



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0090024
(43) 공개일자 2012년08월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B01J 19/12 (2006.01) C07C 67/08 (2006.01)
 C07C 69/24 (2006.01) H05B 6/80 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-7002633
 (22) 출원일자(국제) 2010년06월09일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2012년01월30일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2010/003443
 (87) 국제공개번호 WO 2011/000460
 국제공개일자 2011년01월06일
 (30) 우선권주장
 10 2009 031 059.2 2009년06월30일 독일(DE)

(71) 출원인
 클라리언트 파이낸스 (비브이아이)리미티드
 브리티시 버진 아일랜드즈 토르톨라 로드 타운 피오
 박스 662 위크햄스 케이 시트코 빌딩
 (72) 발명자
 크롤 마티아스
 독일 55296 하르스하임 암 라인헤젠브릭 27
 모르쉬해우저 로만
 독일 55122 마인츠 야콥-니콜라우스-백 4
 (74) 대리인
 장훈

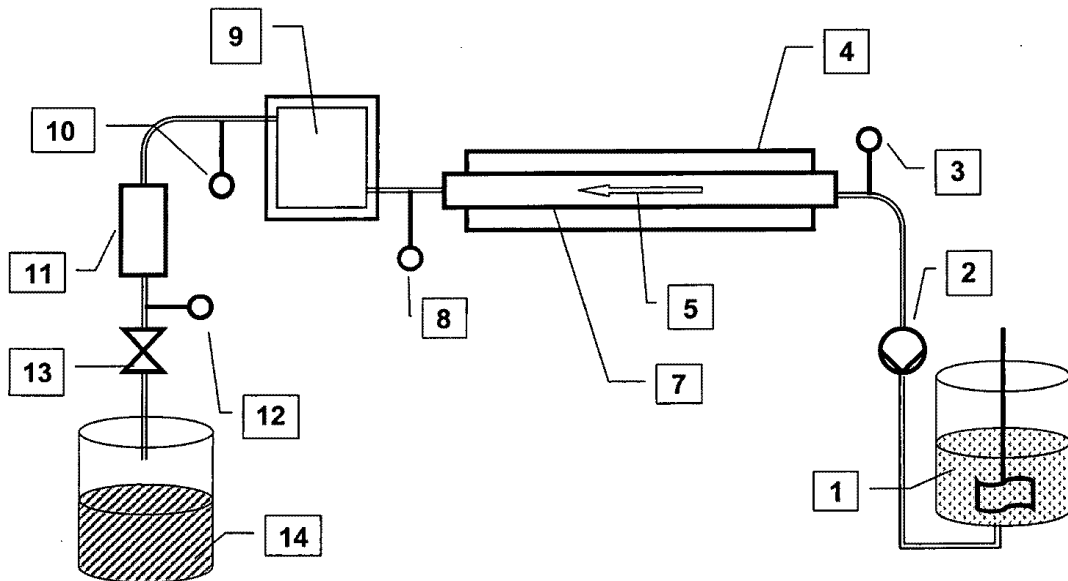
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 고온에서 화학 반응을 연속적으로 수행하기 위한 장치

(57) 요약

본 발명은 화학 반응을 연속적으로 수행하는 장치에 관한 것이다. 상기 장치는 마이크로파 발생기, 마이크로파-투과성인 튜브를 수용하는 마이크로파 어플리케이션기 및 등은 반응 섹션을 포함하고, 이는 반응될 물질이 가열 존으로서 사용되는 마이크로파 어플리케이션기를 통과하도록 안내되게 배열되고, 상기 마이크로파 어플리케이션기에서, 상기 반응 혼합물이 상기 마이크로파 발생기로부터 마이크로파 어플리케이션기 내로 안내된 마이크로파에 의해 반응 온도로 가열된다. 반응될 물질은 가열되고, 임의로 압력하에, 반응 혼합물이 가열 존을 떠나면 마이크로파 어플리케이션기로부터 등은 반응 존으로 이송되며, 당해 반응 존은 가열 존의 하부스트림에 배열되고, 등은 반응 존을 떠나면 냉각된다.

대표도



특허청구의 범위

청구항 1

마이크로파 발생기(microwave generator), 내부에 마이크로파-투과성인 튜브(microwave-transparent tube)가 있는 마이크로파 어플리케이터(microwave applicator), 및 등은 반응 존(isothermal reaction zone)을 포함하고, 이들이 상기 마이크로파-투과성인 튜브 내의 반응 혼합물이 가열 존(heating zone)으로서 기능하는 상기 마이크로파 어플리케이터를 통과하도록 안내되게 배열되는, 화학 반응을 연속적으로 수행하기 위한 장치로서, 상기 마이크로파 어플리케이터에서, 상기 반응 혼합물이 상기 마이크로파 발생기로부터 마이크로파 어플리케이터 내로 안내된 마이크로파에 의해 반응 온도로 가열되고, 또한 상기 마이크로파 어플리케이터에서, 상기 가열되고 임의로 가압된 반응 혼합물이, 상기 가열 존을 떠난 직후에는 상기 가열 존에 인접한 상기 등은 반응 존 내로 이송되고, 상기 등은 반응 존을 떠난 후에는 냉각되는, 마이크로파 발생기, 내부에 마이크로파-투과성인 튜브가 있는 마이크로파 어플리케이터, 및 등은 반응 존을 포함하는, 화학 반응을 연속적으로 수행하기 위한 장치.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 마이크로파-투과성인 반응 튜브가 단일모드(monomode) 마이크로파 어플리케이터 내에 존재하는, 장치.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 마이크로파-투과성인 반응 튜브의 세로방향 축이 단일모드 마이크로파 어플리케이터의 마이크로파 전개 방향에 있는, 장치.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 마이크로파-투과성인 반응 튜브가 도파관을 통해 마이크로파 발생기로 연결된 중공 도체(hollow conductor) 내에 존재하는, 장치.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 마이크로파 어플리케이터가 공동 공진기(cavity resonator)로서 구성되는(configured), 장치.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 마이크로파 어플리케이터가 반사-타입 공동 공진기로서 구성되는, 장치.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응 튜브가 중공 도체의 대칭 중심축에 대해 축 방향으로 정렬되는, 장치.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공동 공진기가 마이크로파의 동축 트랜지션(coaxial transition)을 갖는, 장치.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공동 공진기가 E_{01n} 모드(여기서, n은 1 내지 200의 정수이다)로 작동하는, 장치.

청구항 10

제1항에 있어서, 상당히 마이크로파-투과성인 반응 튜브가 다중모드(multimode) 마이크로파 어플리케이터 내에

존재하는, 장치.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 등은 반응 존이 열적으로 절연된 튜브인, 장치.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 등은 반응 존이 에너지의 공급 또는 제거를 위한 장치를 포함하는, 장치.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에서 청구한 장치에서 상기 반응 혼합물이 가열 존을 통과하도록 안내되며, 상기 가열 존에서 상기 반응 혼합물이 마이크로파를 사용하여 반응 온도로 가열되고, 상기 가열 존으로부터, 상기 가열되고 임의로 가압된 반응 혼합물은, 상기 가열 존을 떠난 직후에는 상기 가열 존에 인접한 상기 등은 반응 존 내로 이송되며, 상기 등은 반응 존을 떠난 후에는 냉각되는, 화학 반응을 연속적으로 수행하는 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 화학 반응이 -20kJ/mol 미만의 발열을 특징으로 하는, 방법.

청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서, 상기 화학 반응이 흡열성인, 방법.

청구항 16

제13항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 반응 혼합물이 마이크로파 조사에 의해 70 내지 500°C의 온도로 가열되는, 방법.

청구항 17

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 마이크로파 조사가 대기압보다 높은 압력에서 수행되는, 방법.

청구항 18

제13항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 등은 반응 존의 특성들이, 상기 반응 존을 통해 통과된 후의 상기 반응 혼합물의 온도가 유입구 온도와 최대 $\pm 30^\circ\text{C}$ 만큼 상이하도록 하는 것들인, 방법.

청구항 19

제13항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공동 공진기에서 정상파(standing wave)가 형성되는, 방법.

명세서

발명의 내용

[0001] 본 발명은 산업적 규모로 마이크로파 조사로 가열하면서 고온 및 승압에서 화학 반응을 연속적으로 수행하기 위한 장치에 관한 것이다.

[0002] 화학 반응은 온도를 증가시켜 가속화할 수 있다. 그러나, 산업 공정에서 온도 증가는, 이후 상승하는 압력에 의해 제한된다. 적어도, 수 ℓ 또는 수 m³의 큰 반응 용기에서, 고압하의 반응의 수행은 이후 발생하는 안전성 위험으로 인하여, 가능하더라도, 단지 높은 수준의 기술적 복잡성에 의해서만 성취될 수 있다. 더욱이, 통상적인 교반 용기, 예를 들면, 파우들러 탱크(Pfaudler tank)에서 수행되는 반응은 필요한 열 전달을 보장하기 위하여 반응 온도를 성취하기 위한 상응하게 높은 재킷(jacket) 또는 그 밖의 가열 부재를 요한다. 그러나, 이는 가열 표면에서 그리고 많은 경우에 또한 원치않는 부반응에서 많은 경우에 국부 과열, 또는 그 밖의 반응 혼합물의 분해를 유발하여, 이는 감소된 생성물 품질 및/또는 감소된 수율을 유도한다.

- [0003] 고압에 의해 유발되는 안전성 위험이 연속 반응 튜브의 사용에 의해 감소될 수 있음에도 불구하고, 반응 매질로의 열 전달시 필요한 온도 구배에 의해 유발되는 문제점이 또한 이때 존재한다. 신속한 가열 속도를 위하여, 높은 재킷 온도가 필요하며, 이는 결국 원치않는 부반응 또는 심지어 분해를 유도할 수 있다. 적절한 재킷 온도는 대조적으로 목표 온도를 성취하기 위하여 반응 튜브에서 오랜 체류 시간을 필요로 하고, 이에 따라, 낮은 유량 및/또는 긴 튜브를 필요로 한다. 이러한 점진적 가열 동안, 원치않는 부반응이 마찬가지로 많은 반응에서 관찰된다.
- [0004] 화학 합성을 위한 보다 최근의 접근법은 마이크로파 장(field)에서의 반응의 수행이다. 이 반응 기술은 지금까지 하루에 수 kg 이상을 제조할 수 있는 공지된 장치가 없었으므로, 주로 실험실 규모로 그리고, 단지 드물게 작은 파일럿 플랜트 규모로 지금까지 사용되어 왔다.
- [0005] WO-90/03840은 연속 실험실용 마이크로파 반응기에서 다양한 화학 반응을 수행하는 연속 공정을 기술하고 있다. 반응 혼합물을 12bar 이하의 압력하에 다중모드(multimode) 마이크로파 오븐에서 1.4 l/h 이하의 다양한 유량으로 190℃ 이하의 온도로 가열한다. 필수적으로 마이크로파 존을 통과시킨 직후, 반응 생성물을 냉각시킨다. 그러나, 많은 경우에, 성취된 전환은 여전히 최적화를 위한 잠재력을 나타내며, 다중모드 마이크로파 어플리케이터(applicator) 내의 어플리케이터 공간 전체에 걸친 마이크로파 에너지의 다소 균일한 분포 및 튜브 코일(tube coil)에서의 집중 부족으로 인해, 반응 혼합물의 마이크로파 흡수와 관련하여 이들 공정의 효능이 낮다. 뜻밖의 마이크로파 출력(power)의 상당한 증가는 이때 원치않는 플라즈마 방전을 유도한다. 더욱이, 시간에 따라 변하고 핫스팟(hotspot)으로 언급되는 마이크로파 장의 공간 불균일성이 대규모의 신뢰할 만하고 재현가능한 반응 계획을 불가능하게 한다.
- [0006] EP-A-1 291 077은 반응 공간에서 이어서 추가 반응물과 반응하기 위하여, 튜브의 액체가 정상(standing) 전자기파의 전개 방향에 대해 횡 방향으로 마이크로파 중공 도체(hollow conductor)를 통해 수행되며, 분자가 마이크로파에 의한 해리 및/또는 이온화에 의해 활성화되는 마이크로파 반응기를 기술하고 있다. 매우 작은 조사 존으로 인하여, 그 안에서 처리될 수 있는 물질의 양이 우선적으로 상당히 제한되며, 도입될 수 있는 에너지의 양도 이어서 낮아진다. 튜브 단면적의 증가에 의한 상기 공정의 업스케일링(upscaling)은 통상 수 mm 내지 수 cm로 제한되는, 반응 혼합물 내로의 마이크로파 침투 깊이에 의해 또한 용납되지 않는다.
- [0007] 문헌(Esveld et al., Chem. Eng. Technol. 23 (2000), 429-435)은 지방 알콜 및 지방산이 몬트모릴로나이트의 존재하에 용매없이 에스테르화되는, 왁스 에스테르의 연속 제조 방법을 기술하고 있다. 컨베이어 벨트 위에서, 반응 혼합물은 5분 이내에 마이크로파에 의해 반응 온도로 가열된 다음, 형성된 반응수의 실질적 제거를 위해 이 온도에서 추가로 30분 동안 유지한다. 개방 시스템에서 수행된 상기 공정은 이의 특성상 단지 고-비점 반응물(및 반응 생성물)에만 적용할 수 있다.
- [0008] 통상적으로, 반응 혼합물은 유동 튜브에서 연속적으로 수행되는 마이크로파-지지된 반응의 경우에, 예를 들면, WO-04/054707에 따르는 단열 팽창에 의해 조사 존을 떠난 직후 가능한 한 신속히 냉각된다.
- [0009] 많은 화학 반응은 화학 평형을 이루고 이에 따라 수율을 최적화하기 위해 신속하고 조절된 가열뿐만 아니라, 목표 반응 온도에서 특정 체류 시간을 요한다. 따라서, 화학 평형을 이루고 이에 따라 최대 수율을 성취하기 위하여, 마이크로파 조사 존에서 적절한 체류 시간이 바람직하지만, 이는 처리량 및 이에 따라 공간-시간 수율을 감소시킨다.
- [0010] 따라서, 본 발명의 목적은 반응 혼합물을 매우 신속히 부분적 과열없이 원하는 반응 온도로 가열한 다음, 소정의 기간 동안 이 반응 온도에서 유지하고, 이어서 냉각시킬 수 있는, 고온에서 산업적 규모로 화학 반응의 연속 수행을 위한 장치를 제공하는 것이다. 또한, 장치는 대기압보다 높은 압력에서 작업을 허용하여, 반응 혼합물의 모든 성분이 액체 상태로 잔류할 수 있도록 해야한다. 장치는 높은 공간-시간 수율, 높은 에너지 효율 및 부가적으로 안전하고 재현가능한 작동을 가능하게 해야한다.
- [0011] 놀랍게도, 마이크로파-투과성인 튜브 내의 반응 혼합물이 가열 존(heating zone)을 통과하도록 안내되고, 당해 가열 존에서 상기 반응 혼합물이 마이크로파에 의해 매우 단시간 내에 반응 온도로 가열되며, 상기 가열되고 임의로 가압된 반응 혼합물이, 상기 가열 존으로부터 등은 반응 존(isothermal reaction zone) 내로 이송되고, 당해 등은 반응 존을 떠난 후에는 임의로 감압 및 냉각되는 장치에서는, 화학 반응을, 특히 온건하게, 그리고 매우 높은 공간-시간 수율로 수행될 수 있음을 발견하였다.
- [0012] 본 발명은, 마이크로파 발생기(microwave generator), 내부에 마이크로파-투과성인 튜브(microwave-transparent tube)가 있는 마이크로파 어플리케이터(microwave applicator), 및 등은 반응 존(isothermal

reaction zone)을 포함하고, 이들이 상기 마이크로파-투과성인 튜브 내의 반응 혼합물이 가열 존(heating zone)으로서 기능하는 상기 마이크로파 어플리케이션을 통과하도록 안내되게 배열되는, 화학 반응을 연속적으로 수행하기 위한 장치로서, 상기 마이크로파 어플리케이션에서, 상기 반응 혼합물이 상기 마이크로파 발생기로부터 마이크로파 어플리케이션 내로 안내된 마이크로파에 의해 반응 온도로 가열되고, 또한 상기 마이크로파 어플리케이션에서, 상기 가열되고 임의로 가압된 반응 혼합물이, 상기 가열 존을 떠난 직후에는 상기 가열 존에 인접한 상기 등은 반응 존 내로 이송되고, 상기 등은 반응 존을 떠난 후에는 냉각되는, 마이크로파 발생기, 내부에 마이크로파-투과성인 튜브가 있는 마이크로파 어플리케이션, 및 등은 반응 존을 포함하는, 화학 반응을 연속적으로 수행하기 위한 장치를 제공한다.

[0013] 본 발명은 또한, 마이크로파-투과성인 튜브 내의 반응 혼합물이 가열 존을 통과하도록 안내되며, 상기 가열 존에서 상기 반응 혼합물이 마이크로파에 의해 반응 온도로 가열되고, 상기 가열 존에서, 상기 가열되고 임의로 가압된 반응 혼합물이, 상기 가열 존을 떠난 직후에는 상기 가열 존에 인접한 상기 등은 반응 존으로 이송되며, 상기 등은 반응 존을 떠난 후에는 냉각되는, 화학 반응을 연속적으로 수행하는 방법을 제공한다.

[0014] 본 발명의 장치 및 본 발명의 방법은 바람직하게는 특정 활성화 에너지를 필요로 하는 반응에 적합하다. 이들은 특히 이의 활성화 에너지가 0.01kJ/mol 이상, 바람직하게는 0.1kJ/mol 이상, 예를 들면, 1 내지 100kJ/mol 인 반응에 적합하다. 또한, 바람직하게는, 본 발명의 장치 및 본 발명의 방법은 상당한 발열 없이 진행되는 반응에 적합하다. 예를 들면, 이들은 발열 ΔH 가 -20kJ/mol 미만 및 특히 -10kJ/mol 미만, 예를 들면, -2kJ/mol 미만인 반응에 특히 적합하다. 본 발명의 장치 및 본 발명의 방법은 발열 ΔH 가 +0.1kJ/mol 초과 및 특히 +1 내지 +100kJ/mol, 예를 들면, +2 내지 70kJ/mol인 흡열반응에 특히 적합하다. 적합한 화학 반응의 예로 에스테르화, 아미드화, 에스테르 가수분해, 에테르화, 아세탈화, 엔(ene) 반응, 디스-알더 반응(Diels-Alder reaction), 산화, 환원, 수소화, 친핵성 치환, 부가, 가수분해, 이성체화, 축합, 탈카복시화, 제거반응 및 중합, 예를 들면, 중축합이 있다. 실제 반응물 이외에, 반응 혼합물은 또한 반응을 가속화하기 위하여 보조제, 예를 들면, 용매 및/또는 촉매를 포함할 수 있다.

[0015] 마이크로파는 파장이 약 1cm 내지 1m이고, 주파수는 약 300MHz 내지 30GHz인 전자기선을 의미한다. 이 주파수 범위는 주로 본 발명에 따르는 방법에 대해 적합하다. 산업적, 과학적, 의학적, 가정용 또는 유사한 적용에 대해 승인된 주파수, 예를 들면, 915MHz, 2.45GHz, 5.8GHz 또는 24.12GHz의 주파수를 갖는 마이크로파를 사용하는 것이 본 발명에 따라 바람직하게 제시된다.

[0016] 바람직한 양태로, 본 발명의 장치는 마이크로파-투과성인 튜브로서, 내압성의, 화학적으로 불활성인 튜브(가열 튜브)를 포함하며, 반응 혼합물은 상기 튜브를 통해 유동하는 경우 마이크로파에 노출된다. 마이크로파 조사를 위해, 상이한 기하의 다중모드 또는 그 밖의 단일모드 마이크로파 오븐(또는 마이크로파 어플리케이션)을 사용할 수 있다.

[0017] 마이크로파 발생기, 마이크로파 어플리케이션 및 마이크로파-투과성인 튜브는, 마이크로파-투과성인 튜브 내의 반응 혼합물이 가열 존으로서 기능하는 상기 마이크로파 어플리케이션을 통과하도록 안내되게 배열되고, 상기 마이크로파 어플리케이션에서, 상기 반응 혼합물이 상기 마이크로파 발생기로부터 마이크로파 어플리케이션 내로 안내된 마이크로파에 의해 반응 온도로 가열된다. 등은 반응 존은, 상기 가열되고 임의로 가압된 반응 혼합물이, 상기 가열 존을 떠난 직후에는 상기 가열 존에 인접한 상기 등은 반응 존 내로 이송되고, 상기 등은 반응 존을 떠난 후에는 냉각되도록 배열된다.

[0018] 가열 튜브는, 예를 들면, 직선이거나 튜브 코일의 형태일 수 있다. 예를 들면, 다중모드 마이크로파 오븐에서, 가열 튜브로서의 튜브 코일의 사용이 특히 유용한 것으로 밝혀졌다. 또한, 단일모드 마이크로파 오븐에서는, 가열 튜브로서 직선형 튜브의 사용이 특히 유용한 것으로 밝혀졌다. 특히 바람직한 양태로, 반응 혼합물은 마이크로파-투과성인 직선형 튜브에서 가열하며, 이의 세로길이 축은 단일모드 마이크로파 어플리케이션의 마이크로파의 전개 방향이다.

[0019] 반응 혼합물은 바람직하게는 마이크로파 발생기에 연결된 중공 도체 내에 마이크로파-투과성인 직선형 가열 튜브에서 마이크로파로 조사한다. 가열 튜브는 바람직하게는 중공 도체의 대칭 중심축과 축 방향으로 배열된다.

[0020] 마이크로파 어플리케이션으로서 기능하는 중공 도체는 바람직하게는 공동 공진기(cavity resonator)로서 구성된다 (configured). 또한 바람직하게는, 중공 도체 내에서 반응 혼합물에 의해 흡수되지 않은 마이크로파는 이의 단부에서 반사된다. 공동 공진기의 길이는 바람직하게는 정상파(standing wave)가 그 안에 형성되도록 하는 길이이다. 반사 타입의 공진기로서의 마이크로파 어플리케이션의 구성은 발생기에 의해 공급되는 동일한 출력에서

의 어플리케이션의 전계 강도의 국소 증가 및 증가된 에너지 이용을 달성한다.

- [0021] 공동 공진기는 바람직하게는 E_{01n} 모드로 작동되며, 여기서, n 은 정수이고, 공진기의 대칭 중심축을 따라 마이크로파의 전계 최대치의 수를 명시한다. 이러한 작동에서, 전계는 공동 공진기의 대칭 중심축의 방향으로 안내된다. 이것은 대칭 중심축의 영역 내에서 최대이며, 외부면으로 갈수록 값 0으로 감소된다. 이러한 전계 구성은 대칭 중심축에 대하여 회전 대칭이다. n 이 정수인 길이를 갖는 공동 공진기를 사용하면 정상파를 형성할 수 있다. 반응 튜브를 통한 반응 혼합물의 목적하는 유속, 공진기에서 요구되는 온도 및 요구되는 체류 시간에 따라, 공진기의 길이는 사용되는 마이크로파 방사선의 파장을 기준으로 하여 선택된다. n 은 바람직하게는 1 내지 200, 보다 바람직하게는 2 내지 100, 특히 3 내지 50, 특별히 4 내지 20, 예를 들면, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10의 정수이다.
- [0022] 공동 공진기의 E_{01n} 모드는 또한 영어로 TM_{01n} 모드라고도 한다(문헌 참조: 예를 들어 K. Lange, K.H. Locherer, "Taschenbuch der Hochfrequenztechnik" [Handbook of High-Frequency Technology], volume 2, pages K21 ff).
- [0023] 마이크로파 에너지는 적합한 치수의 홀(hole) 또는 슬롯(slot)을 통하여 마이크로파 어플리케이션으로서 기능하는 중공 도체로 주입될 수 있다. 본 발명에 따르는 특히 바람직한 양태에서, 마이크로파의 동축 트랜지션(coaxial transition)을 갖는 중공 도체 내에 존재하는 반응 튜브에서 마이크로파를 반응 혼합물에 조사한다. 이러한 공정에 특히 바람직한 마이크로파 장치는 공동 공진기, 및 마이크로파 장을 공동 공진기 내로 주입하기 위한 커플링 장치(coupling device)로부터 형성되며; 공진기를 통한 반응 튜브의 통과를 위해 2개의 대향하는 단부 벽(end wall)에 각각 하나의 오리피스를 갖는다. 마이크로파는 바람직하게는 공동 공진기 내로 돌출된 커플링 핀(coupling pin)에 의해 공동 공진기 내로 주입된다. 커플링 핀은 바람직하게는, 커플링 안테나로서 기능하는, 바람직하게는 금속제인 내부 도체 튜브로서 구성된다. 특히 바람직한 양태에서, 이러한 커플링 핀은 단부 오리피스들 중 하나를 통해 공동 공진기 내로 돌출된다. 반응 튜브는 보다 바람직하게는 동축 트랜지션의 내부 도체 튜브에 인접하며, 특히 이의 공동을 통해 공동 공진기 내로 안내된다. 반응 튜브는 바람직하게는 공동 공진기의 대칭 중심축에 대해 축방향으로 정렬된다. 이러한 목적을 위해, 공동 공진기는 바람직하게는 반응 튜브의 통과를 위해 2개의 대향하는 단부 벽 위에 각각 하나의 중심 오리피스를 갖는다.
- [0024] 마이크로파는, 예를 들면, 동축 연결 라인에 의해, 커플링 안테나로서 기능하는 내부 도체 튜브 내로 또는 커플링 핀 내로 공급될 수 있다. 바람직한 양태에서, 마이크로파 장은 중공 도체를 거쳐 공진기로 공급되며, 이 경우에, 공동 공진기 밖으로 돌출되는 커플링 핀의 단부는 중공 도체의 벽에 있는 오리피스를 통해 중공 도체 내로 안내되고, 중공 도체로부터의 마이크로파 에너지를 취하고, 이것을 공진기 내로 주입시킨다.
- [0025] 특정 양태에서, 마이크로파의 동축 트랜지션을 갖는 E_{01n} 등근 중공 도체 내에서 축방향으로 대칭인 마이크로파-투과성인 반응 튜브 내에서 마이크로파를 반응 혼합물에 조사한다. 바람직하게는, 가열 튜브는, 커플링 안테나로서 기능하는 내부 도체 튜브의 공동을 통해 공동 공진기 내로 안내된다. 추가의 바람직한 양태에서, 마이크로파의 축방향 공급을 갖는 E_{01n} 공동 공진기를 통해 안내되는 마이크로파 투과성인 반응 튜브에서 마이크로파를 반응 혼합물에 조사하며, 이때, 공동 공진기의 길이는 마이크로파의 전계 최대치들이 $n = 2$ 이상이 되도록 형성되게 하는 길이이다. 추가의 바람직한 양태에서, 마이크로파의 축방향 공급을 갖는 E_{01n} 공동 공진기를 통해 안내되는 마이크로파-투과성인 반응 튜브에서 마이크로파를 반응 혼합물에 조사하며, 이때, 공동 공진기의 길이는 마이크로파의 전계 최대치들이 $n = 2$ 이상인 정상파를 형성하도록 하는 길이이다. 추가의 바람직한 양태에서, 마이크로파의 동축 트랜지션을 갖는 원주형(circular cylindrical) E_{01n} 공동 공진기 내에서 축방향으로 대칭인 마이크로파-투과성인 반응 튜브에서 마이크로파를 반응 혼합물에 조사하며, 이때, 공동 공진기의 길이는 마이크로파의 전계 최대치들이 $n = 2$ 이상이 되도록 형성되게 하는 길이이다. 추가의 바람직한 양태에서, 마이크로파의 동축 트랜지션을 갖는 원주형 E_{01n} 공동 공진기 내에서 축방향으로 대칭인 마이크로파-투과성인 가열 튜브에서 마이크로파를 반응 혼합물에 조사하며, 이때, 공동 공진기의 길이는 마이크로파의 전계 최대치들이 $n = 2$ 이상인 정상파를 형성하도록 하는 길이이다.
- [0026] 마이크로파 발생기, 예를 들면, 마그네트론(magnetron), 클라이스트론(Klystron) 및 자이로트론(gyrottron)은 당업계의 숙련가에게 공지되어 있다.
- [0027] 마이크로파 조사에 사용되는 가열 튜브는 바람직하게는 마이크로파-투과성인 고용점 물질로부터 제조된다. 비금속제 가열 튜브를 사용하는 것이 특히 바람직하다. "마이크로파-투과성인"은 본원에서, 그 자체가 최소량의

마이크로파 에너지를 흡수하고 이를 열로 변환시키는 물질을 의미하는 것으로 이해된다. 물질이 마이크로파 에너지를 흡수하고 이를 열로 변환시키는 능력에 대하여 이용되는 척도는, 흔히 유전 손실 인자 $\tan \delta = \epsilon'' / \epsilon'$ 이다. 유전 손실 인자 $\tan \delta$ 는 유전 상수 ϵ' 에 대한 유전 손실 ϵ'' 의 비로 정의된다. 상이한 물질들의 $\tan \delta$ 값의 예가, 예를 들면, 문헌[D. Bogdal, Microwave-assisted Organic Synthesis, Elsevier 2005]에 개현되어 있다. 본 발명에 따라 적합한 반응 튜브의 경우, 2.45GHz 및 25°C에서 측정된 $\tan \delta$ 값이 0.01 미만, 특히 0.005 미만, 특별히 0.001 미만인 물질이 바람직하다. 바람직한 마이크로파-투과성인 열 안정성 물질은 주로 광물계 물질, 예를 들면, 석영, 산화알루미늄, 사파이어, 산화지르코늄, 질화규소 등을 포함한다. 다른 적합한 튜브 재료는 열 안정성 플라스틱, 예를 들면, 특히 플루오로중합체, 예를 들면, 테플론, 및 공업용 플라스틱, 예를 들면, 폴리프로필렌, 또는 폴리아릴 에테르 케톤, 예를 들면, 유리 섬유-보강 폴리에테르에테르케톤 (PEEK)이다. 반응 동안 온도 조건을 건지기 위해서는, 이러한 플라스틱으로 피복된 석영 또는 산화알루미늄과 같은 광물이 반응기 재료로서 특히 적합한 것으로 밝혀졌다.

[0028] 마이크로파 조사에 특히 적합한 본 발명의 가열 튜브는 1mm 내지 약 50cm, 특히 2mm 내지 35cm, 특별히 5mm 내지 15cm, 예를 들면, 10mm 내지 7cm의 내부 직경을 갖는다. 반응 튜브는 본원에서, 길이 대 직경의 비가 5 초과, 바람직하게는 10 내지 100,000, 보다 바람직하게는 20 내지 10,000, 예를 들면, 30 내지 1000인 용기를 의미하는 것으로 이해된다. 반응 튜브의 길이는, 튜브 전체에 걸쳐 마이크로파 조사가 진행되는 튜브의 길이를 의미하는 것으로 이해된다. 배플 및/또는 다른 혼합 요소가 가열 튜브 내로 삽입될 수 있다.

[0029] 본 발명에 따라 특히 적합한 E₀₁ 공동 공진기는 바람직하게는 사용되는 마이크로파 방사선의 파장의 절반 이상에 상응하는 직경을 갖는다. 공동 공진기의 직경은 바람직하게는 사용되는 마이크로파 방사선의 파장의 절반의 1.0 내지 10배, 보다 바람직하게는 1.1 내지 5배, 특히 2.1 내지 2.6배이다. E₀₁ 공동 공진기는 바람직하게는 둥근 단면을 가지며, 이는 또한 E₀₁ 둥근 중공 도체라고도 한다. 이것은 보다 바람직하게는 원통형 형상, 특히 원주형 형상을 갖는다.

[0030] 가열 존 내의 반응 혼합물의 체류 시간은 다양한 인자, 예를 들면, 가열 튜브의 기하, 입사 마이크로파 에너지, 반응 혼합물의 특정 마이크로파 흡수 및 원하는 반응 온도에 따라 좌우된다. 가열 존 내의 반응 혼합물의 체류 시간은 통상 30분 미만, 바람직하게는 0.01초 내지 15분, 보다 바람직하게는 0.1초 내지 10분 및 특히 1초 내지 5분, 예를 들면, 5초 내지 2분이다. 마이크로파의 세기(출력)는 가열 존을 떠나는 경우 반응 혼합물이 원하는 반응 온도를 갖도록 조절한다.

[0031] 본 발명에 따르는 공정을 수행하기 위한 공동 공진기 내로 주입되는 마이크로파 출력은 특히 목표 반응 온도뿐만 아니라, 가열 튜브의 기하 및 이에 따른 반응 용적과 가열 존을 통한 반응 혼합물의 유량에 따라 좌우된다. 주입되는 마이크로파 출력은 통상 200W 내지 수 백 kW이고, 특히 500W 내지 100kW, 예를 들면, 1 내지 70kW이다. 이는 하나 이상의 마이크로파 발생기에 의해 생성될 수 있다. 공간-시간 수율을 최적화하기 위하여, 마이크로파 출력은 바람직하게는 마이크로파 어플리케이션에서 전기 방전의 유발없이, 반응 혼합물이 매우 단시간 내에 원하는 반응 온도를 수득하도록 조절한다.

[0032] 바람직하게는, 마이크로파 조사에 의해 유발되는 온도 상승은, 예를 들면, 마이크로파 세기 및/또는 유량을 조절함으로써 적어도 유기 화학 반응의 경우 최대 500°C로 제한한다. 무기 반응의 경우, 더 높은 온도가 또한 수득될 수 있다. 70 내지 최대 400°C의 온도, 특히 120 내지 330°C 이하의 온도 및 특히 150 내지 300°C 이하, 예를 들면, 180 내지 270°C의 온도에서 본 발명에 따르는 공정을 수행하는데 특히 유용한 것으로 밝혀졌다.

[0033] 가열 존에서, 반응물, 생성물, 임의의 부산물 및 존재한다면, 용매가 온도 증가에 따라 압력 상승을 유도한다. 이러한 승압은 바람직하게는 반응 존을 통한 통과 후까지 없어지지 않으며, 감압은 과량의 반응물(들), 생성물, 부산물 및 임의의 용매를 휘발시켜 제거하고/하거나, 반응 생성물을 냉각시키는데 사용될 수 있다.

[0034] 반응 혼합물의 전환은 종종 가열 존에서 이미 개시되지만, 통상 이의 단부에서 화학 평형은 아직 아니다. 반응 온도의 수득시, 반응 혼합물은 직접, 즉 중간 냉각없이 가열 튜브로부터 등은 반응 존으로 이송된다. 따라서, 가열 존으로부터의 출발 및 등은 반응 존 내로의 도입 사이에 온도 차는 바람직하게는 ±30°C 미만, 바람직하게는 ±20°C 미만, 보다 바람직하게는 ±10°C 미만 및 특히 ±5°C 미만이다. 특정 양태에서, 반응 존 내로의 도입시 반응 혼합물의 온도는 가열 존으로부터의 출발시 온도에 상응한다. 추가의 특정 양태에서, 추가의 반응물 및/또는 보조제를 반응 혼합물에 가한 후, 이를 등은 반응 존으로 도입시킨다.

[0035] 가열 존과 등은 반응 존 사이의 직접 연결은 열의 공급 및 보다 특히는 열의 제거를 위한 어떠한 활성 측정기도

갖지 않는 연결을 의미하는 것으로 이해해야 한다.

- [0036] 유용한 등은 반응 존은 가열 존에서 수득된 온도에서 반응 혼합물의 체류를 허용하는 모든 화학적으로 불활성인 용기를 포함한다. 등은 반응 존이란 도입 온도에 대한 반응 존에서의 반응 혼합물의 온도를 $\pm 30^{\circ}\text{C}$ 이내, 바람직하게는 $\pm 20^{\circ}\text{C}$ 이내, 보다 바람직하게는 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 이내 및 특히 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 이내로 유지함을 의미하는 것으로 이해된다. 따라서, 반응 존을 떠날 때 반응 혼합물은 반응 존 내로 도입시의 온도로부터 $\pm 30^{\circ}\text{C}$ 이하, 바람직하게는 $\pm 20^{\circ}\text{C}$, 보다 바람직하게는 $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 및 특히 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 만큼 벗어난 온도를 갖는다.
- [0037] 연속 교반 탱크 및 탱크 캐스케이드 이외에, 특히 튜브는 등은 반응 존으로서 적합하다. 이들 반응 존은 상이한 물질, 예를 들면, 금속, 세라믹, 유리, 석영 또는 플라스틱으로 이루어질 수 있으나, 단 이들은 선택된 온도 및 압력 조건하에 기계적으로 안정하며, 화학적으로 불활성이다. 열적으로 단열된 용기가 특히 유용한 것으로 밝혀졌다. 반응 존에서 반응 혼합물의 체류 시간은, 예를 들면, 반응 존의 용적을 통해 조절할 수 있다. 교반 탱크 및 탱크 캐스케이드를 사용하는 경우에, 탱크의 충전 수준을 통해 체류 시간을 수득하는데 마찬가지로 유용한 것으로 밝혀졌다.
- [0038] 바람직한 양태로, 사용된 반응 존은 튜브이다. 이는 마이크로파-투과 가열 튜브, 또는 그 밖의 가열 튜브에 연결된 동일하거나 상이한 물질의 별도의 튜브의 연장일 수 있다. 제시된 유량에서, 반응 혼합물의 체류 시간은 튜브의 길이 및/또는 이의 단면에 대해 결정할 수 있다. 반응 존으로서 기능하는 튜브는 가장 간단한 경우에 열적으로 단열되어, 반응 존 내로 반응 혼합물의 도입시 존재하는 온도가 상기 제시된 범위 내에 유지되도록 한다. 그러나, 예를 들면, 열 캐리어(heat carrier) 또는 냉각 매질에 의해, 조절된 방식으로 반응 존에서 반응 혼합물로 에너지를 공급하거나, 이로부터 에너지를 제거할 수 있다. 이 양태는 특히 장치 또는 공정의 개시를 위해, 그리고 강한 흡열 또는 발열 반응의 수행을 위해 유용한 것으로 밝혀졌다. 예를 들면, 반응 존은 가열 또는 냉각 욕 내에 존재하거나, 재킷 튜브의 형태로 가열 또는 냉각 매질에 의해 충전된 튜브 코일 또는 튜브 번들로서 형성될 수 있다. 반응 존은 또한 추가의 마이크로파 어플리케이터 내에 존재할 수 있으며, 여기서 반응 혼합물은 마이크로파에 의해 다시 한 번 처리된다. 이 경우에, 단일모드 또는 다중모드 어플리케이터를 사용할 수 있다.
- [0039] 반응 존에서 반응 혼합물의 체류 시간은 수행된 반응의 반응 속도 및 원치않는 부반응의 속도에 따라 좌우된다. 이상적인 경우에, 반응 존에서의 체류 시간은 압도적인 조건에 의해 한정된 열평형 상태가 바로 수득되도록 하는 것이다. 통상, 체류 시간은 1초 내지 10시간, 바람직하게는 10초 내지 2시간, 보다 바람직하게는 20초 내지 60분, 예를 들면, 30초 내지 30분이다.
- [0040] 바람직한 양태로, 등은 반응 존을 떠난 직후, 반응 혼합물은 매우 신속히 120°C 미만, 바람직하게는 100°C 미만 및 특히 60°C 미만의 온도로 냉각시킨다. 이는, 예를 들면, 열 교환, 단열 팽창 또는 냉 용매에 의한 희석에 의해 성취할 수 있다.
- [0041] 본 발명의 장치는 통상, 적어도 계량 펌프 및 압력계에 의해 불활성으로 제공된다. 가열 존과 등은 반응 존 사이의 전위에 바람직하게는 하나 이상의 온도계가 존재한다. 장치 및 공정의 안전성을 증가시키기 위하여, 가열 존과 등은 반응 존 간의 전위에 비-반송 밸브를 또한 설치하는 것이 유용한 것으로 밝혀졌다. 상대적으로 긴 등은 반응 존은 또한 추가의 비-반송 밸브에 의해 몇몇 단편으로 나뉠 수 있다. 바람직한 양태에서, 반응 존은 하나 이상의 압력-방출 장치에 의해 압력 초과에 대해 보호된다. 등은 반응 존의 배출구에서, 반응 혼합물은 냉각되어 감압된다. 이를 위해, 본 발명의 장치는 통상, 적어도 압력-유지 장치, 온도계 및 냉각 장치, 예를 들면, 열 교환기를 갖추고 있다. 통상, 반응 혼합물은 대기압으로 감압되지만, 후속 공정 단계를 위해 또는 특정 장치를 사용하는 경우에 보다 높거나 낮은 압력으로 감압될 수 있다. 예를 들면, 용매 및/또는 전환되지 않은 반응물의 제거를 위해 대기압 미만의 압력으로 반응 혼합물을 감압시키는 것이 유용한 것으로 밝혀졌다. 전환된 생성물 및 제공된 추가 공정 단계의 특성에 따라, 냉각은 압력의 저하 전 또는 후에, 또는 중간 압력에서 수행할 수 있다.
- [0042] 반응 혼합물의 제조는 연속적으로, 배치식으로 또는 그 밖의 반-배치식 공정으로 수행할 수 있다. 예를 들면, 반응 혼합물의 제조는 상부스트림 (반)배치식 공정으로, 예를 들면, 교반 탱크에서 수행할 수 있다. 반응 혼합물은 바람직하게는 동일반응계에서 제조되며, 분리되지 않는다. 바람직한 양태로, 독립적으로 임의로 용매에 의해 희석된 반응물은 반응 튜브 내로 도입 직전까지 혼합하지 않는다. 예를 들면, 혼합 존에서 반응 혼합물의 성분들을 합하는 것이 특히 유용한 것으로 밝혀졌는데, 이로부터 이들은 임의로 중간 냉각 후에, 가열 존 내로 수송된다. 또한, 바람직하게는, 반응물은 액체 형태로 본 발명에 따르는 공정으로 공급된다. 이를 위해, 예를 들면, 용액, 분산액 또는 에멀전으로서, 예를 들면, 용융된 상태로 및/또는 용매와 혼합된, 비교적 고융점 및/

또는 비교적 고점도 반응물을 사용할 수 있다. 사용되는 경우에, 촉매는 가열 튜브 내로 도입 전에 반응물 중 하나에 또는 그 밖에 반응물 혼합물에 가할 수 있다. 또한, 본 발명에 따르는 방법에 의해 불균질 시스템을 전환시킬 수 있고, 이 경우에 적절한 기술적 장치가 반응 혼합물을 수송시키는데 필요하다.

- [0043] 부반응을 피하고 매우 순수한 생성물을 제조하기 위하여, 불활성 보호 기체, 예를 들면, 질소, 아르곤 또는 헬륨의 존재하에 반응물 및 생성물을 취급하는 것이 유용한 것으로 밝혀졌다.
- [0044] 반응 혼합물은 내부 도체 튜브를 통해 통과된 단부에서 또는 반대 단부에서 반응 튜브로 공급할 수 있다. 반응 혼합물은 결론적으로 마이크로파 어플리케이터를 통해 마이크로파의 전개 방향에 평행하게 또는 역평행하게 안내될 수 있다.
- [0045] 본 발명에 따르는 공정을 수행하기 위하여, 튜브 단면, 가열 존의 길이(이는 반응 혼합물이 마이크로파에 노출된 튜브의 존을 의미하는 것으로 이해한다), 유량, 공동 공진기의 기하 및 입사 마이크로파 출력의 선택을 통해, 반응 조건은 바람직하게는 원하는 반응 온도가 가능한 한 신속히 획득되도록 조절한다. 개개 화학 반응을 위해 바람직한 반응 조건은 바람직하게는 입사 마이크로파 출력을 통해 및/또는 가열 존을 통한 반응 혼합물의 유량을 통해 가열 존의 단부에서 획득된 반응 혼합물의 온도를 조절함으로써 조절한다. 압력은 획득된 생성물 및 부산물을 포함한 반응 혼합물이 비등하지 않는 충분히 높은 수준으로 반응 존의 단부에서 감압 밸브(압력-유지 장치)를 통해 조절한다.
- [0046] 공정은 바람직하게는 1bar(대기압) 내지 500bar 및 보다 바람직하게는 1.5 내지 200bar, 특히 3 내지 150bar 및 특히 10 내지 100bar, 예를 들면, 15 내지 50bar의 압력에서 수행한다. 증압하에 작동하는 것이 특히 유용하는 것으로 밝혀졌는데, 이 경우에 사용된 온도는 반응물, 생성물 또는 존재하는 임의의 용매 및/또는 반응 동안 형성된 생성물의 비등 온도(표준 압력에서)보다 높다. 압력은 보다 바람직하게는 반응 혼합물이 액체 상태로 잔류하며, 마이크로파 조사 동안 비등하지 않는 충분히 높은 수준으로 조절한다.
- [0047] 본 발명의 장치 및 본 발명의 방법은 산업적 규모의 양으로 높은 수율로 화학 반응의 매우 신속하고, 에너지-절약적이며, 저렴한 수행이 되도록 한다. 본 발명의 방법의 이점은 특히, 예를 들면, 용기 벽에서 반응 혼합물의 평균 온도의 상당한 초과없이 목표 반응 온도로 마이크로파에 의한 반응 혼합물의 매우 신속하면서도 제어된 가열에 있다. 이는, 이의 세로방향 축이 단일모드 마이크로파 어플리케이터의 마이크로파의 전개 방향에 있는, 반응 튜브 내에서, 및 특히, 예를 들면, 마이크로파의 동축 트랜지션을 갖는 E₀₁ 공동 공진기 내에서 대칭 마이크로파 장의 중심에서 반응 혼합물의 조사인 경우에 특히 두드러진다. 온도 구배에 의한 열 전달을 갖는 통상적인 가열 기술과 대조적으로 본 발명의 장치에 있어서, 실제로 가장 열적으로 민감한 성분의 분해 온도까지 반응 혼합물을 가열한 다음, 이들 조건에 대한 평형 상태가 성립될 때 까지 이 온도를 유지할 수 있다.
- [0048] 등은 반응 존에서, 실제 반응 또는 반응의 완결은 반응 혼합물에 대한 추가의 외부 열 입력없이 발생할 수 있다. 동시에, 본 발명의 장치는 또한 매우 고압 및/또는 고온에서 반응의 수행을 허용한다.
- [0049] 본 발명의 장치 및 이를 사용하는 방법에서, 매우 높은 효율이 공동 공진기 내로 주입된 마이크로파 에너지의 이용으로 성취되며, 통상 입사 마이크로파 출력의 50% 초과, 종종 80% 초과, 일부 경우에 90% 초과 및 특별한 경우 95% 초과, 예를 들면, 98%를 초과하므로, 통상적인 제조 방법에 비하여, 그리고 또한 선행 기술 분야의 마이크로파 공정에 비하여 경제적 및 환경적 이점을 제공한다.
- [0050] 본 발명의 장치 및 방법은 또한 단지 소량의 반응 혼합물의 연속 마이크로파 조사를 통해, 제어되고 안전하며 재현가능한 반응 계획을 허용한다. 특히 이의 세로방향 축이 단일모드 마이크로파 어플리케이터의 마이크로파의 전개 방향에 있는, 반응 튜브 내에서 대칭 마이크로파 장의 중심에서 반응 혼합물의 조사인 경우에, 마이크로파 조사 동안 반응 혼합물은 마이크로파 전개 방향과 평행하게 이동한다. 따라서, 예를 들면, 파정(wave crest) 및 파절(node point)에서 마이크로파 장의 다양한 세기로 인해 국소 과열을 유도하는 제어되지 않은 장 분포로부터 야기되는 공지된 과열 현상은 반응 혼합물의 유동 운동에 의해 균형을 이룬다. 언급된 이점은 또한, 예를 들면, 10kW 초과 또는 100kW 초과인 높은 마이크로파 출력에 의한 작업 및, 이에 따라, 가열 튜브에서 매우 짧은 체류 시간과 함께, 한 플랜트에서 매년 100톤 이상의 대량 생산 용적의 성취를 허용한다. 유량을 저하시켜 조사 존에서 체류 시간의 어떠한 증가도 필요없기 때문에, 등은 반응 존은 화학 평형의 후속적인 성취에 의해 공간-시간 수율의 최적화를 성취한다. 따라서, 한편, 가열 존에서 처리량의 증가가 반응 존이 없는 동일한 장치에 비하여 가능할 수 있고, 이는 상기 마이크로파-지지된 공정의 경제적 자립을 추가로 개선한다.
- [0051] 동시에, 연속 유동되는 유동 튜브에서 마이크로파 장에서의 반응 혼합물의 단지 매우 짧은 체류 시간에도 불구하고, 반응물의 전환시 독특한 증가 상당량의 부산물의 형성없이, 부가의 반응 존의 사용을 통해 성취할 수

있음은 놀라운 것이다. 열 재킷 가열과 함께 동일한 치수의 유동 튜브에서의 반응 혼합물의 적절한 전환의 경우에, 적절한 반응 온도의 성취는 상당히 높은 벽 온도를 필요로 하고, 이는 종종 착색 중의 형성을 유도한다. 또한, 언급된 전환은 축합시 형성되는 반응수의 제거없이 이들 반응 조건하에 축합 반응(예: 아미드화 및 에스테르화)으로 성취할 수 있음이 놀라운 것이다. 또한, 본 발명에 따르는 방법에 의해 제조된 생성물은 통상 조 생성물의 추가 후처리에 대한 어떠한 요건없이도 매우 낮은 금속 함량을 갖는다. 예를 들면, 본 발명에 따르는 방법에 의해 제조된 생성물의 금속 함량은 주요 원소로서 철을 기준으로 하여, 통상 25ppm 미만, 바람직하게는 15ppm 미만, 특히 10ppm 미만, 예를 들면, 0.01 내지 5ppm의 철이다.

도면의 간단한 설명

[0052] 도 1은 본 발명의 장치의 일례를 도시한 것이다. 이는 수송 펌프(2)가 있는 수송 라인을 통해 반응 혼합물을 제공하는, 교반 반응물 저장소(1)를 포함한다. 마이크로파-투과 물질로부터 제조된 가열 튜브(7) 내로 반응 혼합물의 도입 전에, 반응 혼합물의 온도와 압력은 측정 지점(3)에서 측정한다. 반응 혼합물은 명시된 방향(5)으로 가열 튜브(7)을 통해 유동한다. 가열 튜브는 마이크로파 어플리케이션(4) 내에 위치한다. 가열 존의 단부에, 온도 및 임의로 압력에 대한 측정 지점(8)이 있다. 가열 튜브(4)를 통과한 직후, 반응 혼합물을 등은 반응 존(9) 내로 이송시킨다. 등은 반응 존의 배출구에 온도 측정 지점(10)이 위치한다. 등은 반응 존을 벗어나 냉각기(11)에 이어서, 압력 및 온도에 대한 측정 지점(12)이 설치된다. 냉각기를 통해 통과한 후, 생성물은 감압 밸브(13)를 통해 생성물 수용기(14) 내로 통과한다.

도 2는 본 발명의 추가의 장치의 일례를 도시하며, 여기서 사용된 마이크로파 오븐(4)은 마이크로파의 전개 방향(6)이 반응 혼합물의 유동 방향(5)과 평행하거나 역평행한 단일모드 어플리케이션이다. 등은 반응 존(9) 및 냉각기(11)는 여기서 튜브 코일로서 구성된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0053] 실시예

[0054] 마이크로파에 의한 반응 혼합물의 조사는 가열 튜브로서, 원통형 공동 공진기(60 x 10cm)에서 축 방향 대칭으로 존재하는 세라믹 튜브(60 x 1cm)를 갖는 장치에서 수행한다. 공동 공진기의 단부 중 하나에서, 이 가열 튜브는 커플링 안테나로서 기능하는 내부 도체 튜브의 공동을 통해 움직인다. 마그네트론에 의해 발생된 주파수가 2.45GHz인 마이크로파 장을 커플링 안테나(E₀₁ 공동 어플리케이션; 단일모드)에 의해 공동 공진기로 주입시키고, 여기서 정상파를 형성한다. 가열된 반응 혼합물은 직후 단열 스테인레스 강 튜브(달리 제시되지 않는 한, 3.0m x 1cm)를 통해 수송된다. 이 반응 튜브를 떠난 후, 반응 혼합물은 대기압으로 감압시키고, 강한 열교환기에 의해 대략 60°C로 즉시 냉각시킨다.

[0055] 마이크로파 출력은 각 경우에 가열 존의 단부에서 반응 혼합물의 원하는 온도가 일정하게 유지되도록 하는 방식으로 실험 기간에 걸쳐 조절한다. 따라서, 실험 설명에서 명시된 마이크로파 출력은 시간에 대한 입사 마이크로파 출력의 평균값을 나타낸다. 반응 혼합물의 온도 측정은 가열 존으로부터의 출발 직후(절연 스테인레스 강 모세관, ϕ 1cm) 및 반응 존으로부터의 출발 직후 Pt100 온도 센서에 의해 수행한다. 반응 혼합물에 의해 직접 흡수되지 않은 마이크로파 에너지는 커플링 안테나로부터 공동 공진기의 반대 단부에서 반사되며; 반송 경로에서 반응 혼합물에 의해서도 흡수되지 않고 마그네트론의 방향으로 역반사된 마이크로파 에너지는 프리즘 시스템(서클레이터)에 의해 수-함유 용기 내로 통과시킨다. 주입된 에너지와 이러한 물 부하의 가열 사이에 차이는 반응 혼합물 내로 도입된 마이크로파 에너지를 계산하는데 사용된다. 고압 펌프 및 적절한 압력-방출 밸브에 의해, 장치의 반응 혼합물은 모든 반응물 및 생성물 또는 축합 생성물이 액체 상태로 항상 유지되기에 충분한 작동 압력하에 놓인다. 반응 혼합물은 가열 존에서 일정한 유량 및 체류 시간으로 장치를 통해 펌핑되고, 반응 존은 유량을 변화시켜 조절한다.

[0056] 생성물은 CDCl₃ 중에서 500MHz에서 ¹H NMR 분광법에 의해 분석하였다.

[0057] 실시예 1: N-(3-(N,N-디메틸아미노)프로필)라우릴아미드의 제조

[0058] 교반기, 내부 온도계 및 압력 평형기(pressure equalizer)가 장착된 10ℓ Buchi 교반 오토클레이브에 먼저 라우르산(17mol) 3.4kg을 충전시키고, 이를 60°C로 가열한 다음, 주의해서 혼합하면서, N,N-디메틸아미노프로필아민

(25.5mol) 2.6kg으로 부드럽게 냉각시킨다.

- [0059] 이렇게 수득된 혼합물은 35bar의 작동 압력에서 10.0 l/h로 장치를 통해 계속해서 펌핑시키고, 가열 존에서 4.8kW의 마이크로파 출력에 노출시키며, 이의 94%는 반응 혼합물에 의해 흡수된다. 가열 존 내에서 반응 혼합물의 체류 시간은 대략 17초이고, 반응 존에서 체류 시간은 대략 85초이다. 가열 존의 단부에서, 반응 혼합물은 온도가 296°C이며, 반응 존을 떠난 후, 온도는 292°C이다.
- [0060] 이론치의 97%인 지방산의 전환율이 수득된다. 반응 생성물은 옅은 황색이고; 생성물의 철 함량은 5ppm 미만이다. 반응수 및 과량의 N,N-디메틸아미노프로필아민의 증류 제거 후, 직접 추가 사용하기에 충분한 순도를 갖는 N-(3-(N,N-디메틸아미노)프로필)라우릴아미드 4.6kg이 수득된다.
- [0061] 실시예 2: N,N-디에틸코코아미드의 제조
- [0062] 기체 주입 튜브, 교반기, 내부 온도계 및 압력 평형기가 장착된 10 l Buchi 교반 오토클레이브에 먼저 코코넛 지방(5.5mol/분자량 764g/mol) 4.2kg을 충전시키고, 이를 45°C로 가열한다. 이 온도에서, 촉매로서 디에틸아민(27mol) 2.0kg 및 나트륨 에톡사이드 100g을 서서히 가하고, 혼합물을 교반하면서 균질화시킨다.
- [0063] 이렇게 수득된 혼합물은 32bar의 작동 압력에서 5.5 l/h로 장치를 통해 계속해서 펌핑시키고, 가열 존에서 2.7kW의 마이크로파 출력에 노출시키며, 이의 90%는 반응 혼합물에 의해 흡수된다. 가열 존에서 반응 혼합물의 체류 시간은 대략 31초이고, 반응 존에서 체류 시간은 대략 155초이다. 가열 존의 단부에서, 반응 혼합물은 온도가 260°C이며, 반응 존을 떠난 후, 온도는 258°C이다.
- [0064] 반응 생성물은 옅은 황색이다. 과량의 디에틸아민의 증류 제거, 물은 아세트산에 의한 촉매의 중화 및 형성된 글리세롤/물 상의 제거 후, 순도가 > 97%인 N,N-디에틸코코아미드 4.66kg이 수득된다.
- [0065] 실시예 3: 평지씨유 메틸 에스테르의 제조
- [0066] 교반기, 내부 온도계 및 압력 평형기가 장착된 10 l Buchi 교반 오토클레이브에 먼저 평지씨유 지방산(10mol, MW 309g/mol) 3.1kg을 충전시키고, 메탄올(80mol) 2.58kg 및 메탄술폰산 0.075kg을 가한다.
- [0067] 이렇게 수득된 혼합물은 35bar의 작동 압력에서 10.0 l/h에서 장치를 통해 계속해서 펌핑시키고, 가열 존에서 2.6kW의 마이크로파 출력에 노출시키며, 이의 92%는 반응 혼합물에 의해 흡수된다. 가열 존 내에서 반응 혼합물의 체류 시간은 대략 17초이고, 반응 존에서 체류 시간은 대략 86초이다. 가열 존의 단부에서, 반응 혼합물은 온도가 251°C이며, 반응 존을 떠난 후, 온도는 245°C이다.
- [0068] 이론치의 97%인 지방산의 전환율이 수득된다. 반응 생성물은 옅은 황색이고; 이의 철 함량은 5ppm 미만이다. 탄산수소 용액에 의한 촉매의 중화, 과량의 메탄올의 증류 제거 및 후속되는 수용성 염의 세척 후, 잔류 산가가 0.2mg KOH/g인 평지씨유 메틸 에스테르 3.1kg이 수득된다.
- [0069] 실시예 4: 스즈키 결합(Suzuki coupling)
- [0070] 질소 불활성화된 1 l 3구 플라스크에 먼저 에탄올 500ml를 충전시키고, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(44mmol) 50g을 강력한 교반하에 그 안에 미세하게 현탁시킨다. 교반기, 내부 온도계 및 압력 평형기가 장착된 질소-불활성화된 10 l Buchi 교반 오토클레이브에 먼저 에탄올/물/디메틸포름아미드 혼합물 2 l를 충전시키고, 4-브로모톨루엔(2.2mol) 376g 및 페닐보론산 244g(2.0mol)을 그 안에 용해시킨다. 이어서, 촉매 현탁액을 질소 불활성화된 교반 오토클레이브에 서서히 가하고, 균질하게 교반한다. 이렇게 수득된 용이하게 펌핑 가능한 현탁액은 30bar의 작동 압력에서 1.5 l/h로 장치를 통해 계속해서 펌핑시키고, 가열 존에서 1.2kW의 마이크로파 출력에 노출시키며, 이의 92%는 반응 혼합물에 의해 흡수된다. 가열 존에서 반응 혼합물의 체류 시간은 대략 113초이고, 반응 존에서 체류 시간은 대략 10분이다. 가열 존의 단부에서, 반응 혼합물은 온도가 255°C이며, 반응 존을 떠난 후, 온도는 251°C이다.
- [0071] 이론치의 72%인 ¹H NMR(결핍시 사용되는 페닐보론산을 기준으로 함)에 의해 측정된 수율이 수득되고; 생성물의 철 함량은 < 5ppm이다. 촉매 및 불용성 부산물을 여과에 의해 조생성물로부터 제거한 다음, 여액을 증류에 의해 후처리한다. 후처리가 완결되면, 순도가 > 98%인 4-메틸비페닐 256g이 수득된다.

[0072]

실시예 5: 폴리(이소부테닐)숙신산 무수물의 제조

[0073]

교반기, 내부 온도계 및 압력 평형기가 장착된 10 l Buchi 교반 오토클레이브에 먼저 폴리(이소부틸렌)(Glissopal®

1000, BASF AG, 몰 질량 1000, 알파-이중 결합 함량: 80%; 4.0mol) 4.0kg을 충전시키고, 말레산 무수물 (4.4mol) 431g을 가한 다음, 혼합물을 교반하면서 약 70°C로 가열한다.

[0074]

이렇게 수득된 저점도 에멀전은 30bar의 작동 압력에서 2.0 l/h로 장치를 통해 계속해서 펌핑시키고, 가열 존에서 1.8kW의 마이크로파 출력에 노출시키며, 이의 90%는 반응 혼합물에 의해 흡수된다. 가열 존에서 반응 혼합물의 체류 시간은 대략 85초이다. 이때 사용된 반응 존은 대략 94분의 가열 존에서 체류 시간이 수득되도록 하는, 직경이 2cm이고 길이가 10m인 튜브이다. 가열 존의 단부에서, 반응 혼합물은 온도는 240°C이며, 반응 존을 떠난 후, 온도는 235°C이다.

[0075]

사용된 폴리(이소부틸렌)의 82% 전환율이 수득된다. 생성물의 철 함량은 < 5ppm이다. 실험의 완결 후 가열 존 및 반응 존의 내벽의 육안 검사에서 통상적인 방법으로 열적으로 전도된 반응에서 규칙적으로 일어나는 것과 같은, 장치 일부에 코킹(coking) 또는 분해를 나타내는 어떠한 침착도 나타나지 않았다.

[0076]

실시예 1C 내지 5C: 반응 존이 사용되지 않은 비교 실험

[0077]

이들 실험에서, 실험 1 내지 5를 반복하되, 단 상기 기술한 가열 존은 제외된다, 즉 가열 튜브는 사용되지 않았다. 상응하는 실험 파라미터가 표 1에 포함되어 있다. 명시된 온도는 가열 존으로부터의 출발시 측정된 값을 기준으로 한다.

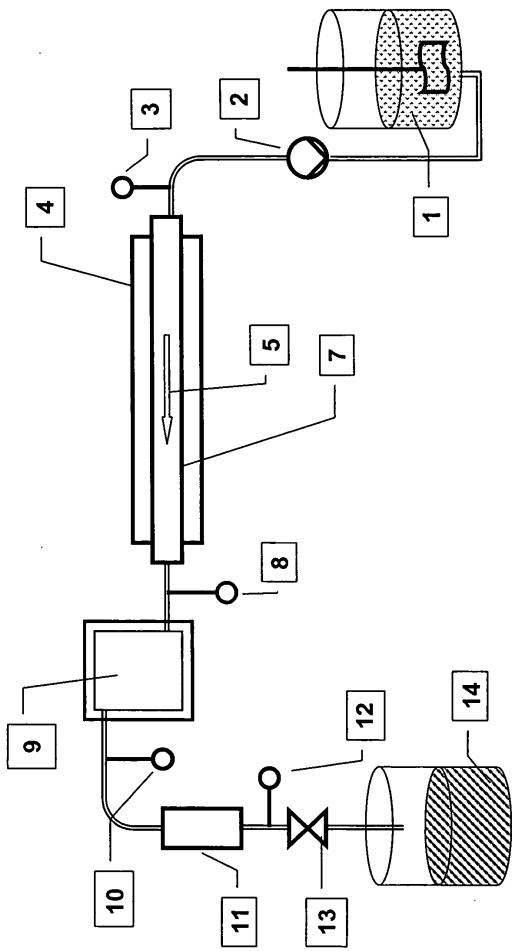
표 1

실험	처리량 [l/h]	μW-출력 [kW]	가열 존에서 체류 시간 [Sek.]	가열 존의 하부 스트림 온도 [°C]	전환율 또는 수율
1	10,0	4,8	17	296	97 %
1C	5,6	3,1	30	280	93 %
2	5,5	2,7	31	260	4,66 kg
2C	4,5	2,2	38	265	3,70 kg
3	10,0	2,6	17	251	97 %
3C	7,5	3,0	23	279	91 %
4	1,5	1,2	113	255	72 %
4C	1,0	1,0	170	267	42 %
5	2,0	1,8	85	240	82 %
5C	1,0	1,2	170	245	26 %

[0078]

도면

도면1



도면2

