

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C07C 68/06	(45) 공고일자 1999년06월15일 (11) 등록번호 10-0193287 (24) 등록일자 1999년02월03일
(21) 출원번호 10-1995-0013065 (22) 출원일자 1995년05월24일	(65) 공개번호 특 1995-0032066 (43) 공개일자 1995년12월20일
(30) 우선권주장 6-110972 1994년05월25일 일본(JP) 6-119008 1994년05월31일 일본(JP) 6-153802 1994년07월05일 일본(JP)	
(73) 특허권자 낫뽕 쇼쿠바이 가부시키가이샤 다나까 소쇼	일본국 오사카부 오사카시 쪽오꾸고라이바시 4조메 1반지 1고
(72) 발명자 쓰네키 히데아키	일본국 도쿄 142시 나가와 쿠나카노부 5-5-4 온다 요시유키
	일본국 오사카 564 스이타시 타카시로죠 9-10-305 모리야 아도시
	일본국 오사카 564 스이타시 타카시로죠 9-10-408 요시다 히로시
(74) 대리인 김원식	일본국 오사카 564 스이타시 나카노시마죠 4-52

심사관 : 이충실

(54) 탄산에스테르의 제조방법

요약



(상기 식에서 R^1, R^2 는 각각 독립하여 알킬기, 치환식 탄화수소기 또는 아릴알킬기를 나타낸다)의 원료 카르복실산에스테르와,



(상기식에서, R^3 은 치환기를 가져도 좋은 방향족기를 나타낸다)의 방향족 하드록시화합물을 촉매의 존재 하에 회분식 반응기(1)에 공급하여 에스테르 교환시켜서



(상기식에서, R^1 은 알킬기, 치환식 탄화수소기 또는 아릴알킬기를 내고, R^3 은 치환기를 가져도 좋은 방향족기를 나타낸다.)의 카르복실산에스테르(3)을 제조한다. 부산물 알코올과 미반응 화합물을 증류탑(2)를 사용하여 증류제거한 후,



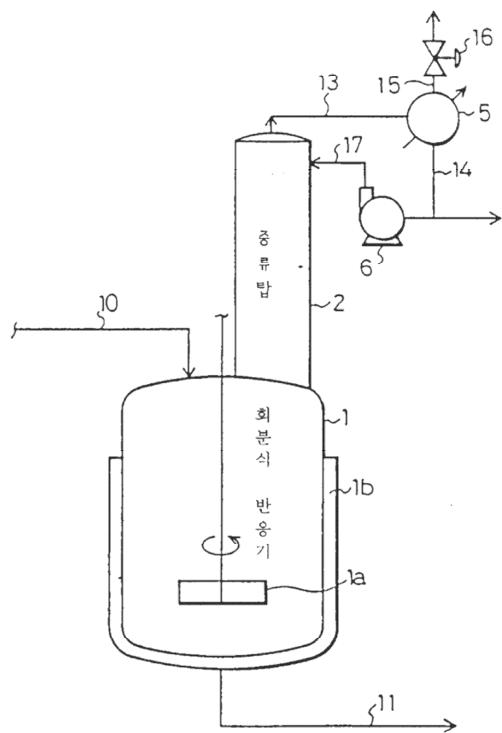
(상기 식에서 R^4, R^5 는 각각 독립하여 알킬기, 치환식 탄화수소기 또는 아릴 알킬기를 나타낸다)의 탄산에스테르(4)를 회분식 반응기(2)에 공급한다. 다음 카르복실산에스테르(3)과 탄산에스테르(4)를 에스테르 교환시켜서



(상기식에서, R^3 은 치환기를 가져도 좋은 방향족기를 나타내고, R^6 은 R^3 , 상기 R^4 와 R^5 에서 선택한 치환기를 나타낸다)의 탄산에스테르(5)를 제조한다.

이 방법으로 탄산에스테르를 효율적으로 제조할 수 있다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

탄산에스테르의 제조방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 한 실시예에 따른 탄산에스테르의 제조방법에 바람직하게 사용되는 반응장치의 개략적 구성을 나타내는 블록도.

제2도는 본 발명의 한 실시예에 따른 탄산에스테르의 제조방법에 바람직하게 사용되는 다른 반응장치의 개략적 구성을 나타내는 블록도.

제3도는 본 발명의 한 실시예에 따른 탄산에스테르의 제조방법에 바람직하게 사용되는 또 다른 반응장치의 개략적 구성을 나타내는 블록도.

제4도는 본 발명의 한 실시예에 따른 탄산에스테르의 제조방법에 바람직하게 사용되는 또 다른 반응장치의 개략적 구성을 나타내는 블록도.

제5도는 본 발명의 한 실시예에 따른 탄산에스테르 및 카르복실산 에스테르의 제조방법에 바람직하게 사용되는 반응장치의 개략적 구성을 나타내는 블록도.

제6도는 본 발명의 한 실시예에 따른 탄산에스테르 및 카르복실산 에스테르의 제조방법에 바람직하게 사용되는 또 다른 반응장치의 개략적 구성을 나타내는 블록도.

제7도는 본 발명의 한 실시예에 따른 카르복실산 에스테르의 제조방법에 바람직하게 사용되는 반응장치의 개략적 구성을 나타내는 블록도.

제8도는 본 발명의 한 실시예에 따른 카르복실산 에스테르의 제조방법에 바람직하게 사용되는 또 다른 반응장치의 개략적 구성을 나타내는 블록도.

제9도는 본 발명의 한 실시예에 따른 카르복실산 에스테르의 제조방법에 바람직하게 사용되는 또 다른 반응장치의 개략적 구성을 나타내는 블록도.

제10도는 본 발명의 한 실시예에 따른 탄산에스테르의 제조방법에 바람직하게 사용되는 또 다른 반응장치의 개략적 구성을 나타내는 블록도.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 원료 탄산에스테르와 방향족 히드록시화합물을 원료로 사용하여 탄산에스테르를 제조하는 방법에 관한 것이다.

제조된 탄산에스테르는 공업적으로 유용한 화합물로서, 예를 들어 탄산에스테르의 일종인 탄산디페닐은

폴리카보네이트의 원료로서 사용된다.

종래, 방향족 탄산에스테르의 제조방법으로서는 예를 들면 지방족 탄산에스테르를 방향족 히드록시화합물 또는 알콕실기가 방향족기인 방향족 카르복실산 에스테르로 에스테르 교환하는 방법이 알려져 있으며, 특히 지방족 탄산 에스테르의 일종인 탄산디메틸과 방향족 히드록시화합물의 일종인 페놀을 반응시켜 탄산메틸페닐을 경유하여 탄산디페닐을 제조하는 방법에 대해서는 많은 제안이 나와있다. 탄산디페닐의 제조방법으로는 예를 들면 루이스산 또는 루이스산을 생성하는 화합물을 촉매로 사용하는 방법(미국 특허 제4,045,464호), 티타늄화합물이나 알루미늄화합물을 촉매로 사용하는 방법(미국 특허 제4,182,726호), 납화합물을 촉매로 사용하는 방법(일본특허공고 소64-3181호 공보), 유기화합물을 촉매로 사용하는 방법(일본특허공개 소54-48733호 공보)등이 알려져 있다.

상기의 모든 방법은 배치식(batch)으로 실시하며, 반응계에 탄산디메틸을 공급하면서 부산물인 메탄올을 증류 제거하고 있다. 따라서, 이 방법은 반응시간이 길고 생산성이 저조한 결정을 가지고 있다. 더욱이 메탄올을 효율적으로 증류 제거하기 위하여 반응계에 벤젠을 첨가하는 방법(일본 특허 공고 소62-8091호 공보)이 알려져 있다.

그러나 이 방법은 메탄올을 회수할 때 벤젠과 메탄올의 혼합용액으로부터 물을 사용하여 메탄올을 추출하는 등 회수조작이 복잡하다. 따라서 이 방법에 있어서도 생산성을 충분히 향상시키지 못했다. 또한 연속식 다단계 증류탑을 사용하여 그 증류탑내에 탄산디메틸과 페놀을 반응시켜 탄산메틸페닐을 제조하는 방법(미국 특허 제5,210,268호)이 알려져 있다. 그러나 이 방법은 탄산디메틸의 전환율이 약 1.6몰%-24몰%이며, 생산성이 저조한 결정이 있다. 또, 이 방법은 탄산메틸페닐을 불균일화시켜 목적물인 탄산디페닐을 얻게되므로 탄산디메틸을 얻는 공정이 상기 다른 방법보다도 많은 결정을 가지고 있다.

탄산디메틸의 전환율이 낮은 이유는 다음과 같다.

즉, 탄산메틸페닐을 생성하는 에스테르 교환반응은 평형이 원 시스템에 심하게 편중하는 평형반응(평형상수 $K=10^{-3} \sim 10^{-4}$)이고 반응이 실질적으로 진행되지 않기 때문이다. 그리고 탄산디메틸과 초산페닐을 반응시켜 탄산디페닐을 제조하는 방법(미국특허 제4,533,504호)이 알려져 있다. 이 방법은 탄산디메틸의 전환율이 70몰% 이상으로 높다. 그러나 이 방법은 배치식(batch)이고 부산물 초산메틸로부터 초산페닐을 재생시킬 때 초산메틸을 고온에서 디케텐으로 전환시킨 다음 디케텐을 페놀과 반응시키는 것이 필요하다. 따라서 초산페닐을 재생하는 공정의 수율은 낮고 또 용역비도 부담해야 하는 문제점을 가지고 있다.

상술한 바와 같이 종래의 제조방법은 전환율이 낮고 또한 원료를 합성할 때 효율이 낮은 문제점이 있다. 또, 탄산디메틸과 페놀을 반응시켜 탄산디페닐을 제조하는 상기 종래의 방법에 있어서는 탄산디메틸과 부산물 메탄올이 공비(共沸)하기 때문에 양자를 분리하기가 곤란한 문제점을 가지고 있다. 따라서 상기 종래의 방법으로는 탄산에스테르를 효율적으로 제조하는 것이 불가능하다.

여기에서 탄산에스테르를 효율적으로 공업적으로 제조할 수 있는 방법이 요구되고 있는 것이다.

상기 방향족 카르복실산 에스테르의 공업적 제조방법으로서는 예를 들어, 지방족카르복실산을 방향족 히드록시화합물로 에스테르화 하는 방법(일본 특허공개 소48-36131호, 특허공개 소51-54525호 공보), 초산이소프로페닐과, 페롤을 반응시키는 방법(Tetrahedron Letters, Vol.29 No.36, p4567-4568, 1988), 디케텐과 같은 반응이 높은 원료로 에스테르화하는 방법(미국특허 제4,533,504호)등이 알려져 있다.

그러나, 이들 종래방법은 전환율이 비교적 낮거나 원료의 합성이 어렵기 때문에 방향족 카르복실산 에스테르를 효과적으로 제조할 수 없다. 또한 적당한 지방족 카르복실산 에스테르와 방향족 히드록시화합물을 에스테르교환반응시킴으로써 방향족 카르복실산에스테르를 공업적으로 생산하는 방법은 알려져 있지 않다. 그 이유는 상기 에스테르 교환반응이 평형이원 시스템으로 심하게 편중된 평형반응(평형상수 $K=10^{-3} \sim 10^{-4}$)이고, 평형전환율이 대여섯 몰% 이하로서 반응이 실질적으로 진행되지 않기 때문이다.

본 발명의 목적은 원료 탄산에스테르와 방향족 히드록시화합물을 원료로하여 효율적으로 탄산에스테르를 제조하는 새로운 제조 방법을 제공하는데 있다.

상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 탄산에스테르의 제조방법은 다음 일반식(1)



(상기 식에서 R^1, R^2 는 각각 독립하여 알킬기, 치환식 탄화수소기 또는 아릴 알킬기를 나타낸다)의 원료 카르복실산에스테르와, 다음 일반식 (2)



(상기식에서, R^3 은 치환기를 가져도 좋은 방향족기를 나타낸다)의 방향족 히드록시화합물을 촉매의 존재 하에서 에스테르 교환하여서 다음 일반식(3)



(상기식에서, R^1 은 알킬기, 치환식 탄화수소기 또는 아릴 알킬기이고, R^3 는 치환기를 가져도 좋은 방향족기를 나타낸다.)의 카르복실산에스테르를 제조한 다음, 상기에서 제조한 카르복실산에스테르와 다음 일반식(4)



(상기 식에서 R^4, R^5 는 각각 독립하여 알킬기, 치환식 탄화수소기 또는 아릴 알킬기를 나타낸다)의 원료탄산에스테르를 촉매의 존재하에서 에스테르 교환시켜서 다음 일반식(5)



(상기식에서, R^3 은 치환기를 가져도 좋은 방향족기를 나타내고, R^6 은 R^3 , 알킬기, 치환식탄화수소기와 아릴 알킬기에서 선택한 치환기를 나타낸다)의 탄산에스테르를 제조하는 것을 특징으로 한다.

이 방법에 따라 효율적으로 탄산에스테르를 제조할 수 있다. 또 상기 제조방법은 종래의 제조방법에서 사용되는 포스캔을 원료로 사용하지 않으므로 안전성이 우수하다 또 상기 제조방법은 염소를 함유하는 원료를 사용하지 않는다. 그러므로 이 방법에 따라 제조된 탄산에스테르를 원료로 사용함으로써 고품질의 폴리카보네이트를 얻을 수 있다.

본 발명의 또 다른 목적, 특징 및 우수한 점은 이하 첨부도면을 참조한 설명에서 명백하게 알 수 있다.

본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

편의상 상기 일반식(3)으로 표시되는 카르복실산에스테르[이하 카르복실산에스테르(3)이라 한다]를 생성하는 반응을 제1단계반응이라 하고 목적물인 상기 일반식 (5)로 표시되는 탄산에스테르 [이하 탄산에스테르 (5)라 한다]를 생성하는 반응을 제2단계반응이라 한다. 또 필요에 따라 상기 일반식 (5)로 표시되는 탄산에스테르(5)에 있어, 이 식에서 R^6 로 표시되는 치환기가 치환기 R^4 또는 R^5 인 탄산에스테르(5)를 탄산모노에스테르라 하고 R^6 로 표시되는 치환기가 치환기 R^3 인 탄산에스테르(5)를 탄산디에스테르라 한다.

상기의 제2단계 반응은 탄산모노에스테르가 생성되는 반응과 탄산에스테르가 생성되는 반응과의 2단계로 진행한다. 즉, 먼저 상기 일반식(4)로 표시하는 원료에스테르[이하 탄산에스테르(4)라 칭한다]의 치환기 R^4 및 R^5 중 하나와 카르복실산에스테르.

(3)의 치환기 R^3 사이에서 에스테르 교환이 일어난다. 이에따라 탄산모노에스테르가 생성됨과 동시에 부산물로 탄산에스테르가 생성된다. 다음, 탄산모노에스테르의 나머지 치환기 $R^4(R^5)$ 와 카르복실산에스테르(3)의 치환기 R^3 사이에서 에스테르 교환이 일어난다. 이에 따라 탄산디에스테르가 생성됨과 동시에 부산물로 카르복실산에스테르가 생성된다.

본 발명에 따른 탄산에스테르의 제조방법에 있어서, 원료로서 사용되는 상기 일반식(1)로 표시되는 원료 카르복실산에스테르 [이하 탄산에스테르(1)라 칭한다]는 특별히 한정되는 것은 아니나 일반식(1)에서 R^1, R^2 로 표시되는 치환기를 각각 독립하여 알킬기, 치환식탄화수소기 또는 아릴 알킬기에서 선택한 화합물이다. 그리고 1~10개의 탄소를 갖는 알킬기는 3~10개의 탄소를 갖는 치환식 탄화 수소기와 7~10개의 탄소를 갖는 아릴 알킬기를 사용하는 것이 좋다.

상기 일반식(1)로 표시하는 카르복실산에스테르(1)를 구체적으로 예를 들면 탄산에틸 등이 있다.

또, 탄산에스테르(5)와 동시에 생성되는 일반식(6)



(상기식에서, R^1 은 알킬기, 치환식 탄화수소기 또는 아릴알킬기를 나타내고, R^7 은 상기 R^4 및 R^5 에서 선택한 치환기를 나타낸다)의 카르복실산 에스테르(이하(6)이라 한다)가 부산물로서 생성되며 이는 카르복실산에스테르(1)로서 재사용하는 것이 바람직하다. 따라서 상기 일반식(1)로 표시되는 카르복실산에스테르(10)의 치환기 R^2 와 상기 일반식(4)로 표시되는 탄산에스테르(4)의 치환기 R^4, R^5 는 서로 동일한 것이 좋다. 그리고 카르복실산에스테르(6)와 부산물 알코올이 공비조성물을 형성하지 않도록, 상기 치환기 R^2, R^4, R^5 를 선택하는 것이 좋다. 이에 따라 카르복실산에스테르(6)를 쉽게 분리, 회수할 수 있으므로, 이러한 조건을 만족시킬수 있다. 또 카르복실산에스테르(6)를 카르복실산에스테르(1)로 모두 재사용할 수 있는 경우, 카르복실산에스테르(1)은 실질적으로는 소비되지 않는다.

본 발명에 따른 탄산에스테르의 제조방법에 있어서 에스테르 교환반응의 평형을 생성물계쪽으로 편중시켜서 반응효율(평형전환율)을 높이기 위하여 제1단계 반응에 의하여 부산물로서 생성되는 다음

일반식(7)



(상기식에서 R^2 은 알킬기, 치환식탄화수소기 또는 아릴 알킬기를 나타낸다)의 알코올을 반응계에서 제거하는 것이 좋다. 이를 위하여 상기 예시한 화합물중 부산물 알코올보다 비점이 높은 카르복실산에스테르(1)이 더 바람직하다.

또, 제1단계 반응의 반응효율을 보다 높이기 위하여 부산물 알코올과의 사이에 공비조성물을 형성하지 않는 카르복실산에스테르(1)을 사용하는 것이 좋다. 공비조성물을 형성하지 않는 카르복실산에스테르(1)로서는 부티르산에틸, 부티르산부틸 및 이소발레르산에스테르 또는 발레르산, 헥산산과 같은 아실기가 4개 이상의 탄소를 갖는 화합물(또는 상기 치환기 R^1 은 탄소수가 3개 이상인 화합물)이 있다. 이러한 조건을 만족시키는 카르복실산에스테르(1)을 사용하는 경우 카르복실산에스테르(1)를 카르복실산에스테르(3)으로 거의 완전하게 전환시키는 것도 이론적으로 가능하다.

본 발명에 따른 탄산에스테르의 제조방법에 있어서 원료로 사용하는 상기 일반식(2)로 표시되는 방향족 히드록시화합물은 특히 한정되는 것은 아니나 일반식에서 R^3 로 표시되는 치환기가 방향족기로 구성되는 화합물이다. 이 방향족기는 치환기를 가져도 좋다. 상기 일반식 (2)로 표시되는 방향족 히드록시화합물로서 구체적인 예를 들면 폐놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, o-크로로페놀, m-크로로페놀, p-크로로페놀, o-에틸페놀, m-에틸페놀, p-에틸페놀, o-이소프로필페놀, m-이소프로필페놀, p-이소프로필페놀, o-메톡시페놀, m-메톡시페놀, p-메톡시페놀, 크실레놀류, α -나프톨, β -나프톨 등이 있다. 이러한 방향족 히드록시화합물은 적당히 혼합하여 사용해도 좋다.

상기 열거된 화합물 중, 공업적인 용도면에서 폐놀이 적당하다. 그리고 상기 방향족 히드록시화합물의 평형전환율을 높이기 위해서는 생성되는 카르복실산에스테르(3)보다 비점이 낮은 카르복실산에스테르(1)을 사용하는 것이 좋다. 이러한 카르복실산에스테르(1)과 방향족 히드록시화합물을 조합시키는 것은 초산-2-에틸헥실과 폐놀, 그리고 초산벤질과 폐놀의 조합을 제외시키기만 하면 어떠한 조합으로도 개량된 평형전환율을 성취할 수 있다. 그리고 부산물로서 8개 이하의 탄소를 갖는 알코올을 형성하는 초산에스테르 또는 부산물로서 9개 이하의 탄소를 갖는 알코올을 형성하는 프로피온산 에스테르를 카르복실산에스테르(1)로서 사용하는 경우에는 상기 예시한 방향족히드록시화합물의 어떠한 것과도 함께 사용할 수 있다. 또 상기 카르복실산에스테르(1)과 카르복실산에스테르(3)은 공비하여도 좋다.

상기 제1단계 반응에 의하여 얻어지는 카르복실산에스테르(3)의 예를 들면 초산페닐, 초산메틸페닐의 이성체, 초산에틸페닐의 이성체, 초산클로로페닐의 이성체, 초산이소프로필페닐의 이성체, 초산메톡시페닐의 이성체, 초산 디메틸페닐의 이성체, 초산나프틸의 이성체, 프로피온산메틸페닐의 이성체, 부티르산페닐, 이소부티르산페닐, 발레르산페닐, 발레르산메틸페닐의 이성체, 이소발레르산페닐, 헥산산페닐, 햄탄산페닐 등이 있다.

본 발명에 따른 탄산에스테르의 제조방법에 있어서, 원료로 사용하는 상기 일반식(4)로 표시되는 탄산에스테르(4)는 특별히 한정된 것은 아니나 이 식에서 R^4 와 R^5 치환기가, 각각 독립하여 알킬기, 치환식 탄화수소기 또는 아릴 알킬기를 나타내는 화합물이다. 그리고 알킬기는 탄소수가 1-10인 것이 바람직하며, 치환식 탄화수소기는 탄소수가 3-10인 것이 좋고, 아릴알킬기는 탄소수가 7-10인 것이 좋다.

일반식(4)로 표시하는 탄산에스테르(4)의 예를 들면, 탄산디메틸, 탄산디에틸, 탄산디-n-프로필, 탄산디이소프로필, 탄산디부틸의 이성체, 탄산디펜틸의 이성체, 탄산디헥실의 이성체, 탄산디헵틸의 이성체, 탄산디옥틸의 이성체, 탄산디노닐의 이성체, 탄산디데실의 이성체, 탄산디시클로헥실, 탄산디벤질, 탄산디페네틸의 이성체, 탄산디(메틸벤질)의 이성체 등이 있다.

이들 탄산에스테르(4)는 적당하게 혼합하여도 좋다. 상기 예시한 화합물 중 공업적인 용도로서는 탄산디메틸이 적당하다.

또 본 발명에 따른 탄산에스테르의 제조방법에 있어서 에스테르 교환반응이 평형을 생성물계에 편중시켜서 반응효율(평전환율)을 높이기 위하여 제2단계 반응에 있어서 카르복실산에스테르(6)를 연속적으로 반응계에서 주출하는 것이 좋다. 이를 위해 상기 예시한 화합물에서 부산물 카르복실산에스테르(6)보다 비점이 더 높은 카르복실산에스테르(3)이 바람직하다. 카르복실산에스테르(3)과 탄산에스테르(4)의 조합의 한 실시예에는, 치환기 R^3 가 폐닐기인 경우의 카르복실산에스테르(3)과 치환기 R^4 과 R^5 가 직쇄형성할 때, 7개 이하의 탄소를 갖는 탄산에스테르(4)의 화합물이다.

또 생성된 탄산에스테르(5)를 반응계에서 연속적으로 제거하기 위하여 탄산에스테르(5)보다 비점이 낮은 카르복실산에스테르(3)를 사용하는 것이 좋다. 예를 들면 이러한 카르복실산에스테르(3)은 상기 치환기 R^1 이 직쇄를 형성할 때 탄소수 7개의 이하를 갖는 화합물이다.

그리고 생성된 탄산에스테르(5)와 카르복실산에스테르(3)의 분리가 용이하도록 카르복실산에스테르(3)과 탄산에스테르(5) 사이의 비점차가 비교적 커야 한다. 또한 상기 탄산에스테르(4)의 평형전환율을 높이기 위하여 카르복실산에스테르(3)과 탄산에스테르(4) 사이의 비점차가 비교적 작은 것이 좋고, 카르복실산에스테르(3)과 카르복실산에스테르(6) 사이의 비점차가 비교적 큰 것이 좋다.

제1단계 반응과/또는 제2단계 반응을 행할 대, 사용하는 반응기는 특별히 한정되어 있는 것은 아니나 회분식 반응기, 유동식 반응기, 증기-액체 접촉형 반응기가 사용된다. 또 유동식 반응기는 유동층식, 고정층식(후술하는 균일촉매를 사용하는 경우에는 단순 압축 유동식), 또는 교반탱크식 중 하나가 사용될 수 있다. 그리고, 동일 반응기 또는 다른 반응기를 사용하여 제1단계 반응과 제2단계 반응을 행하여도 된다.

다.

제1단계 반응은 평형이 원 시스템으로 극도로 편중되어 있는 평형반응(평형상수 $K=10^{-3} \sim 10^{-4}$)이다. 그러므로, 에스테르 교환반응이 평형을 생성물계쪽으로 편중시킴으로서 반응효율(평형전환율)을 향상시키기 위해서는, 카르복실산에스테르(3)의 생성과 동시에 부산물로서 생성되는 알코올을 반응계에서 추출하는 것이 바람직하다.

따라서 회분식 반응기를 사용하여 제1단계 반응을 행하는 경우와 연속 탱크식 반응기와 같은 유동식 반응기를 사용하여 제1단계 반응을 행하는 경우에는 그 반응기의 상부에 증류탑을 설치하여, 부산물을 알코올을 연속적으로 반응계 외로 제거(증류)하는 방법이 좋다. 또 알코올을 증류제거할 때에는 알코올로 카르복실산에스테르(1)과 충분히 분리시키는 것이 좋다.

증기-액체 접촉형 반응기를 사용하여 제1단계 반응을 행하는 경우에는 반응기에 카르복실산에스테르(1)과 방향족 하이드록시화합물과를 연속적으로 공급하여 생성된 카르복실산에스테르(3)를 함유하는 고비점의 성분을 반응기 하부로부터 액상으로 연속 제거함과 동시에 부산물인 알코올을 함유하는 저비점의 성분을 반응기 상부로부터 가스상으로 연속 제거하는 방법이 효율적이며 바람직하다.

제2단계 반응도 평형반응(평형상수 $K=10^{-3} \sim 10^{-4}$)이지만, 에스테르 교환반응의 평형이 원 시스템쪽으로 편중되는 정도가 제1단계 반응과 비교하여 그렇게 심한 것은 아니다. 이 때문에 제2단계 반응은 제1단계 반응과 비교하여 더 쉽게 진행된다. 그렇지만, 제1단계 반응과 마찬가지로, 에스테르 교환반응이 평형을 편중시킴으로써 반응효율(평형전환율)을 향상시키기 위해서는 탄산에스테르(5)의 생성과 동시에 부산물로 생성되는 카르복실산에스테르(6)을 반응계에서 제거하는 것이 바람직하다.

따라서 회분식 반응기를 사용하여 제2단계 반응을 행하는 경우와 연속탱크식 반응기와 같은 유동식 반응기를 사용하여 제2단계 반응을 행하는 경우에는 반응기의 상부에 증류탑을 설치하여 부산물로서 카르복실산에스테르(6)를 연속적으로 반응계로부터 제거(증류)하는 방법이 좋다.

또 카르복실산에스테르(6)을 증류할 때에는 카르복실산에스테르(6)을 카르복실산에스테르(3)과 충분히 분리시키는 것이 좋다.

증기-액체 접촉형 반응기를 사용하여 제2단계 반응을 행하는 경우에는 반응기에 카르복실산에스테르(3)과 탄산에스테르(4)를 연속적으로 공급하여 생성된 탄산에스테르(5)를 함유한 고비점의 성분을 반응기 하부로부터 액상으로 연속 제거함과 동시에 부산물인 카르복실산에스테르(6)를 함유한 저비점의 성분을 반응기 상부로부터 가스상으로 연속 제거하는 방법이 효율적이며 바람직하다.

상기의 증기-액체 접촉형 반응기는 특별히 한정되는 것은 아니라, 증기-액체 접촉형 반응기는 그 반응기 내에 증기층 부분이 존재하고, 생성된 저비점의 성분이 그 증기층 부분으로 연속적으로 분리 제거되는 구조, 즉 소위 반응증류를 실시할 수 있는 구조를 갖는 것이 필요하다. 특히 연속식 다단계 증류탑 또는 보다 고비점의 원료를 반응기 상부에서 공급하고 보다 저비점의 원료를 반응기 하부에서 공급하는 형식의 기포탑을 사용하는 것이 좋다.

상기 연속식 다단계 증류탑으로는 탑상부(최상단)와 탑저부(최하단)와 더불어 한 단계 이상을 갖는 증류탑이 바람직하다.

증류탑으로 보통 사용되는 것이면 어느 것이나 다단계 증류탑으로 사용할 수 있다. 이러한 증류탑의 예를 들면 라쉬히링, 폴링, 인텔록스 새들, 딕슨 패킹, 맥마흔 패킹, 솔저 패킹과 같은 패킹재로 충전된 충전탑과 버블캡 트레이, 시이브트레이, 벨브트레이와 같은 트레이(플레이트)를 사용한 플레이트탑 등이 있다. 또, 플레이트와 패킹배드를 함께 가지는 복합식 증류탑도 사용할 수 있다. 그리고 다수의 다단계 증류탑을 조합하여 사용할 수도 있다. 또 상기의 단계수는 플레이트탑에 있는 플레이트의 수를 나타내고 충전탑에 있어서는 이론적 단계수를 뜻한다.

상기의 기포탑은 증기-액체 접촉을 효율적으로 행하기 위하여 반응기 하부의 기체 도입부에 다공판이나 다공질판과 같은 분배기가 설치된 기포탑을 사용하는 것이 좋다. 또 기포탑은 패킹재들로 점진적으로 채워도 되고 기포탑에 기체 재분배기를 설치하여도 좋으며 액체의 역흘함을 방지하는 단계를 설치하여도 좋다. 또한 기포탑의 상부에 증류탑을 설치하여 증기-액체 분리의 효율을 향상시킬 수도 있다.

또, 상기 다단계 증류탑 및 기포탑을 다수 연결하여 반응효율을 보다 일층 향상시킬 수 있다. 그리고 상기 회분식 반응기, 유동식 반응기와 증기-액체 접촉형 반응기를 조합하여 제1단계 반응 및/또는 제2단계 반응에 사용할 수 있다. 또 제2단계 반응에 있어서, 탄산에스테르(4)의 비점이 카르복실산에스테르(6)의 비점 보다 낮은 경우에는, 카르복실산에스테르(6)를 반응계에서 제거하면 탄산에스테르(4)가 반응계에 제거된다.

여기에서 탄산에스테르(4)의 비점이 카르복실산에스테르(6)의 비점보다 낮은 경우에는 회분식 반응기의 증기-액체 접촉형 반응기의 조합 또는 유동식 반응기와, 증기-액체 접촉형 반응기를 조합하여 사용하는 것이 좋다.

즉, 먼저 회분식 반응기 또는 유동식 반응기를 사용하여 미리 에스테르 교환반응을 어느 정도까지, 바람직하기로는 거의 평형상태로 되기 까지 제2단계 반응을 진행시키고, 탄산에스테르(4)의 상당량을 탄산모노에스테르나 탄산디에스테르로 전환시킨다. 다음 반응액을 증기-액체 접촉형 반응기에 공급하여 제2단계 반응을 다시 진행시키면서 증기-액체 접촉, 즉 반응증류를 행하여 카르복실산에스테르(6)를 연속적으로 반응계에서 제거한다.

이에 따라 탄산에스테르(4)가 반응계로부터 제거되기가 어려우므로 반응효율을 더 향상시킬 수 있다.

본 발명에 따른 탄산에스테르의 제조방법에 있어서는 카르복실산에스테르(1)과 방향족 하이드록시화합물을 축매존재하에서 에스테르 교환시킨다(제1단계 반응). 또 카르복실산에스테르(3)과 탄산에스테르(4)를 축매 존재하에서 에스테르 교환시킨다(제2단계 반응). 제1단계 반응에 사용하는 축매와 제2단계 반응에

사용하는 촉매는 서로 동일해도 좋고, 또 서로 달라도 좋다.

상기의 촉매로서는 황산과 같은 무기산, 파라톨루엔솔폰산과 같은 술폰산류, 이온교환수지와 제오라이트와 같은 고체산, 수산화나트륨과 같은 염기, 티탄산 테트라이소프로록시드, 지르코늄(IV) 이소프로록시드와 같은 금속 알콕시드; 염화 알루미늄과 사염화티타늄과 같은 루이스산, 루이스산 생성 화합물; 폐녹시드 납과 폐녹시 티타늄과 같은 금속 폐녹시드; 산화납; 탄산염과 같은 납염; 지르코늄(IV) 아세틸아세트네이트, 비스(아세틸아세트나토) 구리(II), 아연(II) 아세틸아세트네이트, 리튬아세틸아세트네이트와 같은 금속 아세틸아세트네이트 복합체, 디부틸주석옥시드와 같은 유기주석 화합물, 규산 티타늄; 금속 친인산알루미늄 등을 들 수 있다. 또한 통상의 프로톤산, 프로톤염기, 고체산, 고체염기도 촉매로 사용할 수 있다. 상기 예시한 촉매중 약산 및 약염기가 탄산에스테르(5)의 선택성을 향상시키기 때문에 더 바람직하다.

그리고 고체의 불균일 촉매를 사용하는 경우에는 상기 반응기 내부에 이 촉매를 유지하여 반응액을 촉매와 접촉시키는 것이 필요하다. 반응기로서 충전탑이나 복합식 종류탑을 사용할 경우 탑내에 충전되는 패킹재의 일부 또는 전부 대신에 고체촉매를 충전할 수도 있다.

또 균일촉매를 사용할 경우, 촉매를 함유하는 혼합용액을 반응기 내부에 공급한다. 예를 들면 반응기로서 종류탑을 사용할 경우 촉매는 카르복실산에스테르(1)(3), 탄산에스테르(4)와 방향족 히드록시 화합물 중 최소한 하나를 혼합하여 공급할 수 있다. 이 경우에 촉매를 함유하는 혼합용액을 카르복실산에스테르(1)(3), 탄산에스테르(4) 또는 방향족 히드록시 화합물이 공급되는 종류탑의 단계에 또는 이와 다른 단계에 공급해도 좋다.

또, 종류탑에서는 촉매가 존재하는 영역(단계)이 많으면, 반응액과 촉매의 접촉빈도가 증가해 만족스러운 반응효율을 성취한다. 이 때문에 촉매는 가능하면 종류탑의 더 높은 단계로 공급하는 것이 좋다.

예를 들면, 반응기로서 기포탑을 사용하는 경우에는 촉매는 보다 고비점의 원료와 혼합하여 기포탑의 상부에서 공급할 수 있다. 또한, 기포탑 내부에 촉매를 유지하여 반응액을 촉매와 접촉시켜도 좋다.

균일촉매를 사용하고, 또 제1단계 반응의 종료후에 촉매의 분리, 제거를 하지 않은 경우에는 제1단계 반응에 사용하는 촉매와 제2단계 반응에서 사용하는 촉매는 서로 동일한 것이 좋다.

균일촉매를 사용하는 경우, 촉매농도는 제1단계 반응에서는 원료로서 카르복실산에스테르(1)과 방향족 히드록시 화합물의 합계량을 기준하여 고정총식 반응기 이외의 반응기를 사용하는 경우, 최소농도는 0.1ppm, 바람직하기는 1ppm, 더 바람직하기는 10ppm이다. 또 최대농도는 반응기 내부의 반응액에 포화상태로 촉매가 용해하는 양이며, 약 10중량%, 바람직하기로는 5중량%, 더 바람직하기로는 1중량%이다. 불균일 촉매를 사용하는 경우의 촉매양은 원료에 대하여 회분식 반응기나 혼탁총식의 반응기를 사용하는 경우, 최소 농도는 0.1중량%, 바람직하기로는 0.5중량%, 더 바람직하기로는 1중량%이다. 또 최대농도 40중량%, 바람직하기로는 30중량%, 더 바람직하기로는 20중량%이다.

상기 촉매농도는 제2단계 반응에 있어서는 원료로서 카르복실산에스테르(3)과 탄산에스테르(4)의 합계량을 기준하여 고정총식의 반응기 이외의 반응기를 사용하는 경우, 최소농도는 0.1ppm, 바람직하기로는 1ppm, 더 바람직하기로는 10ppm이다. 또, 최대농도는 반응기 내부의 반응액에 촉매가 포화상태로 용해하는 양이며, 약 10중량%, 바람직하기로는 5중량%, 더 바람직하기로는 3중량%이다.

불균일 촉매를 회분식 반응기와 혼탁총식 반응기와 같은 반응기에 사용하는 경우 촉매의 최소량은 0.1중량%, 바람직하기로는 0.5중량%, 더 바람직하기로는 1중량%이다. 또 촉매의 최대양은 40중량%, 바람직하기로는 30중량%, 더 바람직하기로는 20중량%이다.

반응기에 원료를 공급하는 방법은 특별히 한정되어 있는 것은 아니며, 탄산에스테르(4), 방향족 히드록시 화합물과, 카르복실산 에스테르(1)과 (3)의 혼합물을 공급해도 좋고, 또는 탄산에스테르(4), 방향족 히드록시 화합물과, 카르복실산에스테르(1)과 (3)을 각각 별개로 공급해도 좋다.

그리고, 탄산에스테르(4), 방향족 히드록시 화합물과 카르복실산에스테르(1)은 액상, 기체상, 또는 증기-액체 혼합상태로 공급해도 좋다. 그러나, 반응기내에서 이를 화합물들의 접촉이 원활히 되도록 예를 들어, 반응기가 다단계 종류탑인 경우, 보다 고비점의 원료를 저비점의 원료를 공급하는 단계보다 더 높은 단계로 공급하는 것이 좋다.

상기 고비점 원료에는 저비점 원료의 일부가 함유되어도 좋고 상기 저비점 원료에는 고비점 원료의 일부가 포함되어도 좋다.

제1단계 반응에서 카르복실산에스테르(1)과 방향족 히드록시 화합물과의 몰비는 사용 촉매의 종류나 양과 반응조건에 따라 변하지만, 이는 1:100~100:1의 범위가 바람직하고 1:50~50:1의 범위가 더 바람직하고, 1:20~20:1의 범위가 더욱 바람직하며 1:5~5:1 범위 내가 가장 바람직하다.

상기한 바와 같이, 제1단계 반응은 원 시스템으로 심하게 편중되는 평형반응이다. 따라서 카르복실산에스테르(1)과 방향족 히드록시 화합물중 하나를 과대하게 사용하여 다른 쪽의 반응효율(평형 전환율)을 높일 수 있다. 그러나 양자의 몰비가 상기의 범위외인 경우, 과대하게 사용된 카르복실산에스테르(1) 또는 방향족 히드록시 화합물을 회수하여 재순환 시켜야 한다. 이 때문에 공업적으로 불리하여 바람직하지 못하다.

제2단계 반응에서 카르복실산에스테르(3)과 탄산에스테르(4)의 몰비는 사용하는 촉매의 종류나 양, 또는 반응조건에 따라 변하고, 이는 1:100~100:1의 범위가 바람직하고 1:50~50:1의 범위가 더 바람직하고, 1:20~20:1의 범위가 더욱 바람직하며, 1:5~5:1 범위가 가장 바람직하다.

카르복실산에스테르(3)과 탄산에스테르(4) 중 하나를 과대하게 사용함으로써, 다른 쪽의 반응효율(평형 전환율)을 높일 수 있다.

그러나, 양자의 몰비가 상기의 범위외인 경우, 과대하게 사용된 카르복실산에스테르(3) 또는 탄산에스테

르(4)를 회수하여, 재순환시켜야 한다. 이 때문에 공업적으로 불리하여 바람직하지 못하게 된다.

제2단계 반응에서는 반응계에 제1단계 반응에서 미반응물인 카르복실산에스테르(1)과 방향족 히드록시화합물이 포함되어도 좋다. 그러나 상기 미반응물의 양이 비교적 많을 경우, 제2단계 반응을 행하기 전에 미반응물을 분리하여 회수하는 것이 좋다.

회수된 미반응물은 제1단계 반응에서 원료로 재사용할 수 있다.

탄산에스테르(5)를 효율적으로 제조하기 위하여, 카르복실산에스테르(3), 카르복실산에스테르(1)과 방향족 히드록시화합물의 종량에 있어서 카르복실산에스테르(3)의 함량은 10몰% 이상이 바람직하고, 20몰% 이상이 더 바람직하고, 30몰% 이상이 더욱 바람직하다.

상기 반응기를 조작할 때, 조작조건을 결정하는 인자의 예를 들면 조작온도(반응온도), 조작압력, 액체의 체류시간 및 액체의 훌드업량 등이 있다. 반응기가 종류인 경우, 단계수, 환류비 등이 조작조건에 부가된다. 반응기가 유동식 반응기인 경우, 액체시간 공간속도(LHSV)가 조작조건에 더 부가된다. 액체시간 공간속도는 반응기 내를 유동하는 원료의 체적유동률을 반응기의 체적으로 나눈값이다.

제1단계 반응에 있어서, 조작온도는 카르복실산에스테르(1)과 방향족 히드록시화합물의 종류, 촉매의 종류나 양, 기타 조건(인자)에 따라서 변하고, 하한 조작온도는 50°C, 바람직하기는 100°C, 더 바람직하기는 140°C, 더욱 바람직하기는 160°C이며, 상한 조작온도는 350°C이고, 바람직하기로는 300°C이다.

제2단계 반응에 있어서, 조작온도는 카르복실산에스테르(3)과 탄산에스테르(4)의 종류, 촉매의 종류나 양, 기타 조건(인자)에 따라서 변하지만, 하한 조작온도는 50°C, 바람직하기는 100°C, 더 바람직하기는 140°C, 더욱 바람직하기는 160°C이고, 상한 조작온도는 350°C, 바람직하기로는 300°C, 더 바람직하기로는 280°C이다.

조작온도가 50°C보다 낮을 경우 촉매활성은 감소하므로 반응시간은 더 길어지고, 생산성은 저하하기 때문에 좋지 않은 결과를 가져온다. 조작온도가 350°C 이상인 경우, 탈수반응 또는 탈탄산 반응에 의해 에테르류(디아릴에테르류와 알킬아릴에테르류 등)의 생성과 같은 부반응이 일어나기 쉽기 때문에 좋지 않은 결과를 가져오며, 그리고 반응기 내부의 압력이 과대하게 상승되기 때문에 좋지 않다. 조작압력은 감압, 상압, 가압의 어느 것이라도 좋으며, 카르복실산에스테르(1)과 (3), 방향족 히드록시화합물과 탄산에스테르(4)의 종류, 촉매의 종류나 양, 기타 조건(인자)에 따라 변하며, 이는 $1\text{mmHg} \sim 100\text{Kg/cm}^2$ 의 범위가 바람직하고, $5\text{mmHg} \sim 50\text{Kg/cm}^2$ 의 범위가 더욱 바람직하다.

훌드업 액체양이나 단계수는 반응시간 즉 체류시간과 밀접한 관계가 있다. 즉, 평형전환율을 높이기 위하여, 체류시간을 어느 정도 길게 할 필요가 있고, 또 체류시간을 길게 하려면, 훌드업 액체양을 증가시키는 방법이 좋으나, 양이 어느정도 이상 크게 되면 넘쳐 흐르게(플러딩) 된다. 이 때문에 반응기의 공(空)탑 용적(체적)에 대한 훌드업 액체양은 체적비로 0.005~0.75의 범위가 바람직하고, 0.01~0.5의 범위가 더 바람직하다. 또 단계수를 많게 하는 경우, 반응기를 제조할때의 비용이나 높이 제한, 용역비, 고정비 등을 고려하여 약 2단계~100단계 정도가 좋다. 단계수를 많게 하여도 제1단계 반응에서 카르복실산에스테르(1)과 부산물 알코올과의 비점차가 비교적 작은 경우와 제2단계 반응에서 카르복실산에스테르(3)과 탄산모노에스테르 혹은 부산물 카르복실산에스테르(6)의 비점차가 비교적 작은 경우 증기-액체 분리의 효율이 향상된다.

환류비는 제1단계 반응에 있어서는 0~100의 범위가 바람직하고 0~50 범위가 더 바람직하고 0~25의 범위가 더욱 바람직하다. 또 제2단계 반응에 있어서는 0~100의 범위가 바람직하고 0~50 범위가 더 바람직하고, 0~25의 범위가 더욱 바람직하며, 0.1~25의 범위가 가장 바람직하다. 또 제1단계 반응에 있어서 카르복실산에스테르(1)과 부산물 알코올과 공비조성물을 형성하는 경우에는 환류비는 제로(零) 또는 비교적 작은 값으로 하는 것이 좋다.

또 카르복실산에스테르(1)과 부산물 알코올의 비점차가 비교적 작은 경우, 환류비는 비교적 큰 값으로 하는 것이 좋다. 마찬가지로, 제2단계 반응에 있어서, 카르복실산에스테르(3)과 탄산모노에스테르 또는 부산물 카르복실산에스테르(6)의 비점차가 비교적 작은 경우, 반응을 충분하게 진행시키기 위하여 환류비는 비교적 큰 값으로 하는 것이 좋다.

액체시간 공간속도(LHSV)는 카르복실산에스테르(1), 방향족 히드록시화합물과 탄산에스테르(4)의 종류, 촉매의 종류나 양, 조작온도, 기타 조건(인자)에 따라서 변하나, 이의 하한치는 0.05hr^{-1} , 바람직하기로는 0.1hr^{-1} , 더 바람직하기로는 0.2hr^{-1} 이며, 상한치는 50hr^{-1} , 바람직하기로는 20hr^{-1} 이다.

또 반응기로서는 회분식 반응기를 사용하는 경우, 반응기에 카르복실산에스테르(1), 방향족 히드록시화합물, 탄산에스테르(4)와 촉매를 예정된 양으로 공급하고, 화합물을 교반하면서 소정의 반응온도에서 제1단계 반응과/or는 제2단계 반응을 행한다. 반응압력은 상기 화합물의 증기압의 총합으로 나타낼 수 있지만, 반응계에 불활성 기체(질소가스 등)를 도입하여 가압 할 수도 있다. 반응시간은 촉매의 종류나 양, 반응온도 등에 따라서 변하며, 보통 0.01시간~100시간의 범위가 바람직하며 0.1시간~50시간의 범위가 보다 바람직하다.

그리고 불균일촉매를 사용하는 경우, 반응종료후 원심분리나 여과 등의 공지방법에 의해 반응액에서 불균일 촉매를 쉽게 제거하여 회수할 수 있다. 또 균일촉매를 사용하는 경우, 반응종료후 증류 등의 공지의 방법으로 반응액에서 균일촉매를 쉽게 분리하여 회수할 수 있다. 또 제1단계 반응과 제2단계 반응에서 동일한 균일촉매를 사용하는 경우, 제1단계 반응의 종료후 촉매를 분리하지 않고 그대로 제2단계 반응을 개시할 수도 있다. 제2단계 반응 종료후 상기의 방법으로 촉매를 분리하고 다음에 증류, 추출, 재결정과 같은 공지방법을 사용하여 상기 일반식(5)로 표시되는 탄산 에스테르(5) 즉, 목적물인 탄산디에스테르를 용이하게 분리할 수가 있다.

또 필요에 따라 부산물인 카르복실산에스테르(6)과 탄산 모노에스테르와 미반응물로서 탄산에스테르(4),

방향족 하드록시화합물 등을 용이하게 분리하여 회수할 수 있다.

본 발명에 따른 탄산에스테르의 제조방법에서는 필요에 따라 반응계, 즉 반응액에 용매를 첨가해도 좋다. 반응조작을 용이하게 하기 위하여 첨가하는 용매로서는 상기 반응계에 대하여 불활성인 화합물, 예를 들면 에테르류, 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소, 할로겐화 탄화수소 등을 사용한다. 제1단계 반응에 있어서, 카르복실산에스테르(1)과 부산물 알코올이 공비 조성물을 형성하는 경우, 공비 조성물의 공비점보다 공비점이 낮은 공비 조성물을 상기 알코올과 함께 형성하는 용매를 반응계 내에 공존시키는 것이 바람직하다.

예를 들면, 알코올이 메탄올인 경우, 적당한 용매는 벤젠이나 시콜로헥산과 같은 화합물을 들 수 있다.

용매는 메탄올과 공비점이 비교적 낮은 공비조성물을 형성한다. 이 때문에 카르복실산에스테르(1)과 메탄올의 공비를 제한하여 양자의 분리를 용이하게 하여 평형 전환율을 향상시킬 수 있다. 더욱이, 카르복실산에스테르(1)과 알코올이 공비조성물을 형성하지 않는 경우에도 양자의 분리를 보다 일층 용이하게 하기 위해 공비점이 낮은 공비조성물을 알코올과 형성하는 용매를 반응계 내에 공존시켜도 좋다.

또, 알코올과 카르복실산에스테르(6)을 반응계에서 용이하게 제거하기 위해 반응기의 하부로부터 반응계에 불활성 기체(질소가스 등)를 도입할 수 있다.

제2단계 반응에 있어서, 탄산에스테르(4)의 비점이 비교적 낮은 경우, 유동식 반응기와 상기 증기-액체 접촉형 반응기를 조합하여 에스테르 교환반응을 시키는 것이 좋다. 즉, 먼저 유동식 반응기를 사용하여 미리 에스테르 교환반응을 어느 정도 진행시켜 상당량의 탄산에스테르(4)를 탄산에스테르(5)로 전환시킨다. 다음, 이 반응액을 증기-액체 접촉, 즉 반응증류를 행하여 카르복실산에스테르(6)을 연속적으로 반응계에서 제거한다. 이에 따라 탄산에스테르(4)가 반응계로부터 제거되기 어려워지므로 반응효율을 보다 일층 향상시킬 수 있다.

이 경우, 상기 유동식 반응기의 조작조건은 카르복실산에스테르(3)과 탄산에스테르(4)의 종류, 촉매의 종류나 양, 기타의 조건(인자)에 따라 변하며, 반응온도는 50°C~350°C 범위가 바람직하고, 100°C~280°C의 범위가 더 바람직하다. 반응압력은 통상 상기 반응온도에서는 대기압 이상이나, 반응액의 증기압 이상이면 좋고, 100kg/cm² 이하가 바람직하다.

반응시간은 촉매의 종류나 양, 반응온도에 따라 변하며 0.01시간~50시간의 범위가 바람직하고, 0.1시간~20시간 범위가 더 바람직하다.

그리고 카르복실산에스테르(3) 또는 탄산에스테르(4)의 전환율은 에스테르 교환반응의 평형전환율에 가깝게 하는 것이 좋다. 결국, 유동식 반응기에 있어서는 거의 평형상태로 되기까지 에스테르 교환반응을 진행시키는 것이 좋다. 그러나, 거의 평형상태가 될 때까지 에스테르 교환반응을 진행시키기 위해서는 반응시간을 어느 정도 길게 할 필요가 있다.

따라서, 탄산에스테르(5)를 효율적으로 제조하기 위하여, 유동식 반응기에서 에스테르 교환반응의 평형전환율을 10% 이상, 바람직하기로는 20% 이상, 더 바람직하기로는 40% 이상으로 진행시키면 좋다.

다음에 상기 카르복실산에스테르(1), 방향족 하드록시화합물과 탄산에스테르(4)를 원료로 하여 상기 일반식(5)로 표시되는 탄산에스테르(5)를 제조하는 방법에 대하여 설명한다.

우선, 반응기로서 회분식 반응기를 갖는 반응장치를 사용한 탄산에스테르의 제조방법의 예는 제1도를 참조하여 설명한다.

제1도에 예시된 바와 같이 반응장치는 반응기로서 회분식 반응기(1), 증류탑(2), 응축기(5) 및 펌프(6) 등으로 구성된다.

회분식 반응기(1)는 카르복실산에스테르(1)와 방향족 하드록시화합물을 에스테르 교환함과 동시에 생성되는 카르복실산에스테르(3)과 탄산에스테르(4)를 에스테르 교환시킨다.

회분식 반응기(1)는 내압성을 가지며 교반기(1a)와 가열장치(1b)를 갖는다. 회분식 반응기(1)에는 원료 공급관(10)이 접속되어 있다. 또한 회분식 반응기(1)의 저부에는, 배출관(11)이 접속된다. 회분식 반응기(1)의 상부에는 증류탑(2)이 설치되어 있다. 배출관(11)은 회분식 반응기(1)내의 반응액을 반응계에서 배출하도록 되어 있다. 증류탑(2)은 부산물인 알코올 또는 카르복실산에스테르(6)을 함유한 저비점 성분을 반응계로부터 연속적으로 증류 제거한다.

증류탑(2)의 저부는 회분식 반응기(1)의 상부와 접속되어 있고, 증류탑(2)의 상부는 도관(13)을 거쳐 응축기(5)에 접속된다.

응축기(5)는 증류탑(2)의 증류액을 액상으로 응축한다.

응축기(5)는 도관(13)을 거쳐 증류탑(2)의 상부에 접속되어, 도관(14)을 거쳐 펌프(6)와 접속되어 있다. 응축기(5)에는 압력조정밸브(16)를 갖는 조정관(15)이 부착되어 있다. 그리고 도관(14)은 분지되어 증류액의 일부를 연속적으로 반응계로부터 방출할 수 있게 되어 있다.

펌프(6)는 소정의 환류비로 증류액을 증류탑(2)으로 환류시킨다. 펌프(6)는 도관(14)을 거쳐 응축기(5)와 접속되고 도관(17)을 거쳐 증류탑(2)의 상부와 접속된다.

따라서 상기 구조의 반응장치를 사용한 탄산에스테르의 제조방법의 예는 하기에 설명한다.

먼저, 제1단계 반응을 행하여 카르복실산에스테르(3)를 제조한다. 즉, 원료공급관(10)을 거쳐 카르복실산에스테르(1), 방향족 하드록시화합물, 촉매와 필요에 따라 용매를 함유하는 혼합물을 회분식 반응기(1)에 도입한다. 다음 이 혼합물을 교반하면서 가열하여 승온시킨 다음, 예정온도에서 카르복실산에스테르(1)과 방향족 하드록시화합물을 촉매의 존재하에서 에스테르 교환시킨다.

다음, 부산물인 알코올을 함유하는 저비점성분을 증류탑(2)에서 증류하여, 알코올을 증류제거한다. 알코

을 함유한 가스를 응축기(5)로 연속적으로 응축시켜 증류액으로 한다. 상기 증류액의 일부는 펌프(6)를 거쳐 증류탑(2)의 상부에 예정된 환류비로 재순환하고 나머지 증류액은 연속적으로 반응계에서 제거시킨다.

즉, 부산물인 알코올은 증류액으로 연속적으로 반응계에서 제거된다. 또, 제1단계 반응의 반응중에 저비점의 원료, 예를 들면 카르복실산에스테르(1)을 원료공급관(10)을 거쳐 회분식 반응기(1)에 연속적으로 공급한다. 알코올의 증류제거를 용이하게 하기 위해 상기의 용매 또는 불활성 기체를 원료공급관(10)을 거쳐 회분식 반응기(1)에 연속적으로 공급한다. 증류탑(2)의 단계수와 환류비 등을 최적치로 설정하여, 알코올을 고순도로 회수할 수 있다.

제1단계 반응의 종료후, 상기 알코올, 미반응의 카르복실산에스테르(1)과 방향족 히드록시 화합물을 증류 제거한다. 그 결과, 회분식 반응기(1)내에는 생성된 카르복실산에스테르(3)과 촉매가 남는다. 회분식 반응기(1)내에는 미반응 카르복실산에스테르(1)과 방향족 히드록시 화합물의 일부가 남는다. 제1단계 반응의 종료후, 도출관(11)을 거쳐 회분식 반응기(1)내의 반응액을 반응계에서 제거할 수 있고 별도의 증류장치(도시안함)를 사용하여 반응액으로부터 알코올, 미반응 카르복실산에스테르(1)과 방향족 히드록시 화합물을 증류 제거한다. 이 경우에, 잔류물을 회분식 반응기(1)내에 반환하는 것이 필요하다.

다음, 제2단계 반응을 행하여 탄산에스테르(5)를 생성시킨다. 즉, 원료공급관(10)을 거쳐 탄산에스테르(4)를 회분식 반응기(1)로 도입한다. 다음에, 이 반응액을 교반하면서 가열한다. 이때 예정 온도에서 카르복실산에스테르(3)과 탄산에스테르(4)를 촉매의 존재하에서 에스테르 교환시킨다.

상기 제2단계 반응에 있어서, 탄산에스테르(4)의 비점이 부산물 카르복실산에스테르(6)의 비점보다 낮은 경우, 회분식 반응기(1)를 밀폐하는 것이 좋다.

회분식 반응기(1)를 밀폐한 상태에서 바람직하기는 거의 평형상태로 되기까지 제2단계 반응을 진행시켜 그 후 증류탑(2)을 사용하여, 부산물인 카르복실산에스테르(6)과 미반응 탄산에스테르(4)를 증류 제거하고 제2단계 반응을 더 진행하는 것이 좋다. 탄산에스테르(4)의 비점이, 부산물 카르복실산에스테르(6)의 비점보다 높은 경우에는 제2단계 반응을 행하면서 증류탑(2)을 사용하여 부산물인 카르복실산에스테르(6)를 증류 제거하면 좋다. 이 경우 카르복실산에스테르(6)를 고순도로 회수할 수 있다. 카르복실산에스테르(6)를 카르복실산에스테르(1)로 하여 재사용할 수 있는 경우, 카르복실산에스테르(1)은 실질적으로 소비되지 않는다.

제2단계 반응의 종료후, 상기 카르복실산에스테르(6), 미반응 카르복실산에스테르(3)과 탄산에스테르(4)를 증류 제거한다. 다음, 예를 들면 분별하여 목적물인 탄산디에스테르를 분리시킨다. 따라서 회분식 반응기(1)내에 남아 있는 촉매는 용이하게 회수할 수 있고, 재사용이 가능하다.

더불어, 제2단계 반응의 종료후 배출관(11)을 거쳐 회분식 반응기(1)내의 반응액을 반응계에서 제거하고, 별도의 증류장치(도시 안함)를 이용하여 반응액으로부터 카르복실산에스테르(6), 미반응 카르복실산에스테르(3)과 탄산에스테르(4)를 증류 제거한다. 또한 분별하는 대신에 추출 및 재결정을 하여 목적물인 탄산디에스테르를 분리시킬 수 있다.

이상의 반응조작을 행함으로써 효율적으로 탄산에스테르(5)를 제조할 수 있다.

다음에 반응기로서 연속 탱크식 반응기를 갖는 반응장치를 사용한 탄산에스테르의 제조방법의 예에 대해 제2도를 참조하여 설명한다. 또 설명의 편의상, 상기 반응장치(제1도에 도시)와 구조가 동일한 기능을 가진 구조는 동일한 부호를 부기하고, 그 설명을 생략한다.

이하의 설명에서는 탄산에스테르(4)의 비점이 카르복실산에스테르(6)의 비점보다 낮을 경우의 예를 든 것이다.

제2도에 예시된 바와 같이 상기의 반응장치는 반응기(21)(22)(23), 증류탑(2), 응축기(5)와 펌프(6)로 구성되어 있다.

반응기(21)은 카르복실산에스테르(1)과 방향족 히드록시 화합물을 에스테르 교환하여 카르복실산에스테르(3)를 생성시킨다.

반응기(21)은 교반장치(21a)와 가열장치(21b)를 구비하고 있다. 반응기(21)에는 원료공급관(10)이 접속되어 있다. 또 반응기(21)의 저부에는 도관(24)이 접속되어 있다. 그리고 반응기(21)의 상부에는 증류탑(2)이 설치되어 있다. 도관(24)에는 도관(24a)가 접속되며 이는 반응기(21)로부터 방출되는 반응액과 도관(24a)을 거쳐 나온 탄산에스테르(4)를 혼합할 수 있게 되어 있다.

반응기(22), (23)은 카르복실산에스테르(3)과 탄산에스테르(4)를 에스테르 교환시킨다. 반응기(22)는 밀폐가 되도록 되어 있고, 교반장치(22a)나 가열장치(22b)를 구비하고 있다. 반응기(22)에는 도관(24)이 접속되어 있다. 또 반응기(22)의 저부에는 도관(25)이 접속되어 있다. 반응기(23)은 교반장치(23a)와 가열장치(23b)를 구비하고 있다. 반응기(23)에는 도관(25)이 접속되어 있다. 또 반응기(23)저부에는 배출관(11)이 접속된다. 반응기(23)의 상부에는 증류탑(2)이 설치된다. 반응장치의 다른 구조는 상기 반응장치(제1도)의 구조와 동일하다.

상기 구조의 반응장치를 사용한 탄산에스테르의 제조방법의 예를 설명하면 다음과 같다.

우선, 제1단계 반응을 행하여 카르복실산에스테르(3)를 제조한다. 즉 원료공급관(10)을 거쳐 카르복실산에스테르(1), 방향족 히드록시 화합물, 촉매와 필요에 따라 용매를 함유하는 혼합물을 반응기(21)에 도입한다. 다음 예정온도에서 카르복실산에스테르(1)과 방향족 히드록시 화합물을 에스테르 교환시켜 부산물인 알코올을 증류 제거한다.

다음, 제2단계 반응을 행하여 탄산에스테르(5)를 제조한다.

즉, 제1단계 반응 종료후, 도관(24)을 거쳐 반응기(21)내의 반응액을 반응기(22)로 이송한다. 도관(24a)을 거쳐 탄산에스테르(4)를 반응액과 혼합한다. 그후 예정 온도에서 카르복실산에스테르(3)과 탄산에스

테르(4)를 에스테르 교환시킨다.

반응기(22)에서는 밀폐상태에서 거의 평형상태로 될 때까지 제2단계 반응을 진행시킨다. 다음 도관(25)를 거쳐 반응기(22)내의 반응액을 반응기(23)에 이송한다. 반응기(23)에서 종류탑(2)을 사용하여 부산물인 카르복실산에스테르(6)과 미반응 탄산에스테르(4)를 종류 제거하고 제2단계 반응을 다시 진행시킨다.

제2단계 반응의 종료후, 상기 카르복실산 에스테르(6), 미반응 카르복실산에스테르(3)과 탄산에스테르(4)를 종류 제거한다.

다음 예를 들면 분별에 의하여 목적물인 탄산디에스테르를 분리시킨다. 따라서 반응기(23)내에 남아 있는 촉매를 용이하게 회수하여 재사용할 수 있다. 이상의 반응작용에 의하여, 효율적으로 탄산에스테르(5)를 제조할 수 있다. 탄산에스테르(4)의 비점이 부산물 카르복실산에스테르(6)의 비점보다 높은 경우, 반응기를 설치하지 않아도 좋다. 반응장치를 다수의 반응기(21)(22)(23)을 구비한 구조로 해도 좋다.

이러한 구조는 반응효율(평형전환율)을 보다 일층 향상시킬 수 있다. 동일한 반응기를 다수 구비하는 경우, 반응기는 서로 직렬로 연결한다. 다음에, 반응기로서 다단계 종류탑을 갖는 반응장치를 사용한 탄산에스테르의 제조방법의 예를 제3도를 참조하여 설명한다. 설명의 편의를 위하여, 상기 반응장치(제2도)가 갖는 구조와 동일한 기능을 갖는 구조는 동일한 부호를 부기하고, 그 설명은 생략한다.

이하 설명에서는 탄산에스테르(4)의 비점이 카르복실산에스테르(6)의 비점보다 낮은 경우를 예를 든 것이다.

제3도에서와 같이 상기의 반응장치는 반응기로서 연속식 다단계 종류탑(이하 “다단계 종류탑”이라 한다)(31)(32), 반응기(33), 리보일러(4), 응축기(5)와 펌프(6)로 구성되어 있다.

다단계 종류탑(31)은 카르복실산에스테르(1)과 방향족 히드록시 화합물을 에스테르 교환하면서 증기-액체 접촉시킨다.

다단계 종류탑(31)에는 원료공급관(8)(10)이 접속되어 있다. 또 다단계 종류탑(31)의 저부는 도관(34)(35)을 거쳐 리보일러(4)와 접속되어 있다. 그리고 다단계 종류탑(31)의 상부는 도관(13)을 거쳐 응축기(5)에 접속되어 있다. 원료공급관(8)은 원료공급관(10)보다 상단으로 접속되어 있다. 또 원료공급관(10)은 다단계 종류탑의 저부에 접속되어도 좋다.

원료공급관(8)은 카르복실산에스테르(1)과 방향족 히드록시 화합물을 중에서 보다 비점이 높은 화합물을 함유하는 혼합물을 다단계 종류탑(31)에 연속 공급한다.

원료공급관(10)은 카르복실산에스테르(1)과 방향족 히드록시 화합물에서보다 비점이 낮은 화합물을 함유한 혼합물을 다단계(31)에 연속적으로 공급한다. 카르복실산에스테르(1)의 비점과 방향족 히드록시 화합물의 비점의 차이가 거의 없는 경우에는, 원료공급관(8)(10)의 어느 한 쪽을 생략하고, 카르복실산에스테르(1)과 방향족 히드록시 화합물의 혼합물을 다단계 종류탑(31)에 연속적으로 공급할 수 있다.

리보일러(4)는 도관(34)(35)를 거쳐 다단계 종류탑(31)의 저부와 접속되어 있다. 리보일러(4)는 도관(34)을 통하여 배출된 탑저부액을 가열하고 도관(35)을 통하여 탑저부로 보낸다. 결국 리보일러(4)는 탑저부액을 가열하여 순환시킨다. 그리고 도관(34)은 분지되어 잔류액으로서 탑저부액의 일부를 반응기(33)에 연속적으로 이송한다. 또, 도관(34)에는 도관(34a)가 접속되어 탄산에스테르(4)가 도관(34a)를 거쳐 상기 잔류액과 혼합할 수 있게 한다.

반응기(33)와 다단계 종류탑(32)은 카르복실산에스테르(3)과 탄산에스테르(4)를 에스테르 교환시킨다. 반응기(33)는 유동식 반응기이다.

반응기(33)의 저부에는 도관(34)가 접속되어 있다. 또 반응기(33)의 상부에는 도관(36)이 접속되어 있다.

도관(36)에는 압력조정밸브(37)가 부착되어 있다.

다단계 종류탑(32)은 카르복실산에스테르(3)와 탄산에스테르(4)를 에스테르 교환시키면서 증기-액체접촉시킨다. 다단계 종류탑(32)의 중단부에는 도관(36)이 접속된다. 다단계 종류탑(32)의 저부는 배출관(11)과 도관(38)을 거쳐 리보일러(4)에 접속되어 있다. 다단계 종류탑(32)의 상부는 도관(13)을 거쳐 응축기(5)에 접속되어 있다.

배출관(11)은 분지되어 탑저부액의 일부를 잔류액으로 연속적으로 반응계로부터 방출되도록 되어 있다. 반응장치의 기타의 구조는 상기 반응장치(제2도)의 구조와 동일하다.

상기 구조의 반응장치를 사용한 탄산에스테르의 제조방법의 예에 대하여는 하기에 설명한다. 설명의 편의상, 상기 반응장치(제2도)에서의 조작과 동일한 조작에 대해서는 그 설명을 간략하게 한다.

먼저, 제1단계 반응을 행하여 카르복실산에스테르(3)를 제조한다.

즉, 원료공급관(8)(10)을 거쳐 카르복실산에스테르(1)를 함유하는 혼합물과 방향족 히드록시 화합물을 함유한 혼합물을 다단계 종류탑(31)에 연속 공급한다.

다음, 다단계 종류탑(31)에 공급되는 카르복실산에스테르(1)과 방향족 히드록시 화합물을 촉매 존재하에서 에스테르 교환하면서 증기-액체 접촉 즉, 반응종류를 행한다. 또, 부산물 알코올을 종류액으로 연속적으로 제거한다. 또, 촉매가 균일 촉매인 경우, 그 촉매는 카르복실산에스테르(1)과/또는 방향족 히드록시 화합물과 함께 다단계 종류탑(31)에 연속 공급된다.

촉매가 불균일 촉매인 경우, 촉매를 다단계 종류탑(31)(32) 내부와 반응기(33) 내부에 유지한다. 그리고 용매를 사용한 경우, 원료공급관(10)을 거쳐 용매를 다단계 종류탑(31)에 연속적으로 공급하면 좋으나 용매공급관을 별도로 설치해도 좋다.

다음 제2단계 반응을 행하여 탄산에스테르(5)를 제조한다.

특히, 도관(34)을 거쳐 다단계 증류탑(31)의 잔류액을 반응기(33)에 연속적으로 공급한다. 또 잔류액을 도관(34a)을 거쳐 탄산에스테르(4)와 계속 혼합한다. 다음 예정온도에서 카르복실산에스테르(3)과 탄산에스테르(4)를 에스테르 교환시킨다.

반응기(33)에서는 거의 평형상태로 될 때까지 제2단계 반응을 진행시키는 것이 바람직하다. 다음 도관(36)을 거쳐 반응기(33)내의 반응액을 다단계 증류탑(32)에 연속 공급한다.

다단계 증류탑(32)에서는, 제2단계 반응을 다시 진행시킨다.

특히, 다단계 증류탑(32)에 공급된 카르복실산에스테르(3)과 탄산에스테르(4)를 촉매의 존재하에서 에스테르 교환하면서 증기-액체 접촉, 즉 반응증류를 행한다.

더욱이, 부산물인 카르복실산에스테르(6), 미반응 탄산에스테르(4)와 방향족 히드록시 화합물이 증류액으로 연속 배출된다.

또 상기 증류액은 예를 들면 증류등의 공지 방법에 의하여 미반응 탄산에스테르(4)와 카르복실산에스테르(6)를 함유하는 성분으로 분리하는 것이 바람직하다. 회수된 상기 탄산에스테르(4)는 제2단계 반응의 원료로써 재사용 할 수 있다. 따라서 회수된 상기 카르복실산에스테르(6)를 함유하는 다른 성분은 제1단계 반응의 원료로써 재사용 할 수 있다. 따라서 카르복실산에스테르(1)은 실질상 소비되지 않는다.

그리고 생성된 탄산에스테르(5)를 함유하는 탑저부액은 다단계 증류탑(32)에서 잔류액으로 되어 반응계 외부로 연속 배출된다.

즉, 목적물인 탄산에스테르(5)는 잔류액으로 반응계에서 연속 배출된다. 촉매가 균일촉매인 경우, 증류의 공지방법 등으로 잔류액에서 촉매를 용이하게 분리하여 회수한다. 회수된 상기의 촉매는 다단계 증류탑(31)에 공급하여 다시 반응시킨다.

이상의 반응조작을 행하므로서, 효율적인 방법으로 연속적으로 탄산에스테르(5)를 제조할 수 있다. 탄산에스테르(4)의 비점이 부산물 카르복실산에스테르(6)의 비점보다 높은 경우에는 반응기(33)를 설치하지 않아도 된다.

또한 카르복실산에스테르(3)과 탄산에스테르(4)사이에서 보다 비점이 높은 화합물을 다단계 증류탑(32)의 상단으로 연속 공급하여 보다 비점이 낮은 화합물을 하단으로 연속 공급하는 경우에는 반응기(33)를 설치하지 않아도 된다. 더구나, 제1단계와 제2단계 반응에 각각 다른 균일촉매를 사용하는 경우, 다단계 증류탑(31)과 반응기(33)와의 사이에 별도의 증류탑을 직렬 연결해도 좋다. 이 경우, 제2단계 반응에 사용되는 촉매를 도관(34a)을 거쳐 반응액과 혼합할 필요가 있다.

반응기로서 다단계 증류탑을 갖는 반응장치의 구조는 제3도에서 도시된 구조로 한정되는 것은 아니며 여러 가지의 구조를 사용할 수 있다. 반응기로서 다단계 증류탑을 갖는 다른 구조의 반응장치를 사용한 탄산에스테르 제조방법의 예에 대하여 제4도를 참고하여 하기에 설명할 것이다. 설명의 편의상, 상기 반응장치(제3도)의 구조와 동일한 기능을 가지는 구조에는 같은 부호를 부여하고 그 설명을 생략한다. 이하의 설명에서, 카르복실산에스테르(1)의 지점이 방향족 히드록시 화합물의 비점보다 낮은 경우를 예로 든 것이다.

제4도에 예시된 바와 같이 상기 반응장치는 반응기로서 연속식 다단계 증류탑(이하 다단계 증류탑이라 한다)(41), 리보일러(4), 응축기(5)와 펌프(6)로 구성된다.

다단계 증류탑(41)은 카르복실산에스테르(1)과 방향족 히드록시 화합물을 에스테르 교환하면서 증기-액체 접촉을 행하고 생성된 카르복실산에스테르(3)과 탄산에스테르(4)를 에스테르 교환하면서 증기-액체 접촉을 행한다. 원료공급관(8)(10)(42)는 다단계 증류탑(41)에 접속되어 있다.

또 다단계 증류탑(41)에 있어서 원료공급관(8)은 원료공급관(10)보다 상단에 접속되며, 원료공급관(10)은 원료공급관(42)보다 상단에 접속된다. 또 원료공급관(42)는 다단계 증류탑(41)의 저부에 접속해도 된다.

원료공급관(8)은 방향족 히드록시 화합물을 함유하는 혼합물을 다단계 증류탑(41)으로 연속 공급한다. 원료공급관(10)은 카르복실산 에스테르(1)을 함유하는 혼합물을 다단계 증류탑(41)으로 연속 공급한다. 원료공급관(42)는 탄산에스테르(4)를 함유하는 혼합물을 다단계 증류탑(41)으로 연속 공급한다.

카르복실산에스테르(1)의 비점과 방향족 히드록시 화합물의 비점이 전혀 차이가 없는 경우에는 원료공급관(8)과 (10)중 어느 한쪽을 생략할 수 있다.

다단계 증류탑(41)의 저부는 배출관(11)과 도관(43)을 거쳐 리보일러(4)에 접속되고, 다단계 증류탑(41)의 상부는 도관(13)을 거쳐 응축기(5)에 접속된다.

배출관(11)은 분지되어 탑저액의 일부가 잔류액으로서 연속적으로 반응계에서 배출된다.

반응장치의 기타 구조는 상기 반응장치(제3도)의 구조와 동일하다.

다음 상기 구조를 갖는 반응장치를 사용한 탄산에스테르의 제조방법의 예에 대하여 설명한다. 설명의 편의상, 상기 반응장치(제3도)에서 동일한 조작에 대하여는 그 설명을 간략하게 한다.

먼저, 원료공급관(8)(10)(42)를 거쳐 카르복실산에스테르(1)을 함유하는 혼합물, 방향족 히드록시 화합물을 함유하는 혼합물 및 탄산에스테르(4)를 함유하는 혼합물을 다단계 증류탑(41)으로 연속적으로 공급한다.

다단계 증류탑(41)에 공급된 카르복실산에스테르(1)과 방향족 히드록시화합물을 촉매의 존재하에서 에스테르 교환하면서 증기-액체 접촉 즉 반응증류를 행한다. 이에 따라 제1단계 반응이 진행되고 카르복실산

에스테르(3)이 생성된다. 이 카르복실산에스테르(3)은 다단계 증류탑(41)내에서 아래로 유동한다. 알코올과 같은 부산물은 증류액으로서 연속적으로 배출된다. 또 촉매가 균일 촉매인 경우, 촉매는 카르복실산에스테르(1)과/또는 방향족 히드록시 화합물과 함께 다단계 증류탑(41)에 연속적으로 공급된다.

촉매가 불균일 촉매인 경우에는 촉매는 다단계 증류탑(41)에서 유지된다.

그리고 용매를 사용하는 경우, 원료공급관(42)를 거쳐 용매를 다단계 증류탑(41)에 연속적으로 공급하면 좋으나 용매공급관을 별도로 설치해도 좋다.

다음 생성된 카르복실산에스테르(3)과 다단계 증류탑(41)에 공급되는 탄산에스테르(4)를 촉매의 존재하면서 에스테르 교환하면서 증기-액체 접촉, 즉 반응증류를 행한다. 이에 따라 제2단계 반응이 진행되고 탄산에스테르(5)가 생성된다. 또 부산물인 카르복실산에스테르(6)은 다단계 증류탑(41)내에 상승 유동하여 상기 제1단계 반응에 제공된다.

생성된 탄산에스테르(5)를 함유하는 탑저부액은 다단계 증류탑(41)의 외부에 잔류액으로서 반응계에서 연속 배출된다. 즉, 목적물인 탄산에스테르(5)는 잔류액으로서 연속적으로 반응계에서 제거된다. 촉매가 균일 촉매인 경우, 증류와 같은 공지방법을 사용하여 잔류액에서 촉매를 쉽게 분리 회수한다.

이상의 반응조작을 행함으로서 효율적이고 연속적으로 탄산에스테르(5)를 제조할 수 있다. 다단계 증류탑(41)의 잔류액을 다시 별도의 다단계 증류탑에 공급하여 에스테르 교환하면서 증기-액체 접촉을 행한다. 이에 따라 반응효율(평형전환율)을 더 향상시킬 수 있다.

제1단계 반응과 제2단계 반응을 각각 별도의 반응장치를 사용하여 탄산에스테르 제조방법에 예에 대하여 하기에 설명한다.

먼저 제1단계 반응을 실시하여 카르복실산에스테르(3)을 연속적으로 제조하는 방법에 대해 설명한다.

반응기로서 다단계 증류탑을 갖는 반응장치를 사용한 카르복실산에스테르(3) 제조방법의 예에 대하여 제5도를 참조하여 설명한다. 설명의 편의상, 상기 반응장치(제4도)의 구조와 동일한 기능을 갖는 구조는 동일한 부호를 부기하여 그 설명을 생략한다. 이하의 설명에서는 카르복실산에스테르(1)의 비점보다 방향족 히드록시 화합물의 비점이 높은 경우의 예를 든다.

제5도에 예시된 바와 같이 상기 반응장치는 반응기로서 연속식 다단계 증류탑(이하 다단계 증류탑이라 한다)(51), 예열기(3a)와 (3b), 리보일러(4), 응축기(5)와 펌프(6)로 구성된다.

다단계 증류탑(51)은 카르복실산에스테르(1)과 방향족 히드록시 화합물을 에스테르 교환하면서 증기-액체 접촉을 실행한다.

다단계 증류탑(51)은 원료공급관(8)을 거쳐 예열기(3a)에 접속되며, 원료공급관(10)을 거쳐 예열기(3b)에 접속된다. 다단계 증류탑(51)의 저부는 도관(52)와 (53)을 거쳐 리보일러(4)에 접속된다.

그리고 다단계 증류탑(51)의 상부는 도관(13)을 거쳐 응축기(5)에 접속된다. 다단계 증류탑(51)에서 원료공급관(8)은 원료공급관(10)보다 상단에 접속되어 있다. 또 도관(52)은 분지되어, 탑저부액의 일부는 잔류액으로서 연속적으로 반응계에서 제거된다. 응축기(5)는 다단계 증류탑(51)의 증류액을 응축하여 액화한다.

예열기(3a)는 대량의 방향족 히드록시 화합물을 함유하는 원료와 촉매의 혼합물(이하 단순히 방향족 히드록시 화합물이라 한다)을 예열한다.

예열기(3a)는 원료도입관(7)을 거쳐 원료탱크(도시되지 않음)에 접속되며 원료공급관(8)을 거쳐 다단계 증류탑(51)에 접속되어 있다.

예열기(3b)는 대량의 카르복실산에스테르(1)를 함유하는 원효(이하 카르복실산에스테르(1)이라 한다)를 예열한다.

예열기(3b)는 원료도입관(9)을 거쳐 상기 원료탱크와는 별도의 원료탱크(도시되지 않음)에 접속되면 원료공급관(10)을 거쳐 다단계 증류탑(51)에 접속되어 있다.

다음에 상기 구조의 반응장치를 사용한 카르복실산에스테르(3)의 제조방법의 예에 대하여 설명한다.

설명의 편의상, 상기 반응장치(제4도)에서의 조작과 동일한 조작에 대하여는 설명을 간략하게 한다.

먼저, 원료탱크에서 원료도입관(7), 예열기(3a)와 원료공급관(8)을 거쳐 방향족 히드록시 화합물을 다단계 증류탑(51)에 연속적으로 공급하면서, 별도의 탱크로부터 원료도입관(9), 예열기(3b) 및 원료공급관(10)을 거쳐 카르복실산에스테르(1)를 다단계 증류탑(51)에 연속적으로 공급한다. 다단계 증류탑(51)에 공급된 카르복실산에스테르(1)과 방향족 히드록시 화합물을 촉매 존재하에서 에스테르 교환하면서 증기-액체 접촉 즉, 반응증류를 행한다.

다음, 생성되는 카르복실산에스테르(3)을 함유하는 탑저부액을 다단계 증류탑(51)에서 연속적으로 배출한다. 즉, 카르복실산에스테르(3)은 잔류액으로서 연속적으로 반응계에서 제거되고, 부산물 알코올을 함유하는 가스는 응축기(5)에 의하여 연속적으로 응축되어 증류액으로서 반응계에서 제거된다. 즉, 부산물인 알코올은 증류액으로서 연속으로 반응계에서 제거된다.

이상과 같이 반응조작 함으로서, 효율적이고 연속적으로 카르복실산에스테르(3)를 제조할 수 있다.

제1단계 반응에 사용된 반응장치의 구조는 제5도에 도시된 구조에만 한정되는 것은 아니고, 여러 가지 구조로 할 수 있다. 반응장치는 예를 들면 카르복실산에스테르(1)과 방향족 히드록시 화합물을 각각 별개로 공급하는 원료탱크와 예열기(3a)와 (3b)(제5도) 대신에 제6도에 예시된 바와 같이 카르복실산에스테르(1), 방향족 히드록시 화합물과 촉매의 혼합물을 공급하는 원료탱크(도시되지 않음), 예열기(20), 원료도입관(18) 및 원료공급관(19)으로 구성될 수 있다.

더욱이, 제7도에 예시된 바와 같이, 반응장치는 반응기로서 다단계 증류탑(51)(제5도) 대신에 기포탑(61)과 증류탑(62)으로 구성할 수 있다.

기포탑을 갖는 반응장치에 대하여 하기에 설명한다. 설명의 편의상, 상기 반응장치(제5도)의 구조와 동일한 기능을 갖는 구조는 동일한 부호를 부기하고 이들의 설명은 생략한다.

기포탑(61)은 카르복실산에스테르(1)과 방향족 히드록시 화합물을 에스테르 교환시키면서 증기-액체 접촉을 실행한다. 기포탑(61)은 원료공급관(8)을 거쳐 예열기(3a)에 접속되며 원료공급관(10)을 거쳐 예열기(3b)에 접속된다.

기포탑(61)의 저부는 도관(52)에 접속되어 있다.

기포탑(61)의 상부는 도관(63)과 (64)를 거쳐 증류탑(62)에 접속된다. 또 기포탑(61)에서 원료공급관(8)은 기포탑 상부의 부근에 접속되며 원료공급관(10)은 탑저부 부근에 접속된다. 기포탑(61) 내부에 삽입되어 있는 원료공급관(10) 단부에는 다공판이나 다공질판과 같은 분배기(65)가 설치되어 있다.

증류탑(62)은 반응액에서 알코올을 분리한다.

증류탑(62)은 도관(63)과 (64)를 거쳐 기포탑(61)에 접속되어 있다. 또한 증류탑(62)은 도관(13)을 거쳐 응축기(5)에 접속된다. 증류탑(62)에는 도관(63)을 거쳐 기포탑(61)으로부터 대량의 알코올을 함유하는 반응액이 연속적으로 공급된다. 한편, 증류탑(62)으로부터 도관(64)를 거쳐 잔류액이 기포탑(61)으로 반환된다. 또 응축기(5)는 증류탑(62)의 증류액을 응축하여 액화한다.

예열기(3b)는 카르복실산에스테르(1)을 예열하여 가스상으로 한다. 반응장치의 다른 구조는 상기 반응장치(제5도)의 구조와 동일하다.

다음에 상기 구조의 반응장치를 사용하는 카르복실산에스테르(3)의 제조방법의 예에 대하여 설명한다. 설명의 편의상, 상기 반응장치(제5도)에서와 동일한 조작은 간략하게 설명한다.

먼저, 원료공급관(8)을 거쳐 방향족 히드록시 화합물을 기포탑(61)으로 연속 공급함과 동시에 원료공급관(10)을 거쳐 카르복실산에스테르(1)를 기포탑(61)으로 연속적으로 공급한다. 기포탑(61)에 공급되는 카르복실산에스테르(1)과 방향족 히드록시 화합물을 촉매의 존재하에서 에스테르 교환을 행하면서 증기-액체 접촉 즉, 반응증류를 행한다.

다음, 생성된 카르복실산에스테르(3)를 함유하는 탑저부액은 기포탑(61)으로부터 연속적으로 배출된다. 즉 카르복실산에스테르(3)은 잔류액으로서 연속적으로 반응계에서 제거된다. 한편 대량의 알코올을 함유하는 반응액은 증류탑(62)에 연속적으로 공급된다. 증류탑(62)에 공급된 반응액은 연속적으로 증류되고, 잔류액은 기포탑(61)으로 반환된다. 한편 부산물 알코올을 함유하는 가스는 응축기(5)에서 연속적으로 응축되어 증류액으로 된다. 즉 부산물인 알코올은 증류액으로 되어 연속적으로 반응계에서 배출된다.

이상의 반응조작을 행함으로써 효율적이고 연속적으로 카르복실산에스테르(3)를 제조할 수 있다.

다음에 제2단계 반응을 실시하여 탄산에스테르(5)를 연속적으로 제조하는 방법에 대해 설명한다.

먼저, 제5도에 도시된 반응장치를 사용한 탄산에스테르(5)의 제조방법의 예에 대해 설명한다. 또 이하의 설명에서 탄산에스테르(4)의 비점보다 카르복실산에스테르(3)의 비점이 높은 경우를 예로 들었다.

제2단계 반응에 사용된 다단계 증류탑(51)은 카르복실산에스테르(3)과 탄산에스테르(4)를 에스테르교환시키면서 증기-액체 접촉을 시킨다. 예열기(3a)는 대량의 카르복실산에스테르(3)를 함유하는 원료와 촉매의 혼합물(이하 카르복실산에스테르(3)이라 한다)을 예열한다. 예열기(3b)는 대량의 탄산에스테르(4)를 함유하는 원료(이하 간단히 탄산에스테르(4)라 한다)를 예열한다.

다음, 상기 구조의 반응장치를 사용한 탄산에스테르(5)의 제조방법의 예에 대해 설명한다.

먼저, 원료공급관(8)을 거쳐 카르복실산에스테르(3)를 다단계 증류탑(51)에 연속적으로 공급함과 동시에 원료공급관(10)을 거쳐 탄산에스테르(4)를 다단계 증류탑(51)에 연속 공급한다. 다단계 증류탑(51)에 공급되는 카르복실산에스테르(3)과 탄산에스테르(4)는 촉매의 존재하에서 에스테르 교환되며 증기-액체 접촉, 즉 반응증류된다.

다음, 생성된 탄산에스테르(5)를 함유하는 탑저부액은 다단계 증류탑(51)으로부터 연속 배출된다. 즉, 탄산에스테르(5)는 잔류액으로서 연속적으로 반응계에서 제거된다.

한편, 부산물 카르복실산에스테르(6)를 함유하는 가스는 응축기(5)에 의하여 연속적으로 응축되어 증류액으로 된다. 즉, 부산물인 카르복실산에스테르(6)은 증류액으로 되어 연속적으로 반응계에서 제거된다.

이상의 반응조작으로써, 효율적이고 연속적으로 탄산에스테르(5)를 제조할 수 있다.

또 제2단계 반응에 사용되는 반응장치의 구조는 제5도에 도시된 구조에만 한정되는 것은 아니고 여러 가지의 구조가 있다.

예를 들면, 제6도에 도시된 반응장치를 사용하여 탄산에스테르(5)를 제조할 수 있다. 이 경우, 카르복실산에스테르(3), 탄산에스테르(4)와 촉매의 혼합물을 원료도입관(18), 예열기(20)와 원료공급관(19)을 거쳐 다단계 증류탑(51)을 공급해야 한다. 원료공급관(19)은 다단계 증류탑(41)의 중간부에 접속되어야 한다.

다음에 반응기로 유동식 반응기 및 다단계 증류탑을 갖는 반응장치를 사용한 탄산에스테르(5)의 제조방법의 예에 대하여 제8도를 참조하여 설명한다.

설명의 편의상 상기 반응장치(제6도)의 구조와 동일한 기능을 갖는 구조에는 동일한 부호를 부기하고 그 설명을 생략한다.

제8도에 도시된 바와 같이, 상기 반응장치는 반응기로서 다단계 증류탑(51)과 유동식 반응기(73), 리보일러(4), 응축기(5) 및 펌프(6)로 구성된다.

유동식 반응기(73)와 다단계 증류탑(51)은 카르복실산에스테르(3)과 탄산에스테르(4)를 에스테르 교환시킨다. 유동식 반응기(73)의 저부에는 도관(74)이 접속되어 있다. 도관(74)은 카르복실산에스테르(3)과 탄산에스테르(4)의 혼합물을 공급하는 원료탱크(도시되지 않음)와 접속되어 있다.

그리고 유동식 반응기(73)의 상부에는 도관(76)이 접속되고 도관(76)은 예열기(20)에 접속되어 있다. 또 도관(76)에는 압력조정밸브(77)가 부착된다.

압력조정밸브(77)는 유동식 반응기(73)의 조작압과 다단계 증류탑(51)의 조작압이 서로 다른 경우, 유동식 반응기(73)의 조작압을 조정한다.

다단계 증류탑(51)은 카르복실산에스테르(3)과 탄산에스테르(4)를 에스테르 교환시키면서 증기-액체 접촉을 한다. 반응장치, 다른 구조는 상기 반응장치(제6도)의 구조와 동일하다.

다음에, 상기 구조의 반응장치를 사용하는 탄산에스테르(5) 제조방법의 예에 대해 설명한다. 설명의 편의상 상기 반응장치(제6도)에서의 조작과 동일한 조작에 대해 그 설명을 간략하게 한다.

먼저, 도관(74)를 거쳐 카르복실산에스테르(3)과 탄산에스테르(4)의 혼합물을 유동식 반응기(73)에 연속 공급한다. 촉매가 균일 촉매인 경우, 촉매는 상기 혼합물과 함께 유동식 반응기(73)로 연속적으로 공급된다.

또한, 촉매가 불균일 촉매인 경우, 촉매는 유동식 반응기(73)와 다단계 증류탑(51)에 유지된다. 그리고 용매를 사용하는 경우, 용매는 상기 혼합물과 함께 유동식 반응기(73)에 연속적으로 공급되어야 한다.

유동식 반응기(73)에서는 에스테르 교환반응을 어느 정도 진행시킨다. 다음, 도관(76)을 거쳐서 유동식 반응기(73)내의 반응액을 다단계 증류탑(51)에 연속적으로 공급한다.

다단계 증류탑(51)에서 상기 에스테르 교환반응을 다시 진행시킨다. 즉, 다단계 증류탑(51)에 공급된 카르복실산에스테르(3)와 탄산에스테르(4)는 촉매의 존재하에서 에스테르 교환되면서 증기-액체 접촉, 즉 반응증류가 이루어진다.

이상의 반응조작을 행함으로서 효율적이고 연속적으로 탄산에스테르(5)를 제조할 수 있다.

다단계 증류탑을 갖는 반응장치는 제6도 내지 제8도에 도시된 구조만에 한정하는 것은 아니고 여러 가지 구조로 할 수 있다. 반응장치는 예를 들면, 촉매의 활성이 충분하지 않는 경우 또는 다단계 증류탑에서 액체의 체류시간이 비교적 짧은 경우에는 제9도에서와 같이 다단계 증류탑(51)의 중간부에 별도의 반응기(71)를 갖는 구조로 해도 좋다. 이 경우 반응기(71)는 다단계 증류탑(51) 내부의 액상을 일부 배출하고 액상의 체류시간을 충분히 확보한 후 액상을 다단계 증류탑(51)으로 반환한다. 상기 반응기(71)의 수량이나 설치위치는 특히 한정된 것은 아니다(제9도는 반응기(71)를 2개 포함한 다단계 증류탑 1을 예시한 것이다).

반응장치는 다단계 증류탑(51)(제6도) 대신에 제10도에서와 같이 반응기로서 기포탑(61)과 증류탑(62)으로 구성할 수 있다. 다음 기포탑을 구비하는 반응장치에 대해 설명한다. 설명의 편의상 상기 반응장치(제7도)가 갖는 구조와 동일한 기능을 갖는 구조에는 동일한 부호를 부기하고 그 설명을 생략한다.

기포탑(61)은 카르복실산에스테르(3)과 탄산에스테르(4)를 에스테르 교환하면서 증기-액체 접촉을 시킨다. 기포탑(61)에서 원료공급관(8)은 탑상부 부근에 접속되고 원료공급관(10)은 중간에 접속된다. 또 기포탑(61)의 탑저부 부근에는 도관(66)이 접속된다. 도관(66)은 예열기(67)를 포함하며, 반응계에 대해 불활성인 기체를 기포탑(61) 내부로 도입한다. 도관(66)에서 기포탑(61) 내부로 삽입된 부분에는 다공판이나 다공질판과 같은 분배기(68)가 설치된다. 상기 기체는 카르복실산에스테르(6)을 반응액으로부터 용이하게 분리한다.

증류탑(62)은 반응액에서 카르복실산에스테르(6)을 분리한다. 증류탑(62)에는 도관(63)을 거쳐 기포탑(61)에서 대량의 카르복실산에스테르(6)를 함유하는 반응액이 연속적으로 공급된다. 한편, 증류탑(62)으로부터 도관(64)을 거쳐 잔류액이 기포탑(61)으로 반환된다.

예열기(3b)는 탄산에스테르(4)를 예열하여 가스상으로 한다.

반응장치의 다른 구조는 상기 반응장치(제7도)의 구조와 동일하다.

다음에, 상기 구조의 반응장치를 사용한 탄산에스테르(5) 제조방법의 예를 설명한다. 설명의 편의상 상기 반응장치(제7도)에서와 동일한 조작은 간략하게 설명한다.

먼저, 원료공급관(8)을 거쳐 카르복실산에스테르(3)를 기포탑(61)에 연속적으로 공급하면서 원료공급관(10)을 거쳐 탄산에스테르(4)를 기포탑(61)으로 연속적으로 공급한다. 도관(66)을 거쳐 불활성 기체를 기포탑(61)에 연속 공급한다. 촉매가 균일 촉매인 경우, 촉매는 상기 카르복실산에스테르(3)과 동시에 기포탑(61)에 연속적으로 공급한다. 촉매가 불균일 촉매인 경우에는 촉매는 기포탑(61) 내부에 유지된다. 또한, 용매를 사용하는 경우, 용매는 상기 카르복실산에스테르(3) 또는 탄산에스테르(4)와 동시에 기포탑(61)으로 연속 공급해야 한다.

기포탑(61)에 공급된 카르복실산에스테르(3)과 탄산에스테르(4)는 촉매의 존재하에서 에스테르 교환되면서 증기-액체 접촉 즉, 반응증류가 이루어진다. 그리고 생성되는 탄산에스테르(5)를 함유하는 탑저부액은 기포탑(61)에서 연속적으로 방출된다. 즉, 목적물인 탄산에스테르(5)는 잔류액으로서 연속적으로 반응계에서 제거된다.

한편, 대량의 카르복실산에스테르(6)를 함유하는 반응액은 증류탑(62)으로 연속 공급된다. 증류탑(62)에 공급된 반응액은 연속적으로 증류되고 잔류액은 기포탑(61)으로 반환된다. 부산물 카르복실산에스테르(6)를 함유하는 가스는 응축기(5)에서 연속적으로 응축되어 증류액으로 된다. 즉, 부

산물인 카르복실산에스테르(6)을 증류액으로서 연속적으로 반응계에서 제거시킨다.

이상의 반응조작을 행함으로써 효율적이고 연속적으로 탄산에스테르(5)를 제조할 수 있다. 더불어, 반응액과 카르복실산에스테르(5)를 용이하게 분리하는 경우에는 기체를 도입하는 도관(66)을 생략할 수 있다.

본 발명의 탄산에스테르의 제조방법에 사용되는 반응장치의 구조는 제1도 내지 제10도의 구조만에 한정되는 것이 아니고, 여러 가지 구조로 할 수 있다.

이상과 같이 본 발명에 따른 탄산에스테르의 제조방법은 상기 일반식(1)로 표시하는 카르복실산에스테르(1)과 상기 일반식(2)로 표시하는 방향족 히드록시 화합물을 촉매의 존재하에서 에스테르 교환시킴으로서 상기 일반식(3)으로 표시되는 카르복실산에스테르(3)를 제조한 다음 상기 카르복실산에스테르(3)과 상기 일반식(4)로 표시되는 탄산에스테르(4)를 촉매의 존재하에서 에스테르 교환함으로써 상기 일반식(5)로 표시하는 탄산에스테르(5)를 제조한다.

이러한 방법으로 평형전환율을 향상시킬 수 있고 효율적으로 탄산에스테르(5)를 제조할 수 있다.

본 발명을 다음 실시예와 비교예에 의하여 더 구체적으로 설명하며, 본 발명의 범위는 이것에 한정되는 것이 아니다.

[실시예 1]

제1도에 도시한 반응장치를 사용하여 탄산에스테르(5)가 제조되었다. 단 회분식 반응기(1)로서 감압장치와 1리터의 함량 체적을 갖는 스테인레스강제의 반응기가 사용되었다. 또 증류탑(2)으로서 높이 500mm, 내경 20mm를 갖고 1.5mmØ의 스테인레스제 딕슨파킹을 충전물로 하여 충전된 스테인레스 증류탑이 사용되었다.

회분식 반응기(1)에 원료공급관(10)을 거쳐 발레르산메틸[카르복실산에스테르(1)] 300g, 페놀(방향족 히드록시 화합물) 100g과 촉매로서 디부틸주석옥시드(Bu₂SnO) 0.1g을 공급했다.

반응액을 교반하면서 240°C로 가열하고 이 온도에서 제1단계 반응이 실행되었다. 이때, 2의 환류비를 갖는 증류탑(2)에 의하여 부산물인 메탄올(알코올)을 함유하는 저비점 성분이 증류 제거되었다. 압력조정밸브(16)를 조작하여 회분식 반응기(1)의 온도가 240°C로 유지되었다.

상기 제1단계 반응을 3시간 동안 계속한 후, 미반응 발레르산 메틸과 페놀의 대부분이 증류 제거되었다. 증류제거된 메탄올, 발레르산 메틸과 페놀의 총량은 302g 이었다.

다음, 상기 회분식 반응기(1)에 원료공급관(10)을 거쳐 탄산디메틸[탄산에스테르(1)] 100g이 공급되었다. 다음 회분식 반응기(1)를 밀폐한 후, 반응액을 200°C에서 30분간 교반하고 거의 평형상태가 될 때까지 제2단계 반응을 행한 다음 회분식 반응기(1)내의 압력을 감압하고 미반응 탄산디메틸을 증류 제거했다. 다음에 200°C에서 반응액을 1시간 교반하고 제1단계 반응을 더 계속했다. 이때 환류비를 2로 한 증류탑에 의하여 부산물인 발레르산메틸[카르복실산에스테르(6)]을 함유하는 저비점 성분을 증류 제거했다.

제2단계 반응의 종료후, 미반응 발레르산페닐[카르복실산에스테르(3)]을 증류 제거했다. 그 결과 탄산디페닐[탄산에스테르(5)]을 95.5종량% 함유하는 반응 혼합물 53.7g을 얻게 되었다. 또 실질적으로 소비된 페놀을 기준으로 한 탄산디페닐의 수율은 45.1몰% 이었다.

상기 결과에서 명백한 바와 같이, 본 실시예에 의한 공정을 실행함으로써 탄산에스테르(5)를 효율적으로 제조할 수 있다.

[실시예 2]

제3도에 도시된 반응장치를 사용하여 탄산에스테르(5)가 연속적으로 제조되었다. 단, 다단계 증류탑(31)으로서 높이 2.5m, 내경 20mm를 갖고 1.5mmØ의 스텐레스제 딕슨 패킹을 충전물로 하여 충전된 스테인레스제 증류탑이 사용되었다. 다단계 증류탑(31)의 상부로부터 1m 아래 위치에 원료공급관(8)을 접속하고, 탑저부로부터 50mm 위의 위치에 원료공급관(10)이 접속되었다. 또 리보일러(4)등을 상용하여 탑저부액을 가열하는 대신에 다단계 증류탑(31)의 저부를 히터로 가열함으로써 증류에 필요한 열이 공급되었다.

반응기(33)로서 길이 200mm, 내경 20mm의 스텐레스에 유동식 반응기가 사용되었다. 다시 다단계 증류탑(32)로서 높이 1.5m, 내경 20mm이고, 1.5mmØ의 스텐레스제 딕슨파킹을 충전물로 하여 충전된 스텐레스제 증류탑이 사용되었다. 그리고 탑상부에서 500mm 아래의 위치에 도관(36)을 접속하고 리보일러(4)를 사용하여 탑저부액을 가열하는 대신에 다단계 증류탑(32)의 탑저부를 히터로 가열함으로써 증류에 필요한 열을 공급했다. 또, 다단계 증류탑(32)에는 감압장치가 설치되어 있다.

그리고 주성분이 페놀인 원료를 함유하는 공급액 A와 촉매로서 티타늄 테트라페녹시드 「Ti(OPh)₄」 가 다단계 증류탑(31)에 원료공급관(8)을 거쳐 연속적으로 공급되었다. 공급액 A의 단위시간당의 유량은 24.7g/hr로 하였다.

또한, 다단계 증류탑(31)에 원료공급관(10)을 거쳐 발레르산메틸을 주성분으로 하는 원료를 함유하는 공급액 B(일부는 가스상)를 연속적으로 공급했다. 공급액 B의 단위시간당 유량은 58.8g/hr이었다. 상기 티타늄 테트라페녹시드는 원료(발레르산메틸과 페놀의 합계량)를 기준하여 티타늄 첨가량이 500ppm이 되도록 하였다.

다단계 증류탑(31)의 조작조건은 탑저부 온도를 243°C, 탑상부 압력을 4kg/cm², 환류비를 2로 하였다. 상기 반응조건 즉, 공급액 A와 공급액 B의 유량과 조성 및 다단계 증류탑(31)의 조작조건을 표 1에 표시했다.

상기 다단계 증류탑(31)에서 발레르산메틸과 페놀을 에스테르교환시키면서 증기-액체 접촉을 시켰다(제1

단계반응). 그리하여 생성된 밸레르산페닐을 함유하는 잔류액 C를 반응기(33)로 연속적으로 이송했다. 또 부산물 메탄올을 함유하는 증류액 D를 연속적으로 반응계에서 제거시켰다. 잔류액 C의 단위 시간당 유량은 75.0g/hr이며 증류액 D의 단위 시간당 유량은 8.5g/hr이었다.

다음에 반응기(33)에 도관(34a)를 거쳐 탄산디메틸을 주성분으로 하는 원료인 공급액 E가 연속적으로 공급되었다. 즉, 상기 잔류액 C와 공급액 E를 반응기(33)에 연속 공급한다. 공급액 E의 단위시간당 유량은 37.1g/hr로 했다.

상기 반응기(33)에서 밸레르산페닐과 탄산디메틸을 에스테르 교환시키면서 증기-액체 접촉을 시켰다.(제2단계반응) 즉, 반응기(33)에서 거의 평형상태로 될때까지 제2단계 반응이 계속되었다. 압력 조정밸브(37)을 조작함으로써 반응기(33)내의 압력을 10kg/cm^2 , 즉 반응액의 증기압 이상으로 조정하고, 반응기의 온도를 200°C 로 유지했다. 따라서 반응기(33)내의 반응액은 액체상태로 유지되었다.

다음 상기 반응기(33)의 반응액은 다단계 증류탑(32)에 연속적으로 공급되었다. 다단계 증류탑(32)의 조작조건은 탑저부 온도를 219°C , 탑상부 압력을 100mmHg, 환류비를 1로 했다. 상기 반응조건들 즉, 공급액 E의 유량과 조성, 반응기(33)과 다단계 증류탑(32)의 조작조건들은 표 2에 표시되어 있다.

상기 다단계 증류탑(32)에서 밸레르산페닐과 탄산디메틸을 에스테르 교환 시키면서 증기-액체 접촉을 시켰다.(제2단계반응) 즉, 다단계 증류탑(32)에서 제2단계 반응이 더 계속되었다. 그 다음에, 생성된 탄산디페닐을 함유한 잔류액 F를 연속적으로 반응계에서 제거했다. 또한 부산물 밸레르산메틸과 미반응 탄산디메틸 및 페놀을 함유한 증류액 G를 연속적으로 반응계에서 제거했다. 잔류액 F의 단위 시간당 유량은 28.1g/hr이고 증류액 G의 단위 시간당의 유량은 84.0g/hr이었다.

그 후에, 잔류액 F의 조성을 분석한 결과, 원료(밸레르산메틸, 페놀과 탄산디메틸의 총량)를 1kg/hr의 유량으로 공급한 경우의 탄산디페닐의 산출량은 231g/kg.hr이었다. 실질적으로 소비된 페놀을 기준으로 한 탄산디페닐의 수율은 99몰%이었다. 표 3은 상기 반응결과, 즉 증류액 D와 G 및 잔류액 C와 F의 유량과 조성, 탄산디페닐의 산출량 및 수율을 보여 준다.

상기 증류액 G는 증류함으로써 미반응 탄산디메틸과 밸레르산메틸을 함유하는 다른 성분으로 분리되었다. 회수된 탄산디메틸은 도관(34a)을 거쳐 반응기(33)로 재공급되었다. 또 회수된 상기 밸레르산메틸을 함유하는 다른 성분은 원료공급관(10)을 거쳐 다단계 증류탑(31)에 재공급되었다. 따라서 밸레르산 메틸은 실질적으로 소비되지 않았다. 더욱이, 상기 잔류액 F는 증류에 의하여 탄산디페닐과 티타늄 테트라페녹시드로 분리되었다. 회수된 티타늄 테트라페녹시드는 원료공급관(8)을 거쳐 다단계 증류탑(31)로 재공급되었다.

[실시예 3]

실시예 2의 밸레르산메틸과 티타늄 테트라페녹시드 대신에 부티르산메틸(카르복실산에스테르(1))과 납 디페녹시드 「 $\text{pb}(0\text{ph})_2$ 」를 촉매로서 각각 사용하는 것을 제외하고는 실시예 2의 것과 유사한 반응장치를 사용하여 탄산디페닐이 연속적으로 제조되었다. 납 디페녹시드는 원료(부티르산메틸과 페놀의 합계량)를 기준하여 납의 첨가량을 1000ppm이 되게 하였다.

상기 반응조건들, 즉 공급액 A와 공급액 B의 유량과 조성 및 다단계 증류탑(31)의 조작조건은 표 10이 보여주고 있다. 더 나아가 반응조건들, 즉 공급액 E의 유량과 조성, 그리고 반응기(33) 및 다단계 증류탑(32)의 조작조건들은 표 2에 나타나 있다.

그 후, 잔류액 F의 조성을 분석한 결과, 탄산디페닐의 산출량은 244g/kg.hr, 탄산디페닐의 수율은 99몰%이었다. 표 3은 반응결과 즉, 증류액 D와 G 및 잔류액 C와 F의 유량과 조성, 탄산디페닐의 산출량 및 수율을 보여 준다.

[실시예 4]

실시예 2에서 밸레르산메틸 대신에 헥사노산메틸[카르복실산에스테르(1)]을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 2의 것과 유사한 반응장치를 사용하여 탄산디페닐이 연속적으로 제조되었다.

상기의 반응조건들, 즉 공급액 A 및 공급액 B의 유량과 조성, 다단계 증류탑(31)의 조작조건들은 표 1에 나타나 있다. 또 공급액 E의 유량과 조성, 그리고 반응기(33)와 다단계 증류탑(32)의 조작조건들은 표 2에 나타나 있다.

그 후, 잔류액 F의 조성을 분석한 결과, 탄산디페닐의 산출량은 189g/kg.hr이며, 탄산디페닐의 수율은 91몰%이었다. 표 3이 상기 반응결과, 즉 증류액 D와 G, 잔류액 C와 F의 유량과 조성, 그리고 탄산디페닐의 산출량과 수율을 보여 준다.

[표 1]

유량 (g/hr)	공급액 A		공급액 B		다단계 중류탑 31			
	조성		조성		탑저부 온도 (°C)	탑상부 압력(kg/ cm ²)	환류비	
	방향족히드록 시화합물 (중량%)	촉매 (ppm)	유량 (g/hr)	카르복실산 에스테르(1) (중량%)				
실시예2	24.7	페놀100 500	Ti(OPh) ₄ 58.8	발레르산메 틸 99.2	페놀 30.8	243	4	2
실시예3	22.6	페놀100 1000	Pb(OPh) ₂ 47.1	부티르산메 틸 84.0	페놀 16.0	249	4.5	2
실시예4	21.1	페놀100 500	Ti(OPh) ₄ 63.7	헥산산메틸 85.8	페놀 14.2	249	3.5	1

[표 2]

유량 (g/hr)	공급액 E		반응기 33		다단계 중류탑 32			
	조성		반응온도 (°C)	반응압력 (kg/cm ²)	탑저부 온도 (°C)	탑상부압력 (mmHg)	환류비	
	탄산에스테르 (4) (중량%)	카르복실산에스 테르(1)(중량%)						
실시예2	37.1	탄산디메틸 95.7	발레르산메틸 4.3	200	10	219	100	1
실시예3	34.3	탄산디메틸 94.2	부티르산메틸 5.8	200	10	240	140	1
실시예4	40.8	탄산디메틸 98.8	헥산산메틸 1.2	200	10	240	150	1

[표 3]

	증류액 D		증류액 C		증류액 G		증류액 F		반응결과	
	유량 (g/hr)	조성 (중량%)	유량 (g/hr)	조성 (중량%)	유량 (g/hr)	조성 (중량%)	유량 (g/hr)	조성 (중량%)	산출량 (g/kg.hr)	수율 (몰%)
실시예2	8.5	메탄올 99.9	75.0	발레르산페 닐 62.3 페놀 24.1 발레르산메 틸 13.5	84.0	탄산디메틸 28.1 페놀 21.6 발레르산메 틸 50.3	28.1	탄산디 페닐 99	231	99
실시예3	7.7	메탄올 99.9	62.2	부티르산페 닐 63.3 페놀 12.1 부티르산메 틸 24.6	70.7	탄산디메틸 30.6 페놀 10.6 부티르산메 틸 58.8	25.8	탄산디 페닐 99	244	99
실시예4	7.2	메탄올 99.9	77.9	헥산산페닐 55.2 페놀 11.6 헥산산메틸 33.2	94.5	탄산디메틸 32.0 페놀 9.6 헥산산메틸 58.4	23.7	탄산디 페닐 84.7	189	91

상기 실시예 2-4의 결과로부터 명백하게 알 수 있는 바와 같이, 본 실시예에 의한 방법을 실시함으로서 효율적이고 연속적으로 탄산에스테르(5)를 제조할 수 있는 것을 알 수 있다.

[실시예 5]

제5도에 도시된 반응장치를 이용하여 제1단계 반응을 행하고 카르복실산에스테르(3)을 연속적으로 제조한다. 단, 다단계 증류탑(51)으로 상기 실시예 2의 다단계 증류탑(31)을 사용한다.

또, 다단계 증류탑(51)의 조작조건들은 상기 실시예 2의 다단계 증류탑(31)의 조작조건과 동일하다. 반응조건, 즉 공급액 A 및 공급액 B의 유량과 조성 및 다단계 증류탑(51)의 조작조건들은 표 4에 나타나 있다. 또 증류액 D 및 잔류액 C의 유량, 그리고 잔류액 C의 조성은 표 5에 나타나 있다.

그리고, 잔류액 C의 조성을 분석한 결과, 밸레르산페닐[카르복실산에스테르(3)]은 원료(밸레르산메틸 및 페놀의 합계량)를 1kg/hr의 유량으로 공급했을 때 산출량은 561g/kg.hr이었다. 밸레르산메틸의 전환율은 74.8몰%이며, 페놀의 전환율은 57.8몰%이었다. 표 5는 상기 반응결과 즉, 밸레르산페닐의 산출량, 밸레르산메틸과 페놀의 전환율을 보여 준다.

[실시예 6]

실시예 5의 다단계 증류탑(51) 대신에 높이(원료공급관(10)이 접속된 단계로부터 원료공급관(8)이 접속된 단계까지의 거리) 1.5m, 30단의 플레이트를 갖는 스테인레스제의 플레이트 탑이 사용된 것을 제외하고는 실시예 5의 반응장치와 유사한 반응장치를 사용하여 밸레르산페닐이 연속 제조되었다.

상기의 반응조건들, 즉 공급액 A 및 공급액 B의 유량과 조성, 플레이트탑의 조작조건들이 표 4에 나타나 있다.

그 후에, 잔류액 C의 조성을 분석한 결과, 밸레르산페닐의 산출량은 493g/kg.hr이며 밸레르산메틸의 전환율은 48.8몰%이고, 페놀의 전환율은 79.0몰%이었다.

표 5는 상기의 반응결과 즉, 증류액 D와 잔류액 C의 유량, 잔류액 C의 조성, 밸레르산페닐의 산출량, 밸레르산메틸과 페놀의 전환율을 보여준다.

[실시예 7]

실시예 6의 밸레르산메틸 대신에 헥산산메틸[카르복실산에스테르(1)]을 사용하고 촉매로서 티타늄테트라페녹시드 대신에 디부틸주석옥시드가 각각 사용된 것을 제외하고는, 실시예 6의 반응장치와 유사한 반응장치를 사용하여 헥산산페닐[카르복실산에스테르(3)]이 연속적으로 제조되었다.

상기 반응조건들 즉, 공급액 A와 공급액 B의 유량 및 조성 그리고 플레이트탑의 조작조건들은 표 4에 나타나 있다. 또 원료(헥산산메틸 및 페놀의 합계량)에 기준하여 주석의 첨가량이 500ppm이 되도록 디부틸주석옥시드가 첨가되었다.

그 후에, 잔류액 C의 조성을 분석한 결과, 헥산산페닐의 산출량은 696g/kg.hr이며 헥산산메틸의 전환율은 78.7몰%이고, 페놀의 전환율은 85.1몰%이었다.

표 5는 상기 반응결과, 즉 증류액 D와 잔류액 C의 유량, 잔류액 C의 조성, 헥산산페닐의 산출량 및 헥산산메틸과 페놀의 전환율을 보여 준다.

[실시예 8]

원료공급관(10)을 거쳐 플레이트탑에 밸레르산메틸을 주성분으로 하는 원료와 부산물 메탄올과 함께 공비조성물을 형성하는 시클로헥산(용매)을 함유하는 공급액 B(일부는 가스상)가 연속적으로 공급된 것을 제외하고는 실시예 6의 것과 유사한 반응장치를 사용하여 밸레르산페닐이 연속적으로 제조되었다. 상기의 반응조건들, 즉 공급액 A와 공급액 B의 유량 및 조성, 플레이트 탑의 조작조건들은 표 4에 나타나 있다.

그 후에, 잔류액 C의 조성을 분석한 결과, 밸레르산페닐의 산출량은 658g/kg.hr이었고, 또 밸레르산메틸의 전환율은 73.8몰%이며, 페놀의 전환율은 83.0몰%이었다. 표 5는 상기 반응결과들, 즉 증류액 D와 잔류액 C의 유량, 잔류액 C의 조성, 밸레르산페닐의 산출량, 그리고 밸레르산메틸과 페놀의 전환율을 보여준다.

[실시예 9]

밸레르산메틸을 주성분으로 하는 원료인 공급액 B(일부는 가스상)와 불활성 가스인 질소가스가 원료공급관(10)을 거쳐 플레이트탑에 연속공급된 것을 제외하고는 실시예 6의 것과 유사한 반응장치를 사용하여 밸레르산페닐이 연속적으로 제조되었다. 상기 반응조건들, 즉 공급액 A와 공급액 B의 유량 및 조성, 플레이트탑의 조작조건들은 표 4에 나타나 있다.

그 후에, 잔류액 C의 조성을 분석한 결과, 밸레르산페닐의 산출량은 659g/kg.hr이었고, 또 밸레르산메틸의 전환율은 75.6몰%이며, 페놀의 전환율은 80.0몰%이었다. 표 5는 상기 반응결과들, 즉 증류액 D와 잔류액 C의 유량, 잔류액 C의 조성, 밸레르산페닐의 산출량, 그리고 밸레르산메틸 및 페놀의 전환율을 보여준다.

[실시예 10]

MFI 구조의 규산티타늄(촉매, 원자비 Si/Ti=42)을 압축성형한 다음, 20메쉬-40메쉬 원료로 파쇄하였다. 그 결과 얻어진 규산티타늄과 1.5mmØ의 스테인레스덕슨패킹(총전율)을 체적비 1:1로 혼합한 것을, 실시예 5에서 사용된 덱슨패킹 대신에 충전물로 사용하였다. 원료공급관(8)을 거쳐 페놀을 주성분으로 하는 원료인 공급액 A가 다단계 증류탑(51)에 연속적으로 공급된 것을 제외하고는 실시예 5의 것과 유사한 반응장치를 사용하여 밸레르산페닐이 연속적으로 제조되었다. 상기의 반응조건들 즉, 공급액 A와 공급액 B의 유량 및 조성, 그리고 다단계 증류탑(51)의 조작조건들은 표 4에 나타나 있다.

그 후에, 잔류액 C의 조성을 분석한 결과, 밸레르산페닐의 산출량은 668g/kg.hr이었고, 또 밸레르산메틸의 전환율은 92.8몰%이며, 페놀의 전환율은 66.5몰%이었다. 표 5는 상기 반응결과들, 즉 증류액 D와 잔류액 C의 유량, 잔류액 C의 조성, 밸레르산페닐의 산출량, 그리고 밸레르산메틸 및 페놀의 전환율을 보

여준다.

[실시예 11]

제7도에 도시된 반응장치를 사용하여 제1단계 반응을 실행함으로써 카르복실산에스테르(3)을 연속적으로 제조하였다. 단, 기포탑(61)으로서는 높이 2m, 내경 20mm의 스테인레스제의 기포탑에 8mmØ의 자기(磁器)제품의 라쉬하링을 충전물로 사용한 기포탑이 사용되었다. 탑 상부 근방에 원료공급관(8)을 접속하고 탑저부로부터 100mm상부의 위치에 원료공급관(10)을 접속하였다. 또 다공판이 재분배기(65)로 사용되었다. 증류탑(62)으로서는 1.5mmØ 스테인레스제 딕슨패킹이 충전물로 사용되고, 높이 500mm인 스테인레스제 증류탑이 사용되었다. 또 공급액 B는 가스상으로 연속적으로 공급되었다.

반응장치의 다른 구조들은 실시예 5와 동일한 반응장치를 사용하여 밸레르산페닐을 연속적으로 제조하였다. 상기 반응조건들, 즉 공급액 A와 공급액 B의 유량 및 조성, 다단계 증류탑(62)의 조작조건들은 표 4에 나타나 있다.

그 후에, 잔류액 C의 조성을 분석한 결과, 밸레르산페닐의 산출량은 323g/kg.hr이었고, 또 밸레르산메틸의 전환율은 29.1몰%이며, 페놀의 전환율은 62.0몰%이었다. 표 5는 상기 반응결과들, 즉 증류액 D와 잔류액 C의 유량, 잔류액 C의 조성, 밸레르산페닐의 산출량, 그리고 밸레르산메틸 및 페놀의 전환율을 보여준다.

[표 4]

유량 (g/hr)	공급액 A		공급액 B		탑저부온도 (°C)	탑상부온도 (kg/cm²)	화류비			
	조성		조성							
	방향족히드록시화합물(중량%)	촉매	카르복실산에스테르(1)(중량%)	방향족히드록시화합물(중량%)						
실시예5	24.7	페놀 100 500	Ti(OPh) ₄ 58.8 69.2	밸레르산메틸 페놀 30.8	243	4	2			
실시예6	30.1	페놀 100 500	Ti(OPh) ₄ 61.2 100	밸레르산메틸 페놀	248	4	0.5			
실시예7	40.2	페놀 100 500	Bu ₂ SnO 60.1 100	밸리르산메틸 페놀	250	3	2			
실시예8	30.3	페놀 100 500	Ti(OPh) ₄ 60.1 100	밸레르산메틸 페놀 시클로헥산 30	250	3	0.5			
실시예9	29.5	페놀 100 500	Ti(OPh) ₄ 39.8 100	밸레르산메틸 페놀	250	3	2			
실시예10	25.1	페놀 100	- 22.2	밸레르산메틸 페놀 100	60mL/min	280	4	3		
실시예11	30.3	페놀 100	Ti(OPh) ₄ 500 79.8	밸레르산메틸 페놀 100	-	248	4	-		

[표 5]

증류액D 유량 (g/hr)	잔류액C 유량 (g/hr)	잔류액 C		반응 결과		
		조성 (중량%)	카르복실산 에스테르(3) 의 수량 (g/kg.hr)	카르복실산 에스테르(1) 의 전환율 (몰%)	방향족히드 록시화합물 의 전환율 (몰%)	
실시예5	8.5	밸레르산페닐 62.3 페놀 24.1	561	74.8	57.8	
실시예6	18.1	밸레르산페닐 61.5 페놀 8.6	493	48.8	79.0	
실시예7	11.7	밸레르산페닐 78.9 페놀 6.8	696	78.7	85.1	
실시예8	26.7	밸레르산페닐 74.7 페놀 8.1	658	73.8	83.0	
실시예9	9.3	밸레르산페닐 76.0 페놀 9.7	659	75.6	80.0	
실시예10	5.7	밸레르산페닐 76.0 페놀 20.2	668	92.8	66.5	
실시예11	47.6	밸레르산페닐 56.9 페놀 18.4	323	29.1	62.0	

[비교예 1]

온도계, 압력계 및 자기교반장치를 부착한 함량체적 100ml의 스테인레스제 오토크레이브에 밸레르산메틸 29.1g, 페닐 23.5g과 티타늄테트라페녹시드 0.1g을 주입하고, 증기상부분을 질소가스로 치환했다. 그 후에, 상기의 반응액을 교반하면서 오토크레이브의 외부히터로 가열하여 오토크레이브 내부 온도를 30분 이상 걸려서 200°C로 승온시킨 다음, 온도를 200°C로 유지하면서 3시간 동안 반응시켰다. 이때 오토크레이브내의 압력은 4.5kg/cm²까지 상승되었다.

다음, 오토크레이브를 냉각시키고, 반응액을 제거했다.

그 다음에, 이 반응액의 조성을 분석한 결과, 반응액은 밸레르산페닐 1.12g만이 함유되어 있었으며, 원료(밸레르산메틸과 페놀의 합계량) 1kg에 대한 산출량은 21.3g까지 낮아졌다. 상기 실시예 5-11과 비교 예 1의 결과로부터 명백한 바와 같이 본 실시예들에 의한 방법들을 실시함으로서 제1단계 반응의 반응효율(평형전환율)이 향상되었다. 따라서 효율적인 방법으로 카르복실산에스테르(3)을 연속해서 제조하는 것이 가능했던 것이다.

[실시예 12]

제5도에 도시된 반응장치를 사용하여 제2단계 반응을 행하여 탄산에스테르(5)를 연속적으로 제조했다. 다단계 증류탑(51)으로서는 높이 2.5m, 내경 20mm의 스테인레스제의 증류탑이 1.5mmØ의 스테인레스제 딱슨 패킹이 충전물로 사용되었다. 다단계 증류탑(51)의 상부로부터 500mm 아래쪽 위치에 원료공급관(8)을 접속하고 탑저부로부터 750mm위의 위치에 원료공급관(10)을 접속하였다. 또, 리보일러(4)를 사용하여 탑저부액을 가열하는 대신에 다단계 증류탑(51)의 밑바닥을 히터로 가열함으로써 증류에 필요한 열이 공급되었다.

초산페닐[카르복실산에스테르(3)]을 주성분으로 하는 원료와 촉매로서 티타늄테트라페녹시드를 함유하는 공급액 H를 원료공급관(8)을 거쳐 다단계 증류탑(51)에 연속 공급하였다. 공급액 H의 단위시간당 유량은 50g/hr로 하였다.

또 다단계 증류탑(51)에 원료공급관(10)을 거쳐 탄산디에틸[탄산에스테르(4)]을 주성분으로 하는 공급액 J(일부는 가스상)를 연속적으로 공급하였다. 공급액 J의 단위 시간당 유량은 50g/hr로 하였다. 원료(초산페닐과 탄산디에틸의 합계량)를 기준하여 티타늄의 첨가량이 500ppm이 되도록 티타늄테트라페녹시드를 첨가하였다.

다단계 증류탑(51)의 조작조건들은 탑저부 온도를 200°C, 탑상부압력을 100mmHg, 환류비를 2로 하였다. 표 6은 상기의 반응조건들, 즉 공급액 H와 공급액 J의 유량 및 조성, 그리고 다단계 증류탑(51)의 조작 조건들을 보여 준다.

상기의 다단계 증류탑(51)에서 초산페닐과 탄산디에틸을 에스테르 교환시키면서 증기-액체 접촉을 시켰다. 다음, 생성된 탄산디페닐[탄산에스테르(5)]을 함유하는 잔류액 F와 부산물 초산에틸[카르복실산에스테르(6)]과 미반응 탄산디에틸을 함유하는 증류액 G를 연속적으로 반응계에서 제거시켰다. 잔류액 F의 단위시간당 유량은 36.0g/hr이었고, 또 증류액 G의 단위시간당 유량은 64.0g/hr이었다.

그 후에, 잔류액 F의 조성을 분석한 결과, 밸레르산페닐은 원료(초산페닐과 탄산디에틸의 합계량)를 1kg/hr의 유량으로 공급했을 때 탄산디페닐의 산출량은 322g/kg.hr이었다. 또 초산페닐의 전환율은 91.6몰%이었다. 표 8은 상기 반응 결과들, 즉 증류액 G와 잔류액 F의 유량, 잔류액 F의 조성, 탄산디페닐의 산출량과 초산페닐의 전환율을 보여 준다.

[실시예 13]

실시예 12의 초산페닐 대신에 프로피온산페닐[카르복실산에스테르(3)]을, 탄산디에틸 대신에 탄산디프로필[탄산에스테르(4)]을, 촉매로서 티타늄테트라페녹시드 대신에 디부틸주석옥시드를 각각 사용한 것 외에는 실시예 12의 것과 유사한 반응장치를 사용하여 탄산디페닐을 연속적으로 제조하였다. 상기의 반응 조건들, 즉 공급액 H와 공급액 J의 유량 및 조성, 다단계 증류탑(51)의 조작조건들은 표 6에 나타나 있다. 또 원료(프로피온산 폐닐과 탄산디프로필의 합계량)를 기준하여 주석의 첨가량이 500ppm이 되도록 디부틸주석옥시드를 첨가하였다.

그 후에, 잔류액 F의 조성을 분석한 결과, 탄산디페닐의 산출량은 352g/kg.hr이었고, 프로피온산페닐의 전환율은 98.9몰%이었다. 표 8은 상기 반응 결과들, 즉 증류액 G와 잔류액 F의 유량, 잔류액 F의 조성, 탄산디페닐의 산출량과 프로피온산페닐의 전환율을 보여 준다.

[실시예 14]

제8도에 도시된 반응장치를 사용하여 제2단계 반응을 행하고 탄산에스테르(5)를 연속적으로 제조하였다. 단 다단계 증류탑(51)으로서는 높이 1.5m, 내경 20mm의 스테인레스제 증류탑을 충전물로서 1.5mmØ의 스테인레스제 딱슨 패킹을 충전하여 사용하였다. 그리고 탑 상부에서 500mm 아래쪽 위치에 원료공급관(19)을 접속했다. 또 리보일러(4)를 사용하여 탑저부액을 가열하는 대신에 다단계 증류탑(51)의 탑저부를 히터로 가열함으로서 증류에 필요한 열을 공급했다.

또 유동식 반응기(73)로서 길이 100mm, 내경 20mm의 스테인레스제 반응기를 사용했다.

그리고 유동식 반응기(73)에 도관(74)를 거쳐 초산페닐[카르복실산에스테르(3)]과 탄산디메틸[카르복실산에스테르(4)]을 주성분으로 하는 원료와 촉매로서의 디부틸주석옥시드를 함유하는 공급액 K를 연속 공급하였다. 공급액의 단위시간당 유량은 120g/hr로 하였다. 원료(초산페닐과 탄산디메틸의 합계량)를 기준하여 주석의 첨가량이 500ppm이 되도록 디부틸주석옥시드를 첨가하였다.

유동식 반응기(73)의 조작조건은 반응온도를 200°C로 하였다. 유동식 반응기(73)에서 에스테르교환반응을 어느정도 진행한 후, 다단계 증류탑(51)에 반응액(일부는 가스상)을 연속적으로 공급하였다. 공급액 K의 단위시간당 유량은 120g/hr이었다. 또 압력조절밸브(77)를 조작하여 유동식 반응기(73)내의 압력을 10kg/cm² 즉, 반응액의 증기압 이상으로 조정했다. 따라서 유동식반응기(73)내의 반응액은 액상상태로 유

지되었다.

다단계 증류탑(51)의 조작조건들은 탑저부 온도를 220°C, 탑상부 압력을 100mmHg, 환류비를 1로 하였다. 표 7은 상기의 반응조건들, 즉 공급액 K의 유량과 조성, 그리고 유동식 반응기(73)와 다단계 증류탑(51)의 조작조건들을 보여 준다.

상기의 다단계 증류탑(51)에서 초산페닐과 탄산디메틸을 에스테르 교환시키면서 증기-액체 접촉을 시켰다. 다음 생성된 탄산디페닐을 함유하는 잔류액 F와 부산물 초산메틸[카르복실산에스테르(6)]과 미반응 탄산디메틸을 함유하는 증류액 G를 연속적으로 반응계에서 제거시켰다. 잔류액 F의 단위시간당 유량은 47.2g/hr 이었고, 또 증류액 G의 단위시간당 유량은 72.8g/hr 이었다.

그 후에 잔류액 F의 조성을 분석한 결과, 탄산디페닐의 산출량은 390g/kg.hr 이었고, 초산페닐의 전환율은 99.2몰%이었다. 표 8은 상기 반응결과들, 즉 증류액 G와 잔류액 F의 유량, 잔류액 F의 조성, 탄산디페닐의 산출량 및 초산페닐의 전환율을 보여 준다.

[실시예 15]

실시예 14에서의 초산페닐 대신에 발레르산페닐을, 촉매로서 디부틸주석옥시드 대신에 티타늄테트라페녹시드를 각각 사용한 것 이외에는 실시예 14의 것과 유사한 반응장치를 사용하여 탄산디페닐을 연속적으로 제조하였다. 그러나 원료로서 사용된 발레르산페닐에는 발레르산페닐을 합성할때의 미반응물인 발레르산메틸과 페놀이 함유되어 있었다. 표 7은 상기의 반응조건들, 즉 공급액 K의 유량 및 조성, 그리고 유동식 반응기(73)과 다단계 증류탑(51)의 조작조건들을 보여 준다. 또 원료(발레르산페닐과 탄산디메틸의 합계량)를 기준하여 티타늄의 첨가량이 700ppm이 되도록 티타늄테트라페녹시드를 첨가했다.

그 후에, 잔류액 F의 조성을 분석한 결과, 탄산디페닐의 산출량은 243g/kg.hr 이었고, 발레르산페닐의 전환율은 99.0몰%이었다. 표 8은 상기 반응결과들, 즉 증류액 G와 잔류액 F의 유량, 잔류액 F의 조성, 탄산디페닐의 산출량 및 발레르산페닐의 전환율을 보여 준다.

[실시예 16]

제10도에 도시된 반응장치를 사용하여 제2단계 반응을 행하여 탄산에스테르(5)를 연속적으로 제조하였다. 기포탑(61)으로서 높이 2m, 내경 20mm의 스테인레스제 기포탑에 8mmØ의 자기제품 라쉬히링으로 충전한 것을 사용하였다. 그리고 기포탑(61) 상부 균방에 연료공급관(8)을 접속하고 탑저부로부터 1m위의 위치에 원료공급관(10)을 접속하였다. 또 재분배기(65)(68)로서 다공판을 사용하였다. 높이 500mm의 스테인레스제 증류탑에 1.5mmØ의 스테인레스제의 딕슨패킹으로 충전하여 증류탑(62)으로 사용하였다.

그리고 기포탑(61)에 원료공급관(8)을 거쳐 초산페닐을 주성분으로 하는 원료와 촉매로서의 납디페녹시드를 함유하는 공급액 H를 연속적으로 공급하였다. 공급액 H의 단위시간당 유량은 60.1g/hr로 하였다. 기포탑(61)에 원료공급관(10)을 거쳐 탄산디메틸을 주성분으로 하는 공급액 J를 가스상으로 원료로서 연속적으로 공급하였다. 공급액 J의 단위시간당 유량은 60.2g/hr 이었다. 더욱이, 기포탑(61)에 도관(66)을 거쳐 질소가스를 연속적으로 공급하였다. 질소가스의 단위시간당 유량은 1L/hr 이었다. 원료(초산페닐과 탄산디메틸의 합계량)를 기준하여 납의 첨가량이 1000ppm이 되도록 납디페녹시드를 첨가하였다.

반응장치의 다른 구조들은 실시예 12에 상용된 반응장치와 동일하게 하고, 이 반응장치를 사용하여 탄산디페닐을 연속적으로 제조하였다. 표 6은 상기의 반응조건들, 즉 공급액 H와 공급액 J의 유량 및 조성, 그리고 증류탑(62)의 조작조건들을 보여준다.

그 후에, 잔류액 F의 조성을 분석한 결과, 탄산디페닐의 산출량은 302g/kg.hr 이었고, 초산페닐의 전환율은 85.8몰%이었다. 표 8은 상기 반응결과들, 즉 증류액 G와 잔류액 F의 유량, 잔류액 F의 조성, 탄산디페닐의 산출량 및 초산페닐의 전환율을 보여 준다.

[표 6]

	공급액 H		공급액 J		탑저부 온도 (°C)	탑상부 압력 (mmHg)	환류비		
	유량 (g/hr)	조성		유량 (g/hr)	조성 탄산에스테르(4) (중량%)				
		카르복실산에스 테르(3)(중량%)	촉매 (ppm)						
실시예12	50	초산페닐 100	Ti(OPh) ₄ 500	50	탄산디에틸 100	200	100		
실시예13	50	프로피온산페닐 100	Bu ₂ SnO 500	50	탄산디프로필 100	219	100		
실시예16	60.1	초산페닐 100	Pb(OPh) ₄ 1000	60.2	탄산디에틸 100	230	100		

[표 7]

유량 (g/hr)	공급액 H				유동식 반응기73	반응 온도 (°C)	반응 압력 (kg/cm ²)	탑저부온도 (°C)	탑상부압력 (mmHg)	환류비						
	조성															
	탄산에스테르(4) (중량%)	카르복실산에스테르(3) (중량%)	기타 (중량%)	촉매 (ppm)												
실시예14	120	탄산디페릴 50	초산페닐 50	-	Bu ₂ SnO 500	200	10	220	100	1						
실시예15	165	탄산디페릴 36.8	발레르산페닐 40.9	발레르산 페닐 17.1	Ti(OPh) ₄ 700	200	10	221	100	1						

[표 8]

증류액 G 유량 (g/hr)	잔류액 F		반응결과	
	유량 (g/hr)	조성 (중량%)	탄산에스테르(5)의 산출량(g/kg.hr)	카르복실산에스테르(3)의 전환율(%)
실시예12	64.0	36.0	탄산디페릴 89.6	322
실시예13	64.4	35.6	탄산디페릴 99.0	352
실시예14	72.8	47.2	탄산디페릴 99.1	390
실시예15	116.8	40.5	탄산디페릴 99.2	243
실시예16	69.4	50.9	탄산디페릴 71.5	302

상기 실시예 12-16의 결과로부터 명백한 바와 같이 본 실시예에 의한 방법을 실시함으로서 제2단계 반응의 반응효율(평형전환율)이 향상되었다. 따라서 효율적인 방법으로 탄산에스테르(5)를 연속적으로 제조할 수 있다.

여기서 상세히 설명한 본 발명은 발명의 정신과 범위를 벗어나지 않는 한 여러 가지 방법으로 변경할 수 있음을 알 수 있을 것이며, 본 분야의 전문가는 이와 같은 모든 수정이 다음 특허청구범위에 포함됨을 이해할 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

다음 일반식(1)



(상기 식에서 R¹, R²는 각각 독립하여 알킬기, 치환식 탄화수소기 또는 아릴 알킬기를 나타낸다)의 원료 카르복실산에스테르와, 다음 일반식(2)



(상기 식에서, R³은 치환기를 가져도 좋은 방향족기를 나타낸다)의 방향족 하드록시화합물을 촉매의 존재 하에 에스테르 교환시켜서 다음 일반식(3)



(상기 식에서, R¹은 알킬기, 치환식 탄화수소가 또는 알릴 알킬기이고 R³은 치환기를 가져도 좋은 방향족기를 나타낸다)의 카르복실산에스테르를 제조하는 단계와; 그리고 상기 카르복실산에스테르와 다음 일반

식(4)



(상기 식에서 R^4 , R^5 는 각각 독립하여 알킬기, 치환식 탄화수소가 또는 아릴 알킬기를 나타낸다)의 원료 탄산에스테르를 촉매의 존재하에서 에스테르 교환시켜서 다음 일반식 (5)



(상기 식에서 R^3 은 치환기를 가져도 좋은 방향족기를 나타내고, R^6 , R^3 , 상기 R^4 와 R^5 에서 선택한 치환기를 나타낸다)의 탄산에스테르를 제조하는 단계와; 탄산에스테르를 제조하는 단계에 부산물 카르복실산에스테르를 회수하는 공정을 포함하고, 회수된 상기 부산물 카르복실산에스테르를 원료 카르복실산에스테르로써 사용하는 단계로 이루어지는 탄산에스테르의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 치환기 R^6 가 치환기 R^3 인 탄산에스테르의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 카르복실산에스테르를 제조하는 단계에 원료 카르복실산에스테르와 방향족 히드록시 화합물을 증기-액체 접촉시켜 부산물 알코올을 연속적으로 반응계에 제거하는 단계가 포함하는 탄산에스테르의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 탄산에스테르를 제조하는 단계에 카르복실산에스테르와 원료 탄산에스테르를 증기-액체 접촉시켜, 부산물 카르복실산에스테르를 연속적으로 반응계에서 제거하는 단계가 포함하는 탄산에스테르 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 치환기 R^4 와 R^5 가 치환기 R^2 와 같은 탄산에스테르의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 카르복실산에스테르를 제조하는 단계를 원료 카르복실산에스테르와 방향족 히드록시 화합물의 몰비가 1:10~100:1인 범위내에서 행하는 탄산에스테르 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 탄산에스테르를 제조하는 단계를 카르복실산에스테르와 원료 탄산에스테르의 몰비가 1:100~100:1인 범위내에서 행하는 탄산에스테르 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 카르복실산에스테르를 제조하는 단계와 탄산에스테르를 제조하는 단계를 반응온도 50°C~350°C의 범위내에서 행하는 탄산에스테르의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 카르복실산에스테르를 제조하는 단계와 탄산에스테르를 제조하는 단계를 용매의 존재하에서 행하는 탄산에스테르의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 원료 카르복실산에스테르와 부산물 알코올이 공비조성물을 형성하는 경우, 원료 카르복실산에스테르와 부산물 알코올이 공비조성물의 공비점보다 공비점이 낮은 공비조성물을 상기 알코올과 용매가 형성하도록 반응계 내에 용매를 공존시키는 탄산에스테르의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 탄산에스테르를 제조하는 단계에 카르복실산에스테르의 일부와 탄산에스테르의 일부를 미리 에스테르 교환하는 단계와, 상기 카르복실산에스테르와 원료 탄산에스테르를 에스테르 교환시키면서 증기-액체 접촉을 시키는 단계가 포함되는 탄산에스테르의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 카르복실산에스테르의 일부와 원료 탄산에스테르의 일부를 미리 에스테르 교환시키는 단계를 평형전환율의 10% 이상으로 에스테르 교환을 진행시키는 탄산에스테르의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 치환기 R^1 , R^2 가 각각 독립하여 탄소수 1~10개의 알킬기, 탄소수 3~10개의 치환식

탄화수소가 또는 탄소수 7~20개의 아릴 알킬기를 나타내는 탄산에스테르의 제조방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 원료 카르복실산에스테르가 부산물 알코올의 비점보다 비점이 더 높은 화합물인 탄산에스테르의 제조방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 원료 카르복실산에스테르가 부산물 알코올과 공비조성물을 형성하지 않는 화합물인 탄산에스테르의 제조방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 원료 카르복실산에스테르가 상기 카르복실산에스테르의 비점보다 비점이 낮은 화합물인 탄산에스테르의 제조방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 상기 카르복실산에스테르가 부산물 카르복실산에스테르의 비점보다 비점이 높은 화합물인 탄산에스테르의 제조방법.

청구항 18

제1항에 있어서, 상기 카르복실산에스테르가 상기 탄산에스테르의 비점보다 낮은 화합물인 탄산에스테르의 제조방법.

청구항 19

제1항에 있어서, 상기 원료 카르복실산에스테르가 초산메틸, 초산에틸, 초산프로필, 초산부틸, 초산시클로헥실, 초산벤질, 초산-2-에틸헥실, 피로피온산메틸, 프로피온산에틸, 프로피온산프로필, 프로피온산부틸, 부티르산메틸, 부티르산에틸, 부티르산프로필, 이소부티르산메틸, 이소부티르산에틸, 이소부티르산프로필, 발레르산메틸, 발레르산에틸, 발레르산프로필, 이소발레르산메틸, 이소발레르산에틸, 이소발레르산프로필, 헥산산메틸, 헥산산에틸, 헥산산프로필, 헵탄산메틸과 헵탄산에틸에서 선택한 화합물인 탄산에스테르의 제조방법.

청구항 20

제1항에 있어서, 상기 원료 카르복실산에스테르가 발레르산메틸, 부티르산메틸과 헥산산메틸에서 선택한 화합물인 탄산에스테르의 제조방법.

청구항 21

제1항에 있어서, 상기 방향족 히드록시 화합물이 폐놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸, o-클로로페놀, m-클로로페놀, p-클로로페놀, o-에틸페놀, m-에틸페놀, p-에틸페놀, o-이소프로필페놀, m-이소프로필페놀, p-이소프로필페놀, o-메톡시페놀, m-메톡시페놀, p-메톡시페놀, 크실레놀류, α -나프톨과 β -나프톨에서 선택한 화합물인 탄산에스테르의 제조방법.

청구항 22

제1항에 있어서, 상기 방향족 히드록시 화합물이 폐놀인 탄산에스테르의 제조방법.

청구항 23

제1항에 있어서, 상기 원료 탄산에스테르가 탄산디메틸, 탄산디에틸, 탄산디-n-프로필, 탄산디이소프로필, 탄산디부틸의 이성체, 탄산디펜틸의 이성체, 탄산디헥실의 이성체, 탄산디헵틸의 이성체, 탄산디옥틸의 이성체, 탄산디노닐의 이성체, 탄산디데실의 이성체, 탄산디시클로헥실, 탄산디벤질, 탄산디페네틸의 이성체와 탄산디(m-에틸벤질)의 이성체에서 선택한 화합물인 탄산에스테르의 제조방법.

청구항 24

제1항에 있어서, 상기 원료 탄산에스테르가 탄산디메틸, 탄산디에틸과 탄산디-n-프로필에서 선택한 화합물인 탄산에스테르의 제조방법.

청구항 25

제1항에 있어서, 상기 촉매가 무기산에서 선택한 화합물인 것을 특징으로 하는 탄산에스테르의 제조방법.

청구항 26

제1항에 있어서, 카르복실산에스테르를 제조하는 단계와 탄산에스테르를 제조하는 단계를 회분식 반응기, 유동식 반응기 및 증기-액체 접촉형 반응기에서 선택한 반응기에서 행하는 탄산에스테르 제조방법.

청구항 27

제1항에 있어서, 카르복실산에스테르를 제조하는 단계와 탄산에스테르를 제조하는 단계를 동일한 반응기에서 행하는 탄산에스테르의 제조방법.

청구항 28

제1항에 있어서, 카르복실산에스테르를 제조하는 단계와 탄산에스테르를 제조하는 단계를 다단계 종류탑에서 행하는 탄산에스테르의 제조방법.

청구항 29

제1항에 있어서, 카르복실산에스테르를 제조하는 단계와 탄산에스테르를 제조하는 단계를 기포탑에서 행하는 탄산에스테르의 제조방법.

청구항 30

제29항에 있어서, 상기 원료 카르복실산에스테르와 방향족 히드록시 화합물중 비점이 더 높은 화합물을 상기 기포탑 상부에 공급하고 다른 화합물을 상기 기포탑 하부에 공급하는 탄산에스테르의 제조방법.

청구항 31

제29항에 있어서, 상기 카르복실산에스테르와 원료 탄산에스테르중 비점이 더 높은 화합물을 상기 기포탑 상부에 공급하고 다른 화합물을 상기 기포탑 하부에 공급하는 탄산에스테르의 제조방법.

청구항 32

제1항에 있어서, 상기 촉매가 술폰산류에서 선택한 화합물인 것을 특징으로 하는 탄산에스테르의 제조방법.

청구항 33

제1항에 있어서, 상기 촉매가 고체산에서 선택한 화합물인 것을 특징으로 하는 탄산에스테르의 제조방법.

청구항 34

제1항에 있어서, 상기 촉매가 염기에서 선택한 화합물인 것을 특징으로 하는 탄산에스테르의 제조방법.

청구항 35

제1항에 있어서, 상기 촉매가 금속알콕시드에서 선택한 화합물인 것을 특징으로 하는 탄산에스테르의 제조방법.

청구항 36

제1항에 있어서, 상기 촉매가 루이스산에서 선택한 화합물인 것을 특징으로 하는 탄산에스테르의 제조방법.

청구항 37

제1항에 있어서, 상기 촉매가 루이스산을 생성하는 화합물에서 선택한 화합물인 것을 특징으로 하는 탄산에스테르의 제조방법.

청구항 38

제1항에 있어서, 상기 촉매가 금속 폐녹시드류에서 선택한 화합물인 것을 특징으로 하는 탄산에스테르의 제조방법.

청구항 39

제1항에 있어서, 상기 촉매가 산화납인 것을 특징으로 하는 탄산에스테르의 제조방법.

청구항 40

제1항에 있어서, 상기 촉매가 납염류에서 선택한 화합물인 것을 특징으로 하는 탄산에스테르의 제조방법.

청구항 41

제1항에 있어서, 상기 촉매가 금속 아세틸아세트네이트 복합체에서 선택한 화합물인 것을 특징으로 하는 탄산에스테르의 제조방법.

청구항 42

제1항에 있어서, 상기 촉매가 유기주석 화합물에서 선택한 화합물인 것을 특징으로 하는 탄산에스테르의 제조방법.

청구항 43

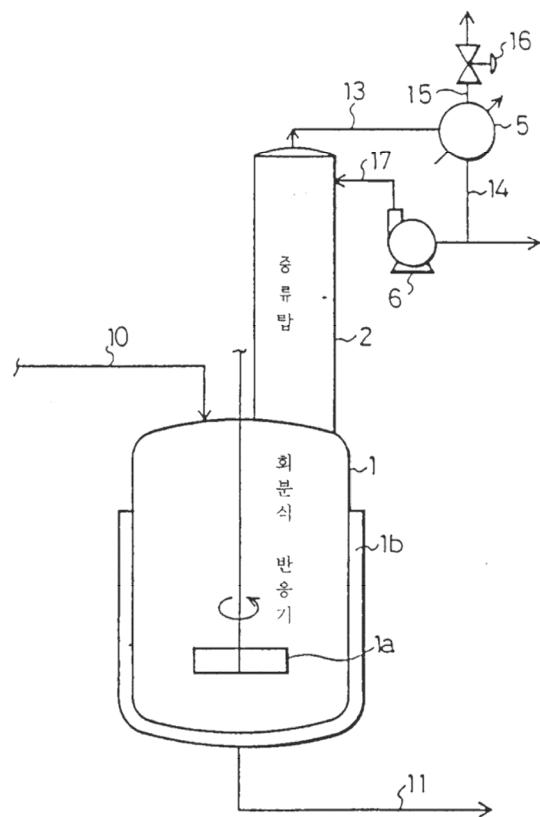
제1항에 있어서, 상기 촉매가 규산티늄인 것을 특징으로 하는 탄산에스테르의 제조방법.

청구항 44

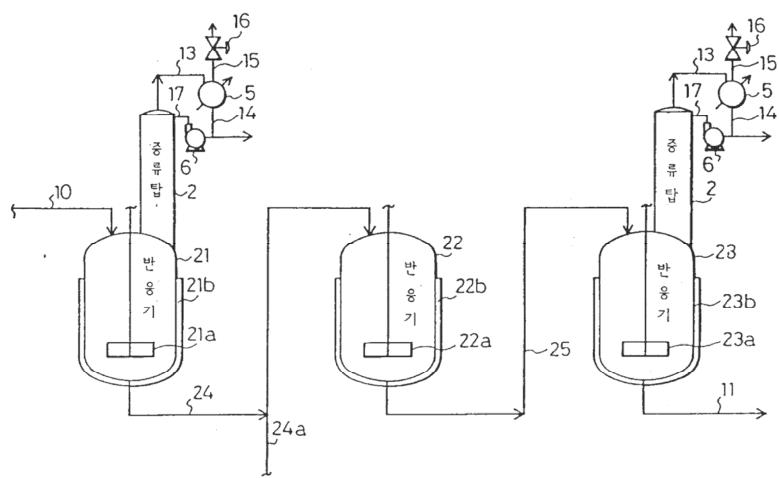
제1항에 있어서, 상기 촉매가 금속치환 인산알루미늄인 것을 특징으로 하는 탄산에스테르의 제조방법.

도면

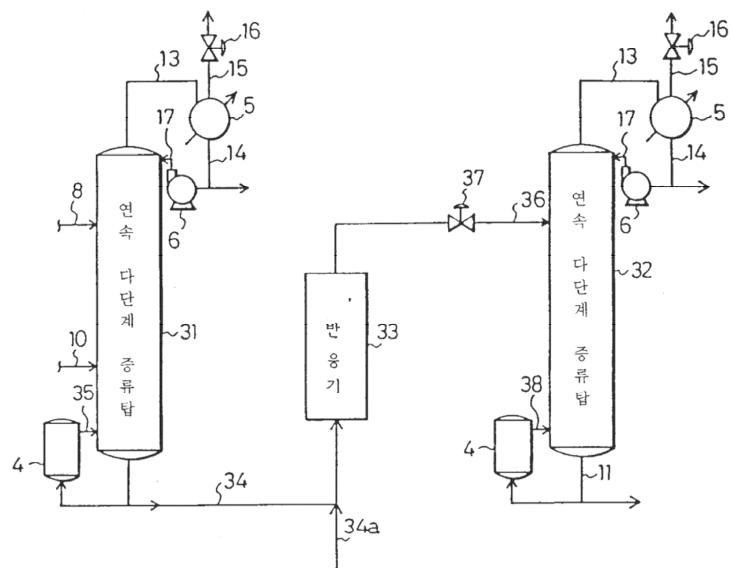
도면1



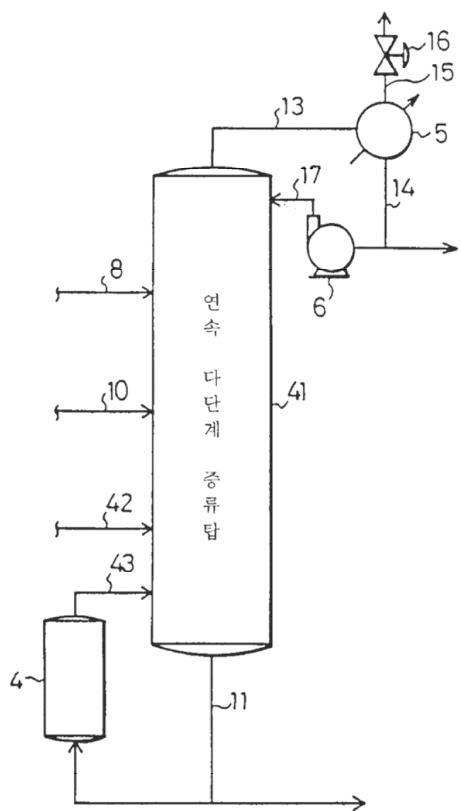
도면2



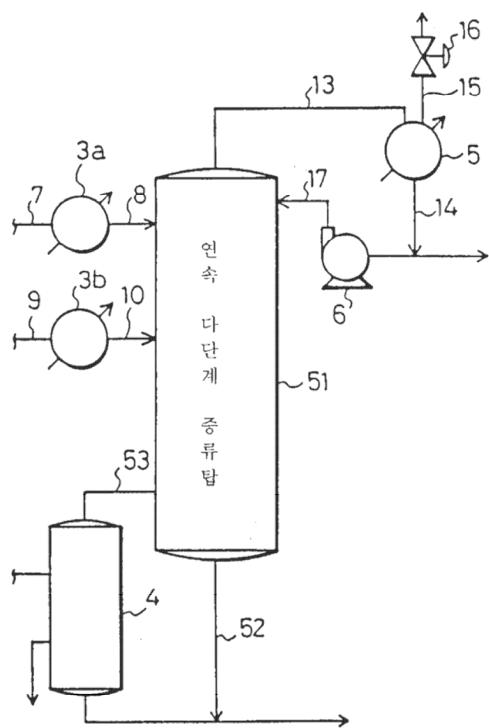
도면3



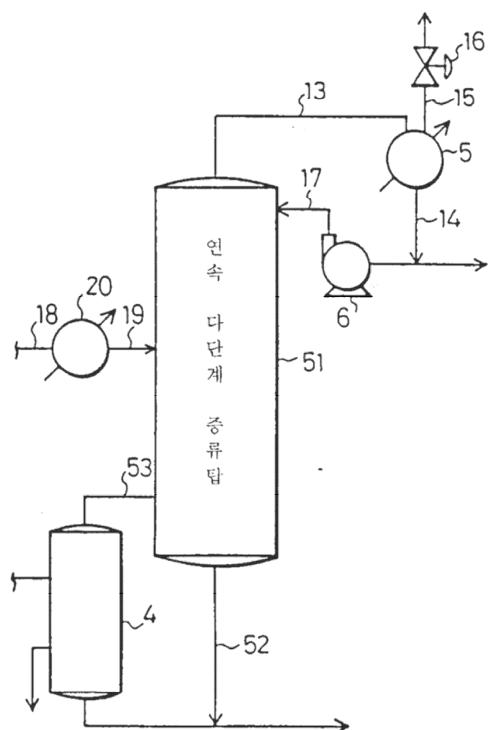
도면4



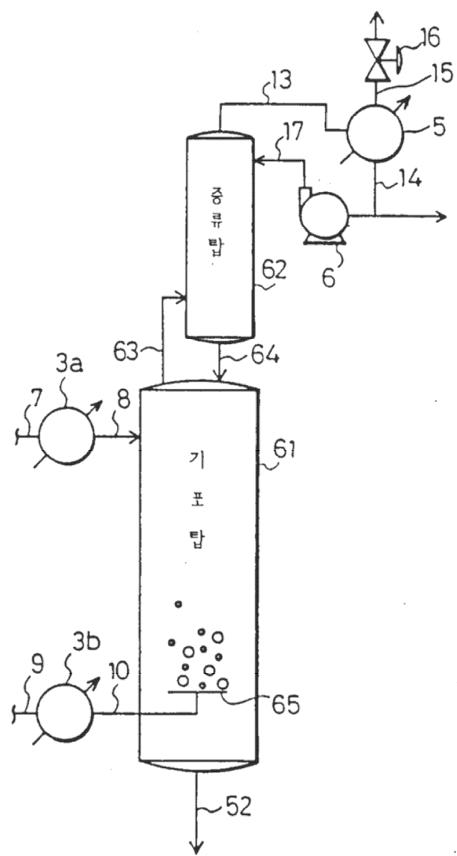
도면5



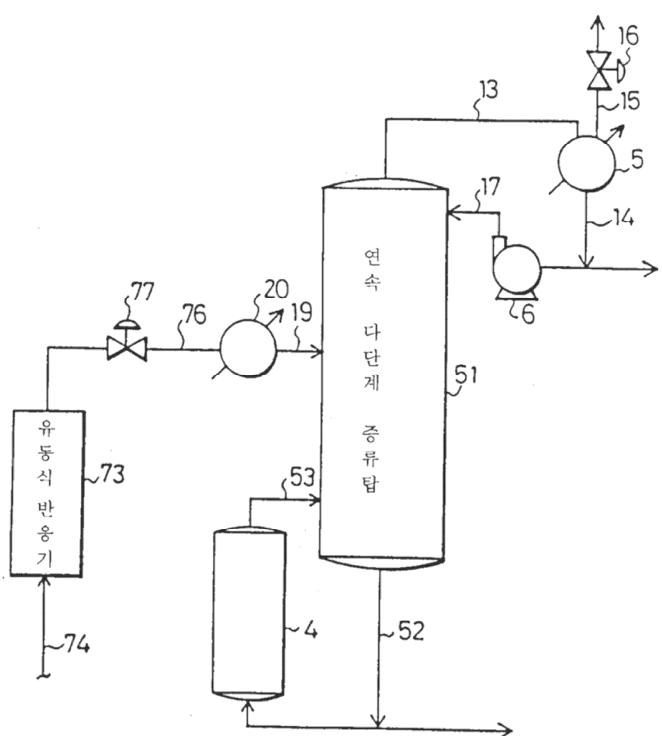
도면6



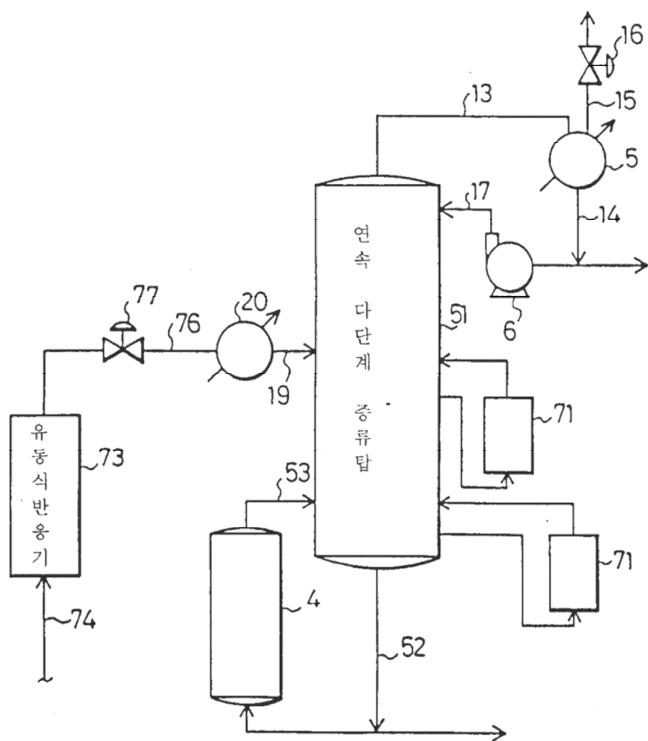
도면7



도면8



도면9



도면10

