

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶		(45) 공고일자	2003년08월 19일
C07C 69/06		(11) 등록번호	10-0376073
C07C 67/36		(24) 등록일자	2003년03월03일
(21) 출원번호	10-1997-0705865	(65) 공개번호	특 1998-0702465
(22) 출원일자	1997년08월23일	(43) 공개일자	1998년07월 15일
번역문제출일자	1997년08월23일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1996/00598	(87) 국제공개번호	W0 1996/26178
(86) 국제출원일자	1996년02월 13일	(87) 국제공개일자	1996년08월29일
(81) 지정국	국내특허 : 아일랜드 중국 대한민국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 크 모나코 네덜란드 포르투갈 핀란드		
(30) 우선권주장	195 06 555.7 1995년02월24일 독일(DE)		
(73) 특허권자	바스프 악티엔게젤샤프트		
(72) 발명자	독일 데-67056 루드빅샤펜 칼-보쉬-스트라쎄 38 리퍼트, 페르디난트		
	독일 데-67098 바트 뒤르크하임 벨스링 16 흰, 아르투어		
	독일 데-67281 키르히하임 오베러 발트베크 17 달하우스, 위르겐		
	독일 데-67117 림부르거호프 월베크 47		
(74) 대리인	위해숙, 장수길		

심사관 : 강전관

(54) 메틸포르메이트의 연속제조방법

명세서

- <1> 본 발명은 촉매로서 알칼리 금속 메톡사이드의 존재하에 승압 및 승온하에서 일산화탄소와 메탄올의 반응을 통해 메틸 포르메이트를 제조하는 개선된 연속 제조 방법에 관한 것이다.
- <2> 이와 같이 메틸 포르메이트를 제조하는 방법의 원리는 오래전부터 알려져 왔다.
- <3> 메틸 포르메이트는 산업적 규모로 포름산으로 가공된다. 이 목적을 위하여, 메틸 포르메이트는 가수분해 단계 전에 촉매 및 고비점 부산물로부터 증류를 통해 분리된다. 증류를 통해 형성된 탑저 생성물은 반응으로 재순환될 수 없다. 소동 메톡사이드가 촉매로서 사용되는 경우에, 탑저 생성물은 수산화나트륨, 포름산 나트륨, 탄산나트륨 및 옥살산나트륨 뿐만 아니라 이외의 화합물들을 함유한다. 연속적으로 작동되는 플랜트에서는 상기 염이 처분되어야 하는데, 이런 처분은 유출물 처리 장치에서 분해되어야 하는 유기 화합물들(총 유기 탄소 함량, TOC)이 증류탑 탑저내에 존재하기 때문에 상당한 비용을 발생시킨다.
- <4> 독일 특허 DE-A 926 785호는 사용되는 메탄올을 기준으로 하여, 소동 메톡사이드 0.59 중량%에 대응하는, 0.25 중량% 이하의 나트륨 존재하에 메탄올 및 일산화탄소로부터 메틸 포르메이트를 제조하는 방법을 교시하고 있다. 이 문헌에는 300 바아의 반응 압력을 개시하고 있다. 하지만, 이들 조건하에서 달성될 수 있는 공간시간 수율은 만족스럽지가 못하다. 또다른 단점은 얻어진 반응 혼합물이 열을 제거하기 위해 반응기의 외부로 회로 중에서 펌핑되어야 한다는 것이다.
- <5> 독일 특허 DE-A 11 47 214호는 메틸 포르메이트 제조시 일산화탄소 스트림을 반응기에 상이한 준위로 공급되는 2개의 부스트림으로 분리시키는 방법을 교시하고 있다.
- <6> 이 문헌에 따르면, 사용되는 메탄올을 기준으로 하여 소동 메톡사이드 0.2 중량% 또는 포타슘 메톡사이드 0.26 중량% 이상에 대응하는, 0.12 내지 0.3 몰%의 촉매가 사용된다. 반응 압력은 150 내지 200 바아이다. 또한 연장 작동 후에, 이 과정에 의해 열교환기 및 반응기 벽이 촉매의 분해 생성물로 뒤덮이게 된다.
- <7> 독일 특허 DE-A 43 09 731호는 메탄올 및 일산화탄소가 혼합 대역에서 부분적으로 반응하며, 이렇게 얻어진 혼합물이 일산화탄소로 포화된 후, 출발 화합물이 더 이상 공급되지 않는 상태로 후반응 대역에서 반응이 완료되는 제조 방법에 관한 것이다. 반응 압력은 전형적으로 저압 공정의 경우 40 내지 100 바아가 바람직하다. 알칼리 금속 메톡사이드의 농도는 바람직하게는 사용되는 메탄올을 기준으로 하여 0.4 내지 1.5 중량%이다.
- <8> 기재된 반응 과정에 따르면, 비용 집약적인 처분을 필요로 하는 상술한 증류탑 탑저물이 형성된다.

- <9> 본 발명의 목적은 상기 증류탑 탑저물의 처리 비용을 가능한 한 저렴하게 유지하는 것이다. 특히, 이들 증류탑 탑저내의 유기염의 형성을 감소시키는 방법을 발견해야만 한다.
- <10> 본 발명자들은 이 목적이 알칼리 금속 메톡사이드 존재하에 증압 및 증온하에서 메탄올과 일산화탄소의 반응을 통하여 메틸 포르메이트를 연속적으로 제조하고, 이때 이 반응은 사용되는 메탄올을 기준으로 하여 알칼리 금속 메톡사이드 0.05 내지 0.2 중량%의 존재하에 210 내지 250 바아의 압력에서 수행하는 방법에 의해 달성된다는 것을 드디어 발견하였다.
- <11> 본 발명의 제조 방법에 사용되는 일산화탄소는 질소와 같은 불활성 기체와 혼합될 수 있다. 하지만, 일산화탄소와 불활성 기체의 혼합물 중 일산화탄소의 함량은 바람직하게는 93 부피% 이상이다. 촉매의 가수분해를 낮게 유지하기 위해서는, 기체의 수분 함량은 100 ppm 미만이어야 한다.
- <12> 사용되는 촉매는 소듐 메톡사이드, 바람직하게는 포타슘 메톡사이드와 같은 알칼리 금속 메톡사이드이다. 촉매는 사용되는 메탄올을 기준으로 하여 0.05 내지 0.2 중량%의 양으로 사용된다. 촉매는 유리하게는 반응 대역에 메탄올 용액중에 도입된다.
- <13> 일산화탄소, 메탄올 및 촉매는 반응 대역에서 혼합되고, 기체의 우수한 분산으로 인해 급속한 반응이 가능하게 된다. 예를 들면, 기체는 노즐을 통하여 반응기로 도입될 수 있다. 메탄올 및 촉매는 바람직하게는 일산화탄소에 대해 역류로 이송된다. 일산화탄소 스트림은 본 발명에서도 독일 특허 DE-A 11 47 214호에 기재된 바와 같이 2개의 부스트림으로 분리될 수 있다.
- <14> 본 발명의 공정에서 반응 압력은 210 내지 250 바아이다. 이보다 낮은 압력에서는 공간시간 수율이 경제적인 실시면에서 불충분하고, 이보다 높은 압력에서는 압력을 유지하는 것이 기술적으로 매우 어렵다. 압력은 바람직하게는 215 내지 230 바아이며, 온도는 50 내지 150 °C, 바람직하게는 60 내지 110 °C이다.
- <15> 출발 물질인 메탄올 대 일산화탄소의 물비는, 예를 들어 2:1 내지 0.5:1, 바람직하게는 1.5:1 내지 1:1과 같이 폭넓은 범위내에서 변화될 수 있다.
- <16> 반응은 수직 반응 용기와 같은 반응기에서 일어날 수 있으나, 관형 반응기에서도 일어날 수 있다. 내부 냉각 시스템 또는 재킷 냉각기가 있는 수직 반응기가 특히 유리하다. 반응은 1개의 반응 용기에서, 하지만 유리하게 일련의 반응 용기들의 캐스케이드에서 수행될 수 있다. 이 캐스케이드는 제1 반응 용기에서의 온도가 가장 높고, 마지막 용기에서의 온도가 가장 낮은 온도 프로파일을 나타낼 수 있다.
- <17> 반응 전환율은 반응기 중의 반응물의 체류 시간에 따라 제어될 수 있다. 높은 최종 전환율에 의해, 후처리 후 반응에 재순환되어야 하는 출발 물질의 양이 감소된다. 85 내지 99%의 일산화탄소 전환율이 유용하다는 것을 알게 되었다.
- <18> 본 발명에 따라 얻어진 반응액은 그 자체로 공지된 방식으로 후처리될 수 있다. 일반적으로, 감압 및 잔류 기체 제거 후 액상 성분을 증류하고, 이와 같이 하여 얻어진 메탄올은 반응에 재순환될 수 있다. 메틸 포르메이트는 공지된 방식으로 포름산으로 가수분해될 수 있다.
- <19> 본 발명의 제조 방법에 따르면, 97 중량% 이상의 최종 메틸 포르메이트 농도 (후처리 전)에서 800 g/ℓ · h 이상의 높은 공간시간 수율이 원료 비를 현저히 감소시키는 낮은 촉매 농도에서 달성될 수 있다.
- <20> 증류탑 탑저내의 유기염의 양은 상당히 낮아지며, 그에 따라 처리 비용이 적게 들 수 있다.
- <21> 게다가, 포타슘 메톡사이드를 촉매로서 사용함으로써 염이 없는 실시가 작동이 가능해지며, 즉 반응이 진행되는 동안 반응액 중의 메틸 포르메이트 함량이 95 중량% 이하로 제한되는 경우, 열교환기, 관 또는 밸브상에 염 침착물이 전혀 형성되지 않는다.
- <22> 또한, 산업적 규모에서 본 발명의 공정을 실시하면, 선행 기술과 비교하여 열교환기, 관 및 밸브가 뒤덮히는 것이 현저하게 감소되기 때문에, 이들의 제거에 요구되는 플랜트의 운전정지 시간이 상당히 감소될 수 있다. 이로 인해 플랜트의 이용가능성을 더 높여 연간 생산량이 더욱 향상된다.

실시에

- <23> <실시에 1 내지 6>
- <24> 4개가 직렬로 연결된 관형 반응기 (2 m × 45 mm, V = 3.15 ℓ)를 상류 (upflow) 모드로 작동시켰다. 일산화탄소를 노즐을 통하여 제1 반응기에 계량해 넣었다. 반응기들은 내부 열교환기 관을 갖고 있다. 출발 화합물을 개개의 반응기에 개별적으로 계량해 넣을 수 있었다. 각각의 개별 반응기에 계량해 넣은 이후에 반응 혼합물을 꺼낼 수 있었다. 촉매를 반응기 1 (R1)에 메탄올 용액중에 계량하고 메탄올을 R1에 공급하였다. 반응 압력은 220 바아였다.
- <25> 하기 표 1에는 필수 반응 데이터가 나타나있다. 일산화탄소를 R1 또는 R1과 반응기 2 (R2) 모두에 도입하였다.
- <26> 생성물을 가스 크로마토그래피 및 습식법으로 메틸 포르메이트에 대해 분석하였다. 전환율은 사용되는 메탄올을 기준으로 하였다. STY는 특정한 경우에 사용되는 모든 반응기의 총부피를 기준으로 한 공간시간 수율이다. NaOMe는 소듐 메톡사이드이고, KOMe는 포타슘 메톡사이드이며, MeFo는 메틸 포르메이트이다. 증류 후에 얻어진 염의 양은 더 높은 촉매 농도를 사용한 실험과 비교하여 현저히 감소하였다.

[표 1]

<27>

실시 예 번호	반응 기 번 호	일산화탄소 (ℓ/h)		메탄올 (kg/h)	촉매 (중량%)	반응기 중간에서 측 정한 T(℃)			배출물 중 MeFo (중량%)	전환율 (%)	STY (kg/ ℓ · h)
		R1	R2			R1	R2	R3			
1	4	2400	-	3.50	0.11 NaOMe	100	90	90	98.0	96.3	0.53
2	4	3350	500	4.80	0.16 NaOMe	100	90	90	97.2	94.9	0.71
3	3	4750	-	4.91	0.20 NaOMe	100	85	80	97.9	96.1	0.96
4	3	3510	-	5.27	0.13 NaOMe	100	90	85	88.2	80.0	0.86
5	3	4750	-	5.20	0.12 NaOMe	100	90	80	75.1	61.7	0.65
6	2	3000	-	4.80	0.15 NaOMe	100	90	-	80.9	69.3	0.68
7	2	2509	-	4.80	0.15 NaOMe	100	96	-	74.4	60.8	0.59
8	2	2140	-	2.32	0.14 NaOMe	95	80	-	96.2	93.1	0.66
9	2	3003	-	4.09	0.12 NaOMe	95	80	-	84.1	73.8	0.61
10	3	3975	655	4.89	0.20 KOMe	100	90	65	98.2	96.7	0.96
11	2	1333	947	2.42	0.17 KOMe	95	80	-	94.6	90.3	0.67
12	2	1380	623	2.38	0.14 KOMe	95	80	-	88.5	80.4	0.59
13	1	2789	-	2.89	0.19 KOMe	80	-	-	95.3	91.5	0.81

(57) 청구의 범위

청구항 1

일산화탄소와 메탄올을, 사용되는 메탄올을 기준으로 하여 알칼리 금속 메톡사이드 0.05 내지 0.2 중량%의 존재하에 210 내지 250 바아의 압력에서 반응시키는 것을 포함하는, 촉매로서 알칼리 금속 메톡사이드의 존재하에 승압 및 승온하에서 일산화탄소와 메탄올의 반응에 의해 메틸 포르메이트를 연속적으로 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 215 내지 230 바아의 압력에서 수행하는 방법.

청구항 3

제1 또는 2항에 있어서, 50 내지 150 ℃의 온도에서 수행하는 방법.

청구항 4

제1 또는 2항에 있어서, 촉매로서 포타슘 메톡사이드를 사용하는 방법.

요약

메틸 포르메이트의 연속 제조 방법이 개시되어 있다. 일산화탄소 및 메탄올은 알칼리 금속 메틸레이트의 존재하에 승압 및 고온하에서 반응된다. 이 반응은 사용되는 메탄올에 대해 알칼리 금속 메틸레이트 0.05 내지 0.2 중량%의 존재하에 210 내지 250 바아의 압력하에서 수행된다.