액을 제조하였다. 상기 수용액 5g을 취하여 추출제로 E_T^N 값이 0.543인 1-옥탄올을 상기 수용액과 동량으로 투입하였다. 그 다음, 볼텍스 믹서(vortex mixer)로 1분간 잘 교반하여 1시간 동안 정치시켰다. 이후, 유기상과 수상으로 층분리가 일어나는 것을 확인한 후 각각의 무게를 측정하였다. 분리한 유기상과 수상에 대해 가스크로마토그래피(GC) 및 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC)를 이용하여 각 상에 함유된 성분의 정량을 실시하였다. 정량된 데이터를 바탕으로 하기 수학적 2를 이용하여 각 물질의 분배계수를 구하였다. 그리고 계산된 값은 표 2에 나타내었다.

[0053] [수학적 2]

$$\text{분배계수(Distribution Coefficient, D)} = \frac{\text{유기상에서의 물질 농도 (wt\%)}}{\text{수상에서의 물질 농도 (wt\%)}}$$

[0054] **실시예 2**

[0056] 추출제인 유기 추출제로 E_T^N 값이 0.602인 n-부탄올을 사용한 것만 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였고, 계산된 값은 표 2에 나타내었다.

[0057] **실시예 3**

[0058] 추출제인 유기 추출제로 오르토-삼차부틸페놀을 사용한 것만 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였고, 계산된 값은 표 2에 나타내었다.

[0059] **비교예 1**

[0060] 추출제인 유기 추출제로 E_T^N 값이 0.228인 에틸 아세테이트를 사용한 것만 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였고, 계산된 값은 표 2에 나타내었다.

[0061] **비교예 2**

[0062] 추출제인 유기 추출제로 E_T^N 값이 0.269인 메틸 이소부틸 케톤을 사용한 것만 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였고, 계산된 값은 표 2에 나타내었다.

[0063] **비교예 3**

[0064] 추출제인 유기 추출제로 E_T^N 값이 0.762인 메틸 알코올을 사용한 것만 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였고, 계산된 값은 표 2에 나타내었다.

표 2

	유기추출제 E_T^N	물질 분배계수		
		포름산	알릴 알코올	알릴 포메이트
실시예 1	0.543	0.341	1.866	9.812
실시예 2	0.602	0.288	4.216	19.973
실시예 3	0.565	0.285	5.400	14.704
비교예 1	0.228	충분리 없음		
비교예 2	0.269	충분리 없음		
비교예 3	0.762	충분리 없음		

[0066] 표 2에서 볼 수 있듯이, 실시예 1 내지 3은 분리가 되었고, 알릴 알코올 및 알릴 포메이트는 유기상에서의 농도가 높고, 포름산은 수상에서의 농도가 높았다.

[0067] 그러나, 상기 비교예 1 내지 3은 모두 층 분리가 되는 것을 관찰할 수 없었다.

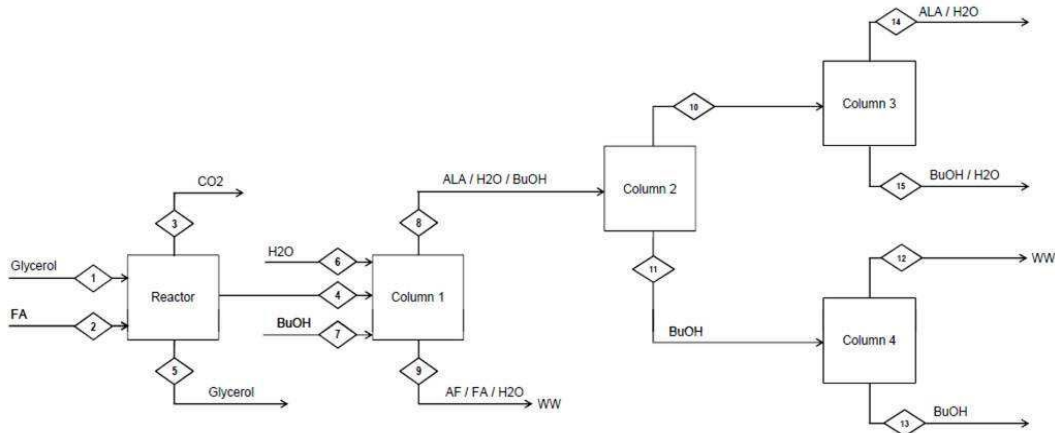
[0068] **실시예 4**

[0069] 상기 표 1의 조성을 가지는 액상반응물을 제조하였다. 그리고 상기 실시예 2의 추출 실험 결과를 바탕으로 E_T^N 값이 0.602인 n-부탄올을 추출제로 하여 Aspen으로 도 1과 같은 공정모사를 진행하였다. 그리고 공정의 흐름을 도 2a, 도 2b 및 도 2c에 나타내었다.

[0070] 도 2a, 도 2b 및 도 2c에 표 3에서 볼 수 있듯이, n-부탄올을 사용하여, 고순도의 알릴 알코올을 제조할 수 있다.

도면

도면1



도면2a

STREAM NO.		1		2		3		4		5	
COMPONENT	MW	kg/h	wt%	kg/h	wt%	kg/h	wt%	kg/h	wt%	kg/h	wt%
AF								0.453	12.92		
FA				2.248	100.00			0.801	22.84		
ALA								1.215	34.64		
WATER								1.038	29.60		
BUOH											
GLYCEROL		2.763	100.00							0.352	100.00
CO2						1.152	100.00				
TOTAL		2.763	100.00	2.248	100.00	1.152	100.00	3.507	100.00	0.352	100.00
PHASE		Liquid		Liquid		Vapor		Liquid		Liquid	
TEMPERATURE °C		25.0		25.0		50.0		50.0		240.0	
PRESSURE barA		1.00		1.00		1.00		1.00		1.00	

도면2b

STREAM NO.		6		7		8		9		10	
COMPONENT	MW	kg/h	wt%	kg/h	wt%	kg/h	wt%	kg/h	wt%	kg/h	wt%
AF								0.453	15.24		
FA								0.801	26.94		
ALA						1.215	26.80	0.000	0.00	1.134	50.76
WATER		2.000	100.00			1.480	32.63	1.558	52.42	0.762	34.11
BUOH				2.000	100.00	1.840	40.57	0.160	5.40	0.338	15.13
GLYCEROL											
CO2											
TOTAL		2.000	100.00	2.000	100.00	4.534	100.00	2.973	100.00	2.234	100.00
PHASE		Liquid		Liquid		Liquid		Liquid		Liquid	
TEMPERATURE °C		25.0		25.0		42.3		36.5		89.1	
PRESSURE barA		1.00		1.00		1.00		1.00		1.00	

도면2c

STREAM NO.		11		12		13		14		15	
COMPONENT	MW	kg/h	wt%	kg/h	wt%	kg/h	wt%	kg/h	wt%	kg/h	wt%
AF											
FA											
ALA		0.081	3.51	0.052	4.68	0.029	2.44	1.057	71.92	0.077	10.06
WATER		0.718	31.20	0.473	43.01	0.244	20.37	0.413	28.08	0.349	45.72
BUOH		1.502	65.28	0.575	52.30	0.926	77.18	0.000	0.00	0.338	44.22
GLYCEROL											
CO2											
TOTAL		2.300	100.00	1.100	100.00	1.200	100.00	1.470	100.00	0.764	100.00
PHASE		Liquid		Liquid		Liquid		Liquid		Liquid	
TEMPERATURE	°C	95.9		91.2		96.4		88.2		95.8	
PRESSURE	barA	1.20		1.00		1.20		1.00		1.20	