



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년09월30일

(11) 등록번호 10-2449054

(24) 등록일자 2022년09월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07C 51/09 (2006.01) C07C 51/12 (2006.01)

C07C 51/42 (2006.01) C07C 59/06 (2006.01)

C07C 67/08 (2006.01) C07C 67/54 (2006.01)

C07C 69/675 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C07C 51/09 (2013.01)

C07C 51/12 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-7010429

(22) 출원일자(국제) 2017년09월15일

심사청구일자 2020년09월14일

(85) 번역문제출일자 2019년04월11일

(65) 공개번호 10-2019-0047019

(43) 공개일자 2019년05월07일

(86) 국제출원번호 PCT/GB2017/052740

(87) 국제공개번호 WO 2018/051115

국제공개일자 2018년03월22일

(30) 우선권주장

1615762.0 2016년09월16일 영국(GB)

(56) 선행기술조사문헌

US20040138409 A1

US04824997 A

US03859349 A

US04431486 A

(73) 특허권자

존슨 매티 데이비 테크놀로지스 리미티드

영국 이씨4에이 4에이비 런던 패링던 스트리트 25
5타에이치 플로어

(72) 발명자

로버츠 데나

영국 티에스17 6피와이 더럼 스톡튼-온-티즈 프린
스턴 드라이브 더 테크놀로지 센터

왓슨 데이비드 존

영국 더블유2 6엘지 런던 이스트본 테라스 10

스위니 존

영국 더블유2 6엘지 런던 이스트본 테라스 10

(74) 대리인

양영준, 류현경

전체 청구항 수 : 총 26 항

심사관 : 이경철

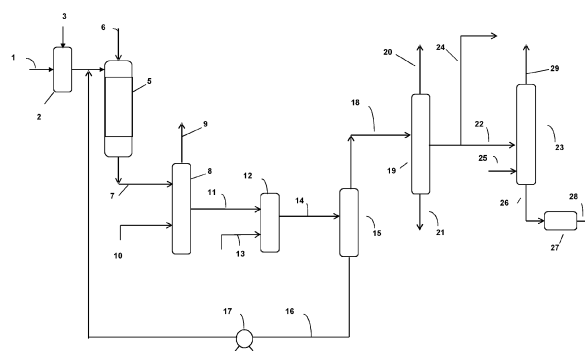
(54) 발명의 명칭 글리콜산의 제조 방법

(57) 요약

글리콜산 또는 그의 유도체의 제조 방법은 황 촉매의 존재 하에 카보닐화 반응기에서 포름알데히드를 일산화탄소 및 물과 반응시키는 단계로서, 상기 반응기는 글리콜산이 형성되도록 적합한 조건 하에서 작동하는 단계; 카보닐화 반응기에서 글리콜산, 불순물 및 황 중을 포함하는 제1 생성물 스트림을 회수하는 단계; 제1 생성물 스트림을

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



에스테르화 반응기에 통과시켜 알킬글리콜레이트를 형성하기 위한 에스테르화 반응에 적용시키고, 이 때 에스테르화 반응은 제1 생성물 스트림에서 회수된 황 중에 의해 촉매화되는 단계; 에스테르화 반응기로부터 알킬글리콜레이트, 황 중 및 불순물을 포함하는 제2 생성물 스트림을 회수하는 단계; 황 중을 제2 생성물 스트림으로부터 분리하고 이를 단계 (a)에서의 카보닐화 반응기로 재순환시켜 황 고갈된 제2 생성물 스트림을 형성하는 단계; 증류 구역에서 황 고갈된 제2 생성물 스트림으로부터 알킬글리콜레이트를 분리하는 단계; 및 알킬글리콜레이트를 회수하고 알킬글리콜레이트를 글리콜산으로 전환하는 단계를 포함한다.

(52) CPC특허분류

C07C 51/42 (2013.01)

C07C 59/06 (2013.01)

C07C 67/08 (2013.01)

C07C 67/54 (2013.01)

C07C 69/675 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 황 촉매의 존재 하에 카보닐화 반응기에서 포름알데히드를 일산화탄소 및 물과 반응시키는 단계로서, 상기 반응기는 글리콜산이 형성되는 조건 하에서 작동하는 단계;
- (b) 카보닐화 반응기에서 글리콜산, 불순물 및 황 종을 포함하는 제1 생성물 스트림을 회수하는 단계;
- (c) 제1 생성물 스트림을 에스테르화 반응기에 통과시켜 알킬글리콜레이트를 형성하기 위한 에스테르화 반응에 적용시키고, 이 때 에스테르화 반응은 제1 생성물 스트림에서 회수된 황 종에 의해 촉매화되는 단계;
- (d) 에스테르화 반응기로부터 알킬글리콜레이트, 황 종 및 불순물을 포함하는 제2 생성물 스트림을 회수하는 단계;
- (e) 황 종 및 알킬글리콜레이트를 제2 생성물 스트림으로부터 분리하고, 황 종을 단계 (a)에서의 카보닐화 반응기로 재순환시키고, 알킬글리콜레이트를 글리콜산으로 전환하는 단계를 포함하는, 글리콜산 또는 그의 유도체의 제조 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 물:포름알데히드의 몰비는 4:1인 방법.

청구항 4

제1항 또는 제3항에 있어서, 용매를 카보닐화 반응기에서 사용하는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 용매는 프로피온산 또는 설론인 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 용매는 2,3,4,5-테트라하이드로티오펜-1,1-디옥사이드인 방법.

청구항 7

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 카보닐화 반응기는 50 °C 내지 400 °C, 또는 100 °C 내지 250 °C 범위의 온도에서 및 1 내지 1000 bara (0.1 내지 100 MPa) 범위의, 또는 10 내지 200 bara (0.1 내지 20 MPa) 범위의 압력에서 작동하는 방법.

청구항 8

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 제1 생성물 스트림을 경질물 분리 구역으로 통과시키는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 경질물 분리 구역은 140 °C 내지 160 °C 또는 150 °C의 리보일러 온도 및 75 °C 내지 85 °C 또는 80 °C의 오버헤드 온도 및 1.8 bara 내지 2.2 bara 또는 2 bara의 압력에서 작동하는 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 저비점 알칸올을 상기 경질물 분리 구역에 공급하는 방법.

청구항 11

제8항에 있어서, 상기 경질물 분리 구역으로부터 회수된 오버헤드를 물 분리 구역으로 통과시키는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 물 분리 구역으로부터의 오버헤드를 포름알데히드 분리 컬럼으로 공급하는 방법.

청구항 13

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 에스테르화 반응을 90 °C 내지 150 °C, 110 °C 내지 140 °C, 115 °C 내지 130 °C, 또는 120 °C 내지 125 °C의 온도에서 수행하는 방법.

청구항 14

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 에스테르화 반응기는 3 bara 내지 7 bara, 또는 4 bara 내지 6 bara 및 5 bara 일 수 있는 압력에서 작동하는 방법.

청구항 15

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 알킬글리콜레이트 전에 상기 황 종을 제거하는 방법.

청구항 16

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 황 종을 에스테르화 플래쉬 드럼에서 분리하고 황 종 스트림에서 회수하는 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 에스테르화 플래쉬 드럼은 140 °C 내지 160 °C, 145 °C 내지 155 °C 또는 150 °C의 온도에서 및 1.5 내지 2.0 bara 또는 1.7 bara 내지 1.8 bara의 압력에서 작동하는 방법.

청구항 18

제16항에 있어서, 상기 황 종을 카보닐화 반응기로 재순환시키는 방법.

청구항 19

제16항에 있어서, 상기 황 종 스트림을 재순환 컬럼으로 통과시키는 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 물을 재순환 컬럼의 하단부에 첨가하는 방법.

청구항 21

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 알킬글리콜레이트를 에스테르 증류 컬럼에서 제거하는 방법.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 에스테르 증류 컬럼을 0.2 bara 내지 0.4 bara, 또는 0.3 bara의 압력에서 수행하는 방법.

청구항 23

제21항에 있어서, 에스테르 증류 컬럼 내의 오버헤드 온도가 60 °C 내지 65 °C 또는 62 °C이고 하단부 온도가 130 °C 내지 140 °C 또는 134 °C 내지 135 °C인 방법.

청구항 24

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 알킬글리콜레이트를 가수분해 반응기에서 글리콜산으로 전환하는 방법.

청구항 25

제24항에 있어서, 상기 가수분해 반응기는 반응성 증류 컬럼인 방법.

청구항 26

제24항에 있어서, 촉매를 반응성 증류 컬럼에 첨가하는 방법.

청구항 27

제1항 또는 제3항에 있어서, 상기 알킬글리콜레이트를 이온 교환에 의해 글리콜산으로 전환하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 히드록시산, 보다 특히 글리콜산, 또는 그의 유도체의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 특히, 본 발명은 적어도 약 70 %의 순도를 갖는 히드록시산, 예컨대 글리콜산, 또는 그의 유도체의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 황산 촉매를 이용하여 일산화탄소와 함께 포름알데히드의 카보닐화 반응에 의해 글리콜산을 형성하는 반응은 잘 알려져 있다. 기초 방법은 US2152852에서 듀퐁에 의해 처음 개시되었다. 이 방법은 균일 산 촉매의 존재 하에 50 내지 350 °C의 온도 및 5 내지 1500 atma의 압력에서 포름알데히드, 물 및 일산화탄소를 반응시킴으로써 액체 상에서 글리콜산을 제조하는 것이었다. 황산, 염산, 인산, 플루오린화 붕소, 포름산 및 글리콜산은 적합한 촉매로 기재되어 있다.

[0003] 듀퐁은 글리콜산의 에틸렌 글리콜로의 수소화 반응에 대한 연속적인 방법을 개시하는 US2285444 및 포름알데히드의 카보닐화 반응에 대한 연속적인 방법을 개시하는 US2443482와 같은 글리콜산의 제조에 관한 추가적인 특허들을 얻는 것을 계속하였다.

[0004] 에틸렌 글리콜을 제조하는 방법은 이러한 에틸렌 글리콜로의 경로가 비경쟁적이 된 1960년대 후반까지 듀퐁에 의해 실용화되고 작동되었다. 그 때 설비는 200 °C의 온도 및 400 내지 700 bar의 압력에서 황산이 촉매로 사용되는 글리콜산의 제조를 위해 작동되었다.

[0005] 이러한 초기 이른 경우들에서 기재된 방법들은 수많은 문제들로 고통받았다. 이러한 문제들은 매우 높은 압력에서 작업해야 한다는 필요성에서 기인하는 것들을 포함했다. 또한, 선택성이 좋지 않았다. 또한 높은 부식성의 반응 혼합물 및 반응 생성물로부터 황산과 같은 균일 산 촉매를 제거하는 어려움과 싸우는 것이 필요했다.

[0006] 이러한 문제들의 일부 또는 전부를 만족시키기 위한 다양한 제안들이 만들어졌다. 예를 들어, US3859349에는 황산 촉매를 분리하는 것과 관련된 문제들을 만족시키기 위한 제안이 있고, 이전의 접근법이었던 탄산 칼슘으로의 중화에 대한 대안으로 이온 교환 수지를 사용하는 것을 제시한다. 그러나, 이온 교환 수지는 수성 환경에서 열 안정성이 제한되어 산 기의 손실을 초래한다.

[0007] 또 다른 제안은 US4431486에 기재된 것으로 미정제된 글리콜산의 공비 증류가 카보닐화 반응기로의 재순환에서 수분 함량을 감소시키기 위한 수단으로 제안되었고 그렇게 함으로써 부산물 생성을 최소화하고 공급 포름알데히드로부터의 수득량을 증가시킨다.

[0008] 또 다른 접근법은 대체 촉매 시스템을 반응기 작동 압력을 감소시키기 위한 수단으로 보는 것이다. 플루오린화 수소는 US3911003, US4016208, US4087470, US4136112 및 US4188494에서 적합한 촉매로서 제시되어 왔다. 촉매로 황산 대신 플루오린화 수소를 사용하는 방법은 1 내지 275 bar의 작동 압력을 허용하는 것으로 제시된다.

[0009] 또 다른 대안적인 방법은 US4052452에 개시되어 있는데 진한 황산 내의 Cu(I) 또는 Ag 염이 일산화탄소 용해도를 증가시키는 수단으로 제시되어 있고 이것이 작동 압력을 0.1 내지 30 atma 사이로 감소시키는 것을 가능하게 한다고 제시되어 있다. 이것이 작동 압력 문제를 만족시킬 수 있는데 반하여, 이러한 시스템은 물에 의한 중독에 극히 민감하며 급속 촉매의 분리 및 재순환이 어렵다.

[0010] GB1595231은 술폰산 촉매를 사용하여 글리콜산을 얻기 위해 알코올의 존재 하에 포름알데히드 또는 그의 선형

또는 고리형 중합체 중의 하나와 일산화탄소의 반응 방법을 기재한다. 그러나 현장 에스테르화 반응의 문제는 과도한 부산물의 형성이 있기 때문에 시스템이 비효율적이라는 것이다. 예를 들어 알코올이 메탄올인 경우에, 메톡시아세트산이 형성된다.

- [0011] 추가적인 동일 반응기 내 방법이 US2013/261328에 기재되어 있는데, 일산화탄소, 수성 포름알데히드, 균일 산 촉매 및 3 내지 6 개의 탄소 원자를 포함하는 카르복실산이 사용된다. 이 또한 카르복실산의 존재가 부산물 형성의 문제를 일으킬 수 있다.
- [0012] US6376723에서는 반응 조건을 조정하기 위한 수단으로서 설펜의 존재 하에 -1 미만의 pKa 값을 갖는 산 촉매로 반응이 수행되어야 한다고 제안되어 있다. 또한 불균일 촉매가 사용될 수 있다는 제시 역시 있다.
- [0013] US4140866은 포름알데히드 카보닐화 반응에 의해 생성된 글리콜산으로부터 황산 촉매를 제거하는 것과 관련된 문제를 살펴본다. 제안된 해결책은 먼저 반응 혼합물을 알칼리 금속 수산화물로 처리하여 용해된 황산염을 형성하고 그리고 이것을 에틸렌 디옥사이드로 글리콜산을 에스테르화 반응시키고 물의 제거로 침전시킨다.
- [0014] 반응 혼합물로부터 균일 촉매를 분리하는 것과 관련된 문제를 극복하기 위하여 널리 채택된 전략은 균일 촉매를 기계적으로 쉽게 분리될 수 있는 불균일 촉매로 전환하는 것이다. 여러 고체 산 물질들이 포름알데히드 카보닐화 반응에 사용하기에 적합한 촉매로 제안되어 왔다. 이들은 술폰산 이온 교환 수지, 알루미늄노실리케이트 제올라이트, 폴리옥소메탈레이트 염 및 알킬 술폰산 폴리실록산을 포함한다.
- [0015] 그램 당 0.1 밀리 당량을 초과하는 수소 이온 교환능을 갖는 고체 불용성 미립자 산 촉매의 사용은 GB1499245에 처음 기재되었다. 술폰산계 이온 교환 수지, 산 점토 및 제올라이트는 포름알데히드 카보닐화 반응에 적합한 촉매로 열거되어 있다. 이들은 술폰산 이온 교환 수지, 알루미늄노실리케이트 제올라이트, 폴리옥소메탈레이트 염 및 알킬 술폰산 폴리실록산을 포함한다.
- [0016] 그램 당 0.1 밀리 당량을 초과하는 수소 이온 교환능을 갖는 고체 불용성 미립자 산 촉매의 사용은 GB1499245에 처음 기재되었다. 술폰산계 이온 교환 수지, 산 점토 및 제올라이트는 적합한 촉매로 열거되어 있다. 아세트산과 같은 반응 용매에서의 강산 양이온 교환 수지는 JP56073042A2에 제시되어 있고 FZ-1 및 ZSM 형 제올라이트의 사용이 EP0114657에 제시되어 있다.
- [0017] 글리콜산 또는 이의 에스테르의 제조를 위한 대안적인 방법은 DE3133353C2에 개시되어 있다. 이 방법에서, 포름알데히드는 비활성 희석제에서 일산화탄소와 물 또는 알코올과 두 반응 단계로 반응한다. 제1 단계에서, 포름알데히드의 몰량에 대한 촉매의 수소 이온 교환능의 비가 1:1 내지 5:1이고, 30 °C 내지 200 °C의 온도 및 10 내지 325 bar의 압력에서 포름알데히드는 산성, 고체, 불용성, 미세 분포된 촉매를 사용하여 일산화탄소와 반응한다. 제2 단계에서, 20 °C 내지 200 °C의 온도 및 1 내지 325 bar의 압력에서 물 또는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알코올이 첨가된다. 촉매는 이어서 반응 매질로부터 기계적으로 분리된다.
- [0018] KR19950013078B1은 수용성의 비활성 용매에서 5 내지 40 중량%의 IB 족 1가 금속으로 이온 교환된 고분자 강산 촉매인 불균일 고체 촉매를 사용하여 물 또는 물-메탄올 혼합물의 존재 하에 포름알데히드와 일산화탄소를 반응시키는 글리콜산의 제조 방법에 관한 것이다. 디옥산은 수용성의 비활성 용매로 사용된다.
- [0019] 유사한 방법이 KR19950013079B1에 기재되어 있는데 수용성의 비활성 용매에서 고분자 강산 촉매를 사용하여 물 또는 물-메탄올 혼합물의 존재 하에 포름알데히드와 일산화탄소를 반응시킨다.
- [0020] 포름알데히드, 탄소 산화물 및 메탄올로부터 메틸 글리콜레이트를 연속적으로 제조하는 방법은 KR19950009480B1에 기재되어 있는데, 고분자 강산 촉매로 충전된 유동 반응기가 사용된다. 포름알데히드, 물 및 비활성 용매 및 일산화탄소의 반응물 혼합물이 반응기의 상단부에 공급되고, 메탄올은 하단부에 공급된다. 반응기의 상단부에서, 글리콜산이 산 촉매 작용을 통해 생성된다. 반응기의 하단부에서, 메틸 글리콜레이트가 메탄올 및 형성된 글리콜산으로부터 제조된다. 일산화탄소의 압력은 500 내지 6,000 psig이고 온도는 80 내지 200 °C이다. 이 1 단계 절차에 대해 제시된 선택성은 비교적 높다.
- [0021] KR0124821B1은 산성 용액으로부터 메틸글리콜레이트를 분리하는 것에 관한 것이다. 이 경우에서, 카보닐화 반응 및 에스테르화 반응에 의해 형성된 반응 용액은 메틸 글리콜레이트, 디옥산, 물, 메탄올 및 수소 이온을 함유한다. 이 반응 용액은 중화 반응기로 보내지고 알칼리를 첨가하여 중화시켜 염을 얻는다. 염을 함유하는 반응 용액은 메틸 글리콜레이트, 염 및 디옥산으로부터 메탄올, 물 및 디옥산을 분리하기 위해 증류된다. 디옥산으로부터 분리된 메탄올은 카보닐화 반응기로 재순환된다. 증류탑의 하단부에서 분리된 용액은 메틸 글리콜레이트, 염 및 디옥산을 함유한다. 이는 용매로부터 메틸 글리콜레이트를 분리하기 위해 고체-액체 분리기로 보

내진다.

- [0022] 메틸 글리콜레이트의 제조를 위한 추가적인 방법이 KR19950011114B1에 기재되어 있다. 이 방법에서 포름알데히드는 글리콜산을 만들기 위해 일산화탄소와 반응한다. 그리고 나서 글리콜산은 메틸 글리콜레이트를 만들기 위해 메탄올과 반응한다. 그리고 나서 잔류 포름알데히드는 메틸알을 만들기 위해 메탄올과 반응한다. 그리고 나서 메틸 글리콜레이트와 메틸알은 증류에 의해 분리된다. 메틸알은 Fe-Mo 촉매와 반응하여 포름알데히드로 돌아간 다음 회수되어 재순환되기 전에 농축된다.
- [0023] 포름알데히드 카보닐화 반응을 위한 대안적인 불균일 산 촉매가 US6376723에 기재되어 있다. 앰버리스트(Amberlyst) 38W 및 나피온(Nafion) SAC13과 같은 술포산계 이온 교환 수지는 적합한 시판되는 촉매로 언급된다. 알킬 술포산 폴리실록산인 델록산(Deloxan) ASP 1/9 역시 적합한 촉매로 열거되어 있다. 이 물질은 프로필(3-셀론산)실록산과 SiO₂의 공-중축합반응에 의해 형성된다.
- [0024] 문헌[He et al, Catalysis Today, 51 (1999), 127-134]에서는 포름알데히드와 포름산 메틸의 축합을 위한 균일 촉매로서 헤테로다중산의 사용을 개시한다.
- [0025] 추가적인 방법은 JP2503178에 개시되어 있다. 이 방법에서, 고체 헤테로다중산의 존재 하에서 포름알데히드 및 일산화탄소로부터 만들어진 폴리글리콜라이드의 가수분해에 의해 글리콜산이 형성된다.
- [0026] W02009/140787, W02009/140788 및 W02009/140850는 불용성 폴리옥소메탈레이트 화합물을 사용하는 방법에 관한 것이다. 이러한 화합물은 일산화탄소와 포름알데히드로부터 글리콜산을 생성하기 위해 특정 산 성질을 갖거나 또는 고체 산 촉매와 같이 제올라이트 케이지 내에 캡슐화 된다. 그러나, 금속 염은 금속 성분의 침출이 일어나기 쉽고, 이는 활성화 산점의 개수를 감소시킬 것이다. 폴리옥소메탈레이트 염과 함침된 제올라이트의 경우, 산 침출은 제올라이트 기질 및 염 자체 모두에 영향을 미칠 것이다.
- [0027] 다양하게 치환된 오르가노폴리실록산 화합물과 그들의 사용에 관한 많은 경우들이 또한 있다. 이러한 경우들은 다른 종류의 폴리실록산 화합물들을 포함하는 5개의 군으로 분류될 수 있다. 5개의 분류는 다양한 군의 화합물들을 개시하는 EP1360222, EP1786850, W02006/013080, W02007/090676 및 US2010/0290962에 의해 대표될 수 있다. 이러한 문헌들은 화합물이 카보닐화 반응을 위해 유용할 수 있다고 제시하지만, 이러한 화합물이 일반적인 카보닐화 반응에서 어떻게 사용될 수 있는지 또는 포름알데히드의 카보닐화 반응에서 어떻게 사용될 수 있는지에 관한 상세한 설명이 없다.
- [0028] 불균일 촉매의 사용이 반응 시스템의 부식을 감소시킬 것이라고 제시되어 왔다. 선행 기술에서 제안된 불균일 촉매 중 어느 것도 상업적으로 채택되지 않았다.
- [0029] 비록 포름알데히드의 카보닐화 반응으로부터 형성된 글리콜산으로부터 에틸렌 글리콜의 제조와 관련하여 수 많은 특허와 공보가 있었지만, 확립된 산업 제조 경로와 경제적으로 경쟁할 수 있는 개선된 방법이 여전히 필요하다.
- [0030] 반응과 관련된 문제들을 해결하려고 노력한 다양한 접근법들은 2 개의 범주로 요약될 수 있다. 첫번째는 이전에 달성 가능했던 것보다 낮은 압력과 낮은 산 농도에서 작동하는 균일 촉매 시스템의 연구에 관한 것이다.
- [0031] 두번째는 불균일 고체 산 촉매의 연구에 관한 것으로, 촉매의 쉬운 분리와 감소된 반응기 부식에서 이익을 얻기 때문이다. 그러나, 현재까지 제안된 고체 촉매는 다수의 단점들을 가지고 있으며 상업적으로 채택되지 않은 것으로 밝혀졌다. 이러한 촉매는 일반적으로 격렬한 반응 조건을 견디기 위하여 요구되는 열적 및 화학적 안정성이 부족하다.
- [0032] 예를 들어, 알루미늄실리케이트 제올라이트는 높은 산성 조건에서 안정적이지 않은데, 알루미늄이 구조에서 침출되어 붕괴를 초래하기 때문이다. 결과적으로 활성이 상실되고 결국 촉매가 완전히 붕괴된다(문헌[Pan et al, 1994, Studies in Surface Science and Catalysis]). 이러한 문제를 피하기 위한 관점에서, EP0114657에서는 형성된 산의 양이 제한되도록 반응이 작동되어야 한다고 제안하지만, 이는 반응기의 효율을 감소시키고 분리 문제를 악화시킨다.
- [0033] 술포산계 이온 교환 수지는 수성 환경에서 제한된 열 안정성을 가져 산 기의 손실을 초래하는 것으로 잘 알려져 있다. 뿐만 아니라, 포름알데히드가 스티렌/디 비닐 벤젠계 수지 내의 방향족 고리를 공격하여 산 기의 팽윤과 추가적인 손실을 초래하는 것으로 밝혀졌다.
- [0034] 델록산(Deloxan) ASP 1/9, 콰드라실(Quadrasil) - SA 및 실리사이클(Silicycle)(SCX-2), 및 알킬 술포산 폴리

실록산과 같은 치환된 오르가노폴리실록산 화합물이 사용될 수 있다고 알려졌지만, 이들은 유효한 방법 조건에서 촉매 성능을 빠르게 잃는 것으로 밝혀졌다. 이는 가수분해로 인한 테더링된 유기 산 기의 손실에 기인한다.

[0035] 따라서 경제적으로 실행 가능한 글리콜산의 제조 방법을 제공하는 것이 여전히 필요하다.

[0036] 포름알데히드 카보닐화 반응의 환경에서 고체 산 촉매 안정성의 문제를 조사함에 있어서, 수많은 물질들이 시험되었다. 이 시험 과정에서, 기능화 된 촉매 실리카 물질의 초기 활성이 시간에 따라 감소하는 것으로 관찰되었다. '기능화 된'이란, 실리카 물질이 예를 들어, 알킬 술폰산기와 같은 산 기를 가지고, 이것이 실리카 지지체에 테더링 된 것을 의미한다. 활성의 감소는 테더링 된 기능화 된 기의 제거의 함수라는 것이 밝혀졌다.

[0037] 대체 촉매 및 카르복실산 또는 그의 유도체를 형성하기 위한 알데히드의 카보닐화 반응의 방법이 WO2016/162663에 기재되어 있다. 여기에 개시된 촉매는 균일 산 촉매 성분 및 다공성 고체 성분을 포함한다.

[0038] 글리콜산의 제조를 위한 개선된 대체 방법이 WO 2016/162662에 기재되어 있다. 이 방법은 반응이 적은 양의 균일 알킬 실릴 술폰산의 존재 하에 수행될 때, 실리카 물질의 활성 감소가 회수되고 피할 수 있다는 발견에 관한 것이다. 일부 상황에서는 향상된 활성이 얻어질 수 있다. 따라서 WO 2016/162662는 실리카 촉매의 존재 하에 포름알데히드를 일산화탄소 및 물과 반응시키는 것을 포함하는 글리콜산 또는 그의 유도체의 포름알데히드로부터의 제조 방법에 관한 것으로, 약 200 내지 약 1000 ppm의 알킬 실릴 술폰산이 반응에 공급된다.

[0039] 글리콜산과 같은 산의 제조를 위해 어떠한 방법이 사용되든, 불순물은 최종 생성물에 도입된다. 예를 들어, 산 촉매의 존재 하에, 물에서 포름알데히드의 카보닐화 반응에 의해 얻어진 글리콜산은 글리콜산의 에스테르-형성 탈수소 축합에 의해 형성된 글리콜산의 이합체 및/또는 올리고머를 함유한다. 디글리콜산 역시 존재할 수 있다. 또한, 촉매 잔류물이 일반적으로 존재할 것이다.

[0040] 목적인 글리콜산을 이러한 불순물로부터 분리하는 것은 감소된 압력 하에서도 산이 비휘발성이고 쉽게 증류될 수 없기 때문에 어렵다. 또한 높은 온도에서는 자체-에스테르화 반응이 일어나서 폴리글리콜라이드와 물이 형성되는 결과가 나타날 수 있으므로, 글리콜산을 가열하는 것은 바람직하지 않다.

[0041] 통상적으로, 형성된 임의의 폴리산은 70 %의 글리콜산을 물로 약 20 % 이하로 희석시키고 환류시켜서 얻어지는 가수분해에 의해 제거될 수 있다. 이 가수분해의 속도는 알칼리의 첨가에 의해 개선될 수 있다. 이 희석 절차가 글리콜산 이합체를 단량체로 전환하는데 사용될 수 있지만, 여전히 다른 불순물이 존재할 것이다.

[0042] 따라서 경제적으로 실행 가능하고 바람직하게는 상업적 환경에서 대규모로 사용될 수 있는 개선된 순도를 갖는 글리콜산 또는 그의 유도체의 제조 방법을 제공하는 것이 여전히 필요하다. 방법은 또는 카보닐화 반응에 의한 다른 산 또는 그의 유도체들의 형성을 위해 적합할 것이고 이러한 반응과 관련된 상응하는 문제들을 만족시킬 것이다.

[0043] WO2016/162662에서 논의된 바와 같이, 히드록시카보닐화 반응에서 촉매로 사용된 일부 종류의 산성 폴리실록산은 관능기의 손실에 대해 불안정하다. 촉매의 표면으로부터 유리된 종은 트리히드록시실릴기가 탄소 사슬에 부착된 술폰산이다. 이 비활성화는 물에 의해 촉매화 될 수 있다고 생각된다.

[0044] 카보닐화 반응에서의 이러한 황 종의 손실은 후속 에스테르화 반응을 촉매화하는 장점을 제공할 수 있음이 이제 밝혀졌다. 황 종은 에스테르화 반응기로부터 회수되고 카보닐화 반응기로 재순환 될 수 있다. 산을 분리하는 것과 관련된 문제들은 에스테르에 적용되지 않고 따라서 불순물로부터의 분리가 더욱 쉽게 달성될 수 있기 때문에, 에스테르를 형성하는 것은 불순물로부터 더욱 쉽게 분리될 수 있는 생성물을 제공한다. 목적 생성물이 에스테르일 수 있는 경우, 목적 생성물은 쉽게 달성될 수 있다. 그러나, 목적 생성물이 글리콜산일 수 있는 산인 경우의 환경에서, 분리되고 따라서 정제된 에스테르는 산으로 쉽게 가수분해되어 목적인 수준의 순도를 갖는 산을 제공할 수 있다.

[0045] 따라서, 본 발명에 따르면,

[0046] (a) 황 촉매의 존재 하에 카보닐화 반응기에서 포름알데히드를 일산화탄소 및 물과 반응시키는 단계로서, 상기 반응기는 글리콜산이 형성되도록 적합한 조건 하에서 작동하는 단계;

[0047] (b) 카보닐화 반응기에서 글리콜산, 불순물 및 황 종을 포함하는 제1 생성물 스트림을 회수하는 단계;

[0048] (c) 제1 생성물 스트림을 에스테르화 반응기에 통과시켜 알킬글리콜레이트를 형성하기 위한 에스테르화 반응에 적용시키고, 이 때 에스테르화 반응은 제1 생성물 스트림에서 회수된 황 종에 의해 촉매화되는 단계;

- [0049] (d) 에스테르화 반응기로부터 알킬글리콜레이트, 황 중 및 불순물을 포함하는 제2 생성물 스트림을 회수하는 단계;
- [0050] (e) 황 중을 제2 생성물 스트림으로부터 분리하고 이를 단계 (a)에서의 카보닐화 반응기로 재순환시켜 황 고갈된 제2 생성물 스트림을 형성하는 단계;
- [0051] (f) 증류 구역에서 황 고갈된 제2 생성물 스트림으로부터 알킬글리콜레이트를 분리하는 단계; 및
- [0052] (g) 알킬글리콜레이트를 회수하고 알킬글리콜레이트를 글리콜산으로 전환하는 단계
- [0053] 를 포함하는 글리콜산 또는 그의 유도체의 제조 방법이 제공된다.

발명의 내용

- [0054] 알킬글리콜레이트의 글리콜산으로의 전환은 가수분해 반응기에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0055] 본 발명에서 글리콜산으로부터 알킬글리콜레이트 에스테르의 형성은 글리콜산을 불순물로부터 분리하는 것과 관련된 단점없이 효율적인 분리가 달성될 수 있도록 불순물로부터 에스테르를 분리하기 위해 증류가 수행되는 것을 가능하게 한다. 특히, 글리콜산의 히드록실기가 에스테르화 반응에 의해 보호되므로, 증류 동안 이합체와 올리고머를 형성하는 능력이 제거된다.
- [0056] 에스테르화 반응은 단계 (a)에서 카보닐화 반응으로부터 황 중에 의해 촉매화되기 때문에, 추가적인 촉매를 첨가할 필요가 없고 따라서 그와 관련된 비용을 피할 수 있다.
- [0057] 일단 에스테르화 반응이 수행되면, 황 중은 에스테르로부터 쉽게 분리되어 카보닐화 반응기로 되돌아갈 수 있고, 에스테르화 반응에서 황 중의 이러한 사용은 시스템에 대한 손실을 표시하지 않는다. 황 중을 제1 카보닐화 반응기로 되돌리는 것은 그 안에 사용된 촉매의 활성이 유지되거나 또는 심지어 향상될 수 있게 한다.
- [0058] 알코올 및 카르복실산이 단계 (a)에 존재하지 않기 때문에, 카보닐화 반응 단계 동안의 부산물 생성과 관련된 문제들이 피해진다.
- [0059] 단계 (a)에서 포름알데히드와 일산화탄소 및 물의 반응은 임의의 적합한 수단에 의해 수행될 수 있다.
- [0060] 물은 임의의 적합한 양으로 존재할 수 있다. 예를 들어, 물은 화학양론적 요건에서부터 약 4:1의 물:포름알데히드 몰비까지의 양으로 사용될 수 있다.
- [0061] 물은 추가적으로 카보닐화 반응을 위한 용매로서 작용할 수 있다. 물이 용매로 사용되는 경우에, 일반적으로 위에서 설명한 비율을 초과하는 양으로 사용될 것이다. 물은 카보닐화 반응 구역에 별도로 제공될 수 있거나 또는 대안적으로 포름알데히드 공급에 및/또는 다른 용매와 함께 제공될 수 있다.
- [0062] 대안적으로, 물은 반응에 충분한 양으로 존재할 수 있고 별도의 용매가 사용될 수 있다.
- [0063] 용매가 사용되는 경우, 이는 반응에서 형성된 글리콜산이거나 별도의 용매일 수 있다. 적합한 별도의 용매는 카르복실산 또는 술폰을 포함한다. 적합한 용매는 프로피온산 또는 술폰을 포함한다. 2,3,4,5-테트라하이드로싸이오펜-1,1-디옥사이드가 적합한 술폰일 수 있다.
- [0064] 포름알데히드는 물 중에서의 용액으로서 공급될 수 있거나 또는 카보닐화 반응 구역 내에서 현장에서 생성될 수 있다. 예를 들어, 하나의 배열에서, 파라포름알데히드는 반응물로서 사용될 수 있다. 파라포름알데히드는 물 또는 알코올 용매와 같은 극성 분자의 존재 하에서, 단량체 포름알데히드로 되돌아가는, 포름알데히드의 중합체이다.
- [0065] 일산화탄소는 임의로 하나 이상의 가벼운 알칸, 이산화탄소 또는 수소와 같은 불순물을 적은 양 포함하는 일산화탄소의 순수한 공급원일 수 있다. 대안적으로, 일산화탄소 공급원은 가스 혼합물의 성분, 예를 들어 수소와 일산화탄소의 혼합물인 합성 가스(신가스)일 수 있다.
- [0066] 임의의 적합한 황 촉매가 사용될 수 있다. 촉매는 균일하거나 불균일 할 수 있다. 촉매가 불균일 촉매인 경우, 제1 생성물 스트림에 존재하는 황 중은 촉매의 분해에 의해 형성된 황 중일 수 있다.
- [0067] 하나의 예에서, 황 촉매는 황산일 수 있다.
- [0068] 대안적인 배열에서, 산성 폴리실록산 촉매가 사용될 수 있다. 적합한 촉매는 본원에 참고로 인용되는 내용인 EP1360222, EP1786850, WO2006/013080, WO2007/090676 및 US2010/0290962에 기재된 것들을 포함한다. 텔록산

(Deloxan) ASP 1/9, 쿼드라실(QuadraSil) - SA 및 실리사이클(Silicycle)(SCX-2), 및 알킬 술폰산 폴리실록산과 같은 치환된 오르가노폴리실록산 화합물이 사용될 수 있다.

- [0069] 폴리실록산 촉매는 단독으로 또는 그 자체로 카보닐화 반응을 위한 촉매로서 사용되거나 폴리실록산 촉매의 안정화를 돕기 위해 존재할 수 있는 다른 화합물들과의 조합으로 사용될 수 있다. 하나의 배열에서 황산은 추가적으로 공-촉매로서 사용될 수 있다.
- [0070] 추가적인 배열에서, 촉매는 본원에 참고로 인용되는 내용인 W02016/162663에 기재된 촉매 시스템일 수 있다. 특히, 촉매 시스템은 균일 산 촉매 성분 및 다공성 고체 성분을 포함할 수 있다.
- [0071] 임의의 적합한 균일 산 촉매는 촉매 시스템의 성분으로서 이 시스템에서 사용될 수 있다. 그 예들은 황산, 트리플산, 메틸술폰산, 에탄술폰산, p-톨루엔술폰산, 퍼플루오로옥탄술폰산과 같은 술폰산 및 포스폰산 및 에틸포스폰산과 같은 인계산을 포함한다. 또한, 고체 성분과의 상호 작용을 향상시키기 위한 기로 개질된 조성물이 사용될 수 있다. 그 예들은 트리히드록시실릴프로판 술폰산, 알킬 포스폰산, 및 트리히드록시실릴에틸술폰산을 포함한다. 또 다른 배열에서, 포름산이 사용될 수 있다.
- [0072] 임의의 적합한 고체 성분은 단, 이들이 다공성이고 반응 환경에 안정적이라면, 촉매 시스템에 사용될 수 있다. 임의의 적합한 공극 크기가 사용될 수 있다. 하나의 배열에서 약 250 내지 약 900 m^2/g 의 표면적을 가질 수 있다. 약 400 내지 약 750 m^2/g 또는 약 500 내지 약 600 m^2/g 의 표면적이 사용될 수 있다. 촉매 시스템은 약 0.2 내지 1.2 cc/g의 공극 부피를 가질 수 있다. 하나의 배열에서, 약 0.5 내지 약 1.0 cc/g의 공극 부피가 사용될 수 있다.
- [0073] 고체 성분이 균일 성분의 부재 하에 약간의 촉매 활성을 갖도록 선택될 수 있지만, 고체 성분과 균일 촉매의 조합된 촉매 효과는 놀랍게도 개별적인 성분으로부터 예상되었던 것보다 클 것이다.
- [0074] 이 시스템의 하나의 배열에서, 고체 성분은 비기능화 될 수 있다. "비기능화"란 활성 촉매 부분을 표면에 첨가하도록 표면이 특별히 개질되지 않았다는 것을 의미한다. 하나의 배열에서 비기능화 된 고체 성분은 그의 표면에 위치한 히드록실기를 가질 수 있다.
- [0075] 이 시스템의 대안적인 배열에서, 고체 성분은 기능화 된 물질일 수 있다. "기능화"란 물질이 향상된 활성을 가지도록 개질된 것을 의미한다. 하나의 배열에서, 기능화는 물질의 표면, 고체 성분의 공극 내부 또는 표면 및 공극 내부 모두에 알킬 술폰산기, 히드록실기 또는 알킬 술폰산기 및 히드록실기 모두를 첨가하는 것일 수 있다.
- [0076] 적합한 고체 성분의 예는 실리카, 활성 탄소, 규칙적인 메조다공성 탄소, 나노다공성 탄소, 일부 티타니아 및 지르코니아를 포함한다. 실리카는 SA, TA, AP 또는 MP를 포함하는 존슨 매트세이 쿼드라실(Johnson Matthey QuadraSil) 범위 또는 시그마 알드리치(Sigma Aldrich)사의 쿼드라실(QuadraSil) PHI의 것들일 수 있다. 다른 적합한 지지체는 주형으로서 MCM-41, MCM-48, SBA-51, KIT-6, 및 IITM-56과 같은 규칙적인 실리카 골격을 갖는 합성된 규칙적인 메조다공성(또는 나노다공성) 탄소를 포함한다.
- [0077] 임의의 적합한 양의 균일 산 촉매 성분이 촉매 시스템에 존재할 수 있다. 하나의 배열에서 이는 약 10 ppm 내지 약 25 중량% ; 약 50 ppm 내지 약 20 중량% ; 약 1 중량% 내지 약 15 중량% ; 또는 약 2 중량% 내지 약 10 중량% 일 수 있다. 용액 중의 ppm 은 산의 ppm 중량이다.
- [0078] 사용될 수 있는 대안적인 촉매 시스템은 본원에 참고로 인용되는 내용인 W02016/162662에 기재된 촉매이다. 이 배열에서 반응은 실리카 촉매 및 약 200 내지 약 5000 ppm의 알킬 실릴 술폰산의 존재 하에서 수행된다.
- [0079] 임의의 적합한 실리카 촉매가 이 촉매 시스템에서 사용될 수 있다. 이는 비-다공성 또는 다공성일 수 있다. 촉매가 다공성인 하나의 배열에서, 약 250 내지 약 500 m^2/g 의 표면적 및 약 0.2 내지 1.2 cc/g의 공극 부피를 가질 수 있다. 약 0.5 내지 약 1.0 cc/g의 공극 부피가 사용될 수 있다. 반응기에 공급될 때, 이는 기능화 또는 비기능화 될 수 있다. 적합한 실리카의 예는 SA, TA, AP 또는 MP를 포함하는 존슨 매트세이 쿼드라실(Johnson Matthey QuadraSil) 범위 또는 시그마 알드리치(Sigma Aldrich)사의 쿼드라실(QuadraSil) PHI의 것들을 포함한다.
- [0080] 이 시스템의 하나의 배열에서, 고체 성분은 비기능화 될 수 있다. "비기능화"란 활성 촉매 부분을 표면에 첨가하도록 표면이 특별히 개질되지 않았다는 것을 의미한다.

- [0081] 이 시스템의 제2 배열에서, 고체 성분은 기능화 된 물질일 수 있다. "기능화"란 물질이 향상된 활성을 가지도록 개질된 것을 의미한다. 하나의 배열에서, 기능화는 물질의 표면에 알킬 실릴 술폰산기, 히드록실기 또는 알킬 실릴 술폰산기 및 히드록실기 모두를 첨가하는 것일 수 있다.
- [0082] 임의의 적합한 알킬 실릴 술폰산이 이 촉매 시스템에 사용될 수 있다. 적합한 산은 트리히드록시실릴프로필 술폰산, 또는 트리히드록시실릴에틸 술폰산과 같은 트리히드록시실릴알킬 술폰산을 포함한다.
- [0083] 알킬 실릴 술폰산은 새로운 알킬 실릴 술폰산일 수 있거나 또는 이것의 첨가는 알킬 실릴 술폰산을 포함하는 반응기로부터 회수된 생성물 스트림의 부분을 재순환시킴으로써 달성될 수 있다.
- [0084] 카보닐화 반응기는 전형적으로 약 50 °C 내지 약 400 °C의 범위, 예컨대 약 100 °C 내지 약 250 °C의 범위의 온도에서 작동될 것이다. 반응기는 전형적으로 약 1 내지 약 1000 bara(약 0.1 내지 약 100 Mpa)의 범위, 예컨대 약 10 내지 약 200 bara(약 0.1 내지 약 20 Mpa)의 범위의 압력에서 작동될 것이다.
- [0085] 카보닐화 반응은 임의의 적합한 방식으로 수행될 수 있다. 하나의 배열에서 이는 일산화탄소, 물, 포름알데히드 및 임의의 용매가 사전-혼합되거나 별도로, 생성된 글리콜산이 반응기로부터 연속적으로 회수될 수 있도록 산성 폴리실록산 촉매를 함유하는 고정층 또는 슬러리 반응기에서 카보닐화 반응기로 도입되는 연속 흐름 배열로 수행될 수 있다. 반응은 다른 유형일 수 있는 단일 또는 다중 반응기에서 일어날 수 있다. 반응기는 직렬 또는 병렬로 배열될 수 있다. 하나 이상의 공급 원료가 반응이 진행됨에 따라 단일 지점에 또는 순차적으로 첨가될 수 있다.
- [0086] 하나의 대안적인 배열에서, 반응은 배치식으로 수행될 수 있다. 이는 일산화탄소를 압력 하에서 반응기에 공급하면서, 용매 및 포름알데히드를 포함하는 액체 반응 조성물에 촉매를 현탁 및 교반하는 것을 포함한다. 생성된 생성물 조성물은 이제 제1 생성물 스트림으로서 반응기로부터 주기적으로 제거될 수 있다.
- [0087] 아무리 형성되었다고 해도, 형성된 글리콜산은 제1 생성물 스트림에서 카보닐화 반응기로부터 제거될 것이다. 이러한 제1 생성물 스트림은 이제 하나 이상의 이른바, '경질물'을 분리하도록 처리될 것이다. '경질물'은 글리콜산보다 낮은 끓는점을 갖는 화합물이다. 이러한 경질물은 하나 이상의 용매, 미 반응 포름알데히드, 및 미 반응 일산화탄소를 포함할 수 있다. 그러므로, 하나의 배열에서, 제1 생성물 스트림은 경질물 분리 구역으로 통과될 수 있다. 예컨대 포름산 메틸과 같은 포름산 알킬, 및 예컨대 메틸알로도 알려진 디메톡시메탄과 같은 디알콕시메탄과 같은 다른 불순물은 이러한 분리에 의해 제거될 수 있다.
- [0088] 제1 생성물 스트림은 또한 하나 이상의 이른바, '중질물'과 함께 황 종을 추가적으로 포함할 것이다. 이들은 글리콜산보다 높은 끓는점을 갖는 화합물이다. 카보닐화 반응기에서 형성될 수 있는 글리콜산의 임의의 이합체 및 올리고머는 이러한 중질물에 포함될 것이다.
- [0089] 아래에서 보다 상세히 기재하는 바와 같이, 에스테르화 반응 이후에 회수된 스트림은 카보닐화 반응기로 재순환될 수 있다. 이 순환이 일반적으로 황 종을 실질적으로 포함하지만, 소량의 글리콜산 에스테르 및/또는 카보닐화 반응기에서 형성된 중질물 및 만약 있다면, 에스테르화 반응기에서 형성될 수 있는 그들의 반응 생성물을 또한 포함할 수 있다. 에스테르 및 임의의 에스테르화 반응 생성물은 이제 제1 생성물 스트림에서 카보닐화 반응기로부터 제거되고 중질물의 일부를 형성할 것이다.
- [0090] 경질물의 분리는 임의의 적합한 수단에 의해 수행될 수 있지만, 경질물 분리 구역은 일반적으로 플래쉬 컬럼일 것이다. 분리되는 것이 오직 경질 성분이기 때문에, 경질물 분리 구역의 온도는 충분히 낮게 유지될 수 있어서 전술한 글리콜산의 증류와 관련된 단점이 발생하지 않는다.
- [0091] 경질물 분리 구역은 결과를 달성할 수 있는 임의의 적합한 온도에서 작동될 것이다. 하나의 배열에서, 경질물 분리 구역은 약 140 °C 내지 약 160 °C 또는 약 150 °C의 리보일러 온도 및 약 75 °C 내지 약 85 °C 또는 약 80 °C의 오버헤드 온도 및 약 1.8 bara 내지 약 2.2 bara 또는 약 2 bara의 압력에서 작동될 수 있다. 이러한 조건에서, 오버헤드에서의 심각한 물 손실을 피할 수 있다.
- [0092] 제1 생성물 스트림은 경질물 분리 구역의 임의의 적합한 지점에 공급될 수 있다. 경질물 분리 구역이 플래쉬 컬럼을 포함하는 경우에, 제1 생성물 스트림은 플래쉬 컬럼의 상단부 구획으로 공급될 수 있다.
- [0093] 메탄올과 같은 낮은 끓는점을 가지는 알칸올은 분리를 용이하게 하기 위하여 경질물 분리 구역으로 공급될 수 있다. 알칸올은 배터리 한계에서 사용될 수 있다. 이는 경질물 분리 구역의 임의의 적합한 지점에 공급될 수 있다. 경질물 분리 구역이 플래쉬 컬럼을 포함하는 경우에, 알칸올은 일반적으로 컬럼의 하단부 구획에 공급될

것이다.

- [0094] 이 컬럼의 주요 기능은 제1 생성물 스트림으로부터 미 반응 포름알데히드 및 부산물 포름산을 분리하는 것이다. 메탄올과 같은 알칸올은 포름알데히드와 반응하여 디메톡시메탄과 같은 디알콕시메탄을 형성하고, 포름산은 메탄올과 같은 알칸올과 반응하여 포름산 메틸과 같은 포름산 알킬을 형성한다.
- [0095] 경질물은 경질물 분리 구역으로부터 오버헤드에서 제거되고 포름산 알킬, 알칸올 및 디알콕시메탄을 포함할 수 있다. 따라서 알칸올이 메탄올인 경우에, 경질물 분리 구역으로부터의 오버헤드는 주로 포름산 메틸, 메탄올 및 디알콕시메탄을 포함할 수 있다. 경질물 분리 구역이 오버헤드에서의 심각한 물 손실을 방지하기 위해 작동되지만, 일부 물은 여전히 오버헤드 증기에 존재할 수 있다. 따라서 이 오버헤드 스트림은, 존재하는 물이 하단부 생성물로 분리되는 일반적으로 물 분리 컬럼인 물 분리 구역으로 통과될 수 있다.
- [0096] 물 분리 컬럼으로부터의 오버헤드는 일반적으로 포름산 알킬, 알칸올 및 디알콕시메탄을 포함할 것이다. 따라서 알칸올이 메탄올인 경우에, 오버헤드는 포름산 메틸, 메탄올 및 디메톡시메탄을 포함할 것이다. 물 분리 컬럼으로부터의 오버헤드는 포름알데히드 분리 컬럼으로 공급될 수 있다. 이 컬럼에서 포름산 알킬, 알칸올 및 디알콕시메탄은 알칸올이 하단부에서 회수되는 동안 오버헤드로 분리된다. 오버헤드 스트림은 일반적으로 공급 스트림으로서 포름알데히드가 생성되는 포름알데히드 설비에 공급되는 반면, 하단부 알칸올 스트림은 알칸올이 에스테르화 반응에 사용되는 에스테르화 반응기에 알칸올 공급물로 사용될 수 있다.
- [0097] 하나의 대안적인 배열에서, 오버헤드 스트림은 포름산 알킬 및 디알콕시메탄 중 하나 또는 모두가 분리 및 회수될 수 있도록 처리될 수 있다.
- [0098] 경질물 분리 구역의 글리콜산의 일부는 알칸올과 반응하여, 예를 들어 메틸 글리콜레이트와 같은 알킬 에스테르를 형성할 수 있는 것이 가능하다. 따라서 경질물 분리 구역은 일반적으로 오버헤드의 메틸 글리콜레이트의 손실을 방지하기에 충분한 단계를 함유할 것이다.
- [0099] 경질물 분리 구역이 존재하는 경우, 경질물-고갈된 제1 생성물 스트림은 경질물 분리 구역으로부터 회수된다. 이러한 회수는 경질물 분리 구역의 임의의 적합한 지점에서 일어날 수 있지만, 특히 경질물 분리 구역이 플래쉬 컬럼인 경우, 일반적으로 하단부 또는 그 근처에서 일어날 것이다.
- [0100] 제1 생성물 스트림, 또는 제1 생성물 스트림이 경질물 분리 구역을 통과하는 경우에, 경질물-고갈된 제1 생성물 스트림은 에스테르화 반응기로 보내지고 반응하여 글리콜산 에스테르가 형성된다.
- [0101] 일반적으로 에스테르화 반응기로 공급된 스트림은 알칸올과 접촉되어 에스테르화 반응을 일으킨다. 임의의 적합한 알칸올이 에스테르화 반응에 사용될 수 있다. 적합한 알칸올은 메탄올, 에탄올, 프로판올 또는 부탄올을 포함한다. 그러나, 일반적으로 메탄올이 사용될 것이다.
- [0102] 하나의 대안적인 배열에서, 에스테르화 반응기에 공급된 스트림은 디올과 접촉될 것이다. 임의의 적합한 디올이 에스테르화 반응에 사용될 수 있다. 하나의 적합한 디올은 에틸렌 글리콜이다.
- [0103] 에스테르화 반응기에 제공되는 알칸올 또는 디올은 글리콜산을 실질적으로 완전히 에스테르화 시켜 알킬 글리콜레이트를 형성하도록, 물의 측면에서, 일반적으로 충분한 양으로 제공될 것이다. 또한 제1 생성물 스트림에 존재할 수 있고 경질물 분리 구역에서 제거되지 않은 임의의 포름산을 추가적으로 에스테르화시키기 위해 충분한 알칸올 또는 디올이 제공될 수 있다. 더욱 충분한 알칸올 또는 디올이 일반적으로 제공되어 에스테르화 반응기로의 공급에 존재할 수 있는 임의의 잔류 포름알데히드와 반응하여 디알콕시메탄을 형성할 수 있다.
- [0104] 에스테르화 반응은 임의의 적합한 반응기에서 수행될 수 있다. 그러나, 교반 탱크 반응기 또는 반응 컬럼이 사용될 수 있음에도, 일반적으로 관류 반응기가 사용된다. 이 에스테르화 반응은 제1 생성물 스트림으로부터 회수된 황 중에 의해 촉매화 된다. 에스테르화 반응에서 물 또한 생성된다는 것을 이해할 수 있을 것이다.
- [0105] 에스테르화 반응은 임의의 적합한 온도 및 압력에서 수행될 수 있다. 하나의 배열에서 반응은 약 90 °C 내지 약 150 °C, 약 100 °C 내지 약 140 °C, 약 115 °C 내지 약 130 °C 또는 약 120 °C 내지 약 125 °C의 온도에서 일어날 것이다. 에스테르화 반응기는 약 3 bara 내지 약 7 bara, 또는 약 4 bara 내지 약 6 bara 및 약 5 bara일 수 있는 압력에서 작동될 수 있다.
- [0106] 알킬 글리콜레이트를 형성하기 위한 목적인 에스테르화 반응 이외에, 추가의 에스테르화 반응 및 트랜스-에스테르화 반응이 더욱 중질의 에스테르를 생성하기 위해 일어날 수 있다.
- [0107] 에스테르화 반응기에서 일어나는 반응이 평형 반응이기 때문에, 제2 생성물 스트림은 일반적으로 황 중 및 다른

불순물 이외에 알킬 글리콜레이트, 다른 에스테르, 글리콜산 및 물을 포함할 것이다. 제2 생성물 스트림은 또한 임의의 미 반응 에스테르화 반응제를 포함할 것이다. 따라서 에스테르화 반응이 알칸올로 수행되는 경우에, 제2 생성물 스트림은 알칸올을 포함할 것이다. 유사하게 에스테르화 반응이 디올로 수행되는 경우에, 제2 생성물 스트림은 디올을 포함할 것이다.

[0108] 제2 생성물 스트림은 이제 황 중을 제거하기 위해 처리될 것이다. 하나의 배열에서, 황 중은 알킬 글리콜레이트가 분리되는 것과 동시에 분리될 수 있다. 대안적인 배열에서, 황 중은 황 중 고갈된 제2 생성물 스트림이 알킬 글리콜레이트를 회수하도록 처리되기 전에 제거될 수 있다.

[0109] 황 중이 알킬 글리콜레이트의 회수 이전에 분리되는 경우에, 임의의 적합한 분리 수단이 사용될 수 있다. 하나의 배열에서, 황 중 분리 수단은 에스테르화 플래쉬 드럼이다. 에스테르화 플래쉬 드럼은 임의의 적합한 조건에서 작동될 수 있다. 하나의 배열에서, 플래쉬 드럼은 대기압 바로 위에서 작동될 것이다. 예를 들어, 약 140 °C 내지 약 160 °C, 또는 145 °C 내지 약 155 °C 또는 약 150 °C의 온도에서 및 약 1.5 내지 약 2.0 bara 또는 약 1.7 bara 내지 약 1.8 bara의 압력에서 작동될 수 있다.

[0110] 황 중은 일반적으로 에스테르화 플래쉬 드럼의 기저, 또는 근처에서 회수되고 카보닐화 반응기로 재순환 될 것이다. 에스테르화 플래쉬 드럼의 기저에서 회수된 스트림은 일부 중질 글리콜레이트 중을 포함할 수 있다.

[0111] 이 황 중 스트림은 재순환 컬럼으로 보내질 수 있다. 재순환 컬럼의 목적은 알킬 글리콜레이트가 카보닐화 반응기로 재순환됨에 따라, 메탄올과 같은 알칸올을 방지하는 것이다. 재순환 컬럼이 존재하는 경우에, 물이 재순환 컬럼의 하단부의 근처에 더해질 수 있다. 물의 목적은 임의의 알킬 글리콜레이트를 알칸올로 가수분해 시키고 글리콜산이 올리고머화 되어 점성화 또는 고체가 되는 것을 방지하는 것이다. 재순환 컬럼에서 분리된 임의의 글리콜산은 회수될 수 있다. 메탄올과 같은 주로 알칸올을 포함하는, 재순환 컬럼으로부터의 오버헤드 스트림은 존재하는 물 분리 컬럼으로 되돌아갈 수 있다. 일부 글리콜산, 물 및 황 중을 포함하는 재순환 컬럼으로부터의 하단부 스트림은 카보닐화 반응이 일어나는 반응기로 재순환될 수 있다.

[0112] 제2 생성물 스트림은, 또는 황 중이 제거된 경우, 황-고갈된 제2 생성물 스트림은 에스테르 증류 컬럼으로 보내진다. 증류는 임의의 적합한 온도 및 압력에서 수행될 수 있다. 그러나, 글리콜산의 증류를 위해 사용될 수 있는 온도보다 높은 온도가 사용될 수 있음이 이해될 것이다. 하나의 배열에서 반응성 진공 증류가 약 0.2 bara 내지 약 0.4 bara, 또는 약 0.3 bara 에서 사용될 수 있다. 이러한 배열에서 오버헤드 온도는 약 60 °C 내지 약 65 °C 또는 약 62 °C 일 수 있고, 하단부 온도가 약 130 °C 내지 약 140 °C 또는 약 134 °C 내지 약 135 °C 일 수 있다. 에스테르 증류 컬럼에서 제2 생성물 스트림이 분리된다. 메틸 글리콜레이트와 같이 목적인 알킬 글리콜레이트는 에스테르 증류 컬럼의 하단부 또는 근처에서 측면 인출물로 회수될 수 있다. 디알킬 디글리콜레이트와 같이 알킬 글리콜레이트보다 높은 끓는점을 갖는 중질 불순물은 단, 알킬 글리콜레이트를 제거하기 위한 측면 인출물의 지점보다 낮다면, 일반적으로 에스테르 증류 컬럼의 하단부 또는 그 근처로부터 제거될 것이다. 물, 알칸올 및 다른 경질 부산물과 같이 알킬 글리콜레이트보다 낮은 끓는점을 갖는 경질 불순물은 일반적으로 에스테르 증류 컬럼의 상단부 또는 그 근처로부터 제거될 것이다.

[0113] 알킬 글리콜레이트가 사용 또는 글리콜산으로의 후속 전환을 위한 생성물로서 회수될 수 있지만, 가수분해 반응을 통과하면서 글리콜산으로 전환될 것이다. 임의의 적합한 가수분해 반응기가 사용될 수 있다. 일반적으로 알킬 글리콜레이트가 물과 접촉하여 가수분해를 일으킬 수 있다. 물은 일반적으로 별도의 스트림으로서 공급될 것이다. 일단 가수분해가 수행되면, 글리콜산은 일반적으로 형성될 알칸올 및 물로부터 분리될 것이다.

[0114] 하나의 배열에서 가수분해 반응기는 반응성 증류 컬럼일 수 있다. 이러한 배열에서, 글리콜산은 하단부 생성물로서 회수될 수 있고 물 및 알칸올은 경질물 오버헤드 스트림으로서 제거될 수 있다. 경질물 오버헤드 스트림은 상류 공정으로 재순환 될 수 있다.

[0115] 반응성 증류 컬럼이 가수분해를 위해 사용되는 경우, 임의의 적합한 조건에서 작동될 수 있다. 하나의 배열에서 컬럼은 약 1.0 bara 내지 약 1.5 bara, 또는 약 1.2 bara의 압력에서 작동될 수 있다. 이 배열에서 오버헤드 온도는 약 75 °C 내지 약 85 °C 또는 약 79 °C 내지 약 80 °C 일 수 있고, 하단부 온도는 약 130 °C 내지 약 140 °C 또는 약 134 °C 내지 약 135 °C 일 수 있다.

[0116] 가수분해가 반응성 증류 컬럼에서 수행되는 경우 촉매가 요구될 수 있다. 하나의 배열에서 글리콜산이 촉매로서 작용할 수 있다. 그러나, 추가적인 촉매가 사용될 수 있다. 촉매가 사용되는 경우에 황산과 같은 균일 촉매일 수 있고 또는 컬럼 내의 트레이에 위치되는 적합한 고체 촉매일 수 있다. 만약 균일 촉매가 사용된다면 글리콜산 생성물로부터 제거되어야 할 것이다.

- [0117] 하나의 대안적인 배열에서, 가수분해 반응기는 이온 교환 반응기에 의해 수행될 수 있다. 임의의 적합한 장치 또는 이온 교환 물질이 사용될 수 있다.
- [0118] 글리콜산은 약 70 중량%의 목적인 수준의 순도를 가질 수 있다. 선택적으로, 가수분해 반응기로부터 회수된 글리콜산은 임의의 잔류 황산을 제거하기 위해, 예를 들어 이온 교환 정제 시스템을 통과함으로써 추가로 정제될 수 있다. 이온 교환에 의해 가수분해가 수행되는 경우 이러한 추가적인 정제 단계는 요구되지 않을 수 있다.
- [0119] 본 발명은 이제 첨부 도면을 참조하여 예로서 기술될 것이다.
- [0120] 도 1은 본 발명의 방법의 개략도이고; 및
- [0121] 도 2는 본 발명의 대안적인 배열의 개략도이다.
- [0122] 당업자라면 도면이 도식적이고, 공급원료 드럼, 펌프, 진공 펌프, 압축기, 가스 재순환 압축기, 온도 센서, 압력 센서, 압력 감소 밸브, 조절 밸브, 유동 조절기, 단계 조절기, 유지 탱크, 저장 탱크 등과 같은 장비의 추가 항목이 상업 설비에서 요구될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러한 보조 장비의 제공은 본 발명의 일부를 구성하지 않으며 통상적인 화학 공학 실무와 부합한다.
- [0123] 본 발명은 메틸 글리콜레이트의 형성과 관련한 특정한 인용 문헌으로 기재될 것이다. 그러나, 다른 알킬 에스테르가 사용될 수 있음을 이해할 것이다.
- [0124] 도 1에 도시된 바와 같이, 55 중량%의 수성 포름알데히드와 같은 포름알데히드가 라인(1)에서 혼합 탱크(2)로 보내지고 라인(3)에서 첨가된 황 촉매와 혼합된다. 혼합된 포름알데히드는 라인(4)에서 카보닐화 반응기(5)로 보내지고 라인(6)에서 반응기로 공급된 일산화탄소와 반응한다.
- [0125] 제1 생성물 스트림은 라인(7)에서 회수된다. 이 스트림은 글리콜산, 황 중 및 포름산 메틸, 포름산, 메틸알, 메탄올 및 포름알데히드로부터 선택될 수 있는 불순물을 포함할 것이다. 이는 경질물 분리 구역(8)으로 보내지고 포름산 메틸, 메틸알, 메탄올 및 포름알데히드를 포함할 수 있는 경질물은 라인(9)에서 제거될 것이다. 메탄올은 분리를 용이하게 하기 위해 라인(10)에서 첨가될 수 있다.
- [0126] 글리콜산을 포함하는 스트림은 라인(11)의 하단부 또는 그 근처에서 얻어진다. 이는 일반적으로 메탄올 공급의 위치의 아래에서 제거될 것이다. 스트림은 이제 에스테르화 반응기(12)로 보내지고 라인(13)에서 첨가된 메탄올과 접촉한다. 에스테르화 반응기는 관류 반응기일 수 있다. 메틸 글리콜레이트, 황 중 및 불순물을 포함하는 제2 생성물 스트림은 라인(14)에서 반응기로부터 회수되고 에스테르화 플래쉬 드럼(15)으로 보내져서 황 중이 분리된다.
- [0127] 황 중은 라인(16)에서 회수된다. 펌프(17)는 황 중의 회수를 용이하게 하고 임의의 중질 재순환은 카보닐화 반응기(5)로 되돌아갈 수 있다. 중질 재순환은 반응기에 직접 공급되거나 라인(4)으로 공급될 수 있다.
- [0128] 메틸 글리콜레이트는 라인(18)에서 제2 생성물 스트림으로 회수된다. 이 스트림은 또한 물, 및 불순물을 포함할 것이다. 이 스트림은 물, 메탄올과 같은 경질 불순물 및 경질 부산물이 컬럼 오버헤드(20)으로서 제거되고, 디메틸 디글리콜레이트와 같은 중질 불순물이 라인(21)에서 회수되는, 에스테르 분리 컬럼(19)으로 공급된다.
- [0129] 메틸 글리콜레이트는 라인(22)에서 측면 인출물로 회수될 수 있다. 이는 일반적으로 공급이 첨가된 지점 아래에서 얻어질 것이다. 목적인 생성물이 글리콜산인 경우, 회수된 메틸 글리콜레이트는 가수분해 반응기(23)로 보내질 수 있다. 메틸 글리콜레이트는 라인(24)에서 선택적으로 오프-테이크로서 취해질 수 있다. 물은 라인(25)에서 가수분해 반응기(23)로 제공된다. 가수분해 반응기(23)에 촉매를 첨가하는 것 역시 필요하다. 이것이 불균일 촉매인 경우 반응기(23) 내의 트레이 상에 제공될 것이다. 이것이 균일 촉매인 경우 메틸 글리콜레이트가 가수분해 반응기에 제공되기 전에 라인(22)에 첨가될 수 있다. 글리콜산은 라인(26)에서 가수분해 반응기(23)로부터 제거되고 라인(28)에서 회수되기 전에 선택적으로 이온 교환 정제기(27)를 통과할 수 있다. 메탄올 및 물은 라인(29)에서 오버헤드로서 가수분해 반응기로부터 회수된다. 하나의 대안에서, 가수분해 반응기는 이온 교환 시스템으로 치환된다.
- [0130] 대안적인 배열이 도 2에 도시되어 있다. 이 배열의 대부분은 도 1에서와 동일하다. 이 배열에서, 에스테르화 플래쉬 드럼(15)의 하단부로부터 회수된 스트림은 라인(30)에서 재순환 컬럼(31)으로 보내진다. 물이 라인(38)에서 재순환 컬럼에 첨가될 수 있다. 재순환 컬럼(31)으로부터의 하단부 스트림은 라인(16)에서 카보닐화 반응기(5)로 공급된다.
- [0131] 재순환 컬럼(31)으로부터의 오버헤드는 라인(32)에서 물 분리 컬럼(33)으로 보내진다. 경질물 분리 구역(8)으

로부터의 오버헤드 스트림(9)은 또한 물 분리 컬럼(33)으로 보내질 수 있다. 이는 별도로 공급될 수 있거나 물 분리 컬럼(33)으로 보내지기 전에 스트림(32)과 결합될 수 있다. 물은 라인(34)에서 물 분리 컬럼의 하단부로부터 제거된다.

[0132] 물 분리 컬럼으로부터의 오버헤드는 라인(35)에서 포름알데히드 분리 컬럼(36)으로 보내진다. 메탄올은 라인(38)에서 회수된다. 오버헤드는 일반적으로 라인(37)에서 회수되고 포름알데히드 설비로 보내진다.

[0133] 이제 본 발명을 다음의 실시예를 참조하여 설명할 것이다.

[0134] 실시예 1

[0135] 시뮬레이션 플랫폼 아스펜 플러스(Aspen Plus) V8.8이 에스테르화 반응 및 가수분해 컬럼을 모의하기 위해 사용되었다. 시뮬레이션에 사용된 물리적 특성은 아스펜 플러스 데이터뱅크, 및 속성 추정 방법의 조합을 사용하여 비롯되었다.

[0136] 에스테르 분리 및 반응성 증류 컬럼인 가수분해 컬럼을 위한 공정 조건은, 다음의 조건을 사용하였다.

표 1

	에스테르 분리 컬럼	가수분해 컬럼
컬럼 상단부 압력 (bara)	0.3	1.2
컬럼 상단부 온도 (°C)	61.9	79.2
컬럼 기저 온도 (°C)	133.8	134.0

[0138] 시뮬레이션에 포함된 반응은 주로 글리콜산(GA), 메톡시아세트산(MAA), 디글리콜산(DGA)의 메탄올과의 에스테르화 반응이고, 또한 메틸 글리콜레이트(MG), 메틸메톡시아세테이트(MMA), 메틸 디글리콜레이트(M-DG) 및 디메틸 디글리콜레이트(M-DG-M)와 같은 생성된 에스테르의 가수분해이다. 에스테르화 반응은 H₂SO₄에 의해 촉매화되었다.

[0139] 시뮬레이션에서 얻어진 스트림 조성물을 아래 표에 나타내었다. 스트림 번호는 도 1에 표시된 스트림과 상응한다.

표 2

조성물 중량%	18	20	21	22	라인(22)에 공급된 촉매	25	29	26	28
경질물	0.271	0.492	0	0	0	0	0	0	0
물	25.415	46.626	0	0	7.0	100.0	15.508	25.005	25.161
GA	0.926	0	13.25	0.507	0	0	0	73.999	74.46
MeOH	25.056	46.013	0	0	0	0	84.387	0.007	0.007
DGA	0	0	0	0	0	0	0	0.208	0.21
MG	43.921	0.1	76.852	99.077	0	0	0.104	0.052	0.052
MAA	0.165	0	2.276	0.095	0	0	0	0.109	0.11
MMA	3.703	6.77	0.001	0.034	0	0	0.001	0	0
M-DG	0.006	0	0.083	0.003	0	0	0	0	0
M-DG-M	0.535	0	7.509	0.283	0	0	0	0	0
황산	0.002	0	0.028	0.001	93.0	0	0	0.618	0
질량 유량 (kg/시간)	6501	3542	365	2594	20	1419	1086	2947	2928

[0141] 경질물은 포름알데히드, 포름산, 포름산 메틸 및 메틸알로 구성된다.

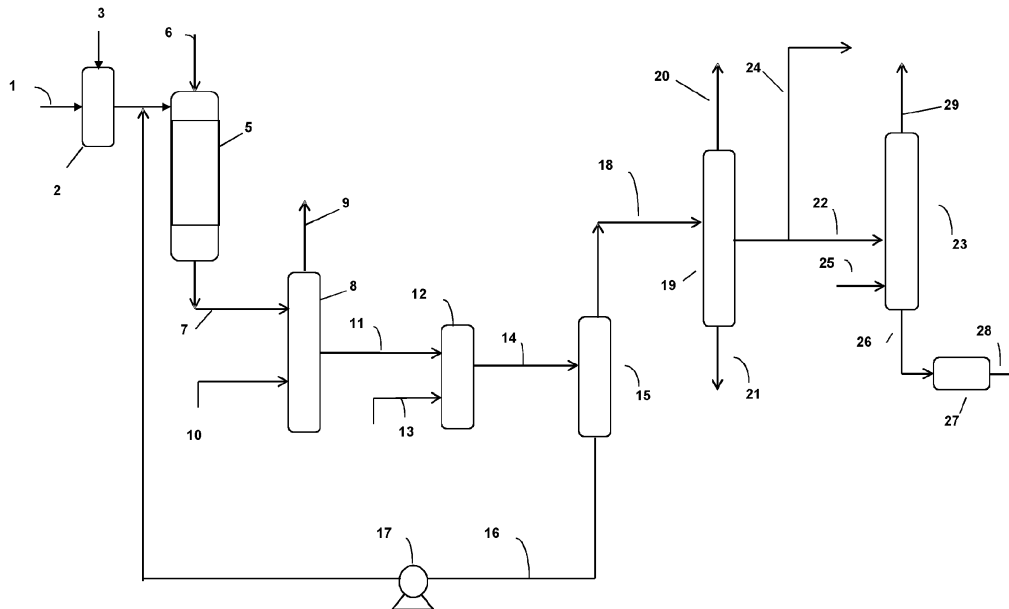
[0142] 여기에 제시된 예시에서, 메틸 글리콜레이트의 가수분해 속도는 가수분해 반응기로 공급에 균일 촉매(H₂SO₄)를 첨가함으로써 향상된다. 이는 또한 불균일 촉매를 통해 및/또는 컬럼을 더 높은 압력에서 작동시킴으로써 얻어질 수 있다.

[0143] 흐름도의 많은 부분에서 촉매가 필요하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 황산과 같은 균일 촉매가 사용되는

경우, 촉매는 흐름도를 통과할 것이고 따라서 동일한 촉매가 사용될 수 있다. 그러나, 생성물의 최종 가수분해를 위해서는 일반적으로 별도의 촉매가 요구될 것이다.

도면

도면1



도면2

