(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0103341
(43) 공개일자 2014년08월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 51/44 (2006.01) *C07C 51/02* (2006.01)
C07C 51/09 (2006.01) *C07C 51/15* (2006.01)
C07C 53/02 (2006.01) *C07C 53/06* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7019807
(22) 출원일자(국제) 2012년12월14일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2014년07월16일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2012/075493
(87) 국제공개번호 WO 2013/092403
국제공개일자 2013년06월27일
(30) 우선권주장
11194619.0 2011년12월20일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
바스프 에스이
독일 데-67056 루드빅샤펜
(72) 발명자
쉬나이더, 다니엘
독일 68159 만하임 에 7.7
모흘, 클라우스-디터
독일 68766 혹켄하임 빌헬름-헤르츠-스트라쎄 43
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
위혜숙, 양영준

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **포름산의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은, 물의 존재 하에 3급 아민 (I) 및 포름산 공급원을 배합함으로써 포름산, 3급 아민 (I) 및 물을 포함하는 액체 스트림을 생성하고, 물 및 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물을 제거하고, 생성된 액체 스트림으로부터 증류 장치 내에서 증류에 의해 포름산을 제거하며, 여기서 분리된 물 및 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물을 포함하는 스트림을 2개의 액체 상으로 분리하고, 상부 액체 상을 제거하고, 하부의 물-포함 액체 상을 포름산 공급원으로 재순환시키는 것인, 포름산 및 3급 아민 (I)을 포함하는 스트림의 열 분리에 의해 포름산을 수득하는 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

쉐퍼, 마르틴

독일 67269 그륀스타트 얀스트라쎄 20

프리스, 도나타 마리아

독일 68199 만하임 카를-마르크스-스트라쎄 33

텔레스, 요아퀌 헨리퀴

독일 67165 발트제 임마누엘-칸트-스트라쎄 28

바쓸러, 페터

독일 68519 비에른하임 야콥-바이케르트-스트라쎄 15

리틴거, 스테판

독일 68199 만하임 로헨그린스트라쎄 37

샤우브, 토마스

독일 67433 노이스타트 프뢰벨스트라쎄 11

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 물의 존재 하에 3급 아민 (I) 및 포름산 공급원을 배합함으로써 포름산, 3급 아민 (I) 및 물을 포함하고 0.5 내지 5의 3급 아민 (I)에 대한 포름산의 몰비를 갖는 액체 스트림을 생성하고;

(b) 단계 (a)로부터 수득된 액체 스트림으로부터 물 및 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물을 분리하며, 여기서 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물은 단계 (a)로 공급된 3급 아민 (I) 중에 포함되고/거나 본 단계 (b)까지의 방법의 과정 동안 형성되고, 포름산 및 3급 아민 (I)을 포함하고 물 및 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물이 고갈된 액체 스트림을 수득하고;

(c) 단계 (b)로부터 수득된 포름산 및 3급 아민 (I)을 포함하는 액체 스트림으로부터 증류 장치 내에서 100 내지 300℃의 저부 온도 및 30 내지 3000 hPa abs의 압력에서 증류에 의해 포름산을 제거하고;

여기서,

(b1) 단계 (b)에서 분리된 물 및 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물을 포함하는 스트림을 2개의 액체 상으로 분리하고;

(b2) 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물이 풍부한 상부 액체 상을 제거하고;

(b3) 하부의 물-포함 액체 상을 단계 (a)로 재순환시키는,

포름산, 및 1013 hPa abs의 압력에서 포름산의 비점보다 5℃ 이상 더 높은 비점을 갖는 3급 아민 (I)을 포함하는 스트림의 열 분리에 의해 포름산을 수득하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계 (b)에서의 분리를 증류에 의해 수행하는 것인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

(i) 단계 (a)에서 메틸 포르메이트를 포함하는 포름산 공급원을 사용하고, 그로부터 메틸 포르메이트의 가수분해에 의해 포름산, 3급 아민 (I), 물 및 메탄올을 포함하는 액체 스트림을 수득하고;

(ii) 단계 (b)에서 단계 (a)로부터 수득된 스트림으로부터 메틸 포르메이트의 해리에 의해 형성된 메탄올을 포함하는 추가의 스트림을 분리하는 것인

방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

(i) 단계 (b)에서 단계 (a)로부터 수득된 스트림으로부터 미반응 메틸 포르메이트를 포함하는 추가의 스트림을 분리하고;

(ii) 분리된 메틸 포르메이트를 단계 (a)로 재순환시키는 것인

방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

(i) 단계 (a)에서 이산화탄소, 수소 및 균질 촉매를 포함하는 포름산 공급원을 메탄올의 존재 하에 사용하고, 그로부터 이산화탄소의 균질 촉매 수소화에 의해 포름산, 3급 아민 (I), 물 및 메탄올을 포함하는 액체 스트림을 수득하고;

(ii) 단계 (b)에서 단계 (a)로부터 수득된 스트림으로부터 메탄올을 포함하는 추가의 스트림을 분리하고, 분리

된 메탄올을 단계 (a)로 재순환시키는 것인

방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (a)에서 사용되는 3급 아민 (I) 및 단계 (c)에서 언급된 증류 장치 내에서의 분리 정도가 2개의 액체 상이 단계 (c)에서 언급된 증류 장치로부터의 저부 산출물 중에 형성되도록 선택되고,

(d) 단계 (c)에서 언급된 증류 장치로부터의 저부 산출물을 0 내지 0.5의 3급 아민 (I)에 대한 포름산의 몰비를 갖는 상부 액체 상 및 0.5 내지 4의 3급 아민 (I)에 대한 포름산의 몰비를 갖는 하부 액체 상인 2개의 액체 상으로 분리하고;

(e) 단계 (d)에서의 상 분리로부터의 상부 액체 상을 단계 (a)로 재순환시키고;

(f) 단계 (d)에서의 상 분리로부터의 하부 액체 상을 단계 (b) 및/또는 (c)로 재순환시키는 것인

방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (a)에서 생성된 액체 스트림이 스트림의 총량을 기준으로 하여 1 내지 99 중량%의 포름산 및 3급 아민 (I)의 농도를 갖는 것인 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (c)에서 언급된 증류 장치 내에서의 분리 정도가 저부 산출물 중에서 3급 아민 (I)에 대한 포름산의 몰비가 0.1 내지 2.0이 되도록 선택되는 것인 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 화학식 Ia의 아민이 3급 아민 (I)로서 사용되는 것인 방법.

<화학식 Ia>

$NR^1R^2R^3$

상기 식에서, 라디칼 R^1 내지 R^3은 동일하거나 상이하고, 각각 서로 독립적으로 각 경우에 1 내지 16개의 탄소 원자를 갖는 비분지형 또는 분지형, 비-시클릭 또는 시클릭, 지방족, 아르지방족 또는 방향족 라디칼이고, 여기서 개별 탄소 원자는 또한 서로 독립적으로 -O- 및 >N-으로 이루어진 군으로부터 선택된 헤테로 기에 의해 대체될 수 있고, 2개 또는 모든 3개의 라디칼이 또한 서로 연결되어 4개 이상의 원자를 포함하는 쇄를 형성할 수 있다.

청구항 10

제9항에 있어서, 라디칼 R^1 내지 R^3이 C_1-C_{12}-알킬, C_5-C_8-시클로알킬, 벤질 및 페닐로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는 화학식 Ia의 아민이 3급 아민 (I)로서 사용되는 것인 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 라디칼 R^1 내지 R^3이 C_5-C_8-알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는 화학식 Ia의 아민이 3급 아민 (I)로서 사용되는 것인 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본원은 2011년 12월 20일에 출원된 미국 가출원 번호 61/577,703을 참조로 포함한다.

[0002] 본 발명은, 물의 존재 하에 3급 아민 (I) 및 포름산 공급원을 배합함으로써 0.5 내지 5의 3급 아민 (I)에 대한 포름산의 몰비로 포름산, 3급 아민 (I) 및 물을 포함하는 액체 스트림을 생성하고, 물 및 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물을 제거하고, 생성된 액체 스트림으로부터 증류 장치 내에서 100 내지 300℃의 저부 온도 및 30 내지 3000 hPa abs의 압력에서 증류에 의해 포름산을 제거하는 것인, 포름산 및 3급 아민 (I)을 포함하는 스트림의 열 분리에 의해 포름산을 수득하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 포름산은 중요한 다용도의 생성물이다. 이는, 예를 들어, 동물 사료의 제조에서 산성화를 위해, 보존제로서, 소독제로서, 텍스타일 및 가죽 산업에서 보조제로서, 항공기 및 활주로의 제빙을 위해 그의 염의 형태로, 및 또한 화학 산업에서 합성 빌딩 블록으로서 사용된다.

[0004] 현재, 포름산을 제조하기 위한 가장 광범위한 방법은, 예를 들어 메탄올 및 일산화탄소로부터 수득될 수 있는 메틸 포르메이트의 가수분해이다. 가수분해에 의해 수득된 수성 포름산은, 예를 들어 추출 보조제, 예컨대 디알킬포름아미드를 사용하여 후속적으로 농축된다 (DE 25 45 658 A1).

[0005] 또한, 포름산 및 3급 질소 염기의 화합물의 열 해리에 의해 포름산을 수득하는 것이 또한 공지되어 있다. 이들 화합물은 일반적으로 3급 질소 염기의 산성 암모늄 포르메이트이고, 여기서 포름산은 3급 질소 염기와의 고전적인 염 형성의 단계를 거쳐 반응하여 수소 결합에 의해 가교된 안정한 부가 화합물을 형성한다. 포름산 및 3급 질소 염기의 부가 화합물은 3급 질소 염기 및 포름산 공급원을 배합시킴으로써 형성될 수 있다. 따라서, 예를 들어, WO 2006/021,411에는 일반적으로 (i) 3급 질소 염기와 포름산과의 직접 반응에 의해, (ii) 3급 질소 염기의 존재 하에 이산화탄소의 포름산으로의 전이 금속-촉매 수소화에 의해, (iii) 메틸 포르메이트와 물과의 반응, 후속적으로 생성된 포름산의 3급 질소 염기에 의한 추출, 및 (iv) 3급 질소 염기의 존재 하에 메틸 포르메이트와 물과의 반응에 의한 이러한 부가 화합물의 제조가 개시되어 있다.

[0006] 포름산을 수득하기 위해 포름산 및 3급 질소 염기의 부가 화합물을 사용하는 것의 일반적인 이점은, 부가 화합물이 먼저 포름산과 충분히 강하게 결합하여 매질, 예를 들어 반응 매질로부터 유리 포름산으로서의 포름산을 끌어당기며, 여기서 포름산은 화학적 합성에 의해, 또는 예를 들어 묽은 포름산 용액으로부터 형성되고, 이에 따라 포름산이 그의 부가 화합물의 형태로 보다 용이하게 분리되게 하지만, 포름산이 후속적으로 열 해리에 의해 부가 화합물로부터 다시 방출될 수 있도록 충분히 약하여 농축 및 정제된 유리 형태로 이것을 수득하는 것이다.

[0007] EP 0 001 432 A에는 3급 아민, 특히 알킬이미다졸의 존재 하에 메틸 포르메이트의 가수분해에 의해, 포름산 및 3급 아민의 부가 화합물을 형성함으로써 포름산을 수득하는 방법이 개시되어 있다. 미반응 메틸 포르메이트, 물, 메탄올, 부가 화합물 및 3급 아민을 포함하는 수득된 가수분해 혼합물은 제1 증류 칼럼 내에서 저비점물 메틸 포르메이트 및 메탄올로부터 유리된다. 제2 칼럼에서, 잔류하는 저부 생성물이 탈수된다. 이어서, 부가 화합물 및 3급 아민을 여전히 포함하는 제2 칼럼으로부터의 탈수된 저부 생성물은 제3 칼럼으로 공급되고, 여기서 부가 화합물은 포름산 및 3급 아민으로 열 해리된다. 유리된 포름산은 오버헤드 생성물로서 제거된다. 3급 아민은 액체 상으로 수집되고, 가수분해로 재순환된다.

[0008] DE 34 28 319 A에는 메틸 포르메이트로부터의 가수분해에 의해 포름산을 수득하는 방법이 개시되어 있다. 미반응 메틸 포르메이트, 물, 메탄올 및 포름산을 포함하는 수득된 가수분해 혼합물은 제1 증류 칼럼 내에서 저비점물 메틸 포르메이트 및 메탄올로부터 유리된다. 저부에서 수득된 수성 포름산은 후속적으로 추가의 소수성 용매, 특히 지방족, 시클로지방족 또는 방향족 탄화수소의 존재 하에 비교적 고비점 아민, 특히 비교적 장쇄, 소수성 C_6-C_{14}-트리알킬아민을 사용하여 추출되고, 이에 따라 포름산 및 아민의 수성 부가 화합물로 전환된다. 이것은 제2 증류 칼럼 내에서 탈수된다. 이어서, 저부에서 수득된 탈수된 부가 화합물은, DE 34 28 319 A의 교시에 따르면, 증류 칼럼의 최상부 플레이트 (도 1에서 "K4"로 나타냄)로 공급되고 열 해리된다. 소수성 용매는 칼럼으로부터의 오버헤드 스트림 및 저부물 둘 다에 존재한다. 기체상 오버헤드 스트림은 유리된 포름산을 소수성 용매와 함께 주로 포함한다. 이러한 스트림은 응축기 내에서 다시 액화된다. 이는 2개의 상, 즉 극성 포름산 상 및 소수성 용매 상의 형성을 초래한다. 포름산 상은 생성물로서 배출되고, 용매 상은 칼럼으로 런백으로서 되돌아간다. 소수성 용매의 존재로 인해, 부가물의 완전한 해리 (이는 상기 DE 제1 간행물의 교시에 따라 포름산의 분해 없이 발생함)가 달성될 수 있다. (사실상) 포름산-무함유 저부물은 소수성 아민 및 소수성 용매를 포함한다. 이는 추출 단계로 재순환된다.

[0009] EP 0 181 078 A 및 EP 0 126 524 A에는 전이 금속 촉매 및 3급 아민, 예컨대 C_1-C_{10}-트리알킬아민의 존재 하에 이산화탄소를 수소화시켜 포름산 및 3급 아민의 부가 화합물을 형성하고, 수소화 산출물을 후처리하여 촉매 및 저비점물을 분리하고, 보다 약하고 보다 높은 비점의 3급 아민, 특히 알킬이미다졸에 의해 아민 염기를 대체하며, 여기서 먼저 3급 아민을 분할하고, 후속적으로 증류 칼럼 내에서 새롭게 형성된 부가 화합물을 열 해리시킴으로써 포름산을 수득하는 방법이 기재되어 있다. EP 0 181 078 A, 도 1에 따르면, 이러한 목적을 위해, 포름산 및 아민을 포함하는 스트림은 칼럼 "30"의 중간 영역으로 공급된다. 열 해리에서 유리된 포름산은 오버헤드 생성물로 제거된다. 보다 약하고 보다 높은 비점의 3급 아민이 저부에 수집되고, 염기 교환 단계로 재순환된다.

[0010] WO 2008/116,799에는 전이 금속 촉매, 고비점 극성 용매, 예컨대 알콜, 에테르, 술포란, 디메틸 술폭시드 또는 아미드, 및 1개 이상의 히드록실 기를 보유하는 극성 아민의 존재 하에 이산화탄소를 수소화시켜 포름산 및 아민의 부가 화합물을 형성함으로써 포름산을 수득하는 방법이 개시되어 있다. WO 2008/116,799의 교시에 따르면, 수소화 산출물은 부가 화합물의 열 해리를 위해 증류 장치에 직접 공급될 수 있다. 이는 증류 칼럼, 및 짧은 체류 시간이 바람직한 경우에, 또한 박막 증발기 또는 강하막 증발기를 포함할 수 있다. 유리된 포름산은 오버헤드 생성물로서 제거된다. 극성 아민 및 극성 용매 및 분리되지 않은 촉매는 저부에서 수집되고, 수소화 단계로 재순환될 수 있다.

[0011] WO 2006/021,411에는 포름산 및 3급 아민의 부가 화합물 (4급 암모늄 포르메이트)의 열 해리에 의해 포름산을 수득하는 방법이 기재되어 있으며, 여기서 3급 아민은 105 내지 175℃의 비점을 갖는다. 알킬피리딘이 바람직한 3급 아민으로서 언급되어 있다. 3급 아민의 특정한 비등 범위는 수득된 포름산의 색 안정성을 증가시킨다. 사용되는 부가 화합물은 일반적으로 3급 아민 및 포름산 공급원으로부터 수득될 수 있다. 부가물 합성으로부터의 산출물은 유리하게는 먼저 휘발성 구성성분으로부터 유리된 다음, 열 해리로 공급된다. 열 해리는 통상적으로 증류 칼럼 내에서 수행되며, 여기서 포름산 및 아민을 포함하는 스트림은 WO 2006/021,411의 도 1에 따라 칼럼 (C)의 중간 영역 내로 공급된다. 유리된 포름산은 오버헤드 생성물로서 제거된다. 여전히 포름산의 잔류물을 포함할 수 있는 3급 아민은 액체 상에서 수집되고, 포름산 공급원으로 재순환될 수 있다.

[0012] EP 0 563 831 A에는 포름산 및 3급 아민의 부가 화합물 (4급 암모늄 포르메이트)의 열 해리에 의해 포름산을 수득하는 개선된 방법이 보고되어 있다. 사용되는 부가 화합물은 일반적으로 3급 아민 및 포름산 공급원으로부터 수득될 수 있다. 합성으로부터의 산출물은 유리하게는 먼저 휘발성 구성성분으로부터 유리된 다음, 열 해리를 위해 증류 칼럼의 중간부 내로 공급된다. 상기 개선은 2급 포름아미드의 존재 하에 부가 화합물의 열 해리를 수행하는 것을 본질적으로 포함하고, 이는 수득된 포름산의 색 안정성을 증가시킨다. 유리된 포름산은 오버헤드 생성물로서 제거된다. 3급 아민 및 2급 포름아미드는 액체 상에서 수집되고, 포름산 공급원으로 재순환될 수 있다.

[0013] PCT/EP2011/060770은 포름산 및 3급 아민 (I)을 포함하는 스트림의 열 분리에 의해 포름산을 수득하는 방법을 교시하며, 여기서 3급 아민 (I) 및 포름산 공급원을 배합하여 0.5 내지 5의 몰비로 포름산 및 3급 아민 (I)을 포함하는 액체 스트림을 생성하고, 그 안에 포함된 10 내지 100 중량%의 2차 성분을 분리하고, 생성된 액체 스트림으로부터 증류 장치 내에서 100 내지 300℃의 저부 온도 및 30 내지 3000 hPa의 압력에서 증류에 의해 포름산을 제거하고, 증류 장치로부터의 저부 산출물을 3급 아민 (I)이 풍부하고 포름산 공급원으로 재순환되는 상부 액체 상, 및 포름산이 풍부하고 2차 성분의 제거 및/또는 증류 장치로 재순환되는 하부 액체 상인 2개의 액체 상으로 분리된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명의 목적은, 선행 기술에 비해 이점을 가지며 고수율 및 고농도의 포름산을 생성할 수 있는, 포름산 및 3급 아민을 포함하는 스트림의 열 분리에 의해 포름산을 수득하는 개선된 방법을 발견하는 것이다. 특히, 개선된 방법은 또한 긴 작동 시간에 걸쳐 안정하게 기능하고, 포름산을 일정한 고순도로 제조하여야 한다. 상기 방법은 당연히 매우 간단하고 매우 낮은 에너지 소비로 수행될 수 있어야 한다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명자들은 놀랍게도

[0016] (a) 물의 존재 하에 3급 아민 (I) 및 포름산 공급원을 배합함으로써 포름산, 3급 아민 (I) 및 물을 포함하고 0.5 내지 5의 3급 아민 (I)에 대한 포름산의 몰비를 갖는 액체 스트림을 생성하고;

[0017] (b) 단계 (a)로부터 수득된 액체 스트림으로부터 물 및 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물을 분리하며, 여기서 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물은 단계 (a)로 공급된 3급 아민 (I) 중에 포함되고/거나 본 단계 (b)까지의 방법의 과정 동안 형성되고, 포름산 및 3급 아민 (I)을 포함하고 물 및 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물이 고갈된 액체 스트림을 수득하고;

[0018] (c) 단계 (b)로부터 수득된 포름산 및 3급 아민 (I)을 포함하는 액체 스트림으로부터 증류 장치 내에서 100 내지 300℃의 저부 온도 및 30 내지 3000 hPa abs의 압력에서 증류에 의해 포름산을 제거하고;

[0019] 여기서,

[0020] (b1) 단계 (b)에서 분리된 물 및 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물을 포함하는 스트림을 2개의 액체 상으로 분리하고;

[0021] (b2) 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물이 풍부한 상부 액체 상을 제거하고;

[0022] (b3) 하부의 물-포함 액체 상을 단계 (a)로 재순환시키는,

[0023] 포름산, 및 1013 hPa abs의 압력에서 포름산의 비점보다 5℃ 이상 더 높은 비점을 갖는 3급 아민 (I)을 포함하는 스트림의 열 분리에 의해 포름산을 수득하는 방법을 밝혀냈다.

[0024] 본 발명의 방법의 단계 (a)에 사용된 3급 아민 (I)은 1013 hPa abs의 압력에서 포름산의 비점보다 5℃ 이상 더 높은 비점을 갖는다. 사용되는 3급 아민 (I)은 바람직하게는 포름산의 비점보다 10℃ 이상, 특히 바람직하게는 50℃ 이상, 매우 특히 바람직하게는 100℃ 이상 더 높은 비점을 갖는다. 비점에 대한 상한값에는 제한을 둘 필요가 없는데, 왜냐하면 3급 아민 (I)의 매우 낮은 증기압은 기본적으로 본 발명의 방법에 유리하기 때문이다. 일반적으로, 3급 아민 (I)의 비점은 진공 내지 1013 hPa abs의 공지된 방법에 의해 임의로 외삽된 압력에서 500℃ 미만이다.

[0025] 단계 (a)에서 언급된 포름산 공급원은, 묽고/거나, 오염되고/거나, 화학적으로 결합된 형태의 포름산을 포함하거나 또는 화학 반응에 의해 포름산이 생성되는 전구체를 포함하는 스트림이다. 단계 (a)에서의 포름산 공급원은 궁극적으로 포름산의 직접 또는 간접 도입을 보장한다. 화학적으로 결합된 형태의 첨가는, 예를 들어 포름산, 및 3급 아민 (I) 이외의 아민의 착물, 염 또는 부가 화합물의 형태로 수행될 수 있다. 가능한 화학 반응은 원칙적으로 포름산이 생성되는 모든 화학 반응이다. 그러나, 메틸 포르메이트의 가수분해에 의한 포름산의 제조, 및 이산화탄소의 전이 금속-촉매 수소화에 의한 포름산의 제조는 본 특허 출원 당시에 특별한 산업적 중요성을 갖는다. 언급된 가능한 합성은 둘 다 당업계에 널리 공지되어 있으며, 다양한 변형 및 실시양태에 기재되어 있다. 화학 반응에 의해 포름산을 제조하기 위한 추가의 산업적으로 관련된 가능성은, 예를 들어 일산화탄소의 물과의 직접 반응이다.

[0026] 메틸 포르메이트의 가수분해의 경우에, 부가 화합물 형태로 3급 아민 (I)에 의한 가수분해에 의해 형성된 포름산을 트래핑하고, 이에 따라 가수분해 평형으로부터 이것을 끌어당기기 위해, 메틸 포르메이트, 물 및 3급 아민 (I)을 함께 또는 연속적으로 가수분해 반응기 내로 도입하는 것이 통상적이다. 이는 메틸 포르메이트의 보다 높은 전환을 달성하는 것을 가능하게 하고, 특히 유리하게는 후속적인 증류에 의해 미반응 물을 제거하는 것을 가능하게 한다.

[0027] 이산화탄소의 전이 금속-촉매 수소화의 경우에, 포름산 및 3급 아민 (I)을 포함하는 스트림을 수소화 그 자체로 형성하기 위해, 3급 아민 (I)을 일반적으로 수소화 반응기 내로 도입한다.

[0028] 포름산 및 3급 아민 (I)을 포함하는 스트림은 바람직하게는 단계 (a)에서 물 및 3급 아민 (I)의 존재 하에 메틸 포르메이트의 가수분해에 의해 생성된다. 단계 (a)에서 3급 아민 (I)의 존재 하에 묽은 포름산의 농도에 의한 포름산 및 3급 아민 (I)을 포함하는 스트림의 제조가 또한 바람직하다. 그러나, 포름산 및 3급 아민 (I)을 포함하는 스트림은, 특히 바람직하게는 단계 (a)에서 물 및 3급 아민 (I)의 존재 하에 메틸 포르메이트의 가수분해에 의해 생성된다.

[0029] 단계 (a)에서 3급 아민 (I) 및 포름산 공급원의 배합시 물의 함량은, 단계 (a)에서 생성된 액체 스트림이 포름산 및 3급 아민 (I) 뿐만 아니라 물도 포함하도록 설정되어야 한다. 따라서, 사용되는 물의 양을 결정함에 있어, 화학적으로 결합된 형태의 포름산을 포함하거나 또는 포름산이 단지 화학 반응에 의해 생성되는 전구체를

포함하는 포름산 공급원을 첨가하는 경우에, 물이 포름산의 유리에 요구되는지의 여부를 고려할 필요가 있다. 따라서, 예를 들어, 포름산이 일산화탄소 및 물로부터 및 당연히 또한 메틸 포르메이트의 바람직한 가수분해에서 제조되는 경우에, 물은 각 경우에 포름산을 제조하기 위해 화학적으로 소모된다. 상응하게는, 화학적으로 소모된 물의 양이 물의 첨가를 결정함에 있어 고려되어야 한다.

[0030] 3급 아민 (I) 및 포름산 공급원을 배합하는 것은 다양한 방식으로 수행될 수 있다. 포름산 공급원이 묽고/거나, 오염되고/거나, 화학적으로 결합된 형태의 포름산을 포함하는 스트림인 경우에, 3급 아민 (I)과의 단순한 접촉, 바람직하게는 혼합이 종종 충분하다. 이는, 예를 들어 바람직하게는 적합한 혼합 내부장치를 포함하는 튜브 내에서 수행될 수 있다. 접촉은 마찬가지로 다른 장치, 예를 들어 교반 용기에서 수행될 수 있다. 단계적인 배합, 즉 3급 아민 (I)이 포름산 공급원에 단계적으로 첨가되거나 또는 반대로 포름산 공급원이 3급 아민 (I)에 단계적으로 첨가되는 것이 또한 가능하고, 심지어 유리할 수 있다. 포름산 공급원이 포름산이 화학 반응에 의해 다수의 물질로부터 제조될 스트림인 경우에, 반응기 내의 개별 성분을 배합함으로써 포름산 공급원을 제조하는 것이 일반적으로 유리하다. 가능한 반응기는 특히 이러한 유형의 반응을 위한 당업자에게 공지된 반응기이다. 3급 아민 (I)은, 예를 들어 초기에 충전되거나, 포름산 공급원의 개별 성분과 동시에 도입되거나, 화학 반응의 과정 동안 도입되거나 또는 단지 화학 반응의 종결시에 도입될 수 있다. 다수의 반응기에 걸쳐 이들 개별 단계를 분배하는 것이 또한 가능하다. 3급 아민 (I) 및 포름산 공급원의 배합시에 포함된 열에 따라, 장치 그 자체 또는 이로부터 수득된 스트림을 냉각시키는 것이 유리할 수 있다.

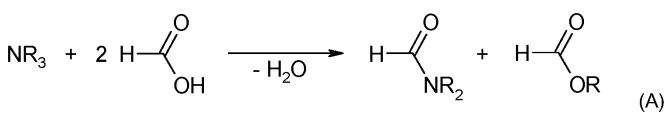
[0031] 3급 아민 (I) 및 포름산 공급원을 배합하는 적합한 방식은 당업계의 상용 지식을 기초로 하여 큰 어려움 없이 결정될 수 있다.

[0032] 단계 (a)에서 3급 아민 (I) 및 포름산 공급원의 배합시 생성된 액체 스트림은 0.5 내지 5의 3급 아민 (I)에 대한 포름산의 몰비를 갖는다. 몰비는 바람직하게는 ≥ 1 및 바람직하게는 ≤ 3이다. 언급된 몰비는, 그것이 단일 상 또는 다수의 상으로서 존재하는지의 여부에 상관없이, 전체 액체 스트림을 기반으로 한다.

[0033] 단계 (a)에서 생성된 포름산, 3급 아민 (I) 및 물을 포함하는 액체 스트림은, 일반적으로 스트림의 총량을 기준으로 하여 1 내지 99 중량%의 포름산 및 3급 아민 (I)의 농도를 갖는다. 언급된 스트림은 바람직하게는 ≥ 5 중량%, 특히 바람직하게는 ≥ 15 중량%, 및 또한 바람직하게는 ≤ 95 중량%, 특히 바람직하게는 ≤ 90 중량%의 포름산 및 3급 아민 (I)의 농도를 갖는다. 스트림의 100 중량%에 대한 잔류부는, 물, 가능하게는 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물, 및 본 명세서의 추가의 과정에서 정의될 2차 성분으로 구성된다. 이 잔류부를 기준으로 하여, 물의 중량 비율은 일반적으로, 1 내지 < 100%, 바람직하게는 ≥ 5%, 특히 바람직하게는 ≥ 10%, 및 또한 바람직하게는 ≤ 99%, 특히 바람직하게는 ≤ 95%이다.

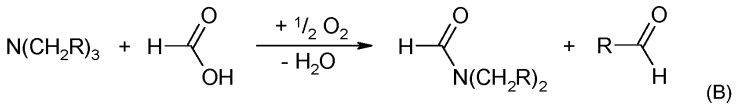
[0034] 포름산을 농축시키기 위해, 단계 (a)로부터 수득된 포름산 및 3급 아민 (I) 및 또한 물을 포함하는 액체 스트림으로부터 물을 분리하는 것이 적절하다. 본 발명의 문맥에서, 놀랍게도 이 단계에서 물 뿐만 아니라 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물을 분리하는 것이 가능하고 또한 특히 유리한 것으로 밝혀졌다. 이러한 이유로, 물 및 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물은 단계 (a)에서 수득된 액체 스트림으로부터 본 발명의 방법의 단계 (b)에서 분리되고, 여기서 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물은 단계 (a)로 공급된 3급 아민 (I)에 존재하고/거나 본 단계 (b)까지의 방법의 과정 동안 형성되어, 포름산 및 3급 아민 (I)을 포함하고 물 및 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물이 고갈된 액체 스트림을 제공한다.

[0035] 본 발명의 목적을 위해, 용어 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물은, 원래 존재하는 결합을 분리하는 3급 아민 (I)의 화학적 변환, 질소-탄소 결합의 새로운 형성, 또는 질소에 결합된 라디칼의 화학적 변환에 의해 형성된 화합물을 지칭한다. 따라서, 3급 아민 (I)이, 예를 들어 승온 및 승압에서 포름산의 존재 하에 분해되어, 본 발명의 방법의 개별 단계에서 우세한 바와 같이, 3급 아민 (I)의 라디칼에 의해 N,N-치환된 상응하는 포름아미드 및 3급 아민 (I)의 다른 라디칼을 포함하는 상응하는 포르메이트를 형성하는 경향이 있는 것으로 본 발명의 문맥에서 인지되었다. 3개의 동일한 라디칼 R, 예를 들어 C_5-C_8-알킬을 갖는 3급 아민 (I)의 경우에, 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물로서 상응하는 디알킬포름아미드 및 상응하는 알킬 포르메이트를 형성하는 상기 언급된 분해 반응은, 예를 들어 하기와 같을 것이다:

[0036] 

(A)

[0037] 게다가, 3급 아민 (I)이 또한, 예를 들어 승온에서 포름산 및 미량의 산소의 존재 하에 분해되고, 본 발명의 방법의 개별 단계에서 우세할 수 있는 바와 같이, 3급 아민 (I)의 라디칼에 의해 N,N-치환된 상응하는 포름아미드 및 다른 라디칼로부터 형성된 알데히드를 형성하는 경향이 있는 것으로 본 발명의 문맥에서 인지되었다. 3개의 동일한 라디칼 CH_2-R, 예를 들어 C_5-C_8-알킬을 갖는 3급 아민 (I)의 경우에, 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물로서 상응하는 디알킬포름아미드 및 상응하는 알칸알을 형성하는 상기 언급된 분해 반응은, 예를 들어 하기와 같을 것이다:

[0038] 

(B)

[0039] 본 발명의 방법에서 분리될 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물은 단계 (a)로 공급된 3급 아민 (I) 중에 존재하고/거나, 단지 본 단계 (b)까지의 방법의 과정 동안 형성된다. 따라서, 예를 들어 단계 (a)로 공급된 3급 아민 (I)이 그의 제조 또는 전처리의 결과로서 3급 아민 (I)의 다양한 유기 분해 생성물을 포함하는 것이 가능하다. 이는 일반적으로 단계 (c)에서 증류에 의해 포름산의 제거 후에 수득된 3급 아민 (I)이 단계 (a)로 재순환되는 경우이다. 그러나, 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물은 단지 적절한 조건 하의 단계 (a)에서 및/또는 단지 단계 (b)의 물의 제거에서 및/또는 단계 (a) 및 단계 (b) 사이의 임의적인 중간 단계에서 분리되어 전적으로 또는 3급 아민 (I)에 도입된 것에 추가하여 형성하는 것이 또한 가능하다.

[0040] 본 발명의 방법의 단계 (b)에서 통상적으로 분리된 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물의 양은 방법이 수행되는 방식에 따라 매우 다양할 수 있다. 여기서 결정적인 요소는 특히, 사용된 3급 아민 (I)의 순도, 단계 (c)에서 수득된 3급 아민 (I)의 재순환 여부, 상기 방법에서의 추가의 조건 (예를 들어, 개별 공정 단계에서의 온도, 압력, 산소의 존재, 농도비 등)이다. 일반적으로, 5 중량ppm 내지 5 중량%의 단계 (b)로 공급된 총 스트림의 양에 상응하는 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물의 양은 본 발명의 방법의 단계 (b)에서 분리된다. 여기서, 총 스트림은 단계 (b)로 공급된 전체 스트림, 즉 포름산, 3급 아민 (I), 물 및 임의의 추가의 성분을 포함하는 스트림이다. ≥ 10 중량ppm, 특히 바람직하게는 ≥ 30 중량ppm, 및 또한 바람직하게는 ≤ 2 중량%, 특히 바람직하게는 ≤ 1 중량%을 분리하는 것이 바람직하다.

[0041] 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물은, 이들이 본 발명에 따라 분리되지 않는 경우에, 방법에 불리한 효과를 가질 수 있다. 따라서, 이들은, 예를 들어 유형 및 농도에 따라, 단계 (c)에서 증류에 의해 수득된 포름산의 순도에 유해 효과를 갖거나, 또는 예를 들어 단계 (c)에서 높은 순도를 보장하기 위해 보다 복잡한 증류 장치를 필요로 하거나 (다수의 이론적 플레이트의 필요성), 또는 심지어 별도의 후-증류를 필요로 할 수 있다. 게다가, 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물은, 단계 (c)에서 증류에 의한 포름산의 제거 후에 수득된 3급 아민 (I)의 단계 (a)로의 재순환의 경우에, 방법 중에 축적되고, 수득된 포름산의 순도와 관련하여 상기 기재된 불리한 효과를 현저하게 증가시킬 수 있다. 추가로, 놀랍게도 본원에 하기 추가로 기재되고 단계 (c)의 증류 장치로부터의 저부물이 본 방법에서 개별 장소로 개별적으로 재순환되는 2개의 상으로 분리되는 추가의 특히 바람직한 변형에서, 상 분리의 품질은 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물의 함량 증가를 겪으며, 2개의 상을 점증적으로 혼합하거나, 극단적인 경우에 상 분리가 전혀 발생하지 않는 것으로 본 발명의 문맥에서 밝혀졌다. 그 결과, 바람직하지 않은 성분의 보다 높은 함량은 2개의 재순환 스트림으로 수송되고, 이는 방법에서 유량의 일반적인 증가로 이어지고, 이에 따라 궁극적으로 보다 큰 장치 및 라인, 및 또한 작동을 위한 증가된 에너지 소비로 이어진다.

[0042] 추가로, 놀랍게도 단계 (b)에서 분리된 물 및 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물을 포함하는 스트림은 2개의 액체 상으로 분리되는 것으로 본 발명의 문맥에서 밝혀졌다. 따라서, 본 발명의 단계 (b1)는 단계 (b)에서 2개의 액체 상으로 분리된 물 및 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물을 포함하는 스트림의 분리를 포함한다. 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물이 풍부한 상부 액체 상은 단계 (b2)에서 제거되고, 하부의 물-포함 액체 상은 단계 (b3)에서 단계 (a)로 재순환된다. 단계 (b2)에서 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물이 풍부한 상부 액체 상의 제거는, 예를 들어 연속적으로 또는 불연속적으로 수행될 수 있다. 이어서, 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물을 포함하는 산출물은, 예를 들어 폐기될 수 있으며, 여기서 열 이용이 문제가 된다. 그러나, 합성을 위해 산출물을 공급물 또는 원료로 사용하는 것이 또한 가능할 수 있다.

[0043] 단계 (a)에서 수득된 액체 스트림으로부터의 물 및 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물의 단계 (b)에서의 분리는 바람직하게는 증류에 의해 수행된다. 이 목적을 위해 가능한 증류 장치는 원칙적으로 이러한 분리 과제를 위한

당업자에게 공지된 장치이거나 또는 일반적인 기술적 지식을 사용하여 당업자에 의해 고안될 수 있다. 저부 온도는 유리하게는 100 내지 300℃, 바람직하게는 120 내지 290℃, 특히 바람직하게는 150 내지 280℃이고, 압력은 유리하게는 100 내지 4000 hPa abs 범위이다.

[0044] 단계 (b)에서, 하기에서 간단하게는 2차 성분으로 지칭될 추가의 성분은 당연히 또한 단계 (a)에서 수득된 액체 스트림으로부터 물 및 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물에 추가하여 분리될 수 있다. 여기서, 용어 2차 성분은 단계 (a)에서 수득된 액체 스트림에 포함되며 포름산, 3급 아민 (I), 물 또는 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물이 아닌 모든 성분을 지칭한다. 언급될 수 있는 예는 메탄올 (특히, 메틸 포르메이트의 가수분해의 경우에), 비가수분해된 메틸 포르메이트 (특히, 메틸 포르메이트의 가수분해의 경우에), 용해된 불활성 기체, 균질 촉매 (특히, 이산화탄소의 수소화의 경우에), 용해된 이산화탄소 또는 용해된 수소 (특히, 이산화탄소의 수소화의 경우에), 용매, 기타 성분이다.

[0045] 2차 성분이 필요한 경우에 분리될 수 있는 방식은 본 발명의 방법에 중요하지 않다. 따라서, 예를 들어 액체 혼합물의 분리에 통상적이고 공지된 방법을 사용하는 것이 가능하다. 증류에 의한 분리가 특히 언급될 수 있다. 따라서, 예를 들어 저비점 2차 성분, 예컨대 메탄올 또는 메틸 포르메이트는 증류 장치로부터의 상단에서 또는 측부 배출 스트림으로서 분리될 수 있다. 그러나, 고비점 2차 성분을 저부에서, 및 포름산 및 3급 아민 (I)을 포함하는 혼합물을 측부 스트림 또는 오버헤드 생성물로서 분리하는 것을 또한 고려할 수 있다. 증류에 의한 분리 이외에, 막, 흡수, 흡착, 결정화, 여과, 침강 또는 추출 공정이 또한 가능하다.

[0046] 또한 다양한 방법을 기초로 할 수 있는 다수의 분리 단계를 합하는 것이 당연히 또한 가능하다. 분리 단계 또는 분리 단계들의 고안은 통상적인 기술적 지식을 사용하여 착수될 수 있다.

[0047] 단계 (b)에서 가능한 2차 성분의 제거는 원칙적으로 물 및 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물의 제거 전후에 수행될 수 있다. 순서를 결정함에 있어 결정적인 요소는 주로 실용적인 측면이고, 하나 이상의 증류 단계가 사용되는 경우에는, 상응하는 물질의 특성이다. 메틸 포르메이트를 포름산 공급원으로 사용하는 경우에 메탄올 및/또는 미반응 메틸 포르메이트가 증류에 의해 분리되는 경우에, 이들은 비점의 위치로 인해, 예를 들어 마찬가지로 증류에 의해, 물 및 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물의 제거 전에 분리된다.

[0048] 단계 (b)에서 분리된 물의 양은, 본 발명의 방법에서, 일반적으로 단계 (a)로부터의 스트림에 포함된 물의 양의 10 내지 100%이다. ≥ 20%, 특히 바람직하게는 ≥ 30%, 및 또한 바람직하게는 ≤ 97%, 특히 바람직하게는 ≤ 95%의 단계 (a)로부터의 스트림에 포함된 물의 양을 단계 (b)에서 분리하는 것이 바람직하다.

[0049] 물론, 단계 (b) 이외의 추가의 공정 단계가 본 발명의 방법에서 단계 (a) 및 (c) 사이에 수행될 수 있다.

[0050] 최종적으로, 포름산은 단계 (b)로부터 수득된 액체 스트림으로부터 증류 장치 내에서 80 내지 300℃, 바람직하게는 100 내지 300℃의 저부 온도 및 30 내지 3000 hPa abs의 압력에서 증류에 의해 제거된다. 이 목적을 위한 증류 장치로서, 이러한 분리 과제를 위한 당업자에게 공지된 장치를 사용하거나 또는 일반적인 기술적 지식을 사용하여 당업자에 의해 고안될 수 있는 것이 원칙적으로 가능하다.

[0051] 증류 장치는 통상적으로 내부장치를 갖는 실제 칼럼 본체 뿐만 아니라, 특히 오버헤드 응축기 및 저부 증발기를 포함한다. 게다가, 이들은 당연히 또한 추가의 주변 장치 또는 내부장치, 예를 들어 공급 라인 중의 플래쉬 용기 (예를 들어, 공급물 중의 기체 및 액체를 칼럼 본체로 분리하기 위한), 중간 증발기 (예를 들어, 방법의 개선된 열 통합을 위한) 또는 에어로졸 형성을 방지하거나 감소시키기 위한 내부장치 (예를 들어, 가열가능한 트레이, 데미스터, 코어레서 또는 심층 확산 필터)를 포함할 수 있다. 칼럼 본체는, 예를 들어 규칙 패킹, 랜덤 패킹 요소 또는 트레이가 구비될 수 있다. 요구되는 이론적 플레이트의 수는, 특히 3급 아민 (I)의 유형, 단계 (c)에서 증류 장치로의 공급물 중의 포름산 및 3급 아민 (I)의 농도, 및 포름산의 목적하는 농도 또는 목적하는 순도에 좌우되며, 통상의 방식으로 당업자에 의해 결정될 수 있다. 요구되는 이론적 플레이트의 수는, 일반적으로 ≥ 3개, 바람직하게는 ≥ 6개, 특히 바람직하게는 ≥ 7개이다. 원칙적으로 상한치는 없다. 그러나, 실질적인 이유를 위해 ≤ 70개, 임의로 ≤ 50개의 이론적 플레이트, 또는 심지어 ≤ 30개의 이론적 플레이트를 일반적으로 사용하는 것이 통상적이다.

[0052] 단계 (b)로부터의 포름산 및 3급 아민 (I)을 포함하는 스트림은, 예를 들어 측부 스트림으로서 증류 장치 내 칼럼 본체로 공급될 수 있다.

[0053] 플래쉬 증발기는, 예를 들어 임의로 또한 상기 첨가에 선행할 수 있다. 가능한 한 적은 양으로 증류 장치 내로 공급된 스트림 상의 열 응력을 유지하기 위해, 증류 장치의 상대적으로 낮은 영역에서 이를 공급하는 것이 일반적으로 유리하다. 따라서, 단계 (c)에서, 포름산 및 3급 아민 (I)을 포함하는 스트림은 바람직하게는, 하부

1/4의 영역, 바람직하게는 하부 1/5의 영역, 특히 바람직하게는 하부 1/6의 영역의 존재하는 이론적 플레이트에 공급되며, 여기서 저부 내로의 직접 도입은 당연히 또한 여기에 포함된다.

[0054] 대안으로서, 단계 (c)에서, 단계 (b)로부터의 포름산 및 3급 아민 (I)을 포함하는 상기 스트림을 증류 장치의 저부 증발기 내로 공급하는 것이 바람직하다.

[0055] 증류 장치는 100 내지 300℃의 저부 온도 및 30 내지 3000 hPa abs의 압력에서 작동된다. 증류 장치는 바람직하게는 ≥ 120℃, 특히 바람직하게는 ≥ 140℃, 및 바람직하게는 ≤ 220℃, 특히 바람직하게는 ≤ 200℃의 저부 온도에서 작동된다. 압력은 바람직하게는 ≥ 30 hPa abs, 특히 바람직하게는 ≥ 60 hPa abs, 및 바람직하게는 ≤ 1500 hPa abs, 특히 바람직하게는 ≤ 500 hPa abs이다.

[0056] 증류 장치로의 포름산 및 3급 아민 (I)을 포함하는 공급물의 조성 및 기원에 따라, 포름산은 증류 장치로부터 오버헤드 생성물 및/또는 부산물로서 수득될 수 있다. 공급물이 포름산의 비점보다 더 낮은 비점을 갖는 구성성분을 포함하는 경우에, 오버헤드 생성물로서 이들을 분리하고 상기 증류 내의 측부 배출에서 포름산을 분리하는 것이 유리할 수 있다. 공급물 중의 가능한 분해된 기체 (예를 들어, 일산화탄소 또는 이산화탄소)의 경우에, 오버헤드 생성물로서 이들과 함께 포름산을 분리하는 것이 일반적으로 또한 가능하다. 공급물이 포름산의 비점보다 더 높은 비점을 갖는 구성성분을 포함하는 경우에, 포름산은 바람직하게는 오버헤드 생성물로서, 그러나 임의로 그 대신에 또는 추가로 측부 배출에서의 제2 스트림 형태로 증류에 의해 분리된다. 포름산의 비점보다 더 높은 비점을 갖는 구성성분은 각 경우에 바람직하게는 추가의 측부 스트림에서 취출된다. 2차 성분을 포함하는 측부 스트림은 2차 성분을 분리하기 위해 단계 (b)로 임의로 재순환될 수 있다.

[0057] 100 중량% 이하의 함량을 갖는 포름산은 이런 방식으로 수득될 수 있다. 일반적으로, 75 내지 99.995 중량%의 포름산 함량은 문제 없이 달성될 수 있다. 100 중량%까지의 나머지는 주로 물이고, 여기서 기타 성분, 예컨대 용매 또는 가능한 분해 생성물은 증류 장치 내로 도입된 포름산 및 3급 아민 (I) 이외의 물질로서 당연히 또한 고려될 수 있다. 따라서, 물은 예를 들어 증류 장치로의 공급물 중에 포함될 수 있거나, 또는 달리 또한 포름산의 분해에 의해 열 분리에서만 소량으로 형성될 수 있다.

[0058] 오버헤드 또는 부산물로서 95 내지 100 중량%의 함량을 갖는 진한 포름산의 단리에서, 물은 분할된 포름산의 일부와 함께 측부 스트림에서 배출된다. 측부 스트림의 포름산 함량은 전형적으로 75 내지 95 중량%이다. 측부 스트림 중의 수성 포름산은 물을 분리하기 위해 단계 (b)로 임의로 재순환될 수 있다.

[0059] 그러나, 공동 오버헤드 또는 측부 스트림에서 분할된 물 및 포름산을 배출하는 것이 또한 가능하다. 이런 방식으로 수득된 생성물의 포름산 함량은 이어서 일반적으로 85 내지 95 중량%이다.

[0060] 특히, 산화에 의해 형성된 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물의 형성을 주로 억제하기 위해, 특별히 증류 장치가 0.1 MPa abs 미만의 압력에서 작동되는 경우에, 특히 잘 밀봉된 플랜지 연결부 (예를 들어, 콤 프로파일 밀봉 또는 용접 립 밀봉을 갖는 것)의 사용에 의해 또는 질소-블랭킷 플랜지 연결부에 의해, 설치 동안에 특별히 주의하여 다수의 연결부, 포트 및 플랜지를 통한 산소의 관입을 방지하거나 또는 극히 낮게 최소한 유지하는 것이 특히 유리하다. 적합한 플랜지 연결부는, 예를 들어 DE 10 2009 046 310 A1에 개시되어 있다.

[0061] 본 발명의 방법에 의해 수득될 수 있는 포름산은 낮은 색수 및 또한 높은 색수 안정성을 갖는다. 일반적으로, ≤ 20 APHA, 특히 심지어 ≤ 10 APHA, 가능하게는 심지어 ≤ 5 APHA의 색수가 문제 없이 달성될 수 있다. 심지어 수주 동안 저장시에도, 색수는 실질적으로 일정하게 유지되거나, 또는 단지 유의하지 않게 증가한다.

[0062] 단계 (b)에서 본 발명에 따른 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물의 제거로 인해, 상기 분해 생성물이 일반적으로 ≤ 70 중량ppm, 바람직하게는 ≤ 30 중량ppm, 매우 특히 바람직하게는 ≤ 20 중량ppm의 농도로 존재하는 특히 순수한 포름산이 추가의 경비 없이 수득될 수 있다.

[0063] 2차 성분의 함량은 또한 극히 낮고, 일반적으로 ≤ 100 중량ppm, 바람직하게는 ≤ 50 중량ppm, 매우 특히 바람직하게는 ≤ 25 중량ppm이다.

[0064] 특히 예를 들어 다양한 순도 및 농도의 포함된 물질, 반응 부산물, 불순물 및/또는 포름산 분획을 수반하는 추가의 분획이 유리 포름산 및 아민 (I)-포함 저부 생성물에 추가하여 수득될 경우에, 단계 (c)에서 다수의 증류 장치를 사용하는 것이 또한 유리할 수 있다.

[0065] 포름산을 분리하기 위한 증류 장치는 당연히 또한 열적으로 연결된 증류 칼럼으로서 또는 분할 벽 칼럼으로서 구성될 수 있다.

[0066] 본 발명의 방법의 바람직한 변형에서, (i) 단계 (a)에서 메틸 포르메이트를 포함하는 포름산 공급원을 사용하고, 그로부터 메틸 포르메이트의 가수분해에 의해 포름산, 3급 아민 (I), 물 및 메탄올을 포함하는 액체 스트림을 수득하고; (ii) 단계 (b)에서 단계 (a)로부터 수득된 스트림으로부터 메틸 포르메이트의 해리에 의해 형성된 메탄올을 포함하는 추가의 스트림을 분리한다. 이어서, 분리된 메탄올은, 예를 들어 메틸 포르메이트의 합성에서 재사용될 수 있다. 메탄올이 물보다 현저하게 더 낮은 비점을 가지며, 이에 따라 메탄올, 물, 포름산 및 3급 아민 (I)을 포함하는 상응하는 혼합물로부터 증류에 의해 상대적으로 용이하게 분리될 수 있기 때문에, 단계 (a)로부터 수득된 스트림으로부터 개별 스트림으로서 메탄올을 즉시 분리하는 것이 상기 변형에서 유리하다.

[0067] 메탄올이 이전 단락에서 기재된 변형에서 분리되는 경우에, (i) 단계 (b)에서 단계 (a)로부터 수득된 스트림으로부터 미반응 메틸 포르메이트를 포함하는 추가의 스트림을 마찬가지로 즉시 분리하고; (ii) 분리된 메틸 포르메이트를 단계 (a)로 재순환시키는 것이 특히 유리하다. 이런 방식으로, 사용된 메틸 포르메이트를 기재로 하는 포름산의 수율은 현저하게 증가될 수 있다. 메틸 포르메이트가 메탄올보다 현저하게 더 낮은 비점을 가지며, 이에 따라 메틸 포르메이트, 메탄올, 물, 포름산 및 3급 아민 (I)을 포함하는 상응하는 혼합물로부터 증류에 의해 훨씬 더 용이하게 분리될 수 있기 때문에, 단계 (a)로부터 수득된 스트림으로부터 개별 스트림으로서 메틸 포르메이트 및 메탄올을 즉시 분리하는 것이 상기 변형에서 유리하다. 이는, 예를 들어 메틸 포르메이트가 제1 칼럼에서 분리되고 메탄올이 제2 칼럼에서 분리된 2개의 개별 증류 장치에서 수행될 수 있다. 그러나, 예를 들어 단일 증류 장치에서 개별 스트림에서 2종의 성분을 분리하는 것이 또한 가능하다. 예를 들어, 메틸 포르메이트는 오버헤드 생성물로서 수득될 수 있고, 메탄올은 측부 스트림 생성물로서 수득될 수 있다.

[0068] 단계 (a)에서의 메틸 포르메이트의 가수분해는 통상적으로 80 내지 150℃의 온도 범위 및 0.4 내지 25 MPa abs의 압력 범위에서 일어난다. 유체 스트림의 발열 반응이 단계 (a)에서 가수분해를 수행하기 위한 장치로서 가능한 모든 장치를 사용하는 것이 원칙적으로 가능하다. 언급될 수 있는 예는 내부장치가 없거나 내부장치 (예를 들어, 베드, 충전재, 천공 플레이트 등)이 있는 각 경우에, 교반 용기, 튜브 반응기 또는 쉘-및-튜브 반응기이다. 가수분해는 바람직하게는 단열적으로 또는 열의 제거로 수행된다.

[0069] 본 발명의 방법의 또 다른 바람직한 변형에서, (i) 단계 (a)에서 이산화탄소, 수소 및 균질 촉매를 포함하는 포름산 공급원을 메탄올의 존재 하에 사용하고, 그로부터 이산화탄소의 균질 촉매 수소화에 의해 포름산, 3급 아민 (I), 물 및 메탄올을 포함하는 액체 스트림을 수득하고, (ii) 단계 (b)에서 단계 (a)로부터 수득된 스트림으로부터 메탄올을 포함하는 추가의 스트림을 분리하고, 분리된 메탄올을 단계 (a)로 재순환시킨다. 상기 변형에서, 메탄올 및 물은 무엇보다도 극성 용매로서 작용한다.

[0070] 물 및 메탄올의 존재 하에 이산화탄소의 포름산으로의 균질 촉매 수소화의 구체적 단계 및 공정 특징은 PCT/EP 2011/060012에 기재되어 있다.

[0071] 균질 촉매로서, 주기율표의 8, 9 또는 10족의 성분을 포함하는 금속-유기 착물을 사용하는 것이 바람직하다. 착물은 바람직하게는, 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 1개 이상의 비분지형 또는 분지형, 비-시클릭 또는 시클릭 지방족 라디칼을 갖는 1개 이상의 포스핀 기를 추가로 포함하며, 여기서 개별적인 탄소 원자는 또한 >P-에 의해 치환될 수 있다. 수소화는 바람직하게는, 20 내지 200℃ 및 0.2 내지 30 MPa abs에서 수행된다. 수소화 단계 (a)로부터의 산출물은 바람직하게는 2-상 혼합물이다. 상부 상은 3급 아민 (I) 및 균질 촉매를 포함하는 한편, 하부 상은 포름산, 3급 아민 (I), 물, 메탄올 및 마찬가지로 균질 촉매를 포함한다. 2개의 상은 분리되고, 3급 아민 (I) 및 균질 촉매를 포함하는 상부 상은 수소화 단계 (a)로 재순환된다. 포름산, 3급 아민 (I), 물, 메탄올 및 균질 촉매를 포함하는 하부 상은 바람직하게는 3급 아민 (I)로 추출되어 그 안에 존재하는 대부분의 균질 촉매를 추출하고, 이것을 3급 아민 (I)과 함께 마찬가지로 수소화 단계 (a)로 재순환시킨다. 이어서, 포름산, 3급 아민 (I), 물 및 메탄올을 포함하는 하부 상의 잔류물이 단계 (b)로 재순환되어, 이어서 상기 기재된 바와 같이, 메탄올 및 본 발명에 따라 물 및 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물을 분리한다.

[0072] 추가의 후처리에 관하여, 보충 정보의 목적을 위해, PCT/EP 2011/060012에서 언급된 구체적 단계 및 공정 특징이 또한 언급될 수 있다.

[0073] 본 발명의 방법의 바람직한 실시양태에서, 단계 (a)에서 사용되는 3급 아민 (I) 및 단계 (c)에서 언급된 증류 장치 내에서의 분리 정도는 2개의 액체 상이 단계 (c)에서 언급된 증류 장치로부터의 저부 산출물 중에 형성되도록 선택되고,

[0074] (d) 단계 (c)에서 언급된 증류 장치로부터의 저부 산출물을 0 내지 0.5의 3급 아민 (I)에 대한 포름산의 몰비를 갖는 상부 액체 상 및 0.5 내지 5의 3급 아민 (I)에 대한 포름산의 몰비를 갖는 하부 액체 상인 2개의 액체 상으로 분리하고;

[0075] (e) 단계 (d)에서의 상 분리로부터의 상부 액체 상을 단계 (a)로 재순환시키고;

[0076] (f) 단계 (d)에서의 상 분리로부터의 하부 액체 상을 단계 (b) 및/또는 (c)로 재순환시킨다.

[0077] 2개의 액체 상의 형성은 주로 2개의 상의 화학적 및 물리적 특성에 의해 결정된다. 이들은 다시 사용되는 3급 아민 (I)의 선택에 의해, 증류 장치 내에서의 분리 정도에 의해, 및 또한 임의의 추가의 성분, 예컨대 용매의 존재 및 이들의 농도에 의해 영향을 받을 수 있다.

[0078] 본 목적을 위해, 분리 정도는 하기 지수이며,

[0079] $$\frac{m_{\text{포름산}}(\text{단계(c)로의 공급 스트림})[g/h] - m_{\text{포름산}}(\text{저부 산출물})[g/h]}{m_{\text{포름산}}(\text{단계(c)로의 공급 스트림})[g/h]} \cdot 100\,\%$$

[0080] 여기서 "$m_{\text{포름산}}$(단계 (c)로의 공급 스트림)"은 증류 장치로의 단위 시간당 공급된 포름산의 양이고, "$m_{\text{포름산}}$(저부 산출물)"은 저부 산출물에서 단위 시간당 배출된 포름산의 양에 상응한다. 본 발명의 방법의 이러한 바람직한 실시양태에서, 선택된 분리 정도는 일반적으로 ≥ 10%, 바람직하게는 ≥ 25%, 특히 바람직하게는 ≥ 40%, 및 일반적으로 ≤ 99.9%, 바람직하게는 ≤ 99.5%, 특히 바람직하게는 ≤ 99.0%이다. 분리 정도는, 예를 들어 증류 장치에서 온도 및 압력 상태 및 증류 장치에서 체류 시간에 의해 용이하게 영향을 받을 수 있다. 이것은 단순한 시험에 의해서, 임의로는 또한 본 발명에 따른 방법의 작동 동안에 결정될 수 있다.

[0081] 3급 아민 (I) 또는 임의의 추가의 바람직한 용매의 적합성은, 예를 들어 구상되는 조건 하에 상의 수가 결정되는 단순한 시험으로 결정될 수 있다.

[0082] 상 분리는 예를 들어 증류 장치의 하류에 위치된 개별 상 분리기에서 수행될 수 있다. 그러나, 증류 장치의 저부 영역 내로, 저부 증발기의 영역 내에 또는 달리 저부 증발기 순환의 영역 내에 상 분리기를 통합시키는 것이 또한 가능하다. 여기서, 예를 들어 원심 분리기를 사용하는 것이 또한 가능하거나, 심지어 유리할 수 있다.

[0083] 2개의 액체 상의 형성이 또한 2개의 상의 화학적 및 물리적 특성에 추가하여 온도의 영향을 받으며, 혼화성은 일반적으로 온도에 따라 증가하기 때문에, 상 분리를 개선시키기 위해 이전에 선택된 저부 온도보다 낮은 온도에서 상 분리를 작동시키는 것이 유리할 수 있다. 이 목적을 위해, 저부 산출물은 통상적으로 중간 열 교환기 내에서 30 내지 180℃ 범위의 온도로 냉각된다. 상 분리는 바람직하게는 ≥ 50℃의 온도 및 ≤ 160℃의 온도, 특히 바람직하게는 ≤ 130℃의 온도에서 수행된다.

[0084] 단계 (d)에서의 상부 액체 상은 일반적으로 0 내지 0.5, 바람직하게는 ≥ 0.005, 특히 바람직하게는 ≥ 0.015, 및 바람직하게는 ≤ 0.25, 특히 바람직하게는 ≤ 0.125의 3급 아민 (I)에 대한 포름산의 몰비를 갖는다. 단계 (d)에서의 하부 상은 일반적으로 0.5 내지 4, 바람직하게는 ≥ 0.75, 특히 바람직하게는 ≥ 1, 및 바람직하게는 ≤ 3.5, 특히 바람직하게는 ≤ 3의 3급 아민 (I)에 대한 포름산의 몰비를 갖는다. 그러나, 아민의 선택에 따라, 물론 포름산을 포함하는 상이 상부 상을 형성하고, 0 내지 0.5의 아민에 대한 포름산의 몰비를 갖는 아민 상이 하부 상을 형성하는 것이 또한 가능할 수 있다. 단지 중요한 것은 상 분리가 일어나는 것이고, 여기서 하나의 상은 일반적으로 0 내지 0.5의 3급 아민에 대한 포름산의 몰비를 가지며, 제2 상은 일반적으로 0.5 내지 4의 3급 아민에 대한 포름산의 몰비를 갖는다. 상부 상은 바람직하게는, 일반적으로 0 내지 0.5의 3급 아민에 대한 포름산의 몰비를 갖는 것이며, 하부 상은 바람직하게는, 일반적으로 0.5 내지 4의 3급 아민에 대한 포름산의 몰비를 갖는 것이다.

[0085] 게다가, 저부 산출물 중에서 3급 아민 (I)에 대한 포름산의 몰비가 0.1 내지 2.0인 방식으로 단계 (c)에서 언급된 증류 장치의 분리 정도를 선택하는 것이 본 발명의 방법에서 유리하다. 본 발명의 목적을 위해, 저부 산출물은 증류 장치를 나오고 단계 (d)에서 2개의 액체 상으로 분리된 액체 저부 축합물의 전체이다. 저부 축합물이, 예를 들어 증류 장치의 저부, 저부 증발기의 저부 또는 둘 다로부터 직접 기인하는지의 여부는 중요하지 않다. 단계 (c)에서 언급된 증류 장치의 분리 정도는 바람직하게는, 저부 산출물 중에서 3급 아민 (I)에 대한 포름산의 몰비가 바람직하게는 ≤ 1.5이 되도록 선택된다.

[0086] 단계 (e)에 따라 단계 (d)에서의 상 분리로부터의 상부 액체 상의 단계 (a)로의 바람직한 재순환의 결과로서, 상부 액체 상에 포함된 3급 아민 (I)은 포름산 및 3급 아민 (I)을 포함하는 스트림의 추가의 생성을 위해, 포름

산 공급원과 조합하여 사용될 수 있다. 일반적으로, 10 내지 100%, 바람직하게는 50 내지 100%, 특히 바람직하게는 80 내지 100%, 매우 특히 바람직하게는 90 내지 100%, 특히 95 내지 100%의 상부 액체 상이 단계 (a)로 재순환된다.

[0087] 물론, 추가의 공정 단계가 상부 액체 상의 재순환으로 통합되는 것이 또한 가능하다. 비제한적 예로서, 바람직하지 않은 수반되는 물질, 반응 부산물 또는 불순물을 제거하기 위해, 재순환될 상부 상 또는 그 안에 포함된 3급 아민 (I)의 정제가 언급될 수 있다. 중간 공정 단계의 유형은 원칙적으로 어떠한 한계도 적용되지 않는다. "퍼지 스트림"으로서 표적화된 방식으로 상부 액체 상의 일부를 제거하는 것이 또한 가능하다. 3급 아민 (I)의 손실량 또는 상기의 손실되었던 양은, 예를 들어 재순환 스트림을 통해 또는 단계 (a) 내로 직접 도입될 수 있는 신선한 3급 아민 (I)에 의해 당연히 다시 대체될 수 있다.

[0088] 단계 (f)에 따라 단계 (d)에서의 상 분리로부터의 하부 액체 상의 단계 (b) 및/또는 (c)로의 바람직한 재순환은, 하부 액체 상에 포함된 포름산이 마찬가지로 증류에 의한 제거에 의해 포름산을 단리하는데 이용되는 것을 가능하게 한다. 따라서, 바람직한 실시양태에 따라, 하부 액체 상은 (i) 단계 (b)로, (ii) 부분적으로 단계 (b) 및 부분적으로 단계 (c)로, 또는 (iii) 단계 (c)로 재순환될 수 있다. 그러나, 일반적으로 포름산 및 3급 아민 (I)을 포함하는 하부 액체 상의 스트레싱이 통상적으로 이 경우에 가장 낮고, 단계 (b)에서의 스트림의 양이 증가되지 않으며, 이는 달리 상응하게 큰 차원의 결과를 가질 것이기 때문에 단계 (c)로 재순환되는 것이 바람직하다. 일반적으로, 10 내지 100%, 바람직하게는 50 내지 100%, 특히 바람직하게는 80 내지 100%, 매우 특히 바람직하게는 90 내지 100%, 특히 95 내지 100%의 하부 액체 상이 단계 (b) 및/또는 (c)로 재순환된다.

[0089] 그러나, 상기 언급된 단계 (b) 및/또는 (c)로의 재순환에 추가하여 하부 액체 상의 추가의 부분을 단계 (a)로 재순환시키는 것이 또한 가능하다. 이는, 예를 들어 포름산이 이산화탄소의 전이 금속-촉매 수소화에 의해 생성되는 경우에 유리한데, 그 이유는 이는 일반적으로, 하부 액체 상 중에 마찬가지로 축적되는 극성 용매의 존재 하에 수행되고, 이에 따라 단계 (a)로 재순환될 수 있기 때문이다.

[0090] 물론, 추가의 공정 단계가 하부 액체 상의 재순환으로 통합되는 것이 또한 가능하다. 비제한적 예로서, 바람직하지 않은 수반되는 물질, 반응 부산물 또는 추가의 불순물을 제거하기 위해, 재순환될 하부 액체 상 또는 그 안에 포함된 3급 아민 (I) 및/또는 그 안에 포함된 포름산의 정제가 여기서 역시 언급될 수 있다. 중간 공정 단계의 유형은 또한 원칙적으로 어떠한 한계도 적용되지 않는다. 예를 들어 바람직하지 않은 수반되는 물질, 반응 부산물 또는 추가의 불순물을 제거하기 위해, "퍼지 스트림"으로서 표적화된 방식으로 하부 액체 상의 일부를 배출하는 것이 또한 가능하다.

[0091] 본 발명의 방법에 바람직하게 사용되는 3급 아민 (I)은 하기 화학식 Ia를 갖는다.

[0092] <화학식 Ia>

[0093] $NR^1R^2R^3$

[0094] 상기 식에서, 라디칼 R^1 내지 R^3은 동일하거나 상이하고, 각각 서로 독립적으로 각 경우에 1 내지 16개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 비분지형 또는 분지형, 비-시클릭 또는 시클릭, 지방족, 아르지방족 또는 방향족 라디칼이고, 여기서 개별 탄소 원자는 또한 서로 독립적으로 -O- 및 >N-으로 이루어진 군으로부터 선택된 헤테로 기에 의해 대체될 수 있고, 2개 또는 모든 3개의 라디칼이 또한 서로 연결되어 4개 이상의 원자를 포함하는 쇄를 형성할 수 있다.

[0095] 적합한 아민의 예는 다음과 같다:

[0096] • 트리-n-프로필아민 ($bp_{1013\ hPa}$ = 156℃), 트리-n-부틸아민, 트리-n-펜틸아민, 트리(3-메틸부틸)아민, 트리-n-헥실아민, 트리-n-헵틸아민, 트리-n-옥틸아민, 트리-n-노닐아민, 트리-n-데실아민, 트리-n-운데실아민, 트리-n-도데실아민, 트리-n-트리데실아민, 트리-n-테트라데실아민, 트리-n-펜타데실아민, 트리-n-헥사데실아민, 트리(2-에틸헥실)아민, 트리(2-프로필헵틸)아민.

[0097] • 디메틸데실아민, 디메틸도데실아민, 디메틸테트라데실아민, 에틸-디(2-프로필)아민 ($bp_{1013\ hpa}$ = 127℃), 디-n-옥틸메틸아민, 디-n-헥실메틸아민, 디-n-헥실(2-메틸프로필)아민, 디-n-헥실(3-메틸부틸)아민, 메틸-디(2-에틸헥실)아민, 디-n-헥실(1-메틸-n-헥실)아민, 디-2-프로필데실아민.

[0098] • 트리시클로펜틸아민, 트리시클로헥실아민, 트리시클로헵틸아민, 트리시클로옥틸아민, 및 1개 이상의 메틸,

에틸, 1-프로필, 2-프로필, 1-부틸, 2-부틸 또는 2-메틸-2-프로필 기에 의해 치환된 그의 유도체.

[0099] • 디메틸시클로헥실아민, 메틸디시클로헥실아민, 디에틸시클로헥실아민, 에틸디시클로헥실아민, 디메틸시클로펜틸아민, 메틸디시클로펜틸아민, 메틸디시클로헥실아민.

[0100] • 트리페닐아민, 메틸디페닐아민, 에틸디페닐아민, 프로필디페닐아민, 부틸디페닐아민, 2-에틸헥실디페닐아민, 디메틸페닐아민, 디에틸페닐아민, 디프로필페닐아민, 디부틸페닐아민, 비스(2-에틸헥실)페닐아민, 트리벤질아민, 메틸디벤질아민, 에틸디벤질아민, 및 1개 이상의 메틸, 에틸, 1-프로필, 2-프로필, 1-부틸, 2-부틸 또는 2-메틸-2-프로필 기에 의해 치환된 그의 유도체.

[0101] • 1,5-디(1-피페리딜)펜탄, N-C_1-C_{12}-알킬피페리딘, N,N-디-C_1-C_{12}-알킬피페라진, N-C_1-C_{12}-알킬피롤리딘, N-C_1-C_{12}-알킬이미다졸, 및 1개 이상의 메틸, 에틸, 1-프로필, 2-프로필, 1-부틸, 2-부틸 또는 2-메틸-2-프로필 기에 의해 치환된 그의 유도체.

[0102] • 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데스-7-엔 ("DBU"), 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄, N-메틸-8-아자비시클로[3.2.1]옥탄 ("트로판"), N-메틸-9-아자비시클로[3.3.1]노난 ("그라나탄"), 1-아자비시클로[2.2.2]옥탄 ("퀴누클리딘"), 7,15-디아자테트라시클로[7.7.1.$0^{2,7}$.$0^{10,15}$]헵타데칸 ("스파르테인").

[0103] 본 발명의 방법에서 다양한 3급 아민 (I)의 혼합물을 사용하는 것이 당연히 또한 가능하다. 당연히, 사용되는 모든 3급 아민 (I)은 이어서 바람직하게는 1013 hPa abs의 압력에서 포름산의 비점보다 5℃ 이상 더 높은 비점을 갖는다.

[0104] 상기 기재된 화학식 Ia의 3급 아민 중에서, 라디칼 R^1 내지 R^3이 동일하거나 상이하고, 각각 서로 독립적으로 각 경우에 1 내지 16개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 비분지형 또는 분지형, 비-시클릭 또는 시클릭, 지방족, 아르지방족 또는 방향족 라디칼이고, 여기서 개별 탄소 원자는 또한 서로 독립적으로 -O- 및 >N-으로 이루어진 군으로부터 선택된 헤테로 기에 의해 대체될 수 있고, 2개 또는 모든 3개의 라디칼이 또한 서로 연결되어 4개 이상의 원자를 포함하는 포화 쇄를 형성할 수 있는 것이 다시 바람직하다.

[0105] 2개의 수소 원자를 갖는 알파-탄소 원자, 즉 아민 질소 원자에 직접 결합된 탄소 원자 상의 1개 이상의 라디칼이 바람직하다.

[0106] 본 발명의 방법에서, 라디칼 R^1 내지 R^3이 C_1-C_{12}-알킬, C_5-C_8-시클로알킬, 벤질 및 페닐로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는 화학식 Ia의 아민을 3급 아민 (I)로서 사용하는 것이 특히 바람직하다.

[0107] 화학식 Ia의 포화 아민을 본 발명의 방법에서 3급 아민 (I)로서 사용하는 것이 매우 특히 바람직하다.

[0108] 특히, 라디칼 R^1 내지 R^3이 C_5-C_8-알킬, 특히 트리-n-펜틸아민, 트리-n-헥실아민, 트리-n-헵틸아민, 트리-n-옥틸아민, 디메틸시클로헥실아민, 메틸디시클로헥실아민, 디옥틸메틸아민 및 디메틸데실아민으로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되는 화학식 Ia의 아민이 본 발명의 방법에서 3급 아민 (I)로서 사용된다.

[0109] 추가 실시양태에서, 알파-탄소 원자 (아민 질소 원자에 직접 결합된 탄소 원자), 베타-탄소 원자 (아민 질소 원자로부터의 제2 탄소 원자) 또는 감마-탄소 원자 (아민 질소 원자로부터의 제3 탄소 원자) 상에 분지를 갖는 아민이 사용된다. 여기서, 알킬, 아릴 및 다른 치환기가 원칙적으로 고려될 수 있으며, 여기서 알킬 기, 예컨대 메틸, 에틸 또는 1-프로필 또는 2-프로필 기 또는 피페리디닐 기가 바람직하다. 이러한 실시양태에서, N-에틸피페리딘, 트리(3-메틸부틸)아민, 디-n-헥실(2-메틸프로필)아민, 디-n-헥실(3-메틸부틸)아민, 메틸디(2-에틸헥실)아민, 디-n-헥실(1-메틸-n-헥실)아민, 디-2-프로필데실아민, 메틸디시클로헥실아민, 1,5-디(1-피페리딜)펜탄이 특히 바람직하다.

[0110] 본 발명의 방법에서 형성되는, 포름산 및 3급 아민 (I)을 포함하는 스트림은 유리 포름산 및 유리 3급 아민 (I) 뿐만 아니라 이들 포름산 및 3급 아민 (I)을 혼합하여 다양한 다른 형태로 포함할 수 있다. 개별 형태의 유형 및 양은 우세한 조건, 예를 들어 3급 아민 (I)에 대한 포름산의 상대비, 추가의 성분 (예를 들어, 물, 용매, 부산물, 불순물)의 존재, 및 이에 따라 궁극적으로 또한 포름산 및 3급 아민 (I)의 농도, 온도 및 압력의 함수로서 다양할 수 있다. 따라서, 예를 들어 하기 고려될 수 있는 형태가 언급될 수 있다:

[0111] - 암모늄 포르메이트 (3급 아민 (I)에 대한 포름산의 몰비 1) 또는 3급 아민 (I)과의 포름산-풍부 부가물 (3급

아민 (I)에 대한 포름산의 몰비 > 1).

[0112] - 이온성 액체.

[0113] 개별 형태의 유형 및 양은 본 발명의 방법을 수행하는데 중요하지 않다.

[0114] 단계 (c)로 공급되는 단계 (b)로부터의 액체 스트림은 포름산 및 3급 아민 (I) 뿐만 아니라 추가의 성분, 예컨대 2차 성분 및 또한 단계 (b)에서 분리되지 않거나 또는 완전히 분리되지 않은 물 및 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물을 당연히 포함할 수 있다. 포름산 및 3급 아민 (I)에 추가하여, 또한 단계 (c)에서 포름산으로부터 문제 없이 증류에 의해 분리될 수 있거나, 또는 예를 들어, 후속 증류, 추출, 흡수 또는 흡착에 의해 하류 단계에서 생성된 포름산으로부터 적어도 용이하게 분리되는 성분만을 단계 (c)로 공급하는 것이 바람직하다.

[0115] 단계 (c)로 공급되는 액체 스트림 중의 포름산 및 3급 아민 (I) 이외의 가능한 추가의 성분의 농도 또는 이 스트림 중의 포름산 및 3급 아민 (I)의 함량은, 포름산이 바람직한 순도로 이들로부터 문제 없이 분리될 수 있는 한, 원칙적으로 일반적으로 본 발명의 방법을 수행하는데 중요하지 않다. 그러나, 본 발명의 방법의 효율의 관점에서, 희석은 당연히 일반적으로 또한 증류 장치의 크기 및 설계, 및 그의 에너지 소비에 영향을 미치기 때문에, 포름산 및 3급 아민 (I)이 과도하게 높은 희석물에서 단계 (c)로 공급되지 않는 것이 유리하다. 따라서, 일반적으로 10 중량% 이상 내지 100 중량%, 바람직하게는 50 중량% 이상, 특히 바람직하게는 80 중량% 이상의 포름산 및 3급 아민 (I)의 총 함량을 갖는 스트림을 공급하는 것이 권장할 만하다.

[0116] 단계 (c)로 공급되는 단계 (b)로부터의 액체 스트림은 임의로 또한 용매를 포함할 수 있다.

[0117] 용매가 사용되는 경우에, 특히 2개의 액체 상이 단계 (c)에서 언급된 증류 장치로부터의 저부 산출물로 형성되는 바람직한 변형에서, 이것이 3급 아민 (I)과 불혼화성이거나 단지 유의하지 않게 불혼화성이지만, 포름산-포함 아민 상과 용이하게 혼화성이고, 이에 따라 단계 (d)에서 하부 액체 상에 존재하는 경향이 있는 것이 유리하다. 여기서 중요한 파라미터는 25℃에서 바람직하게는 ≥ 200 × 10^{-30} Cm의 정전기 계수 (또한 줄여서 EF로 지칭됨)인 것으로 밝혀졌다. 정전기 계수 EF는 용매의 상대 유전 상수 ε_r 및 쌍극자 모멘트 μ의 곱으로서 정의된다 (예를 들어, 문헌 [C. Reichardt, "Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry", 3rd edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim 2003, Chapter 3.2, page 67 bottom to page 68 top]을 참조). 이러한 바람직한 값은 임의적인 용매가 특정 최소 극성을 가지며, 단계 (d)에서 하부 액체 상과 혼화성임을 보장한다.

[0118] 용매의 사용은 개별 시스템 (예를 들어, 3급 아민 (I)의 유형, 농도, 온도, 압력 등)에 따라, 예를 들어 2개의 액체 상의 분리를 개선시킬 수 있다.

[0119] 임의적인 용매로서 특히 적합한 물질의 부류로서, 포름산 에스테르, 디올 및 그의 포름산 에스테르, 폴리올 및 그의 포름산 에스테르, 술폰, 술폭시드, 개방쇄 또는 시클릭 아미드 및 또한 언급된 물질의 부류의 혼합물이 특히 가능하다.

[0120] 적합한 디올 및 폴리올은, 예를 들어 에틸렌 글리콜 (EF = 290.3 × 10^{-30} Cm), 디에틸렌 글리콜 (EF = 244.0 × 10^{-30} Cm), 트리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 1,3-프로판디올 (EF = 285.6 × 10^{-30} Cm), 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올 (EF = 262.7 × 10^{-30} Cm), 디프로필렌 글리콜, 1,5-펜탄디올 (EF = 212.5 × 10^{-30} Cm), 1,6-헥산디올 및 글리세롤이다. 이들의 OH 기로 인해, 디올 및 폴리올은 포름산의 존재 하에 에스테르화될 수 있다. 본 발명의 방법에서, 이것은 언급된 증류 장치 내에서 포름산 및 3급 아민 (I)을 포함하는 스트림의 열 분리 동안에 단계 (c)에서 주로 발생한다. 형성된 포름산 에스테르는 매우 유사한 상 거동을 나타내기 때문에, 이들은 일반적으로 마찬가지로 용매로서 매우 적합하다. 에스테르화로 형성된 물은 또한 열 분리에 해를 주지 않는다. 본 발명의 방법의 연속적 작동에서의 물의 축적은 이러한 소량의 물이 증류 장치 상에서 측부 배출을 통해 분리될 수 있기 때문에 발생하지 않는다.

[0121] 적합한 술폭시드는, 예를 들어 디알킬 술폭시드, 바람직하게는 C_1-C_6-디알킬 술폭시드, 특히 디메틸 술폭시드 (EF = 627.1 × 10^{-30} Cm)이다.

[0122] 적합한 개방쇄 또는 시클릭 아미드는, 예를 들어 포름아미드 (EF = 1243.2 × 10^{-30} Cm), N-메틸포름아미드 (EF = 2352.9 × 10^{-30} Cm), N,N-디메틸포름아미드 (EF = 396.5 × 10^{-30} Cm), N-메틸피롤리돈 (EF = 437.9 × 10^{-30}

Cm), 아세트아미드 및 N-메틸카프로락탐이다.

[0123] 그러나, 오히려 25℃에서 < 200 × 10^{-30} Cm의 EF를 갖는 비극성 용매를 사용하는 것이 또한 유리할 수 있다. 비극성 용매는 포름산의 농도를 상부 액체 상에서 감소시키는 것이 가능할 수 있다.

[0124] 그러나, 본 발명의 방법은 바람직하게는 용매의 첨가 없이 수행된다.

[0125] 도 1은 본 발명의 방법의 일반적 실시양태의 단순화 블록 다이어그램을 제시한다. 도면에서, 각각의 문자는 하기 의미를 갖는다:

[0126] A = 포름산, 3급 아민 (I) 및 물을 포함하는 스트림의 생성을 위한 장치

[0127] B = 물, 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물 및 임의적인 2차 성분의 분리 장치

[0128] C = 증류 장치

[0129] E = 상 분리 용기.

[0130] 포름산, 3급 아민 (I) 및 물을 포함하는 스트림을 생성하기 위해, 물 및 포름산 공급원은 스트림 (1)을 통해 및 3급 아민 (I)은 스트림 (8)을 통해 장치 A로 공급된다. 상기 나타낸 바와 같이, 공급되는 포름산 공급원은, 예를 들어 화학적으로 결합된 형태의 포름산을 포함하거나, 또는 포름산이 장치 A에서 화학 반응에 의해 생성되는 전구체를 포함할 수 있다. 포름산, 3급 아민 (I) 및 물을 포함하는 스트림 (2)는 장치 A로부터 취출되고, 장치 B로 공급되어 물 및 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물을 분리한다. 이 장치는 예를 들어 증류 장치일 수 있다. 분리된 물 및 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물은 스트림 (3)을 통해 취출되고, 상 분리 용기 E로 공급된다. 여기서, 2개의 액체 상이 형성된다. 하부의 물-포함 액체 상은 스트림 (3x)로서 장치 A로 재순환된다. 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물이 풍부한 상부 액체 상은 스트림 (3y)으로서 취출되고, 본 방법으로부터 배출된다. 포름산 및 3급 아민 (I)이 풍부한 스트림은 스트림 (4)를 통해 증류 장치 C로 공급된다. 여기서, 포름산은 스트림 (5)로서 증류에 의해 분리된다. 증류 장치 C로부터의 저부물은 스트림 (6)으로서 취출된다.

[0131] 도 2는 물 및 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물 뿐만 아니라 추가의 2차 성분이 본 발명의 방법의 단계 (b)에서 스트림 (3a/b)를 통해 분리되는 변형된 실시양태의 단순화 블록 다이어그램을 제시한다. 장치 A, B, C 및 E는 도 1의 경우에 언급된 의미를 갖는다. 장치 B는, 예를 들어 직렬로 연결된 2개의 증류 장치일 수 있다. 그러나, 장치 B가 예를 들어 스트림 (3a/b)가 오버헤드 스트림으로서 취출되고 스트림 (3c)가 측부 스트림으로서 취출되는 단일 증류 장치로서 구성되는 것이 또한 고려될 수 있다.

[0132] 도 2와 약간 상이한 변형에서, 2개의 개별 스트림은 장치 B로부터의 공동 스트림 (3a/b) 대신에 스트림 (3a) 및 (3b)로서 취출된다.

[0133] 도 3은 증류 장치 C로부터의 저부 산출물을 개별 재순환시키는 바람직한 실시양태의 단순화 블록 다이어그램을 제시한다. 장치 A, B, C 및 E는 도 1의 경우에 언급된 의미를 다시 한번 갖는다.

[0134] 또한, 도 3은 하기 장치를 추가로 포함한다:

[0135] D = 상 분리 용기

[0136] 도 1의 단순화 블록 다이어그램과 비교하여, 도 3의 경우에 증류 장치 C로부터의 저부물은 스트림 (6)으로서 상 분리 용기 D로 공급되고, 2개의 액체 상으로 분리된다. 상부 상은 스트림 (8)로서 장치 A로 재순환된다. 하부 상은 스트림 (7)로서 증류 장치 C로 재순환된다.

[0137] 대안적 실시양태에서, 상 분리 용기 D는 또한 증류 장치 C 내로 통합될 수 있다.

[0138] 도 4는 도 3과 비교하여, 물 및 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물 뿐만 아니라 추가의 2차 성분이 본 발명의 방법의 단계 (b)에서 스트림 (3a/b)를 통해 분리되는 수정된 실시양태의 단순화 블록 다이어그램을 제시한다. 2차 성분의 제거에 관하여, 도 2에 대한 설명을 또한 참조한다.

[0139] 증류 장치 C 및 상 분리 D의 영역에서, 다양한 실시양태가 가능하다. 이들은 상 분리가 개별 용기에서 수행되거나 또는 증류 칼럼의 저부에서 통합되는 것 뿐만 아니라 증류 장치 내로 포름산 및 3급 아민 (I)을 포함하는 스트림이 도입되는 위치, 및 칼럼 용기 및 저부 증발기 사이의 유량, 및 또한 저부 산출물이 취출되는 장소가 상이하다. PCT/EP2011/060,770의 도 2 내지 7에 제시되고 본원에 기재된 실시양태는 또한 본 발명에 따른 바람직한 방법의 목적을 위해 사용될 수 있다.

[0140] 본 발명의 방법의 바람직한 사용 분야를 위한 2개의 바람직한 실시양태가 하기에 기재된다.

[0141] 메틸 포르메이트의 가수분해에 의한 포름산의 제조

[0142] 메틸 포르메이트의 가수분해에 의해 포름산을 수득하기 위한 바람직한 실시양태는 단순화 블록 다이어그램에 의해 도 5에 제시된다.

[0143] 도면에서, 각각의 문자는 하기 의미를 갖는다:

[0144] A = 메틸 포르메이트의 가수분해, 및 포름산, 3급 아민 (I) 및 물을 포함하는 스트림의 생성을 위한 장치

[0145] B = 메틸 포르메이트, 메탄올, 물 및 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물을 분리하기 위한 증류 장치

[0146] C = 포름산을 수득하기 위한 증류 장치

[0147] D = 상 분리 용기

[0148] E = 상 분리 용기

[0149] 메틸 포르메이트 (스트림 (1a) 및 (3b)), 물 (스트림 (1b) 및 (3x)) 및 3급 아민 (I) (스트림 (8))은 장치 A로 공급된다. 포름산, 3급 아민 (I), 메탄올, 물 및 메틸 포르메이트를 포함하는 스트림은 메틸 포르메이트의 가수분해에 의해 형성되고, 장치 A로부터 스트림 (2)로서 취출되고, 장치 B로 공급된다. 메틸 포르메이트 전환 및 이에 따른 스트림 (2)의 조성은 무엇보다도 장치 A로 공급된 3종 공급 스트림인 메틸 포르메이트, 물 및 3급 아민 (I)의 상대적인 양, 사용되는 3급 아민 (I)의 유형, 체류 시간 및 반응 온도에 좌우된다. 각각의 반응 시스템에 적절한 조건은 당업자에 의해, 예를 들어 예비 시험에 의해 용이하게 결정될 수 있다. 스트림 (2)에서, 3급 아민 (I)에 대한 포름산의 몰비는 통상적으로 0.5 내지 5, 바람직하게는 0.5 내지 3이며, 여기서 이 범위로부터의 편차가 당연히 또한 가능하다.

[0150] 증류 장치 B에서, 미반응 메틸 포르메이트 (스트림 (3b)), 가수분해로 형성된 메탄올 (스트림 (3a)) 및 물 및 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물 (스트림 (3c))은 스트림 (2)로부터 분리된다. 미반응 출발 물질 메틸 포르메이트를 포함하는 스트림 (3b)는 장치 A로 재순환된다. 스트림 (3a)를 통해 분리된 메탄올은, 예를 들어 메틸 포르메이트를 제조하는데 재사용될 수 있다. 물 및 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물을 포함하는 스트림 (3c)는 상 분리 용기 E로 공급되고, 2개의 액체 상으로 분리된다. 물을 포함하는 하부 상은 마찬가지로 스트림 (3x)로서 장치 A로 재순환된다. 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물을 포함하는 상부 상은 본 방법으로부터 배출된다. 포름산 및 3급 아민 (I)은 스트림 (4)를 통해 취출된다. 이는 추가로 물의 잔여량을 포함한다. 본 방법이 수행되는 방식에 따라, 이들은 약간의 중량% 또는 심지어 약간의 수십 중량%의 스트림 (4)의 양에 이를 수 있다. 스트림 (4)의 물의 함량은 바람직하게는 ≤ 20 중량%, 특히 바람직하게는 ≤ 10 중량%, 매우 특히 바람직하게는 ≤ 5 중량%이다. 3급 아민 (I)에 대한 포름산의 몰비는, 증류 장치 B에 의해 변하지 않거나 단지 유의하지 않게 변하고, 그 결과 상기 비는 통상적으로 또한 스트림 (4) 중에서 0.5 내지 5, 바람직하게는 0.5 내지 3이며, 여기서 이 범위로부터의 편차가 당연히 또한 가능하다.

[0151] 스트림 (4)는 증류 장치 C로 공급된다. 여기서, 포름산은 오버헤드 생성물로서 스트림 (5)를 통해, 부산물로서 스트림 (5a)를 통해 및/또는 부산물로서 스트림 (5b)를 통해 증류에 의해 제거된다. 경계 조건, 즉 특히 증류 장치 C로의 공급 스트림 (4)의 조성 및 포름산의 바람직한 순도에 따라, 포름산은 상단에서 스트림 (5)로서 또는 부산물로서 스트림 (5a)로서 본 발명의 실시양태에서 수득될 수 있다. 이어서, 물-포함 포름산은 부산물로서 스트림 (5a) 또는 (5b)를 통해서 취출된다. 일부 경우에서, 심지어 오버헤드 생성물로서 스트림 (5)를 통해 순수하게 포름산 또는 물-포함 포름산을 제거하는데 충분할 수 있다. 따라서, 구체적 실시양태에 따라, 측부 스트림 (5b) 또는 심지어 측부 스트림 (5a) 및 (5b)는 둘 다 생략될 수 있다. 증류 장치 C는 PCT/EP2011/060,770의 도 2 내지 7에 개시된 실시양태를 당연히 또한 가질 수 있다.

[0152] 증류 장치 C로부터의 저부 생성물은 스트림 (6)으로서 상 분리 용기 D로 공급된다. 대안으로서, 상 분리기 D는 또한 증류 장치 C 내로 통합될 수 있다. 저부 생성물은 상 분리 용기 D 내에서 2개의 액체 상으로 분리된다. 열 교환기는, 예를 들어 증류 장치 C 및 상 분리 용기 D 사이에 또한 임의로 설치되어 취출된 저부 스트림을 냉각시킬 수 있다. 하부 상 분리 온도가 일반적으로 포름산 함량과 관련하여 다소 보다 우수한 분리를 초래할지라도, 이는 열 교환기의 사용으로 인해 추가의 경비 및 에너지 소비를 초래한다. 따라서, 이점 및 단점은 각 경우에 서로 비교해봐야 한다. 상 분리 용기 D로부터의 상부 액체 상은 스트림 (8)을 통해 장치 A로 재순환된다. 하부 액체 상은 스트림 (7)을 통해 증류 장치 C로 재순환된다.

[0153] 메틸 포르메이트의 가수분해에 의해 포름산을 수득하기 위한 또 다른 바람직한 실시양태에서, 메틸 포르메이트 스트림 (1a)는 도 6에 제시된 바와 같이 증류 장치 B 내로 도입된다. 예를 들어 부분적인 메탄올 전환 및 메틸 포르메이트의 불완전한 후처리를 사용한 이전의 메틸 포르메이트 합성 단계로 인해, 스트림 (1a)로서 이용가능한 메틸 포르메이트가 메탄올의 잔류량으로 여전히 오염된 경우에 이러한 실시양태가 일반적으로 유리하다. 스트림 (1a)의 증류 장치 B로의 직접 도입의 결과로서, 포함된 메탄올은 스트림 (3a)로서 분리되고, 예를 들어 메틸 포르메이트 합성 단계로 재순환될 수 있다. 이 변형은 전적으로 메틸 포르메이트 합성 단계에서 메틸 포르메이트/메탄올 분리를 생략하고, 이에 따라 전체 증류 칼럼을 절약하고, 이에 따라 또한 진행 중인 작동에서 에너지를 절약하는 것을 가능하게 한다.

[0154] 메틸 포르메이트의 가수분해에 의해 포름산을 수득하기 위한 추가의 바람직한 실시양태에서, 메틸 포르메이트 스트림 (1a) 및 물 스트림 (1b)는 둘 다 도 7에 제시된 바와 같이 증류 장치 B 내로 도입된다. 물 스트림 (1b)에 관하여, 고온 축합물 또는 스트림이 물 공급원으로서 이용가능할 경우에, 이러한 실시양태가 일반적으로 유리하고, 이는 그 안에 저장된 열 에너지가 증류 장치 B에서 이용될 수 있기 때문이다.

[0155] 완전성을 위해, 추가 실시양태에서, 메틸 포르메이트 스트림 (1a)를 장치 A 내로 도입하고 물 스트림 (1b)를 증류 장치 B 내로 도입하는 것이 당연히 또한 가능한 것으로 언급될 수 있다. 이것은 예를 들어 저압의 과량의 스팀이 이용가능한 경우에 유리하다.

[0156] 도 5 내지 7의 변형에서, 1개, 2개 또는 심지어 3개 증류 칼럼을 갖는 증류 장치 B의 실시양태와 관련한 구체적 변형이 가능하다. 도 8a는 1개의 증류 칼럼을 갖는 실시양태를 제시한다. 도 8b 내지 8e는 2개의 증류 칼럼을 갖는 다양한 실시양태를 제시한다. 도 9a 내지 9c는 3개의 증류 칼럼을 갖는 다양한 실시양태를 제시한다. 1개 또는 2개의 증류 칼럼을 갖는 변형은 증류 장치 B의 설계에 바람직하다. 완전성을 위해, 특히 1개 또는 2개 증류 칼럼을 갖는 실시양태에서, 이들이 또한 열적으로 연결된 칼럼 또는 분할 벽 칼럼으로서 구성될 수 있는 것이 언급될 수 있다.

[0157] 이산화탄소의 수소화에 의한 포름산의 제조

[0158] 이산화탄소의 수소화에 의해 포름산을 수득하기 위한 바람직한 실시양태는 단순화 블록 다이어그램에 의해 도 10에 제시된다.

[0159] 도면에서, 각각의 문자는 하기 의미를 갖는다:

[0160] A = 이산화탄소의 수소화, 및 포름산, 3급 아민 (I) 및 물을 포함하는 스트림의 생성을 위한 장치

[0161] A1 = 수소화 반응기

[0162] A2 = 상 분리 용기

[0163] A3 = 추출 유닛

[0164] B = 메탄올, 물 및 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물을 분리하기 위한 증류 장치

[0165] C = 포름산을 수득하기 위한 증류 장치

[0166] D = 상 분리 용기

[0167] E = 상 분리 용기

[0168] 이산화탄소 (스트림 (1a)), 수소 (스트림 (1b)) 및 3급 아민 (I) (스트림 (2d))는 장치 A 내의 수소화 반응기 A1로 공급된다. 수소화 반응기 A1에서, 수소화는 균질 촉매의 존재 하에 및 용매로서의 물 및 메탄올의 존재 하에 진행되어 포름산, 3급 아민 (I), 메탄올, 물 및 균질 촉매를 포함하는 스트림 (2a)를 형성한다. 이것은 상 분리 용기 A2로 공급되고, 2개의 액체 상이 형성된다. 3급 아민 (I) 및 균질 촉매를 포함하는 상부 액체 상은 스트림 (2b)를 통해 수소화 반응기 A1로 재순환된다. 포름산, 3급 아민 (I), 물, 메탄올 및 마찬가지로 균질 촉매를 포함하는 하부 액체 상은 스트림 (2c)를 통해 추출 유닛 A3으로 운반된다. 여기서, 여전히 존재하는 균질 촉매의 잔류물은 스트림 (8)로서 공급된 3급 아민 (I)에 의해 주로 추출되고, 3급 아민 (I)과 함께 스트림 (2d)로서 수소화 반응기 A1로 재순환된다. 포름산, 3급 아민 (I) 및 물을 포함하는 스트림은 따라서 스트림 (2)로서 수득되고, 증류 장치 B로 공급된다.

[0169] 메탄올 (스트림 (3b)), 및 물 및 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물 (스트림 (3c))은 증류 장치 B에서 스트림 (2)로부터 분리된다. 메탄올을 포함하는 스트림 (3b)는 장치 A 내의 수소화 반응기 A1로 재순환된다. 물 및 3

급 아민 (I)의 유기 분해 생성물을 포함하는 스트림 (3c)는 상 분리 용기 E로 공급되고, 2개의 액체 상으로 분리된다. 물을 포함하는 하부 상은 마찬가지로 스트림 (3x)로서 장치 A 내의 수소화 반응기 A1로 재순환된다. 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물을 포함하는 상부 상은 본 방법으로부터 배출된다. 포름산 및 3급 아민 (I)은 스트림 (4)를 통해 취출되고, 증류 장치 C로 운반된다. 증류 장치 C 및 상 분리 용기 D와 관련한 공정 단계에 관하여, 메틸 포르메이트의 가수분해에 의한 포름산의 제조의 상기 설명을 참조할 수 있다.

[0170] 본 발명의 방법은 포름산 및 3급 아민을 포함하는 스트림의 열 분리에 의해 고수율 및 고농도로 포름산을 수득하는 것을 가능하게 한다.

[0171] 물-포함 액체 상 및 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물을 포함하는 액체 상으로 분리되는 스트림의 후속적 상 분리를 사용한 물 및 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물의 본 발명에 따른 제거는, 본 발명의 방법이 긴 작동 시간에 걸쳐 생성된 포름산을 일정한 고순도로 동시에 매우 안정하게 작동되는 것을 가능하게 한다. 수득된 포름산은 낮은 색수 및 높은 색수 안정성을 갖는다.

[0172] 본 방법은 특히, 놀랍게도 물과 함께 3급 아민 (I)의 유기 분해 생성물을 분리하고 그로부터의 상 분리에 의해 이들을 단리하는 것의 가능성이 적합한 상 분리 장치의 제공 형태에서 매우 적은 추가의 경비만을 요구하는 것으로 밝혀졌기 때문에, 간단하고 확실하고 낮은 에너지 소비로 수행될 수 있다. 본 발명에 따른 기발한 조치의 결과로서, 간섭 2차 성분 또는 분해 생성물의 통상적인 단리 및 배출과 대조적으로, 복잡한 추가의 장치 또는 상당한 양의 추가의 에너지가 요구되지 않는다.

[0173] 본 발명의 방법은 특히 또한 포름산 공급원으로서의 메틸 포르메이트의 가수분해와 관련하여 특히 유리하게 사용될 수 있고, 현재 산업에서 수행되는, 추출제 또는 2-압력 증류에 의해 후속적으로 탈수되는 메틸 포르메이트 가수분해의 제조 방법에 비해, 기술적 및 경제적인 장점을 갖는다.

[0174] 실시예

[0175] 실험실 플랜트 1 (비교 실시예 1을 위해)

[0176] 실험실 플랜트 1은 본 발명의 활용 없이 연속 공정을 연구하기 위해 제공된다. 실험실 플랜트 1의 단순화 블록 다이어그램은 도 11에 제시된다. 도면에서, 각각의 문자는 하기 의미를 갖는다:

[0177] A1 = 교반 용기 (부피 0.3 l, 전기 가열)

[0178] A2,3,4 = 각 경우에 튜브 반응기 (내부 직경 80 mm, 길이 1200 mm, 2 mm 유리 구체로 채워짐, 전기 가열)

[0179] X = 혼합 용기 (부피 5 l)

[0180] Y = 용기 (부피: 5 l)

[0181] B1 = 칼럼 본체를 포함하는 증류 장치 (내부 직경 55 mm, 각각 1.3 m의 패킹 높이 및 750 m^2/m^3의 비표면적을 갖는 2개의 직조 메쉬 패킹이 제공됨, 여기서 스트림 (2)를 위한 유입구는 2개의 직조 메쉬 패킹 사이에 위치함), 오일-가열 강하막 증발기 및 응축기 및 또한 칼럼의 상단에 있는 조절가능한 환류 분배기

[0182] B2 = 칼럼 본체를 포함하는 증류 장치 (내부 직경 55 mm, 스트리핑 섹션에서의 12개의 버블 캡 트레이 및 농축 섹션에서의 10개의 버블 캡 트레이가 제공됨, 여기서 스트림 (3d)를 위한 유입구는 2개의 부품 사이에 위치하고 스트림 (5b)를 위한 유입구는 스트리핑 섹션에 위치함), 오일-가열 강하막 증발기 및 응축기 및 또한 칼럼의 상단에 있는 조절가능한 환류 분배기

[0183] C1 = 칼럼 본체 (내부 직경 43 mm, 0.66 m의 패킹 높이 및 500 m^2/m^3의 비표면적을 갖는 저부 영역 위의 직조 메쉬 패킹 및 1.82 m의 패킹 높이 및 750 m^2/m^3의 비표면적을 갖는 추가의 직조 메쉬 패킹이 제공됨, 여기서 스트림 (5b)를 위한 측부 배출은 2개의 직조 메쉬 패킹 사이에 위치함) 및 응축기 및 또한 칼럼의 상단에 있는 조절가능한 환류 분배기

[0184] C2 = 오일-가열 강하막 증발기

[0185] D = 개별 상 분리 용기 (부피 0.3 l, 오일-가열)

[0186] 장치 및 라인은 물질 번호 2.4610을 갖는 니켈-기재 합금을 포함하였다. 질량 유량의 측정은 코리올리 (Coriolis) 유량계에 의해 수행하였다. 실험실 플랜트 1을 연속적으로 작동시켰다.

[0187] 실험실 플랜트 1에서의 모든 실험에서, 포름산의 함량은 각 경우에 물 중의 0.5N NaOH를 사용하여 전위차 적정에 의해 결정하고, 물의 함량은 칼 피셔(Karl Fischer) 방법에 의해 결정하였다. 모든 다른 유기 성분은 각 경우에 기체 크로마토그래피에 의해 결정하였다.

[0188] 실험실 플랜트 2 (예를 들어, 본 발명에 따른 2)

[0189] 실험실 플랜트 2는 스트림 (3c)를 위한 개별 상 분리 용기에 의해 보충된 실험실 플랜트 1이고, 본 발명을 이용하는 연속 공정을 연구하기 위해 제공되었다. 실험실 플랜트 2의 단순화 블록 다이어그램은 도 12에 제시된다. 도면에서, 추가의 문자는 하기 의미를 갖는다:

[0190] E = 개별 상 분리 용기 (부피 25 ml, 오일-가열)

[0191] 달리, 실험실 플랜트 1의 설명을 참조한다.

[0192] 실시예 1

[0193] (비교 실시예)

[0194] 실시예 1을 실험실 플랜트 1에서 수행하였다. 스트림 (1a)를 통한 1760 g/h의 메틸 포르메이트 및 스트림 (1c)를 통한 849 g/h의 물을 교반 용기 A1 내로 계량 펌프에 의해 계량하였다. 스트림 (1c)를 혼합 용기 X로부터 취하였으며, 이는 스트림 (1b)를 통한 신선한 물 및 스트림 (3c)를 통해 증류 장치 B2로부터 재순환된 물로 구성되었다. 스트림 (1b) 및 스트림 (3c)의 합이 바람직한 스트림 (1c)를 제공하도록 스트림 (1b)를 선택하였다. 교반 용기 A1을 110℃ 및 1.3 MPa abs에서 작동시켰다. 산출물을 튜브 반응기 A2 내로 도입하고, 이를 마찬가지로 110℃ 및 1.3 MPa abs에서 작동시켰다. 튜브 반응기 A2로부터의 산출물을 튜브 반응기 A3 내로 도입하였다. 1964 g/h의 트리-n-헥실아민을 스트림 (8a)를 통해 이 튜브 반응기 A3 내로 공급하였다. 튜브 반응기 A3으로부터의 산출물을 튜브 반응기 A4 내로 도입하였다. 추가의 1661 g/h의 트리-n-헥실아민을 스트림 (8b)를 통해 이 튜브 반응기 A4 내로 공급하였다. 스트림 (8a) 및 (8b)를 용기 Y로부터 취하고, 이를 스트림 (8)을 통해 재순환된 트리-n-헥실아민을 2개의 튜브 반응기 A3 및 A4로 분배하도록 제공하였다. 튜브 반응기 A3을 115℃ 및 1.3 MPa abs에서 작동시키고, 튜브 반응기 A4를 110℃ 및 1.3 MPa abs에서 작동시켰다. 58.4 중량%의 트리-n-헥실아민, 16.4 중량%의 포름산, 12.3 중량%의 메탄올, 7.8 중량%의 물 및 6.9 중량%의 메틸 포르메이트를 포함하는 생성 혼합물을 스트림 (2)로서 수득하였다.

[0195] 스트림 (2)를 감압하고, 증류 장치 B1의 칼럼 본체 내로 도입하였다. 0.18 MPa abs의 상단 압력 및 2.5의 환류비에서, 형성된 메탄올 및 미반응 메틸 포르메이트를 포함하는 혼합물을 오버헤드 생성물 스트림 (3ab)로서 취출하였다. 저부 생성물로서, 71.2 중량%의 트리-n-헥실아민, 9.1 중량%의 물, 20.7 중량%의 포름산 및 0.1 중량%의 메탄올을 포함하는 5012 g/h의 혼합물을 스트림 (3d)로서 수득하였다. B1의 저부 온도는 117℃였다.

[0196] 스트림 (3d)를 증류 장치 B2의 칼럼 본체 내로 도입하였다. 또한, 79.3 중량%의 포름산 및 16.6 중량%의 물을 포함하는 증류 장치 C1의 칼럼 본체로부터의 277 g/h의 측부 배출을 스트림 (5b)를 통해 추가로 공급하였다. 450 g/h의 스트림 (3c)를 0.10 MPa abs의 상단 압력 및 0.71의 환류 비에서 증류 장치 B2로부터의 오버헤드 생성물로서 취출하였다. 98.8 중량%의 물 및 0.3 중량%의 포름산을 포함하는 스트림 (3c)를 혼합 용기 X로 공급하여 교반 용기 A1로 재순환시켰다.

[0197] 75.3 중량%의 트리-n-헥실아민, 26.0 중량%의 포름산 및 1.2 중량%의 물을 포함하는 4821 g/h의 혼합물을 160℃의 B2의 저부 온도에서 스트림 (4)를 통해 저부 생성물로서 수득하였고, 상단으로부터 증발기 C2 내로 도입하였다. 증발기 C2 및 칼럼 본체 C1을 감압 하에 작동시켰다. 증발기 C2로부터의 하부 출구 온도는 161℃였다. 증발기로부터의 기체상 산출물을 스트림 (6x)로서 칼럼 본체 C1로 공급하였다. 이것을 0.015 MPa abs의 상단 압력 및 4의 증류물에 대한 런백의 환류 비에서 작동시켰다. 907 g/h의 99.6 중량% 농도의 포름산을 C1의 오버헤드 생성물로서 스트림 (5)로서 수득하였다. n-헥실 포르메이트 함량은 < 10 중량ppm이었고, n-헥산알 함량은 < 15 중량ppm이었다. 277 g/h를 측부 배출로서 스트림 (5b)로서 취출하고, 칼럼 본체 B2로 재순환시켰다. 칼럼 본체 C1으로부터의 액체 산출물을 스트림 (6a)로서 증발기 C2의 상단 내로 공급하였다.

[0198] 증발기 C2로부터의 액체 산출물을 스트림 (6b)로서 상 분리 용기 D로 운반하였다. 이것을 대기압 및 80℃의 온도에서 작동시켰다. 2개의 액체 상을 형성하였다. 상부 액체 상을 스트림 (8)로서 3587 g/h의 양으로 연속적으로 취출하고, 용기 Y 내로 도입하였다. 스트림 (8)은 95.7 중량%의 트리-n-헥실아민 및 1.2 중량%의 포름산을 포함하였다. 하부 액체 상을 스트림 (7)로서 증발기 C2로 연속적으로 운반하였다. 잔류하는 스트림을 증발기 C2의 상단 내로 공급하였다.

[0199] 상기 언급된 작동 상태를 보장하기 위해, 플랜트를 먼저 7일 동안 구동하였다. 이 시간 동안, 스트림 (8) 중의 디-n-헥실포름아미드 농도는 0.26 중량% 상승하였고, 후일에 꾸준히 지속적으로 상승하였다. 개시한 지 14일 후, 농도는 이미 0.75 중량%였다. 상승의 종결은 확인할 수 없었다. 디-n-헥실포름아미드 농도는 표 1에서의 표 형태 및 도 13에서의 그래프 형태로 제시하였다.

[0200] 실시예 2

[0201] (본 발명에 따른 실시예)

[0202] 실험실 플랜트 1을 지금부터 실험실 플랜트 2로 및 개별 상 분리 용기 E에 의해 보충된 방법에서 변환하였다. 플랜트를 다시 개시하였고, 안정한 작동 파라미터가 7일 이내에 다시 도달하였다. 상 분리 용기 E 주위 영역을 제외하고는, 이들은 실시예 1에서 주어진 값에 상응한다.

[0203] 그러나, 실시예 1과는 달리, 증류 장치 B2로부터 오버헤드 생성물로서 취출된 450 g/h에 달하는 스트림 (3c)를 30℃에서 작동된 상 분리 용기 E로 공급하였다. 스트림 (3x)를 저부에서 그로부터 취출하고, 혼합 용기 X로 공급하여 교반 용기 A1로 재순환시켰다. 스트림 (3x)는 99.3 중량%의 물 및 0.15 중량%의 포름산을 포함하였다. 플랜트를 개시한 지 수일 후, 추가의 상부 상을 천천히 형성하였다. 이어서, 이것을 스트림 (3y)로서 매일 제거하고 수집하였다. 13일 후 (플랜트의 개시로부터 계산됨), 이 상부 상을 총 2.4 g 수득하였다. 이는 75.8 중량%의 디-n-헥실포름아미드, 0.3 중량%의 트리-n-헥실아민, 0.8 중량%의 물, 1.2 중량%의 포름산, 1.1 중량%의 n-헥실 포르메이트, 0.1 중량%의 n-헥산올 및 0.2 중량%의 n-헥산알을 포함하였다. 또한, 헥산알의 C12 알돌 축합 생성물의 8.8 면적%를 기체 크로마토그램에서 검출하였다.

[0204] 개시한 지 8일 후, 스트림 (8) 중의 디-n-헥실포름아미드 농도는 0.27 중량%였다. 다음 10일에 걸쳐, 농도가 먼저 연속적으로 증가하였지만, 이어서 0.42 중량%의 포화 값에 도달하였다.

[0205] 실시예 1 및 2로부터의 결과는 표 1에 요약하였으며, 여기서 시간 척도는 구동한 지 7일째에 시작하였다.

[0206] 실시예 1은 3급 아민 (I)의 유기 분해 산물의 표적화된 제거 및 배출을 위한 본 발명에 따른 척도의 활용 없이, 본 실시예, 특히 디-n-헥실포름아미드에서, 스트림 (8) 중의 이들의 농도가 연속적으로 증가하는 것을 증명하였다. 게다가, 실시예 1은 또한 디-n-헥실포름아미드가 또한 실제 작동 조건 하에 형성된다는 사실의 증거였다. 이러한 방법의 장기 작동에 있어 심각한 문제는 피할 수 없을 것이다.

[0207] 그에 대조적으로, 실시예 2는 사용된 디-n-헥실포름아미드 및 또한 3급 아민 (I)의 다양한 다른 분해 산물을 단지 불과 수일의 짧은 기간의 작동 후에 상 분리 용기 E 내에서 상부 상으로서 분리하고, 표적화된 방식으로 제거할 수 있는 것을 제시하였다. 스트림 (8) 중의 디-n-헥실포름아미드 농도는, 이런 방식으로 낮고 일정한 값에서 유지할 수 있었다. 따라서, 스트림 (5) 중에서 목적 생성물로서 분리된 포름산의 오염을 서서히 증가시키는 것과 같은 단점, 및 증류 장치 C1/C2로부터의 저부 생성물의 상 분리에 대한 유해 효과가 확실히 방지되었다.

[0208] 실시예 3a

[0209] (포름산 및 물의 존재 하의 트리-n-헥실아민의 분해)

[0210] 95.3 g (0.35 mol)의 트리-n-헥실아민, 16.3 g (0.35 mol)의 포름산 (98-100 중량%) 및 6.3 g (0.35 mol)의 물을 실험실에서 빙조 내에서 혼합하였다. 수득된 용액을 후속적으로 실온 (약 20℃)으로 가온하고, 배기 (2 hPa abs) 및 순수한 질소의 유입에 의해 탈기시키고, 이를 총 3회 수행하였다. 2-상 용액을 수득하였다. 이어서, 이것을 글로브 박스에서 N_2 분위기 하에 270 ml 오토클레이브 (물질: HC) 내로 옮기고, 오토클레이브를 닫았다.

오토클레이브를 후속적으로 질소를 사용하여 1.0 MPa abs로 가압하고, 격렬하게 교반하면서 160℃로 가열하였다. 온도가 도달된 후, 추가의 N_2의 주입에 의해 총 압력을 2.5 MPa abs로 설정하였다. 이어서, 반응 혼합물을 24시간 동안 160℃에서 교반하였다. 오토클레이브를 후속적으로 실온으로 냉각시키고, 대기압으로 감압하고, 내용물을 유리 용기로 옮겼다. 산출물을 2개의 상으로 분리하였다. 42.1 g의 상부 상 및 68.4 g의 하부 상을 수득하였다. 두 상을 기체 크로마토그래피에 의해 분석하여 그의 디-n-헥실포름아미드 함량을 결정하였다. 상부 상은 0.10 중량%의 디-n-헥실포름아미드를 포함하였고, 하부 상은 0.46 중량%의 디-n-헥실포름아미드를 포함하였다.

[0211] 실시예 3b

[0212] (포름산 및 물의 존재 하의 트리-n-헥실아민의 분해)

[0213] 95.3 g (0.35 mol)의 트리-n-헥실아민, 16.3 g (0.35 mol)의 포름산 (98-100 중량%) 및 6.3 g (0.35 mol)의 물을 실험실에서 빙조 내에서 혼합하였다. 수득된 용액을 후속적으로 실온 (약 20℃)으로 가온하고, 배기 (2 hPa abs) 및 순수한 질소의 유입에 의해 탈기시키고, 이를 총 3회 수행하였다. 2-상 용액을 수득하였다. 이어서, 이것을 글로브 박스에서 N_2 분위기 하에 270 ml 오토클레이브 (물질: HC) 내로 옮기고, 오토클레이브를 닫았다.

오토클레이브를 후속적으로 질소를 사용하여 1.0 MPa abs로 가압하고, 격렬하게 교반하면서 160℃로 가열하였다. 온도가 도달된 후, 추가의 N_2의 주입에 의해 총 압력을 2.5 MPa abs로 설정하였다. 이어서, 반응 혼합물을 72시간 동안 160℃에서 교반하였다. 오토클레이브를 후속적으로 실온으로 냉각시키고, 대기압으로 감압하고, 내용물을 유리 용기로 옮겼다. 산출물을 2개의 상으로 분리하였다. 48.1 g의 상부 상 및 57.9 g의 하부 상을 수득하였다. 두 상을 기체 크로마토그래피에 의해 분석하여 그의 디-n-헥실포름아미드 함량을 결정하였다. 상부 상은 0.16 중량%의 디-n-헥실포름아미드를 포함하였고, 하부 상은 0.69 중량%의 디-n-헥실포름아미드를 포함하였다.

[0214] 실시예 3a 및 3b는 트리-n-헥실아민이 승온 및 승압에서 포름산 및 물의 존재 하에 디-n-헥실포름아미드로 분해되는 것을 제시하였다.

[0215] 실시예 4

[0216] (산소의 존재 하의 트리-n-헥실아민의 분해)

[0217] 134.6 g (0.50 mol)의 트리-n-헥실아민 및 46.5 g (1.0 mol)의 포름산 (98-100 중량%)을 실험실에서 빙조 내의 둥근-바닥 플라스크 중에서 혼합하였다. 이어서, 수득된 용액을 실온 (약 20℃)으로 가온시켰다. 이어서, 둥근-바닥 플라스크는 환류 응축기를 구비하였고, 용액을 교반하면서 110℃로 가열하였다. 환류 응축기는 상단을 개방된 상태로 두어 용액을 연속적으로 공기와 접촉시켰다. 용액을 이러한 조건 하에 66시간 동안 교반하고, 후속적으로 실온으로 냉각시켰다. 산출물을 기체 크로마토그래피에 의해 분석하였다. 1.7 중량%의 디-n-헥실포름아미드 및 0.43 중량%의 n-헥산알을 그 안에서 발견하였다.

[0218] 실시예 4는 트리-n-헥실아민이 대기 중 산소의 존재 하에 포름산 용액 중에서 디-n-헥실포름아미드 및 n-헥산알로 분해되는 것을 증명하였다.

[0219] 실시예 5 내지 7

[0220] (포름산 및 트리-n-헥실아민의 혼합물의 상 분리에 대한 디-n-헥실포름아미드의 영향)

[0221] 실시예 5

[0222] 실시예 5에서, 243.8 g (0.9 mol)의 트리-n-헥실아민을 자기 교반기에 의해 교반되는 유리 플라스크 내에 두고, 41.8 g (0.9 mol)의 포름산 (98-100 중량%)을 빙조 내에서 냉각시키면서 적가하였다. 첨가가 완료된 후, 용액을 실온 (약 20℃)으로 가온하고, 후속적으로 80℃로 가열하고, 30분 동안 이 온도에서 교반하였다. 2개의 상을 수득하였다. 샘플을 80℃에서 각각의 상으로부터 취하고, 분석하여 이소프로판올 중의 0.1 N NaOH를 사용하여 전위차 종점 결정으로 적정에 의해 포름산 함량을 결정하였다. 트리-n-헥실아민 함량은 각 경우에 100%인 것으로 가정하였다.

[0223] 분석 데이터 (80℃에서의 조성):

[0224]

	상부 상	하부 상
포름산	1.0 중량%	20.5 중량%
트리-n-헥실아민	99.0 중량%	79.5 중량%

[0225] 실시예 6

[0226] 실시예 6에서, 243.8 g (0.9 mol)의 트리-n-헥실아민 및 17.1 g의 디-n-헥실포름아미드를 자기 교반기에 의해 교반되는 유리 플라스크 내에 두고, 이어서 17.1 g (0.37 mol)의 포름산 (98-100 중량%)을 빙조 내에서 냉각시키면서 적가하였다. 첨가가 완료된 후, 용액을 실온 (약 20℃)으로 가온하고, 후속적으로 80℃로 가열하고, 30분 동안 이 온도에서 교반하였다. 마찬가지로, 2개의 상을 수득하였다. 샘플을 80℃에서 각각의 상으로부터 취하고, 분석하여 이소프로판올 중의 0.1 N NaOH를 사용하여 전위차 종점 결정으로 적정에 의해 포름산 함량을 결정하였다. 디-n-헥실포름아미드 및 트리-n-헥실아민의 함량은 보정된 기체 크로마토그래프에 의해 결정하였

다.

[0227] 분석 데이터 (80℃에서의 조성):

[0228]

	상부 상	하부 상
포름산	2.9 중량%	15.6 중량%
디-n-헥실포름아미드	4.6 중량%	5.9 중량%
트리-n-헥실아민	92.1 중량%	78.0 중량%

[0229] 실시예 7

[0230] 실시예 7에서, 243.8 g (0.9 mol)의 트리-n-헥실아민 및 28.5 g의 디-n-헥실포름아미드를 자기 교반기에 의해 교반되는 유리 플라스크 내에 두고, 이어서 41.8 g (0.9 mol)의 포름산 (98-100 중량%)을 빙조 내에서 냉각시키면서 적가하였다. 첨가가 완료된 후, 용액을 실온 (약 20℃)으로 가온하고, 후속적으로 80℃로 가열하고, 30분 동안 이 온도에서 교반하였다. 실시예 5 및 6과는 대조적으로, 여기서는 단지 단일 상을 수득하였다. 따라서 조성의 분석은 불필요하였다.

[0231] 실시예 5, 6 및 7은 시스템 트리-n-헥실아민 및 포름산의 상 분리가 디-n-헥실포름아미드에 의해 악영향을 받는 것을 증명하였다. 실시예 5에서, 디-n-헥실포름아미드의 첨가 없이, 상부 상은 단지 1.0 중량%의 포름산을 포함하였다. 잔류물은 트리-n-헥실아민이었다. 실시예 6은, 심지어 상 분리가 여전히 수득되는 경우에, 실시예 6에서 첨가된 포름산의 양이 실시예 5에서보다 의도적으로 더 적었지만, 디-n-헥실포름아미드의 상-상용성 효과의 결과로서, 상부 상 중의 포름산 농도가 2.9 중량%, 즉 실시예 5에서의 값보다 2배 초과로 증가한 것을 제시하였다. 순수한 포름산 칼럼으로부터의 저부 산출물 (실험실 플랜트 1에서 증류 장치 C1/C2 참조)을 2개의 상으로 분리하고 이들을 개별적으로 재순환시키는 연속적으로 작동되는 포름산의 제조 방법에서, 보다 불량한 상 분리는 불필요하게 재순환 스트림을 필연적으로 증가시킬 것이다. 디-n-헥실포름아미드의 양이 추가로 실시예 7에서와 같이 증가되는 경우에, 상 분리는 최종적으로 전혀 일어나지 않는다.

[0232] 실시예 8 내지 9

[0233] (디-n-헥실포름아미드 및 물의 상 분리)

[0234] 실시예 8

[0235] 실시예 8에서, 6.0 g의 디-n-헥실포름아미드 및 6.0 g의 물을 빙조 내에서 냉각시키면서 자기 교반기에 의해 교반되는 유리 플라스크 내로 조금씩 도입하였다. 첨가가 완료된 후, 용액을 실온 (약 20℃)으로 가온하고, 후속적으로 30분 동안 교반하였다. 2개의 상을 수득하였고, 이들을 상 분리 용기에서 분리하고, 칭량하였다. 샘플을 25℃에서 각각의 상에서 취하였다. 5.8 g의 상부 상 및 5.5 g의 하부 상을 수득하였다. 2개의 상의 물의 함량을 전위차 종점 결정으로 칼-피셔 적정에 의해 결정하였다. 디-n-헥실포름아미드 함량은 각 경우에 100%인 것으로 가정하였다.

[0236] 분석 데이터 (25℃에서의 조성):

[0237]

	상부 상	하부 상
물	2.9 중량%	99.9 중량%
디-n-헥실포름아미드	97.1 중량%	0.1 중량%

[0238] 실시예 9

[0239] 실시예 9에서, 18.4 g의 디-n-헥실포름아미드 및 18.4 g의 물을 빙조 내에서 냉각시키면서 자기 교반기에 의해 교반되는 유리 플라스크 내로 조금씩 도입하였다. 첨가가 완료된 후, 용액을 먼저 실온 (약 20℃)으로 가온하고, 후속적으로 100℃로 추가로 가열하고, 30분 동안 환류 하에 100℃에서 교반하였다. 2개의 상을 또한 100℃에서 수득하였다. 2개의 상의 물의 함량을 마찬가지로 전위차 종점 결정으로 칼-피셔 적정에 의해 결정하였다. 디-n-헥실포름아미드 함량은 각 경우에 100%인 것으로 가정하였다.

[0240] 분석 데이터 (100℃에서의 조성):

[0241]

	상부 상	하부 상
물	4.3 중량%	99.9 중량%
디-n-헥실포름아미드	95.7 중량%	0.1 중량%

[0242] 실시예 8 및 9는 시스템 디-n-헥실포름아미드 및 물이 실온 및 승온 둘 다에서 혼화성 갭을 갖는 것을 증명하였다.

[0243] 실시예 10

[0244] (포름산 및 물의 존재 하의 트리-n-펜틸아민의 분해)

[0245] 81.2 g (0.35 mol)의 트리-n-펜틸아민, 16.27 g (0.35 mol)의 포름산 (98-100 중량%) 및 6.31 g의 물을 실험실에서 빙조 내에서 혼합하였다. 수득된 용액을 후속적으로 실온 (약 20℃)으로 가온하고, 배기 (2 hPa abs) 및 순수한 질소의 유입에 의해 탈기시키고, 이를 총 3회 수행하였다. 2-상 용액을 수득하였다. 이어서, 이것을 글로브 박스에서 N_2 분위기 하에 270 ml 오토클레이브 (물질: HC) 내로 옮기고, 오토클레이브를 닫았다. 오토클레이브를 후속적으로 질소를 사용하여 1.0 MPa로 가압하고, 격렬하게 교반하면서 160℃로 가열하였다. 온도가 도달된 후, 추가의 N_2의 주입에 의해 총 압력을 2.5 MPa abs로 설정하였다. 이어서, 반응 혼합물을 24시간 동안 160℃에서 교반하였다. 오토클레이브를 후속적으로 실온으로 냉각시키고, 대기압으로 감압하고, 내용물을 유리 용기로 옮겼다. 산출물을 2개의 상으로 분리하였다. 36.8 g의 상부 상 및 59.3 g의 하부 상을 수득하였다. 두 상을 기체 크로마토그래피에 의해 분석하여 그의 디-n-펜틸포름아미드 함량을 결정하였다. 상부 상은 0.15 중량%를 포함하였고, 하부 상은 0.45 중량%를 포함하였다.

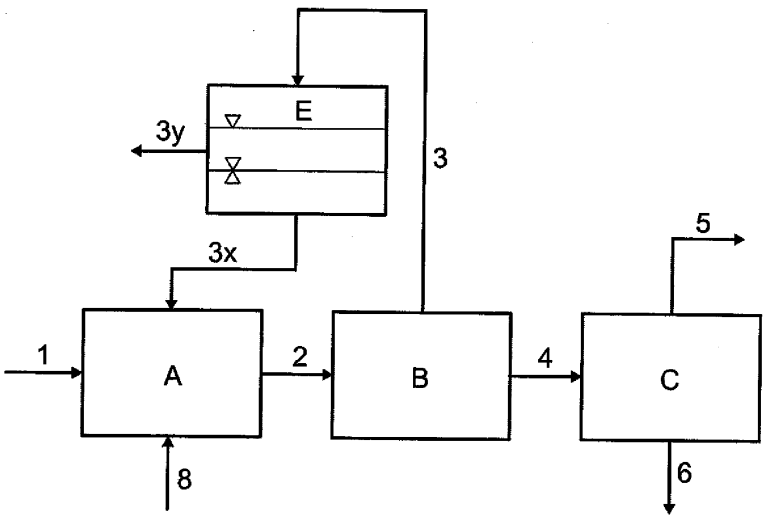
[0246] 실시예 11

[0247] (포름산 및 물의 존재 하의 트리-n-옥틸아민의 분해)

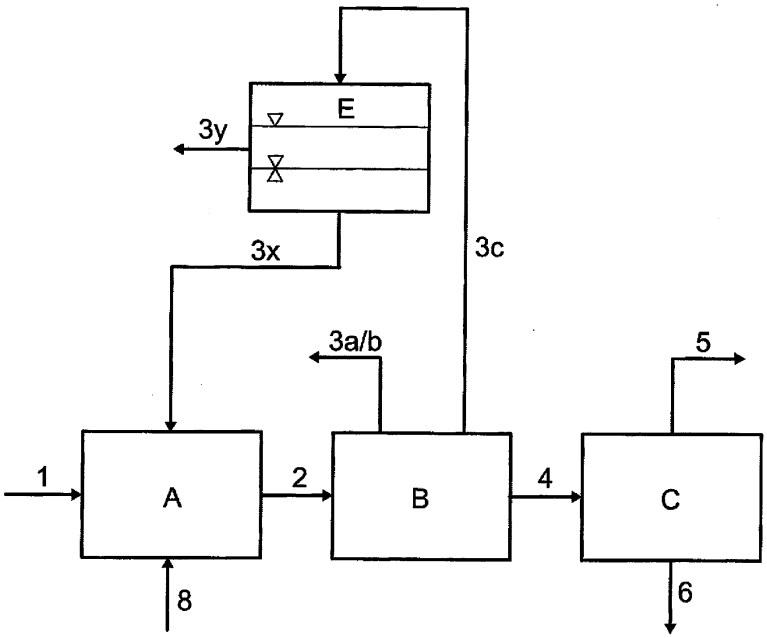
[0248] 123.6 g (0.35 mol)의 트리-n-옥틸아민, 16.3 g (0.35 mol)의 포름산 (98-100 중량%) 및 6.3 g의 물을 실험실에서 빙조 내에서 혼합하였다. 수득된 용액을 후속적으로 실온 (약 20℃)으로 가온하고, 배기 (2 hPa abs) 및 순수한 질소의 유입에 의해 탈기시키고, 이를 총 3회 수행하였다. 2-상 용액을 수득하였다. 이어서, 이것을 글로브 박스에서 N_2 분위기 하에 270 ml 오토클레이브 (물질: HC) 내로 옮기고, 오토클레이브를 닫았다. 오토클레이브를 후속적으로 질소를 사용하여 1.0 MPa로 가압하고, 격렬하게 교반하면서 160℃로 가열하였다. 온도가 도달된 후, 추가의 N_2의 주입에 의해 총 압력을 2.5 MPa abs로 설정하였다. 이어서, 반응 혼합물을 24시간 동안 160℃에서 교반하였다. 오토클레이브를 후속적으로 실온으로 냉각시키고, 대기압으로 감압하고, 내용물을 유리 용기로 옮겼다. 산출물을 2개의 상으로 분리하였다. 138.2 g의 유기 상부 상 및 1.3 g의 수성 하부 상을 수득하였다. 두 상을 기체 크로마토그래피에 의해 분석하여 그의 디-n-옥틸포름아미드 함량을 결정하였다. 상부 상은 0.32 중량%를 포함하였고, 하부 상은 < 0.1 중량%를 포함하였다.

도면

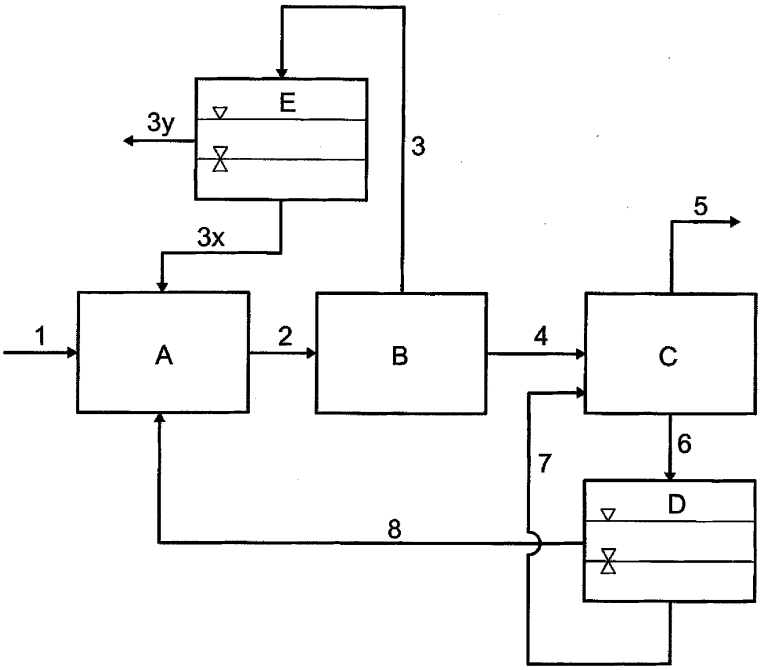
도면1



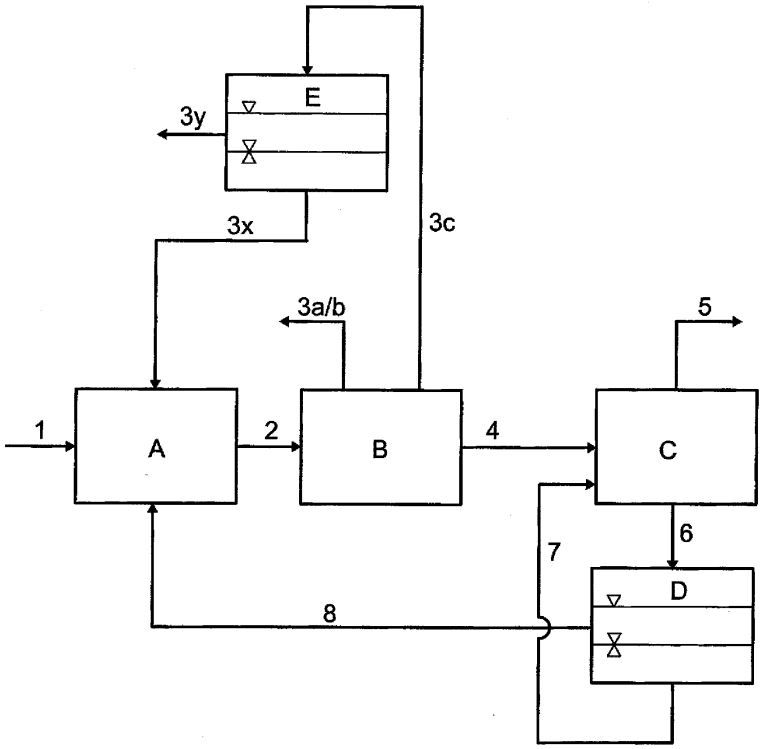
도면2



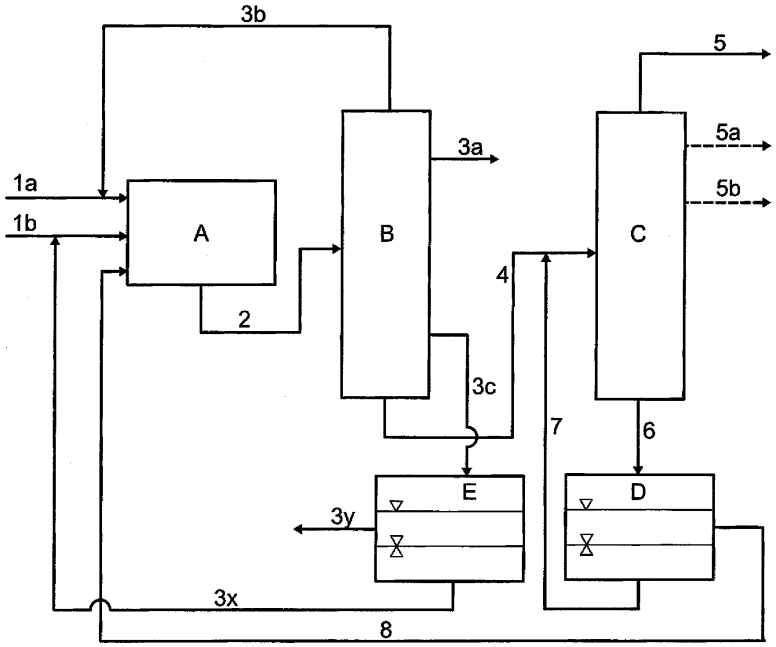
도면3



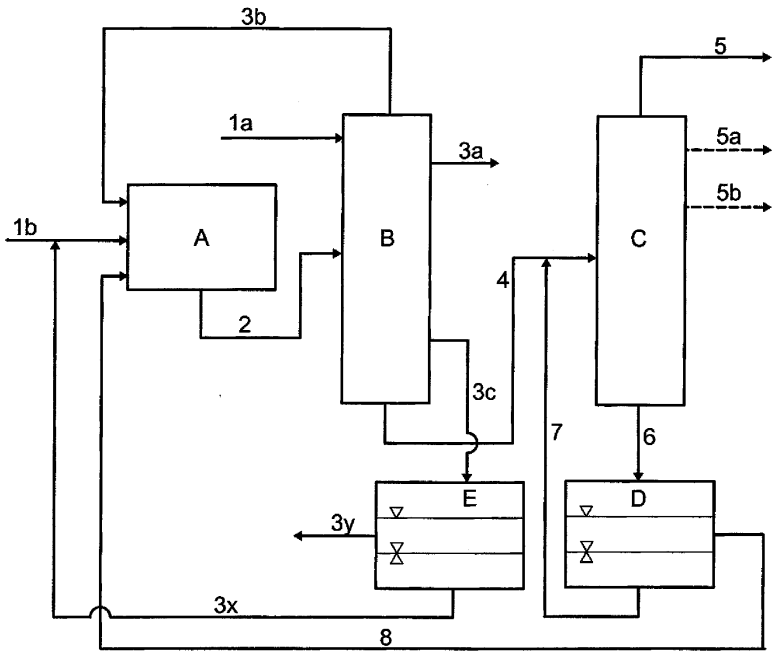
도면4


E
3y
3x
3c
3a/b
5
1
A
2
B
4
C
6
7
D
8

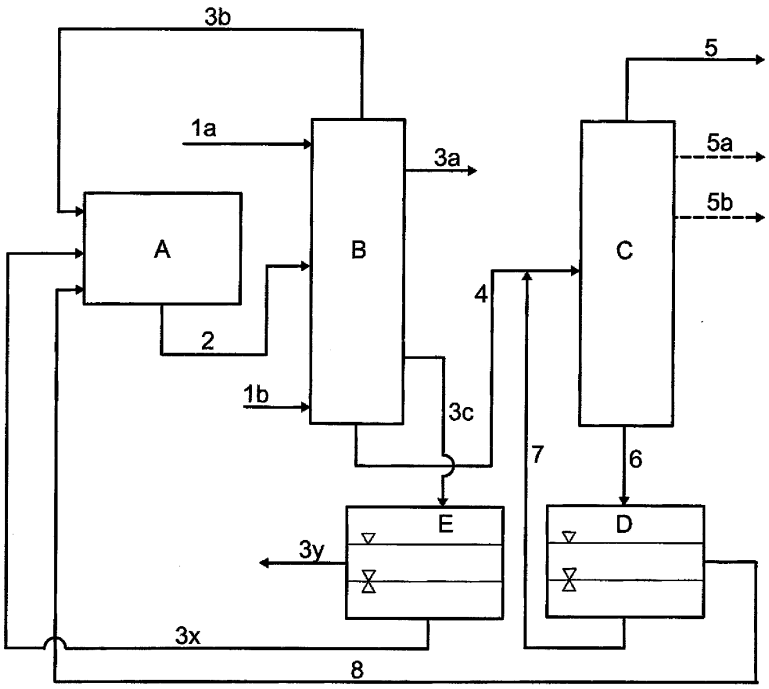
도면5


3b
5
3a
5a
1a
1b
A
B
C
5b
4
2
3c
7
6
E
D
3y
3x
8

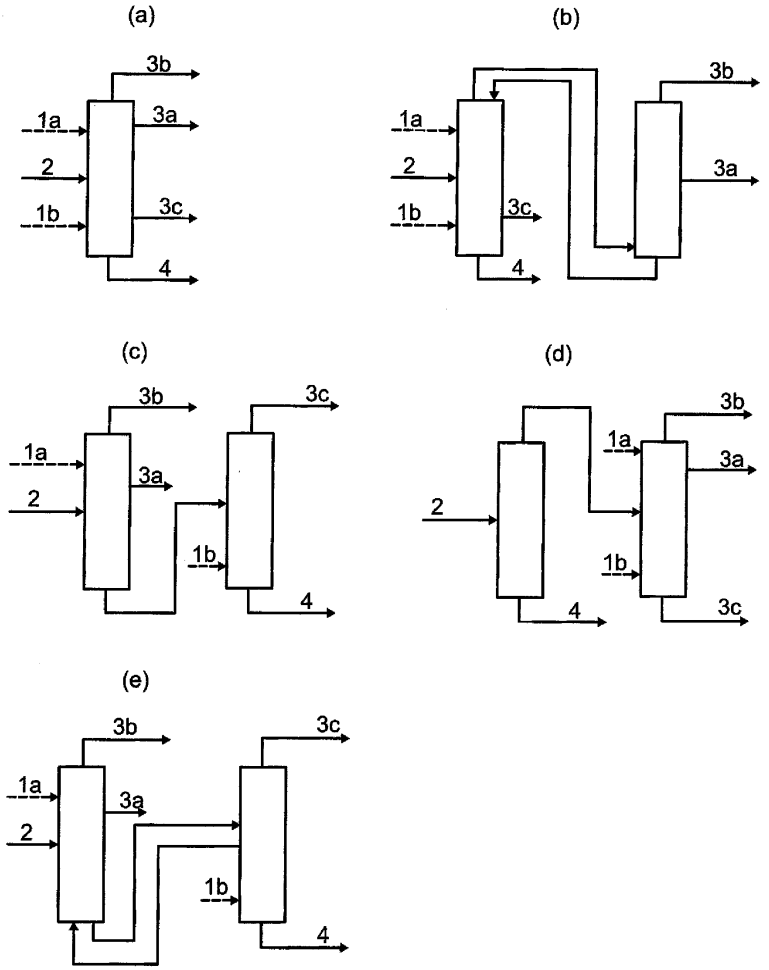
도면6


3b
5
1a
3a
5a
5b
1b
A
B
C
4
2
3c
7
6
E
D
3y
3x
8

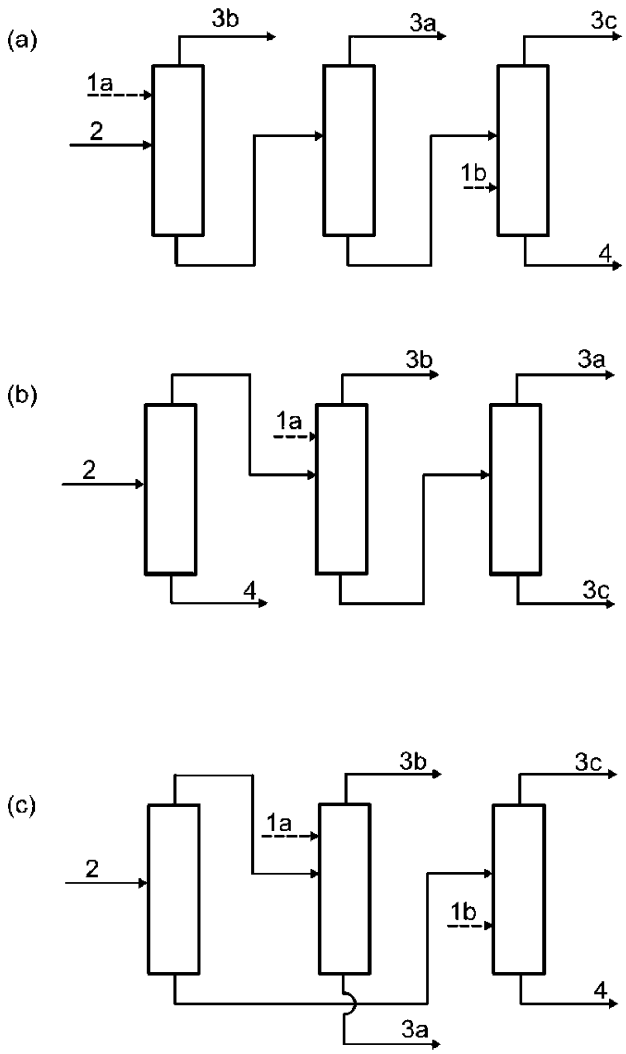
도면7


3b
5
1a
3a
5a
5b
A
B
C
4
2
1b
3c
7
6
E
D
3y
3x
8

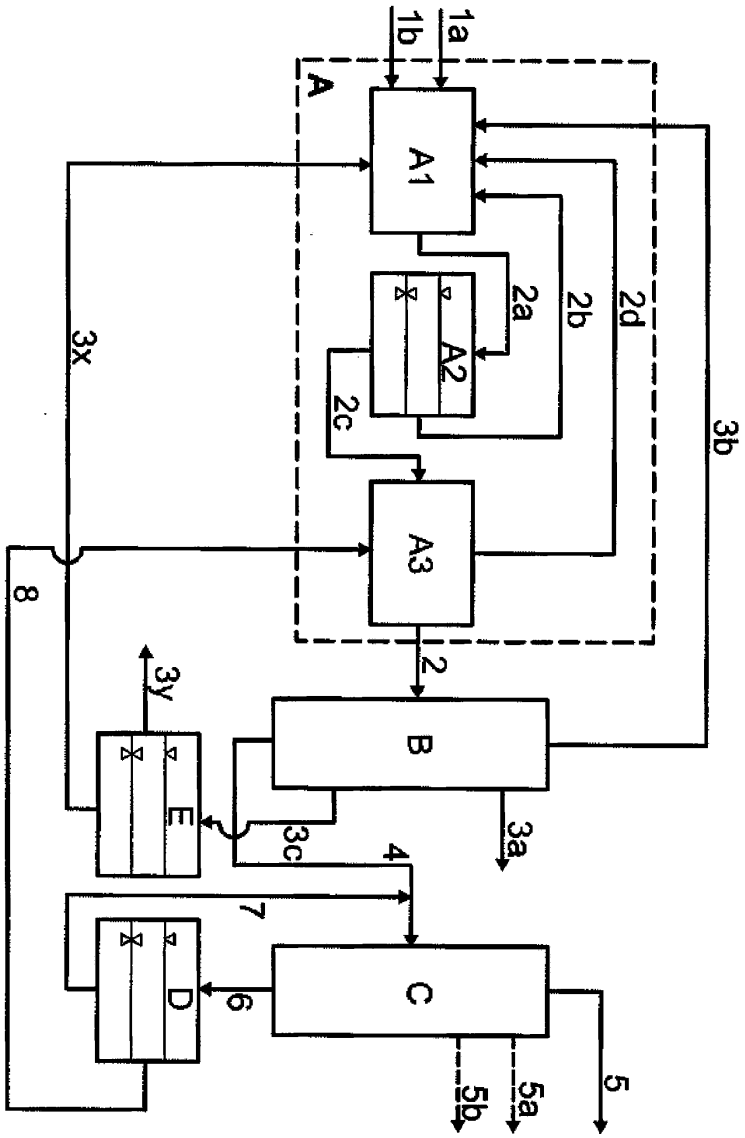
도면8


(a)
3b
1a
3a
2
1b
3c
4
(b)
3b
1a
2
1b
3c
3a
4
(c)
3b
3c
1a
3a
2
1b
4
(d)
3b
1a
3a
2
1b
4
3c
(e)
3b
3c
1a
3a
2
1b
4

도면9

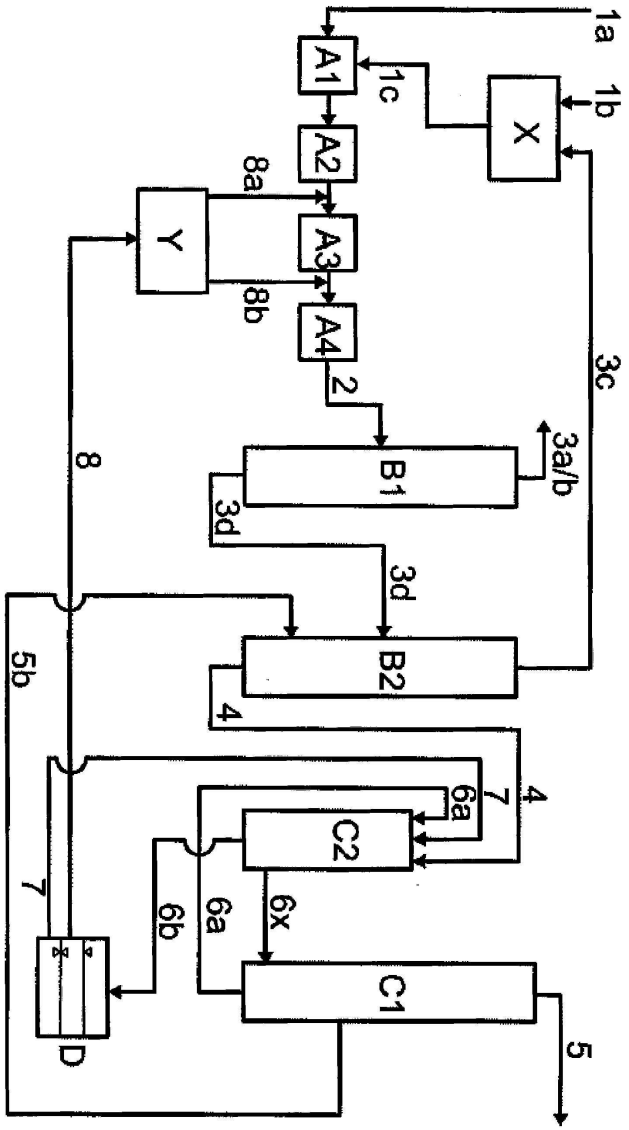


도면10



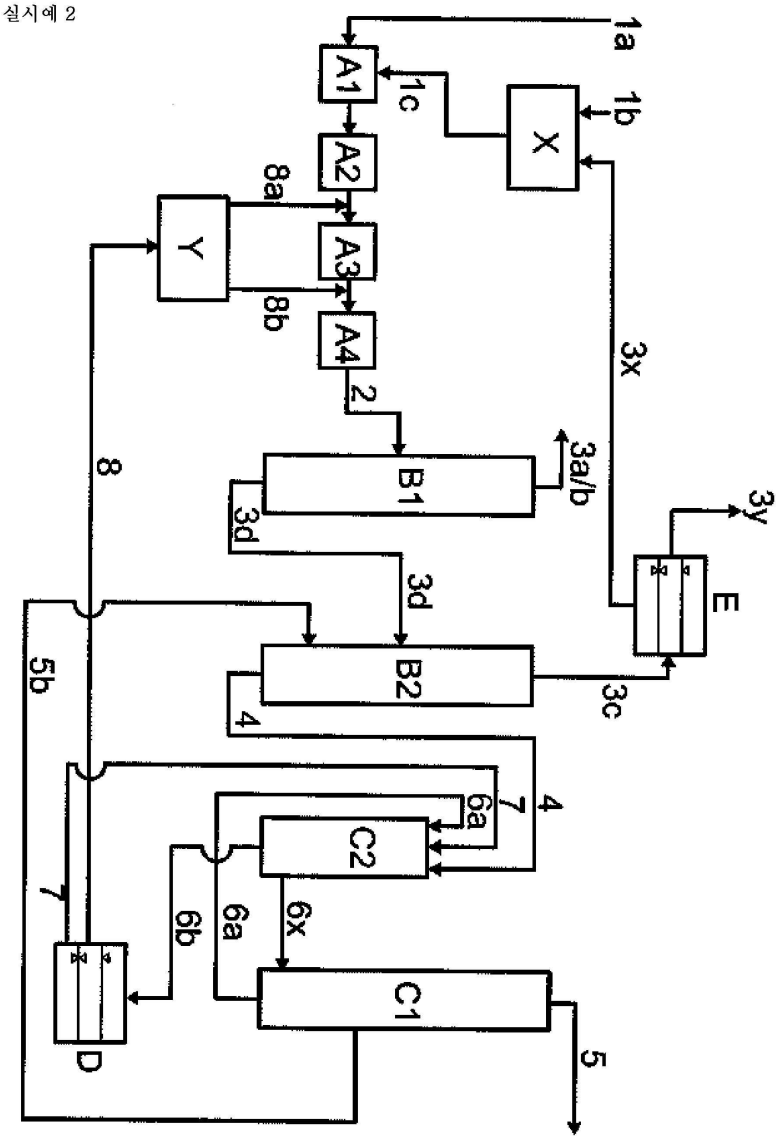
도면11

실시예 1

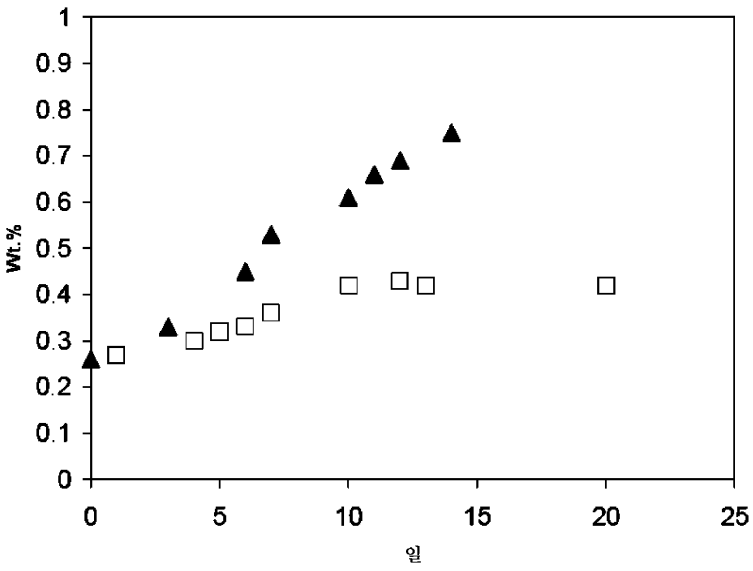

1a
A1
1c
X
1b
A2
8a
Y
A3
8b
A4
2
3c
B1
3a/b
8
3d
3d
B2
5b
4
7
6a
4
C2
7
6b
6a
6x
C1
D
5

도면12

실시예 2


1a
A1
1c
X
1b
A2
8a
Y
A3
8b
A4
2
3x
8
B1
3a/b
3y
3d
3d
E
5b
B2
3c
4
4
7
6a
C2
6b
6a
6x
C1
D
5

도면13

실시예 1 및 2

스트림 (8) 중의 디-n-헥실포름아미드 농도
(▲ = 실시예 1, □ = 실시예 2)