



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

(45) 공고일자 2008년05월20일  
(11) 등록번호 10-0830758  
(24) 등록일자 2008년05월13일

(51) Int. Cl.  
C07C 51/09 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2002-7009416  
(22) 출원일자 2002년07월23일  
심사청구일자 2006년01월20일  
번역문제출일자 2002년07월23일  
(65) 공개번호 10-2002-0070348  
(43) 공개일자 2002년09월05일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2001/000747  
국제출원일자 2001년01월24일  
(87) 국제공개번호 WO 2001/55070  
국제공개일자 2001년08월02일  
(30) 우선권주장  
10002790.3 2000년01월24일 독일(DE)  
(56) 선행기술조사문헌  
EP 0017866 A  
전체 청구항 수 : 총 10 항

(73) 특허권자  
바스프 에스이  
독일 데-67056 루트빅샤펜  
(72) 발명자  
아우어, 하인즈  
독일68809노일루쓰하임알브레히트-뒤러-  
스트라쎄12  
베슬링, 베른트  
미국48138미시간주그로스일러솔프코트26021  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
김영, 장수길

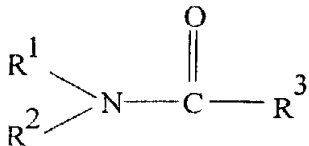
심사관 : 김용

**(54) 페가스 흐름의 세정 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 무수 또는 실질적으로 무수 포름산을 생성시키는 방법에 관한 것이다. 이 방법은 추출제로서 사용되는 하기 화학식 I의 액체가 또한 본 발명의 이행 중에 생성되는 페가스를 위한 세척액으로서 사용되기도 하는 것을 특징으로 한다.

<화학식 I>



상기 식에서, 라디칼 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아랄킬기를 나타내거나, 또는 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 N 원자와 함께 헤테로시클릭 5- 또는 6-원 고리를 형성하고, 그 라디칼 중의 하나만이 아릴기이고, R<sup>3</sup>은 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬기이다.

(72) 발명자

**함머, 한스**

독일68219만하임발트리히통42

**하쎄, 한스**

독일67661카이저슬라우테른쉴레벡25아

**자우어, 프리드리히**

독일67271오버쾰젠카를바허벡24

**비카리, 막시밀리안**

독일67117림부르거호프파울-뮌호-스트라쎄6

**바그너, 게르하르트**

독일67069루드빅샤펜다이히스트라쎄20

**아드리안, 킬**

독일67240보벤하임-록스하임리터샤이머벡25

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베리아, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터어키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구와바부다, 코스타리카, 도미니카, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 벨리즈, 모잠비크, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 세르비아, 몬테네그로, 짐바브웨

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스, 터어키

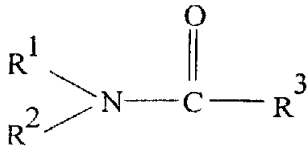
OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

- i) 메틸 포르메이트를 가수분해시키고,
- ii) 메탄올 및 과잉 메틸 포르메이트를 생성된 가수분해 혼합물로부터 증류 제거하고,
- iii) 포름산 및 물을 포함하는 증류 단계 ii)로부터의 저부 생성물을 포름산을 주로 녹이는 추출제에 의해 액체-액체 추출로 추출시키고, 여기서 이용되는 추출제는 하기 화학식 I의 카르복사미드이고

<화학식 I>



(상기 식에서, 라디칼 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아랄킬기이거나, 또는 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 N 원자와 함께 연결되어 헥테로시클릭 5- 또는 6-원 고리를 형성하고, 그 라디칼 중의 하나 만이 아릴기이고, R<sup>3</sup>은 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬기임),

- iv) 포름산, 추출제 및 약간의 물을 포함하는 생성된 추출물 상을 증류시키고,
- v) 물 및 약간의 포름산을 포함하는 상기 증류 단계에서 얻어진 상부 생성물을 단계 ii)에서의 증류 장치의 더 낮은 부분으로 재공급하고,
- vi) 추출제 및 포름산을 주로 포함하는 증류 단계 iv)로부터의 저부 생성물을 증류에 의해 무수 포름산 및 추출제로 분리하고,
- vii) 단계 vi)으로부터의 추출제를 공정으로 재공급하고,

공정에서 발생되며 메틸 포르메이트 및(또는) 메탄올 및(또는) 포름산을 포함하는 가스상 폐가스 스트림을 공정으로부터의 배출 전에 이용되는 추출제로 세척하는 것을 포함하며, 그 동안에 메틸 포르메이트 및(또는) 메탄올 및(또는) 포름산이 추출제에 용해되고, 메틸 포르메이트 및(또는) 메탄올 및(또는) 포름산이 포함된 추출제가 공정으로 재공급되는 것을 특징으로 하는,

무수 포름산을 생성시키는 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 이용되는 추출제가 N,N-디-n-부틸포름아미드, N,N-디-n-부틸아세트아미드, N-메틸-N-2-헵틸포름아미드, N-n-부틸-N-2-에틸헥실포름아미드, N-n-부틸-N-시클로헥실포름아미드 및(또는) N-에틸포름아닐리드인 방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 메틸 포르메이트 및(또는) 메탄올 및(또는) 포름산이 포함된 추출제가 단계 iii) 및(또는) 단계 iv)에서 공정으로 재공급되는 방법.

**청구항 4**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 이용되는 추출제로 세척된 폐가스 스트림이 단계 ii) 및(또는) 단계 vi)에서 생산되고 응축가능한 성분이 세척 전에 응축에 의해 폐가스 스트림으로부터 제거되는 방법.

**청구항 5**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 세척에 이용되는 추출제가 주로 포름산 및 추출제를 포함하는, 단계 vi)으로부터의 추출제 및(또는) 단계 iii)으로부터의 추출물 상의 서브-스트림으로서 취해지는 방법.

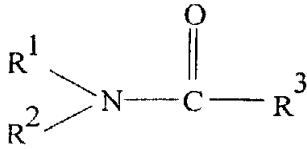
**청구항 6**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 증류 단계 ii) 및 iv)가 단일 증류 장치에서 수행되는 방법.

**청구항 7**

제1항에 청구된 방법에서 포름산의 액체-액체 추출을 위한, 하기 화학식 I의 화합물을 포함하는 추출제.

<화학식 I>



상기 식에서, 라디칼 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아랄킬기이거나, 또는 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 N 원자와 함께 연결되어 헥테로시클릭 5- 또는 6-원 고리를 형성하고, 그 라디칼 중의 하나 만이 아릴기이고, R<sup>3</sup>은 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬기이다.

**청구항 8**

- a) 합성 반응기 (6),
- β) 가수분해 반응기 (1),
- χ) 단계 ii)를 수행하기 위한 통상의 증류 장치 (2),
- δ) 단계 iv)를 수행하기 위한 통상의 증류 장치 (4),
- ε) 폐가스 세척 장치 (9)로부터의 추출제의 도입부를 상부에 갖는 추출 장치 (3),
- φ) 단계 vi)을 수행하기 위한 통상의 증류 장치 (5), 및
- γ) 증류 장치 (5)로부터 나온 추출제의 서브-스트림이 연결 라인 (13)을 통해 공급되고, 응축된 성분으로부터 유리된 증류 장치 (2) 및 증류 장치 (5)로부터의 가스상 폐가스 스트림이 공급되는 폐가스 세척 장치 (9)를 포함하는, 제1항에 청구된 방법을 수행하기 위한 장치.

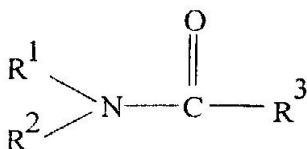
**청구항 9**

제8항에 있어서, 단계 ii)를 수행하기 위한 증류 장치 (2) 및 단계 iv)를 수행하기 위한 증류 장치 (4)가 단일 증류 장치 (7)로 배치된 장치.

**청구항 10**

제1항에 청구된 방법에서 메틸 포르메이트 및(또는) 메탄올 및(또는) 포름산을 포함하는 가스상 폐가스 스트림의 세척을 위한, 하기 화학식 I의 화합물을 포함하는 세척액.

<화학식 I>



상기 식에서, 라디칼 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아랄킬기이거나, 또는 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 N 원자와 함께 연결되어 헥테로시클릭 5- 또는 6-원 고리를 형성하고, 그 라디칼 중의 하나 만이 아릴기이고, R<sup>3</sup>은 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬기이다.

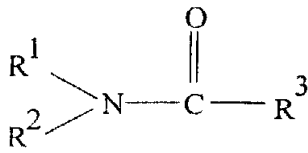
명세서

기술분야

- <1> 본 발명은 무수 또는 실질적으로 무수 포름산을 생성시키기 위한 장치 및 방법, 및 이 방법에 이용되는 추출제의 용도에 관한 것이다.
- <2> 문헌 ("Ullmanns Encyklopadie der technischen Chemie" [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry], 4<sup>th</sup> Edition, Volume 7, page 365)은 포름산이 황산을 사용하여 포름아미드의 가수분해에 의해 제조될 수 있다는 것을 개시하고 있다. 그러나, 이 방법은 화학양론적 양의 황산 암모늄이 불가피한 생성물로서 얻어지는 단점을 갖고 있다.
- <3> 포름산을 제조하는 다른 방법은 메탄올 및 일산화 탄소로부터 합성되는 메틸 포르메이트의 가수분해를 포함한다. 이 합성은 다음 식을 기초로 한다:
- <4> 
$$\text{CO} + \text{CH}_3\text{-OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{-O-CO-H}$$
- <5> 
$$\text{CH}_3\text{-O-CO-H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{-OH} + \text{H-CO-OH}$$
- <6> 전체 
$$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H-CO-OH}$$
- <7> 문헌 ("Ullmanns Encyklopadie der technischen Chemie" [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry], 4<sup>th</sup> Edition, Volume 7, page 366)에 기재된 다음과 같은 메틸 포르메이트의 가수분해는 가수분해 평형의 바람직하지 못한 위치의 단점을 갖고 있다.
- <8> 
$$\text{HCOOCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HCOOH} + \text{CH}_3\text{OH}$$
- <9> 증류로 원하는 공정 생성물을 제거하여 이루어지는 평형 이동은 메틸 포르메이트 (비점 32 °C)가 메탄올 (비점 65 °C) 및 포름산 (비점 101 °C)보다 상당히 더 낮은 온도에서 비등하므로 가능하지 않다. 무수 포름산은 생성된 포름산 수용액으로부터 증류에 의해 쉽게 얻어질 수가 없는데, 그 이유는 그것이 물과의 공비혼합물을 형성하기 때문이다. 따라서, 메틸 포르메이트 가수분해 혼합물로부터 무수 포름산을 얻는데에는 어려움이 있다.
- <10> 단계 a) 내지 g)를 포함하는 EP-B-0 017 866호에 기재된 방법은 메틸 포르메이트로부터 출발하여 무수 포름산의 제조를 가능하게 한다. 여기서 무수 포름산은 다음과 같은 조건에서 얻어진다:
- <11> a) 메틸 포르메이트를 가수분해시키고,
- <12> b) 메탄올 및 과잉 메틸 포르메이트를 생성된 가수분해 혼합물로부터 증류 제거하고,
- <13> c) 포름산 및 물을 포함하는 증류 단계 (b)로부터의 저부 생성물을 포름산을 주로 흡수하는 추출제에 의해 액체-액체 추출로 추출시키고,
- <14> d) 포름산, 추출제 및 약간의 물을 포함하는 생성된 추출물 상을 증류시키고,
- <15> e) 물 및 약간의 포름산을 포함하는 상기 증류 단계에서 얻어진 상부 생성물을 단계 (b)에서의 증류 칼럼의 더 낮은 부분으로 재공급하고,
- <16> f) 추출제 및 포름산을 주로 포함하는 증류 단계 (d)로부터의 저부 생성물을 증류에 의해 무수 포름산 및 추출제로 분리하고,
- <17> g) 단계 (f)로부터의 추출제를 공정으로 재공급한다.
- <18> 이 공정에서,
- <19> h) 증류 단계 (b) 및 (d)를 단일 칼럼에서 수행하고,
- <20> i) 가수분해에 필요한 물을 증기 형태로 단계 (b)를 수행하기 위해 제공되는 칼럼의 더 낮은 부분으로 도입하고,
- <21> k) 메틸 포르메이트 및 물을 가수분해 단계 (a)에서 1:2 내지 1:10의 물비로 이용하고, 및(또는)

<22> 1) 하기 화학식 I의 카르복스아미드를 추출제로서 이용하는 것이 특히 유리하다.

**화학식 I**



<23>

<24> 상기 식에서, 라디칼 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아랄킬기이거나, 또는 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 N 원자와 함께 연결하여 헥테로시클릭 5- 또는 6-원 고리를 형성하고, 그 라디칼 중의 하나 만이 아릴기이고, R<sup>3</sup>은 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬기이다.

<25> EP-B-0 017 866호에 기재된 상기 방법의 단계 (a) 내지 (i)는 아래에 더욱 상세히 설명된다.

<26> 단계 (a)

<27> 가수분해는 일반적으로 80 내지 150 °C의 온도에서 수행된다.

<28> 단계 (b)

<29> 가수분해 혼합물의 증류는 일반적으로 임의의 소정 압력에서, 바람직하게는 0.5 내지 2 바아에서 수행된다. 일반적으로, 대기압 하의 작업이 바람직하다. 이 경우에, 칼럼 저부에서의 온도는 약 110 °C이며, 칼럼 상부에서의 온도는 약 30 내지 40 °C이다. 가수분해 혼합물은 80 내지 150 °C의 온도에서 유리하게 첨가되며, 메탄올은 바람직하게는 55 내지 65 °C의 온도에서 액체 형태로 제거된다. 혼합물을 한편으로는 메틸 포르메이트 및 메탄올로 또한 다른 한편으로는 수성 포름산으로 만족스럽게 분리하는 것은 25 이론단 (이론단 수는 바람직하게는 35 내지 45임)을 갖는 증류 칼럼을 이용해서도 가능하다. 단계 (b)를 위한 칼럼에 임의의 디자인이 이용될 수 있지만, 체판 또는 충전 칼럼이 특히 권장할 만하다.

<30> 단계 (c)

<31> 추출제에 의한 포름산의 그의 수용액으로부터의 액체-액체 추출은 바람직하게는 대기압 및 60 내지 120 °C, 특히 바람직하게는 70 내지 90 °C의 온도에서 역류로 수행된다. 추출제의 유형에 따라서, 일반적으로 1 내지 12 개의 이론 분리단을 갖는 추출 장치가 필요하다. 이 목적을 위한 적합한 추출 장치는 특히 액체-액체 추출 칼럼이다. 대부분의 경우에, 만족할 만한 결과는 4 내지 6개의 이론 분리단을 이용하여 얻어진다.

<32> 추출제의 선택은 제한되지 않는다. 특히 적합한 추출제는 상기 화학식 I의 카르복스아미드이다. 이러한 유형의 추출제는 특히 N-디-n-부틸포름아미드 및 N-디-n-부틸아세트아미드, N-메틸-N-2-헵틸포름아미드, N-n-부틸-N-2-에틸헥실포름아미드, N-n-부틸-N-시클로헥실포름아미드 및 N-에틸포름아닐리드, 및 이들 화합물의 혼합물이다. 또다른 적합한 추출제는 특히 디소프로필 에테르, 메틸 이소부틸 케톤, 에틸 아세테이트, 트리부틸 포스페이트 및 부탄디올 포르메이트이다.

<33> 단계 (d)

<34> 추출물 상은 적절한 증류 장치에서 증류에 의해 일반적으로 주로 포름산 및 추출제를 포함하는 액체 상으로 또한 주로 물 및 소량의 포름산을 포함하는 증기상으로 분리된다. 이것이 추출 증류이다. 저부 온도는 바람직하게는 140 내지 180 °C이다. 만족스러운 분리 효과는 일반적으로 5 이론단으로부터 얻어진다.

<35> 단계 (e)

<36> 포름산/물 혼합물은 일반적으로 증기 형태로 재순환된다.

<37> 단계 (f) 및 (g)

<38> 단계 (f)를 수행하기 위한 증류 장치 (일반적으로 칼럼의 형태)는 감압하에서 - 약 50 내지 300 mbar에서 또한 상응하게는 낮은 헤드 온도에서 - 약 30 내지 60 °C에서 유리하게 작동된다.

<39> 단계 (h)

<40> 이 방법은 단계 (b) 및 (d)에 관한 것이다. 단계 (b) 및 (d)를 수행하기 위한 증류 장치는 통합 증류 장치로

배치된다. 여기에서의 증류 장치는 일반적으로 칼럼 형태이다.

<41> 단계 (i)

<42> 이 단계에서, 가수분해에 필요한 물은 증기 형태로 제공된다.

<43> 이 방법에서, 폐가스 스트림은 특히 존재하는 증류 칼럼의 상단에서 유리된다. 이 스트림은 일반적으로 응축기를 통과하고, 여기서 응축가능한 성분은 응축되고 그후에 공정으로 재공급된다. 응축기에서 응축되지 않고 기체 상으로 남아있는 성분은 폐가스로서 폐기되거나 또는 폐가스 연소 단계로 공급된다. 폐가스 연소는 비용이 많이 든다. 또한, 유용한 생성물, 특히 메틸 포르메이트, 메탄올 및(또는) 포름산이 일반적으로 폐가스 스트림에 존재한다. 이러한 유용한 재료의 연소는 공정의 경제적 효율성을 감소시킨다. 그러나, 상기한 유용한 생성물 이외에 일반적으로 또한 불활성 가스, 예를 들면 일산화 탄소를 함유하는 폐가스 스트림의 배출이 필요한데, 그렇지 않으면 공정에서 불활성 가스가 축적되고 응축기의 기능이 불가능해지기 때문이다.

<44> 본 발명의 목적은 폐가스 스트림을 공정으로부터 배출시키지만, 유용한 생성물의 손실 및 폐기 비용이 최소화되는 방법을 제공하는 것이다. 방법을 경제적으로 수행하는 것이 필수적이다.

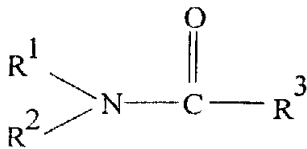
<45> 본 발명자는 이 목적이

<46> i) 메틸 포르메이트를 가수분해시키고,

<47> ii) 메탄올 및 과잉 메틸 포르메이트를 생성된 가수분해 혼합물로부터 증류 제거하고,

<48> iii) 포름산 및 물을 포함하는 증류 단계 ii)로부터의 저부 생성물을 포름산을 주로 흡수하는 추출제에 의해 액체-액체 추출로 추출시키고, 여기서 이용되는 추출제는 하기 화학식 I의 카르복스아미드이고

<49> <화학식 I>



<50>

<51> (상기 식에서, 라디칼 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아릴킬기이거나, 또는 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 N 원자와 함께 연결하여 헥테로시클릭 5- 또는 6-원 고리를 형성하고, 그 라디칼 중의 하나 만이 아릴기이고, R<sup>3</sup>은 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬기임),

<52> iv) 포름산, 추출제 및 약간의 물을 포함하는 생성된 추출물 상을 증류시키고,

<53> v) 물 및 약간의 포름산을 포함하는 상기 증류 단계에서 얻어진 상부 생성물을 단계 ii)에서의 증류 칼럼의 더 낮은 부분으로 재공급하고,

<54> vi) 추출제 및 포름산을 주로 포함하는 증류 단계 iv)로부터의 저부 생성물을 증류에 의해 무수 또는 실질적으로 무수 포름산 및 추출제로 분리하고,

<55> vii) 단계 vi)으로부터의 추출제를 공정으로 재공급하고,

<56> 공정에서 발생되며 메틸 포르메이트 및(또는) 메탄올 및(또는) 포름산을 포함하는 가스상 폐가스 스트림을 공정으로부터의 배출 전에 이용되는 추출제로 세척하는 것을 포함하며, 그 동안에 메틸 포르메이트 및(또는) 메탄올 및(또는) 포름산이 추출제에 용해되고, 메틸 포르메이트 및(또는) 메탄올 및(또는) 포름산이 포함된 추출제가 공정으로 재공급되는 것을 특징으로 하는,

<57> 무수 또는 실질적으로 무수 포름산을 생성시키는 방법에 의해 성취된다는 것을 발견하였다.

<58> 하나 이상의 폐가스 스트림이 공정에서 추출제로 세척될 수 있다. 폐가스 스트림들은 통합되고 그후에 세척되는 것이 유리하다. 그러나, 다수의 폐가스 스트림이 폐가스 세척을 위해 제공되는 폐가스 세척 장치로 도입될 수도 있다.

<59> 추출제로 세척된 폐가스 스트림은 유리하게는 이후의 폐가스 연소 없이 폐기될 수 있다. 이는 상당한 비용을 절감시킨다. 유용한 생성물, 특히 메틸 포르메이트 및(또는) 메탄올 및(또는) 포름산의 재순환도 또한 상당한

비용을 절감시킬 수 있다. 세척에 이용되는 용매가 포름산을 위한 추출제로서 또는 폐가스를 위한 세척액으로서 동시에 이용되는 것이 중요하다 - 폐가스 세척을 수행하기 위해 공정에 또다른 추가의 보조제를 도입할 필요가 없다. 이것은 경제적으로 상당히 중요한 것이다.

<60> 공정에 이용되는 추출제는 비교적 낮은 휘발성을 가지므로 세정될 폐가스 스트림에서 스트립핑될 수가 없다.

<61> 바람직한 추출제는 N,N-디-n-부틸포름아미드, N,N-디-n-부틸아세트아미드, N-메틸-N-2-헵틸포름아미드, N-n-부틸-N-2-에틸헥실포름아미드, N-n-부틸-N-시클로헥실포름아미드 및(또는) N-에틸포름아닐리드이다. 한가지 추출제 만을 이용하거나 또는 다수의 추출제 혼합물을 사용하는 것 둘다 가능하다. 세척에 이용되는 추출제는 "실제 추출제" 이외에 다른 성분, 특히 포름산을 포함할 수 있다. 추출제는 일반적으로 10 내지 60 °C, 특히 20 내지 50 °C의 온도에서 폐가스 세척 장치로 공급된다.

<62> 일반적으로, 이용되는 추출제로 세척된 폐가스 스트림은 본 발명에 따른 방법의 단계 ii) 및(또는) 단계 vi)에서 발생된다. 폐가스 스트림은 일반적으로 해당되는 증류 칼럼의 상단으로부터 제거되고 응축기로 공급된다. 세척 전에, 폐가스 스트림에 존재하는 응축가능한 성분은 응축에 의해 폐가스 스트림으로부터 부분적으로 제거된다. 그후에, 응축된 성분은 일반적으로 공정으로 재공급되는 반면, 응축된 성분으로부터 유리된 폐가스는 세척 단계로 공급된다. 이와 관련하여, "응축가능한 성분"이란 용어는 0 °C 및 대기압에서 응축될 수 있는 메탄올, 포름산 또는 메틸 포르메이트와 같은 성분을 의미하며 - 질소 또는 일산화 탄소와 같은 불활성 가스는 전체적으로 폐가스 스트림에 남아있으므로 응축가능하지 않은 성분으로서 간주되어야 한다. 대조적으로, 응축가능한 성분은 일반적으로 부분적으로만 응축된다. 응축되지 않은 성분은 추출제로 세척되는 폐가스 스트림으로 유입된다.

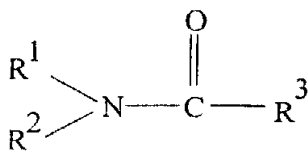
<63> 세척 후에 메틸 포르메이트 및(또는) 메탄올 및(또는) 포름산이 포함된 추출제는 일반적으로 단계 iii) 및(또는) 단계 iv)에서 공정으로 재공급되며, 이는 일반적으로 단계 vi)을 수행하기 위한 증류 장치로의 및(또는) 추출 장치로의 재순환에 해당한다.

<64> 일반적으로, 세척에 이용되는 추출제는 주로 포름산 및 추출제를 포함하는 단계 vi)으로부터의 추출제 및(또는) 단계 iii)으로부터의 추출물 상의 서브-스트림으로서 취해진다.

<65> 추출제에 의한 폐가스의 세척은 일반적으로 폐가스 세척 장치에서 수행된다.

<66> 본 발명은 또한 상기 방법에서 포름산의 액체-액체 추출을 위한 추출제로서 또한 메틸 포르메이트 및(또는) 메탄올 및(또는) 포름산을 포함하는 가스상 폐가스 스트림을 위한 세척액으로서의 하기 화학식 I의 카르복스아미드의 용도에 관한 것이다.

<67> <화학식 I>



<68> <69> 상기 식에서, 라디칼 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아랄킬기이거나, 또는 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 N 원자와 함께 연결하여 헤테로시클릭 5- 또는 6-원 고리를 형성하고, 그 라디칼 중의 하나 만이 아릴기이고, R<sup>3</sup>은 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬기이다.

<70> 본 발명에 따라서 상기 방법을 수행하기 위한 장치도 제공된다. 이 장치는

<71> a) 합성 반응기,

<72> β) 가수분해 반응기,

<73> χ) 단계 ii)를 수행하기 위한 증류 장치,

<74> δ) 단계 iv)를 수행하기 위한 증류 장치,

<75> ε) 추출 장치,

<76> φ) 단계 vi)을 수행하기 위한 증류 장치 및

- <77> x) 폐가스 세척 장치를 포함한다.
- <78> 용어 "합성 반응기"는 먼저 메틸 포르메이트의 합성을 수행하고 (일반적으로 해당하는 반응기에서) 두번째로 필요시에 얻어진 합성 혼합물의 분리를 수행하는 (일반적으로 반응기의 증류 장치 하류에서) 장치를 의미한다. 이용되는 가수분해 반응기는 메틸 포르메이트의 가수분해가 수행될 수 있는 임의의 목적하는 반응기일 수 있다. 적합한 증류 장치는 특히 증류 칼럼이다. 포름산의 추출제의 경우, 특히 액체-액체 추출제 칼럼 형태의 추출 장치가 사용된다. 폐가스 세척을 수행하기 위해서는 바람직하게는 세척 칼럼 형태의 폐가스 세척 장치가 사용된다. 이것은 일반적으로 3 내지 20, 특히 4 내지 10개의 이론 분리단을 갖는다.
- <79> 본 발명의 바람직한 실시태양에서, 단계 ii)를 수행하기 위한 증류 장치 및 단계 iv)를 수행하기 위한 증류 장치는 단일 증류 장치로 배치된다. 후자는 일반적으로 증류 칼럼 형태이다.
- <80> 첨부 도면에서, 도 1 및 도 2는 선행 기술의 방법을 수행하기 위한 설비의 선도이다.
- <81> 도 3 및 도 4는 본 발명에 따른 방법을 수행하기 위한 설비의 선도이다.
- <82> 화살표로 표시된 스트림은 어떤 경우에는 참조 번호와 함께 제공된다. 이것은 스트림 내에 최대 비율로 존재하는 성분을 나타낸다. 스트림 내의 성분의 비율은 변할 수 있으므로, 이 참조 번호는 단지 안내의 의미로서만 제공된다. 여기서, (21)은 메틸 포르메이트, (22)는 물, (23)은 포름산, (24)는 메탄올, (25)는 추출제, (27)은 일산화 탄소를 나타낸다. 합성 반응기 (6), 가수분해 반응기 (1), 단계 ii)를 수행하기 위한 증류 장치 (2), 단계 iv)를 수행하기 위한 증류 장치 (4), 단계 iii)를 수행하기 위한 추출 장치 (3) 및 단계 vi)를 수행하기 위한 증류 장치 (5)를 포함하는 것이 선행 기술의 방법을 수행하기 위한 설비 (도 1, 도 2) 및 본 발명에 따른 방법을 수행하기 위한 설비 (도 3, 도 4)의 공통점이다. 본원에서, 증류 장치 (2) 및 (4)는 단일 증류 장치 (7)로 배치될 수 있다.
- <83> 본 발명에 따른 방법을 수행하기 위한 도 3 및 도 4에 나타낸 설비는 도 1 및 도 2에 나타낸 설비와 대조적으로 진공 펌프 (8), 가스 세척 장치 (9) 및 추출제를 가스 세척 장치 (9)로 공급하기 위한 라인 (13)을 갖는다. 선행 기술 설비 (도 1, 도 2)에서는, 폐가스가 응축기의 하류에 배치된 라인 (12)를 통해 공정을 떠난다. 본 발명에 따른 설비 (도 3, 도 4)에서는, 대조적으로 폐가스를 공정으로부터 배출되게 하는 라인 (12)는 폐가스 세척 장치 (9)의 하류이다.
- <84> 본 발명은 실시예를 참고로 아래에 더욱 상세히 설명될 것이다.

**실시예**

- <85> 실시예는 도 4에 개략적으로 나타낸 설비에서 수행되는 본 발명에 따른 방법을 기초로 한다. 수성 포름산 5.3 kg/시간을 설비에서 연속적으로 제조한다. 추출제 N,N-디-n-부틸포름아미드 1.1 kg/시간을 사용하여 폐가스 세척 장치 (9) 내의 응축가능한 성분 (포름산, 메틸 포르메이트 및 메탄올)으로부터 유리된 폐가스 94.7 리터/시간을 생성시킨다. 폐가스 세척 장치로서 이용된 실험 칼럼은 30 mm의 직경을 가지며 30 포종판 (bubble-cap plate)이 장치되어 있다.
- <86> 실험 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

**표 1**

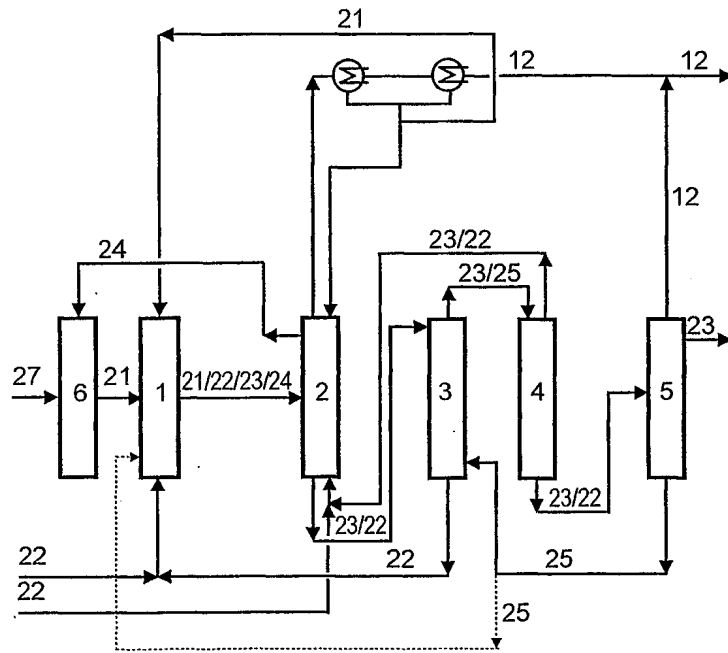
	포름산	폐가스 (비세정됨)	폐가스 (세정됨)	추출제 (비포함됨)	추출제 (포함됨)
단위 시간 당 생성량, kg/시간	5.300	0.176	0.082	1.113	1.207
물 조성, 중량%	5.7	0	0	0	0
추출제 조성, 중량%	0	0	0	99.1	91.4
포름산 조성, 중량%	94.3	3.9	0	0.9	1.4
메틸 포르메이트 조성, 중량%	0	49.4	1.8	-	7.1
메탄올 조성, 중량%	0	1.1	0	-	0.2
불활성 가스 조성, 중량%	0	45.6	98.2	-	0
온도, °C	-	47	31	30	46

- <88> 이 실험 결과는 세척 후의 폐가스가 유용한 생성물 포름산, 메틸 포르메이트 및 메탄올로부터 실질적으로 유리

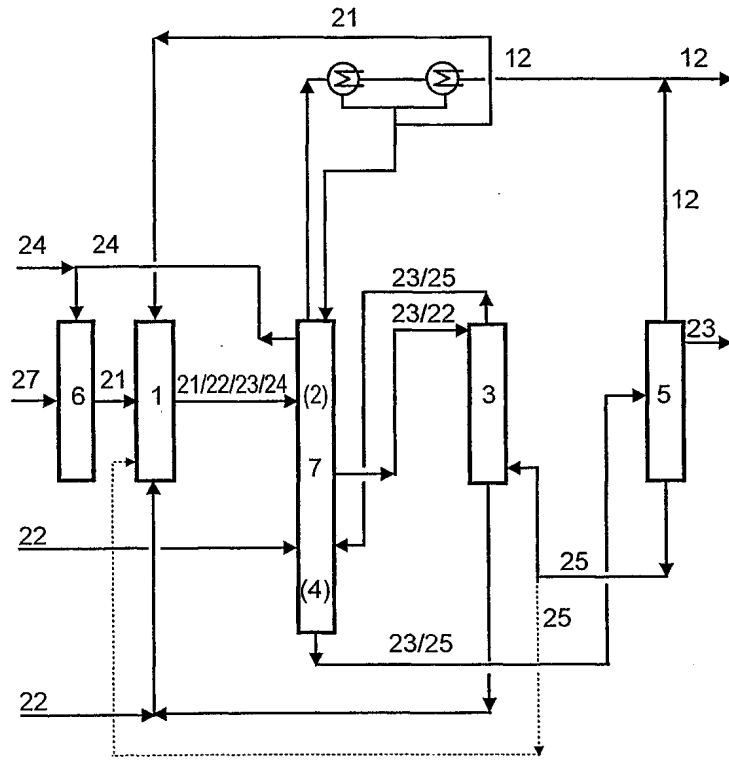
되었음을 나타낸다. 세정된 폐가스는 현재 유용한 생성물 1.8 중량% 만을 함유하는 반면, 비세정된 폐가스는 유용한 생성물 총 54.4 중량%를 함유한다. 이용되는 추출제 N,N-디-n-부틸포름아미드가 공정에서 유리되는 폐가스를 위한 세척액으로서 적합함이 밝혀졌다.

도면

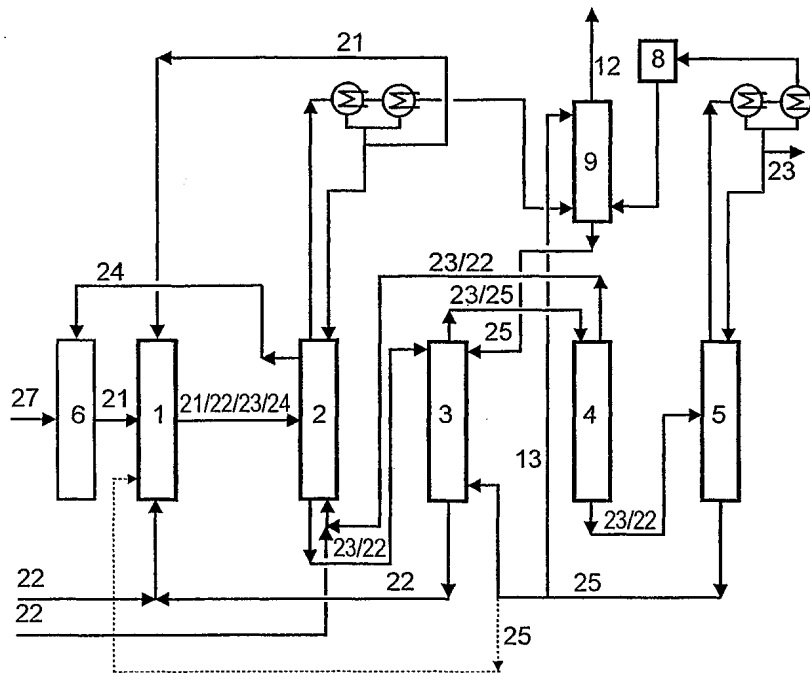
도면1



도면2



도면3



도면4

