



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0110366
(43) 공개일자 2009년10월21일

(51) Int. Cl.

B01D 53/56 (2006.01) *B01D 53/86* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7018390

(22) 출원일자 2008년02월14일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2009년09월02일

(86) 국제출원번호 PCT/FI2008/050062

(87) 국제공개번호 WO 2008/099063

국제공개일자 2008년08월21일

(30) 우선권주장

20070134 2007년02월15일 핀란드(FI)

(71) 출원인

케미라 오와이제이

핀란드, 헬싱키 00180, 포크카란카투 3

(72) 발명자

아르볼라 요우코

핀란드 오울루 에프아이-90650 퀴레스티에 5

해르매 티모

핀란드 에스포 에프아이-02300 벨리멧새 10 비

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

박장원

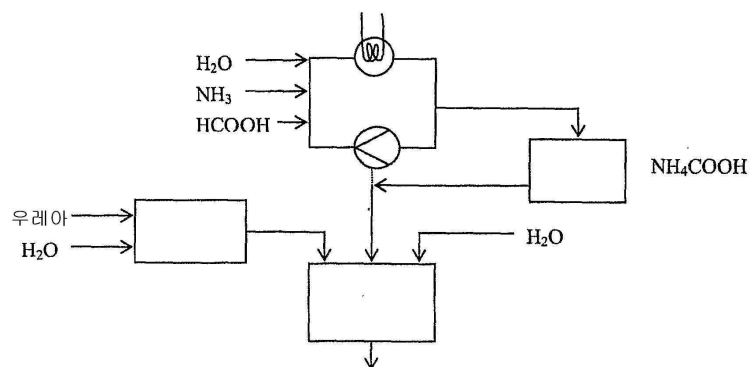
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 환원제 조성물의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 우레아 20 내지 40 wt%, 포름산암모늄 20 내지 40 wt% 및 물을 함유하는, 질소 산화물들의 선택적 촉매 환원용 환원제 조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다. 상기 조성물은 암모늄 공급원, 포름산염 공급원 및 물을 출발 물질로 하여 현장에서 제조된 포름산암모늄 수용액에 우레아를 첨가함으로써 제조된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

해텔래 에로

핀란드 오투루 에프아이-90800 아카룬티에 8

매테 라우리

핀란드 오투루 에프아이-90650 나바티에 8

니시넨 티모

핀란드 윌피예르비 에프아이-33470 툴란티에 27

페코넨 펜티

핀란드 오투루 에프아이-90540 란타쿠칸티에 23 에
이 5

특허청구의 범위

청구항 1

출발 물질로서 암모늄 공급원과 포름산염 공급원을 사용하여 포름산암모늄 수용액을 현장에서 (*in situ*) 제조하고, 상기 포름산암모늄 수용액에 우레아를 첨가하여 이루어지는 것이 특징인, 우레아 20 내지 40 wt%, 포름산암모늄 20 내지 40 wt% 및 물을 함유하는, 질소 산화물들의 선택적 촉매 환원용 환원제 조성물의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 암모늄 공급원은 암모니아인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 포름산염 공급원은 포름산 또는 포름산메틸인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

먼저 단계 A에서, (i) 포름산, 암모니아 및 물, 또는 (ii) 포름산메틸, 암모니아 및 물로부터 포름산암모늄 수용액 20 내지 55 wt%를 제조하고,

별도의 단계 B에서, 상기 단계 A에서 얻은 포름산암모늄 수용액 20 내지 55 wt% 및 우레아를 함께 혼합하거나, 또는 별법으로,

관형 반응기 내에서, (i) 포름산, 암모니아 및 물, 또는 (ii) 포름산메틸, 암모니아 및 물로부터 포름산암모늄 수용액 20 내지 55 wt%를 제조하고,

동일한 공정 단계에서, 우레아를 상기 관형 반응기의 순환에 직접 첨가하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 포름산암모늄 수용액은 수용액을 냉각시키고, 물을 증발시키며, 수용액을 혼합시키기 위한 장치가 구비된 관형 반응기 내에서 제조되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 포름산암모늄 수용액은 과압력에서 제조되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 포름산암모늄 수용액은 20 내지 80℃의 온도에서 제조되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 포름산암모늄 수용액은 반응될 상기 포름산암모늄 수용액의 관형 반응기 내에서의 순환에 의하여 혼합되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 하나의 항에 있어서, 반응 (ii)의 경우, 반응에서 생성되는 메탄올을 포름산암모늄 수용액으로부터 분리하는 단계가 더 포함되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 포름산의 농도는 85 wt% 이상인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 11

제1항 내지 제9항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 포름산의 농도는 90 wt% 이상인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 우레아는 고체 우레아인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 13

제1항 내지 제11항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 우레아는 액체 상태이고, 농도는 20 내지 100 wt%인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 우레아는 농도가 99 wt% 이상인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 공정은 연속적인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 우레아 20 내지 40 wt%, 포름산암모늄 20 내지 40 wt% 및 물을 함유하는, 질소 산화물들의 선택적 촉매 환원용 환원제 조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 연소 과정의 연도 가스 중의 질소 산화물 (NO_x)은 상당한 환경 위해 (危害)를 조성한다. 예컨대, 이들 가스는 디젤차 등의 자동차에서 생성된다. 배기 가스와 연도 가스 중에 함유되어 있는 질소 산화물들의 양은 이들 질소 산화물을 환원시켜 질소 기체 (N_2)로 변화시킴으로써 감소시킬 수 있다. 통상적으로, 선택적 촉매 환원 (SCR)이라고 부르는 것에 있어서, NO_x 가스들의 양을 감소시키는 데에 농도 32.5%의 우레아 용액이 사용되어 왔는데, 상기 우레아 용액은 SCR 촉매 변환기 (變換機) 전의 배기 다기관 (多岐管)에 공급된다. 상기 용액으로부터 방출되는 암모니아는 배기 가스 중에 함유되어 있는 NO_x 가스들을 감소시키고, 그 환원 반응의 결과, 상기 촉매 변환기로부터 질소 (N_2) 및 물이 방출된다. 본 출원인의 선행 특허 FI20030168호 및 FI20041057호에는 상기 우레아 용액 대신에 우레아 및 포름산암모늄을 함유하는 수용액을 사용하는, 우레아 용액의 대안이 개시되어 있다. 무엇보다도, 상기 용액은 이것의 냉기 저항성이 우레아 용액의 냉기 저항성에 비하여 더 좋다는 이점이 있다. 통상, 우레아 용액의 냉기 저항성은 최저 온도가 단지 -11°C 인데 반해, 상기 용액을 사용할 경우에는, 냉기 저항성이 -30°C 까지 저온으로 달성된다. 특정의 용도에 있어서, 우레아 및 포름산암모늄을 혼합하여 제조한 용액은 대안으로서 표준 우레아 용액 대신에 사용되거나 표준 우레아 용액 이외에 사용된다. 그 경우에 있어서, 예컨대 포름산암모늄의 비율을 증가시켜 혼합비를 변경함으로써, 여러 가지 목적상 그 용액의 효율을 변형시킬 수 있다. 상기 용액 화합물은 우레아 용액 단독일 때에 비하여 본질적으로 다량의 유용한 암모니아를 함유할 수 있으므로, 상기 촉매 용액은 1회의 급유로 장거리를 운행하는 데 사용될 수 있다. 따라서, 대형차에 적용하는 경우에는, 동일한 탱크 규격을 사용하여 연료 교체 없이도 우레아 용액에 비하여 상당히 먼 거리를 운행할 수 있으며, 또는 승용차에 적용하는 경우에는, 기타의 정비 절차와 관련하여 수행되어야 할 급유를 최적화할 수 있으므로, 정비 간격이 20,000 내지 30,000 km로 길어질 수 있다. 그러한 화합물은 저장시에 우레아보다 더 양호한 포름산암모늄의 안정성을 이용하고, 그 용액 화합물의 오염을 방지함에 있어서 그의 보존 특성을 이용하는 데에도 사용될 수 있다. 더구나, 포름산암모늄은 저온에서도 완전히 분해되므로, 전환이 더 양호해질 수 있게 되어, 예컨대 순수한 우레아 용액의 사용시에 비하여, 배기 다기관에 축적되는 퇴적물들이 감소되는 이점이 있다. 동결과 관련하여 발생하는 체적 팽창도 물 또는 우레아 용액에 비하여 용액 화합물에서 역시 더 적다.

<3> 선택적 촉매 환원에 있어서, 배기 다기관에 공급되는 환원제는 SCR 촉매의 비활성화를 방지하기 위하여 극히 순

수하여야 한다. 상기 촉매 변환기는 고비용의 촉매 변환기가 자동차의 유효 수명 기간에 교체되지 않도록 사용 시에 자동차에서 가능한 한 장기간 견뎌야 한다. 디젤의 연소와 윤활유의 사용에 의하여 촉매에 비활성화 성분도 역시 발생하므로, 환원제와 함께 투입되고 촉매를 비활성화시키는 물질들의 양을 최소화하도록 시도하는 것이 적절하다. 따라서, 상기 사용되는 환원제 조성물은 촉매를 비활성화하거나 인간 또는 환경에 유해한 기타의 목적하지 않은 물질을 배기 가스에 발생시키는 성분을 가능한 한 소량 함유하도록 사용하여야 한다. 실제로는, 환원제 분해물은 물 및 이산화탄소뿐만 아니라 암모니아도 함유하게 되지만, 환원시 질소 기체로 전환되는 암모니아도 물론 함유한다.

<4> 우레아 용액에 관해서는, 독일 표준 규격 (German DIN standard)에 필요로하는 순도가 정의되어 있다. 우레아 용액에 관한 ISO 표준 규격도 역시 준비 중에 있으며, 그의 순도 요건은 DIN 표준 규격보다 더 엄격하다. ISO 표준 규격이 완성되는 경우, 상기 순도 요건은 표 1을 따를 가능성이 있다.

표 1

<5>

성질	단위	한계	
		최소	최대
우레아 함량 ^{a,e}	% (m/m) ^d	31.8	33.2
밀도 20℃ ^{b,e}	kg/cm ³	1087	1093
굴절률 20℃ ^{c,e}	—	1.3814	1.3843
알칼리도 NH ₃ ^e	% (m/m) ^d	--	0.2
뷰렛 ^e	% (m/m) ^d	--	0.3
알데히드 ^e	mg/kg	--	5
불용성 물질 ^e	mg/kg	--	20
인산염(PO ₄) ^e	mg/kg	--	0.5
칼슘	mg/kg	--	0.5
철	mg/kg	--	0.5
구리	mg/kg	--	0.2
아연	mg/kg	--	0.2
크롬	mg/kg	--	0.2
니켈	mg/kg	--	0.2
알루미늄 ^e	mg/kg	--	0.5
마그네슘	mg/kg	--	0.5
나트륨	mg/kg	--	0.5
칼륨	mg/kg	--	0.5
동일성 ^e	--	기준에 비하여 동일함	

<6> 표 중에서, ^a목표 값은 32.5 % (m/m)이다.

<7> ^b목표 값은 1089.5 kg/m³이다.

<8> ^c목표 값은 1.3829이다.

<9> ^d"% (m/m)"라는 용어는 물질의 질량비를 설명하기 위하여

<10> 사용 된다.

<11> ^e장래의 ISO 표준 규격에 따른 요건.

- <12> 이들 매우 엄격한 순도 요건들은 사용되는 원료 물질들의 순도를 한정하고, 물질에 대하여 엄격한 요건을 설정한다. ISO 표준 규격은 사용되는 구성 재료들에 대한 권장 사항을 포함할 것이다.
- <13> 이에 따라, 통상의 우레아 용액을 우레아와 포름산염을 함유하는 환원제 조성물로 대체하는 경우에, 용액 조성물을 제조하는 데 사용되는 원료 물질과 장비에 대한 한계를 설정하는 동일한 기준을 충족하여야 한다.
- <14> 주로 시비 (施肥)에 사용되는 고체 우레아는 이것의 흡습성 때문에 통상 매우 불순하며, 그 제품은 고결 (固結)을 방지하기 위하여 종종 피복하여야 한다. 가장 일반적인 우레아의 피복제로서는, 포름알데히드, 우레아-포름알데히드 및 알킬아크릴술포네이트 등의 계면 활성제가 있는데, 이들의 양은 전술한 표준 규격에 의하여 엄격하게 정해진다. 실제로는, 전술한 순도 요건들은 상기 용액형 환원제의 제조시에 피복된 우레아의 사용을 방해한다.
- <15> 우레아 및 포름산암모늄을 함유하는 환원제 조성물을 제조하는 경우에, 필요로하는 순도를 달성하려면, 사용되는 우레아 출발 물질을 공업급 우레아를 함유하거나, 또는 우레아 공장으로부터 직접 얻은 진한 우레아 용액 등의 순수한 미피복의 우레아를 함유하여야 한다. 당연히, 이는 상기 물질을 고비용이 되게 한다. 실제로는, 보통 벌크 원료 물질을 사용하는 경우에는 허용 가능한 순도 기준을 초과하게 되므로, 유일한 대안은 신축성의 중간 벌크 용기 또는 화물 컨테이너로 운반되는 원료 물질을 사용하거나, 우레아 공장으로부터 직접 얻은 액체 상태의 원료 물질을 도입하는 것이다.
- <16> 특허 명세서 GB1111936호에는 우레아와 포름산암모늄의 혼합물을 사용하여 빙점을 감소시키는 실험이 기재되어 있다. 상기 원래 고체인 출발 물질은 서로 간단하게 혼합되고, 상기 용액은 물에 녹는다.
- <17> US6387336호 및 W09217402호 등의 수 개의 특허 명세서들에는 우레아와 포름산암모늄의 별도의 용액들과, 먼저 물에 고체 출발 물질인 우레아 또는 포름산암모늄을 용해시킨 다음, 이에 따라 얻은 수용액을 혼합하여 제조한 혼합 용액들이 기재되어 있다.
- <18> 특허 명세서 US3122584호에는, 포름산암모늄을 함유하는 혼합물을 제공하기 위하여, 산 촉매 존재하에 포름산 메틸을 가수 분해하고, 그 반응 혼합물에 암모니아를 가하여 포름산암모늄을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 이 특허 명세서에 기재되어 있는 방법에 의하여 생성되는 포름산암모늄은 일반적으로 증발된 반응 혼합물을 원심 분리하고, 후에 사용하기 위하여 여과함으로써 포름산암모늄 결정을 회수하여 그 반응 혼합물로부터 분리한다.
- <19> 잘 알려져 있는 바와 같이, 포름산암모늄 및 우레아로 형성되는 수용액은 고체 출발 물질인 고체 우레아 및 고체 포름산암모늄을 물에 용해시켜서 제조하여 왔다.
- <20> 고체 또는 진한 포름산암모늄을 제조하는 데에는 증발의 필요성이 크기 때문에 에너지를 소비하고, 더구나 50% 이상의 진한 포름산암모늄은 이것의 결정화하려는 경향 때문에 다루기 어렵다.
- <21> 이에 따라, 암모니아와 포름산을 우레아 수용액과 직접 혼합하면, 쉽게 온도가 증가하게 되며, 이에 의하여 우레아가 분해되기 시작한다. 그 경우, 최종 생성물의 조성을 정확하게 제어하기 어려워지게 되어, 최종 결과는 비균질성 생성물이 되고 말 것이다.
- <22> 본 발명의 목적은 전술한 문제점들을 방지하고, 질소 산화물들의 촉매 환원에 사용되는 환원제 조성물을 제조하는 방법을 개시하려는 것이다. 특히, 상기 목적은 특허 출원 FI20030168호 및 FI20041057호에 기재되어 있는 환원제 조성물을 제조하는 방법을 개시하려는 것이다.
- <23> 본 발명의 또 다른 목적은 전술한 요건에 따르는 순도 요건을 충족시키는 환원제 조성물을 제공하는 방법을 개시하는 것이다.
- <24> 문헌들 중에는 환원제 조성물의 제조 방법이 개시된 바 없다. 우레아, 포름산암모늄 및 물에 의하여 형성되는 삼성분계의 용해도에 대한 어떠한 정보도 이용할 수 없다.

발명의 상세한 설명

- <25> 질소 산화물들의 촉매 환원에 사용되는 우레아, 포름산암모늄 및 물을 함유하는 환원제 조성물을 제조하기 위한 본 발명의 제조 방법은 독립항인 제1항에 기재되어 있다.
- <26> 본 발명에 따른 제조 방법은 포름산암모늄 수용액에 우레아를 첨가함으로써, 우레아, 포름산암모늄 및 물을 함유하는 환원제 조성물을 제조하는 데 사용된다. 상기 포름산암모늄 수용액은 이것의 출발 물질로부터 현장에서

(*in situ*) 제조된다. 사용되는 출발 물질로서는 암모니아 공급원인, 종기로는 암모니아, 더 좋기로는 액체 암모니아와, 포름산염 공급원인, 종기로는 포름산 또는 포름산메틸, 그리고 물이 있다.

<27> 본 발명의 양호한 실시 상태에 의한 방법은, 먼저 제1 단계 A에서 고체 포름산암모늄 이외의 출발 물질로부터 포름산암모늄 수용액을 필수적으로 제조하고, 제2 단계 B에서는 단계 A에서 제공된 포름산암모늄 수용액에 우레아를 첨가하는 것으로 된 2 단계의 공정 (단계 A 및 단계 B)으로, 우레아, 포름산암모늄 및 물을 함유하는 환원제 조성물을 제조하는 데 사용된다. 상기 포름산암모늄 수용액을 별도의 중간 단계 없이 그의 출발 물질로부터 현장에서 직접 제조할 경우, 별도 제조되는 고체 포름산암모늄을 출발 물질로서 사용하고, 단계 A에서 초기에 최종 생성물에 적합한 농도를 달성하고, 제조된 용액을 즉시 다음 단계 B로 이송함으로써, 우레아 및 포름산암모늄 수용액으로부터 제조되는 내한성 (耐寒性) 환원제 조성물을 화학적으로, 공정 기술적으로, 그리고 에너지 효율적으로 유리한 방식으로 제조할 수 있다. 이러한 방식으로, 예컨대 고비용의 탈수를 요하는 일이 없이 목적하는 농도의 환원제 조성물을 직접 얻게 된다.

<28> 본 발명의 양호한 실시 상태에 따른 별법은, 관형 (管型) 반응기 내에서 필수적으로 전술한 실시 상태에 따른 단계 A에서 우레아를 직접 상기 관형 반응기의 순환에 첨가하는 단일 단계 공정으로 우레아, 포름산암모늄 및 물을 함유하는 환원제 조성물을 제조하는 데 사용된다. 우레아는 가열에 의하여 액체 상태 또는 용액 상태를 유지하는 진한 출발 물질로서 첨가되는 것이 좋다. 이것은 우레아 공장에서 우레아 액체 흐름을 직접 취하여, 이를 환원제 조성물 공정으로 옮김으로써 수행될 수 있다. 그 경우에, 우레아 공장이 근접한 곳에서 환원제 조성물을 제조하는 것이 좋다.

<29> 종전의 제조 방법에 비하여 본 발명에 따른 방법의 한 가지 이점은, 희망하는 경우, 최종 용액의 농도를 전부 또는 거의 전부 직접 얻게 된다는 것이다. 종전의 제조 방법에서는, 출발 물질로서 고체 포름산암모늄을 사용하여 왔다. 그 경우, 목적하는 환원제 조성물의 제조에는, 현재 본 발명의 방법에서는 생략되어 있는 출발 물질 제조에 필요한 공정 단계도 역시 포함된다. 본 발명의 방법에서는, 고체 중간 물질 또는 출발 물질을 제조하기 위하여 별도의 포름산암모늄 결정화를 요하지 않기 때문에, 별도의 결정 단계 및 건조 단계도 역시 불필요하다. 공정이 간단하게 되므로, 작업 신뢰도가 향상되어 투자비와 운전비가 감소된다. 중간체로서 포름산암모늄 수용액을 사용하여 본 발명의 방법에 의하여 환원제 조성물을 제조하는 경우에는, 결정화 경향의 정도가 감소되므로, 펄핑 문제 등의 결정화에 의하여 야기되는 문제점들이 제거된다.

<30> 포름산암모늄 수용액은 관형 반응기에서 제조하는 것이 좋다. 상기 관형 반응기는 반응 수용액의 냉각, 물의 증발 및 용액의 순환을 위한 1개 이상의 장치를 구비하는 것이 좋다. 반응 용액의 혼합은 상기 관형 반응기 중에서 용액을 순환시킴으로써 행하는 것이 좋다. 순환 속도가 충분할 경우, 상기 혼합은 효율적으로 되고, 균질한 생성물이 제공된다. 냉각은 냉각 자켓에 의하여 행하는 것이 좋은데, 이 냉각 자켓은 가열하는 데도 사용될 수 있다. 이러한 방식으로, 처리되는 용액의 가열 또는 냉각은 간단하고 저렴한 방식으로 수행될 수 있다. 더구나, 압력의 제어는 더 용이해질 수 있으며, 이러한 사용은 예컨대 연속 교반식 반응기에서보다 더 간단해질 수 있다.

<31> 전술한 2 단계 실시 상태에 의한 제조 방법의 제1 단계 A는, 출발 물질을 제조하기 위하여, 즉 포름산, 암모니아, 종기로는 액체 암모니아 및 물을 반응시키기 위하여 반응기에 이들을 공급함으로써 수행될 수 있다. 그 경우에, 중간체인 포름산암모늄에 대하여 수용액이 종기로는 20 내지 50 wt%의 수용액, 더 좋기로는 약 40 내지 50 wt%의 수용액이 다음 반응식 (i)에 따라서 생성된다.

<32>
$$\text{NH}_3 + \text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \quad (\text{i}).$$

<33> 일반적으로, 출발 물질로 사용되는 액체 암모니아는 본질적으로 최종 환원제 조성물에 대하여 정해지는 불순물 한계 이하인 액화 가스이며 극히 순수하다.

<34> 출발 물질로서 사용되는 진한 포름산은 농도가 85 wt% 이상, 종기로는 90 wt% 이상, 더 좋기로는 98.5 wt% 이상이다. 포름산의 제조에 사용되는 장치는 부식을 방지하기 위하여 고도의 내산성강 또는 지르코늄 등의 특수 재료가 사용된다. 분명히, 포름산의 불순물 함량은 본질적으로 표 1에 언급되어 있는 함량보다 낮기 때문에, 약간 더 불순한 우레아의 사용을 가능하게 하고, 최종 환원제 조성물의 불순물 함량을 목표 값 이하로 유지한다.

<35> 출발 물질로서 사용되는 물은 매우 깨끗한 탈염수 (DW)이다.

<36> 단계 A에서 사용되는 반응기는 관형 반응기가 좋다. 반응 도중에, 상기 관형 반응기는 과가압되는데, 과가압력은 1 내지 2 bar인 것이 좋다. 상기 반응기의 내부 온도는 사용되는 냉각 강도에 좌우되며, 일반적으로 20 내지

80℃ 범위이다. 냉각이 없으면, 온도는 50 내지 70℃ 범위이다. 냉각 강도는 사용되는 물의 온도에 좌우되며, 냉각수의 종류 및 계절에 따라서 1 내지 20℃ 범위에서 변동된다.

- <37> 포름산암모늄 수용액의 제조 공정은 일괄식 또는 연속식, 종기로는 연속식일 수 있으므로, 요구되는 장치 구조는 소형이며 자동화하기에 더 용이하다. 그 밖에, 상기 공정의 제어성이 향상되어, 그 최종 결과는 더 균질한 생성물이 생성된다.
- <38> 도 1은 본 발명에 따른 실시 상태를 나타내는 것으로, 반응시킬 출발 물질 (1)인 포름산 (HCOOH) 및 출발 물질 (2)인 액체 암모니아 (NH₃)를 관형 반응기에 각각 공급함으로써, 펌프 (3)에 의하여 반응기 내에서 순환되는 상기 반응 혼합물은, 필요한 경우에, 열교환기 (4)에 의하여 냉각 또는 가열될 수 있다. 중간체 용액 (5)인 포름산암모늄 수용액은 배출 밸브 (6)을 통하여 관형 반응기로부터 제거되어 중간체 저장 장치로 이동되거나 또는 제2 단계로 직접 이송될 수 있다. 제1 단계에서의 물의 첨가는 제2 단계에서의 수분 균형을 조절하기 위하여 사용될 수 있다. 제1 단계에서는 물을 최종 생성물의 목적하는 농도에 따라, 제2 단계에서 물은 가능한 한 소량이 증발되어야 하거나 종기로는 증발되지 않도록 첨가된다. 증발은 언제나 고비용의 공정 단계이므로, 공정 비용의 관점에서 중요하다. 최종 생성물로서 20%의 포름산암모늄 용액을 얻기 위해서는, 제1 단계 후의 약 40 wt%의 포름산암모늄 용액이 양호한 농도이다.
- <39> 별법으로, 본 발명에 의한 제조 방법의 제1 단계 A는 출발 물질로서 포름산메틸, 암모니아, 종기로는 액체 암모니아 및 물을 반응시켜서 수행될 수 있는데, 특허 US3122584호에 주로 기재되어 있는 바와 같이, 포름산암모늄과 관련한 수용액, 종기로는 20 내지 55 wt%, 더 종기로는 약 40 내지 50 wt%의 수용액이 다음 반응식 (ii)에 따라 생성되지만, 본 발명에 따른 반응은 과량의 물을 사용하므로, 이와 같이 생성된 포름산암모늄은 용액으로부터 분리되지 않는다는 차이가 있다.
- <40>
$$\text{NH}_3 + \text{HCOOCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4\text{COOH} + \text{CH}_3\text{OH} \quad (\text{ii}).$$
- <41> 이 경우에, 최종 증발, 포름산염의 결정화 및 결정의 분리를 요하지 않으며, 본 발명에 따르는 방법에 의하여 전술한 이점들이 달성된다.
- <42> 그 경우에, 출발 물질로 사용되는 포름산메틸은 97 wt% 이상이며, 칼륨, 철, 크롬 및/또는 아연 등의 불순물의 양이 종기로는 1 ppm 미만인 메탄올을 통상 3 wt% 미만의 양으로 함유한다.
- <43> 상기 반응 (ii)에 따라 상기 중간체 용액을 제조하는 경우, 생성되는 메탄올을 별도의 공정 단계에서 포름산암모늄 수용액으로부터 분리시킬 수 있다. 메탄올은 당업계에 알려져 있는 임의의 방법에 의하여 증류 또는 증발시켜서 분리하는 것이 좋다.
- <44> 상기 2 단계 방법 중의 제1 단계 A에서 얻은 중간체는 포름산암모늄 수용액, 종기로는 20 내지 55 wt%, 더 종기로는 40 내지 50 wt% 수용액이고, 제2 단계 B에 직접 이송되거나 또는 추가의 공정에 대기하기 위하여 저장 탱크로 이송될 수 있다.
- <45> 상기 2 단계 방법 중의 제2 단계 B에서는, 제1 단계 A에서 얻은 포름산암모늄 수용액을 우레아와, 예컨대 순환에 의하여 용액을 양호하게 혼합하는 장치가 구비된 연속 교반식 반응기 중에서 함께 혼합한다. 필요한 경우, 최종 용액의 농도를 조정하기 위하여 상기 연속 교반식 반응기에 물을 더 첨가할 수 있다. 더욱이, 필요에 따라, 상기 반응기 중의 용액을 가열 또는 냉각하기 위하여, 그 용액을 순환, 가열 및 냉각하기 위한 장치를 상기 반응기에 갖추 수 있다.
- <46> 본 발명에 따른 방법에 의하면, 출발 물질로 사용되는 우레아는 고체 우레아로 첨가되거나 진한 유체 또는 액체 우레아 또는 우레아 용액으로 첨가될 수 있다. 우레아가 고체 상태인 경우에, 예컨대 벨트 컨베이어나 몇 가지 기타의 장치 또는 당업계의 알려져 있는 수단에 의하여 첨가될 수 있다. 필요한 경우에는, 우레아를 가열하여 액체 상태로 유지시킬 수 있다. 상기 우레아의 농도는 종기로는 20 내지 100 wt%, 더 종기로는 99 wt% 이상이다.
- <47> 부식 방지 및/또는 용액의 빙점을 낮출 수 있는 부식 억제제 또는 기타의 환원 성분들도 우레아 20 내지 40 wt%, 포름산암모늄 20 내지 40 wt% 및 물을 함유하는 최종 생성물로서 얻게 되는 환원제 조성물에 역시 첨가될 수 있다.
- <48> 암모니아 및 포름산 등의 사용되는 출발 물질은 매우 순수하므로, 고체 우레아로부터 제조되는 32.5%의 우레아 용액을 환원제로 단독으로 사용할 때보다도 최종 환원제 조성물에서 요하는 불순물 수준을 더 쉽게 얻게 된다.

<49> 본 발명에 의한 방법을 아래의 실시예들에 의하여 예시하였으나, 본 발명이 이에 의하여 한정되는 것은 아니다.

실시예

<50> 실시예 1

<51> 85% 포름산 2532.4 kg/h (Kemira), 액체 암모니아 798.7 kg/h (Kemira), 물 (DW) 4068.9 kg/g을 연속 수냉각형 관형 반응기에 공급하였다. 실험을 1.5 시간 동안 지속시키고, 그 기간 중에 생성물 11 m³을 제조하였다. 상기 실험 도중에, 반응기는 온도 2 내지 3℃의 물로 냉각시켰다. 암모니아화 반응 온도는 최대 24.3℃까지 상승하였다.

<52> 실험실적 분석 값에 기초하면, 이와 같이 하여 얻은 중간체의 조성은 포름산암모늄 40.2% 및 물 59.8%이고, pH는 7.0이었다.

<53> 실시예 2

<54> 우레아 40 ℓ 및 실시예 1에 따라 제조된 포름산암모늄 및 물을 함유하는 환원제 조성물을 교반기와 증기 가열기가 구비된 개방형 반응기에서 제조하였다.

<55> 먼저, 40 wt% 포름산암모늄 수용액 30 ℓ를 상기 반응기에 첨가하였다. 상기 용액 중의 포름산암모늄 함량이 50 wt%로 될 때까지, 상기 용액을 증기 가열기로 가열하여 물을 증발시켰다. 이와 같이 하여 얻은 용액의 총량은 23.44 ℓ이고, 용액의 밀도는 1.12 kg/dm³이었다. 이와 같이 하여 얻은 포름산암모늄 용액에 고체 상태의 우레아 (공급급) 11.1 kg을 가하고, 상기 용액을 진정시켰다. 상기 용액을 실온이 될 때까지 증기 가열기로 가열하여 우레아를 용해시켰다.

<56> 이와 같이 하여 얻은 환원제 조성물의 분석 값은 우레아 30%, 포름산암모늄 35.2% 및 물 34.9%이었다. 측정된 빙점은 -12℃이었다.

<57> 실시예 3

<58> 실시예 1 및 2에 따라 포름산암모늄과 우레아로부터 2 가지 용액을 제조하였다. 이들 용액에 대한 분석 결과들은 표 2와 같다.

표 2

	용액 1	용액 2
우레아	25.4	19.4
포름산암모늄	19.5	28.7
H ₂ O	56.3	52.9
Ca	0.8	2.6
Fe	<0.2	<0.2
Mg	0.3	1.3
Al	<0.5	<0.5
Na	<0.5	<0.5
K	<0.5	<0.5
밀도	1.11	1.12
빙점	-23	-30

<60> 이와 같이 하여 얻은 용액들은 필요로 하는 품질 기준을 충족하며, 이들의 빙점은 통상의 우레아 용액의 냉기 저항성에 비하여 매우 낮다.

도면

도면1

