

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C07C 69/36

(45) 공고일자 1987년02월07일
(11) 공고번호 87-000035

(21) 출원번호	특1983-0000273	(65) 공개번호	특1984-0003231
(22) 출원일자	1983년01월25일	(43) 공개일자	1984년08월20일
(30) 우선권 주장	9517/82 1982년01월26일 일본(JP)		
(71) 출원인	우베고오산 가부시키 가이사 미즈노 가즈오		
	일본국 야마구찌켄 우베시 니시혼마찌 1쵸메 12방 32고		
(72) 발명자	미야사끼 하루히코		
	일본국 야마구찌켄 우베시 니시우베쵸 820-14		
	시오미 야스시		
	일본국 야마구찌켄 우베시 니시기와 635-5		
	후지쓰 사토루		
	일본국 야마구찌켄 야마구찌시 가가와 1360-7		
	마스나가 가쓰로		
	일본국 야마구찌켄 우베시 노나까니시		
	야나기자와 히로시		
	일본국 야마구찌켄 우베시 온다 25구		
(74) 대리인	이준구, 백락신		

심사관 : 신현문 (책자공보 제1246호)

(54) 옥살산 디에스테르의 제법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

옥살산 디에스테르의 제법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 고체담체 및 담체상에 지지된 촉매성분으로 이루어진 촉매의 존재하 일산화탄소와 아질산의 에스테르와의 증기(또는 기체)상 촉매반응에 의하여 옥살산의 디에스테르를 제조하는 개량방법에 관한 것이다.

본 방법에 따르면, 옥살산의 디에스테르는 우수한 시공수율(space time yield)을 유지하면서 촉매성분으로 백금족금속 또는 그의 염을 사용하는 공지의 방법보다 긴 촉매수명을 가진 높은 선택성으로 제조될 수 있다.

더 특별하게는, 본 발명은 전술한 증기상 촉매반응에서 고체담체 및 이 담체에 지지된 촉매성분으로 구성된 촉매의 사용을 특징으로 하는 방법에 관한 것이며 촉매성분은 (a) 백금족금속 또는 그의 염 및 (b) 티탄과 같은 족 및 그의 산화물에서 선택된 하나 이상으로 구성된다.

고체담체 및 담체에 지지된 금속백금 또는 그의 염으로 구성된 촉매의 존재하 일산화탄소와 아질산 에스테르를 증기상 촉매반응 시킴으로써 옥살산의 디에스테르를 제조하는 방법은 공지이다(미국 특허 제4,229,591호). 그러나 이 미국특허는 공동촉매성분 또는 함께 지지된 2차 촉매성분을 가지는 촉매의 사용에 대해서는 언급하지 않았다.

일본국 특허 공개공보 제22666/1980(1980년 2월 18일에 공개 : UK 특허출원 2025950A와 일치)는 상기 미국특허에 나타난 것과 비슷한 증기상 촉매반응에 의한 옥살산 디에스테르의 또 다른 제조방법을 발표하고 있다. 일본국 특허 기록은 촉매의 성분으로서 팔라듐, 로듐, 이리듐, 백금, 금 및 이 금속의 염을, 촉매촉진제로서 동시에 작용하는 담체로서는 철, 구리 및 그의 염을 예시하고 있다.

본 발명자들이 알고 있는 한, 상기에 인용된 두 참고를 포함한 앞선 문헌은 일산화탄소와 아질산에스테르의 증기상 촉매반응에 사용되는 촉매성분 또는 촉매촉진제 성분으로서 티탄 또는 그의 산화물의 사용을 발표하지 않고 있다.

본 발명자들은 전술한 증기상 촉매반응에 사용되는 촉매의 개발을 위해 노력하였으며 결과적으로 고체담체에 지지되며 전술한 성분(a) 및 (b)로 구성된 촉매성분을 사용함으로써 성분(b)를 포함하지

않고 고체담체로서 성분(a)만을 특징으로 하는 공지의 촉매를 사용하는 경우보다 긴 촉매수명을 가진 높은 선택성으로 우수한 시공수율을 유지하면서 옥살산의 디에스테르를 제조할 수 있다는 것을 발견했다.

본 발명자는 고체담체에 동시에 지지된 성분(a) 및 (b)로 구성된 전술한 촉매의 사용이 (i) 초기상태에서의 옥살산의 시공수율을 거의 변하지 않게 유지하면서 높은 선택성으로 옥살산 디에스테르를 제조할 수 있으며 (ii) 긴 반응에서 선택성 및 옥살산의 시공수율의 감소가 매우 적으며 긴 시간에 안정하게 옥살산을 제조할 수 있다는 점에서 성분(b)를 포함하지 않는 공지의 촉매보다 더 유리하다는 것을 밝혔다.

또한 상기의 촉매는 고체 담체를 백금족 금속의 수용성염수용액 및 티탄의 수용성염 수용액으로 포화시키고, 이 포화된 고체담체를 알칼리로 처리한 후 알칼리 처리 생성물을 액체 또는 기체상에서 환원제로 처리하여 바람직하게 생성된다는 것을 발견했다. 대신 상기의 과정을 먼저 고체 담체를 백금족 금속의 수용성염 수용액으로 포화시키고, 이 포화된 고체담체를 알칼리로 처리하고, 알칼리처리 생성물을 티탄의 수용성염 수용액에 담근 후 그 생성물을 액체 또는 기체상에서 환원제로 처리할 수도 있다.

그러므로 본 발명의 목적은 특수한 촉매를 사용하여 증기상 촉매반응 시킴으로써 옥살산 디에스테르를 제조하는 개량된 방법을 제공하는데 있다.

이런 이점을 가진 본 발명의 여러 목적은 하기의 설명에 의해 더 명백히 된다.

본 발명에서 촉매성분(a)로서 사용된 백금족 금속의 예로는 팔라듐, 백금, 로듐, 루테튬 및 이리듐이 있다. 이들은 둘 이상의 혼합물로 사용될 수도 있다. 단독으로 또는 다른 백금족 금속과 결합한 팔라듐은 바람직하다. 백금족 금속염의 예로는 상기 예시금속의 질산염, 황산염, 인산염, 할라이드, 초산염, 옥살산염 및 벤조산염이 있다.

티탄 또는 그의 산화물은 본 발명에 촉매성분(b)로써 사용될 수 있다. 성분(b)가 질산염, 할라이드, 황산염과 같은 티탄의 염의 형태인 경우도 있다.

성분(b)에 대한 성분(a)의 비율은 적당히 선택된다. 바람직하게는, 금속으로서 성분(b)에 대한 성분(a)의 원자비율은 10,000 : 1~1 : 5이며 더 바람직하게는 5,000 : 1~1 : 2이다. 성분(a)와 비교해서 성분(b)의 양이 너무 적다면 촉매의 수명 연장 효과는 감소된다. 또 너무 크다면 옥살산 디에스테르의 시공수율 및 선택성은 감소한다. 따라서 상기 예시범위내의 비율이 유리하게 사용된다.

고체담체에 지지되는 성분(a)의 양은 고체담체의 중량을 기준으로 한 금속으로서 바람직하게는 0.01~10중량%, 더 바람직하게는 0.1~2중량%이다.

본 발명에서, 성분(a)와 (b)는 고체담체에 지지된다. 사용된 담체의 예로는, 활성탄, 알루미늄(α -알루미나 또는 γ -알루미나), 실리카, 규조토, 실리콘카바이드, 경석, 비석 및 분자시브가 있다.

이들중에서 α -알루미나, γ -알루미나, 실리카 및 실리콘카바이드는 특히 바람직하다.

고체담체에 촉매 금속성분을 지지하는 방법에는 제한이 없으며 어떤 공지된 지지수단도 사용될 수 있다. 그러나 바람직하게 촉매는 고체담체를 백금족 금속의 수용성염 수용액 및 티탄의 수용성염 수용액으로 포화시키고, 이 포화된 고체담체를 알칼리로 처리한 후 알칼리 처리 생성물을 액체 또는 기체상에서 환원제로 처리하여 제조한다. 또는 상기 과정은 고체담체를 백금족 금속의 수용성염 수용액으로 포화시키고 이 포화된 고체담체를 알칼리로 처리하고 알칼리처리 생성물을 티탄의 수용성염 수용액에 담근 후 그 생성물을 액체 또는 기체상에서 환원제로 처리함으로써 수행될 수도 있다.

백금족 금속 수용성염의 예로는 상기 예시한 백금족 금속의 질산염, 황산염, 초산염, 인산염, 염소산염, 염소착염 및 아민착염이 있다. 티탄의 수용성염의 예로는 질산염, 황산염, 초산염, 인산염 및 염소산염이 있다.

포화는 고체 담체를 백금족 금속의 수용성염과 티탄의 수용성염을 함유한 수용액에 담그거나, 또는 고체 담체를 필요한 단계에서 각각의 수용성염 수용액에 담그는 것이 효과적이다. 또한 전술한 바와 같이 고체담체를 백금족금속의 수용성염을 함유한 수용액에 담갔다가, 이 포화된 고체담체를 알칼리로 처리한 후 포화된 담체를 티탄의 수용성염 수용액에 담그는 방법도 가능하다. 예를들면 0°C~90°C에서 0.1~10시간동안 담그는 것이 바람직하다. 필요하다면 고체담체에 전술한 수용액을 분무함으로써 포화시킬 수도 있다.

바람직하게는, 상기 수용액은 0.01~10중량%의 산성화합물을 함유한 산성 수용액에 상기 수용성염을 용해시킴으로써 제조할 수 있는 수용액이다. 산성 수용액의 사용은 백금족 금속의 염 및 티탄의 염의 용해를 도울 수 있으며 가수분해에 의한 백금족 금속의 수산화물 및 산화물의 생성과 침전을 방지할 수 있다. 산성 화합물의 특수예로는 염산, 질산, 황산, 인산과 같은 무기산 및 초산과 같은 유기산을 들 수 있다. 이 산성화합물들은 필요하다면 둘 이상의 혼합물로 사용될 수 있다.

수용성염을 함유한 수용액으로 포화된 담체는 필요하다면 수세하고 공기건조, 진공건조 또는 열건조에 의해 건조한 후 알칼리 처리한다.

알칼리 처리는 상기 수용성염의 수용액으로 포화된 담체를 예를들면 약 0.05~10중량%의 알칼리화합물을 함유한 알칼리 수용액에 가하고, 이 혼합물을 10°C~90°C에서 0.5~10시간 동안 교반하는 것이 효과적이다. 알칼리 화합물의 예로는 예를들면 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화칼슘, 수산화바륨, 탄산나트륨, 탄산수소나트륨 및 탄산칼륨등의 알칼리금속 또는 알칼리토금속의 수산화물 및 염을 들 수 있다.

필요하다면 이 알칼리화합물은 둘 이상의 혼합물로써 사용될 수 있다. 사용되는 알칼리 화합물의 양에는 특별한 제한이 없다. 그러나 백금족 금속염 미 티탄염 총량의 1몰당 약 2~40몰이 바람직하다.

알칼리 처리후, 생성물은 임의로 수세, 건조한다. 그리고 생성물을 액체 또는 기체상에서 환원제로 처리하여 최종 촉매를 제조한다.

액체상 환원은 히드라진, 포름알데히드, 포름산나트륨 및 포름산 같은 환원제를 사용함으로써 수행된다. 특히 액체상 환원은 알칼리 처리 생성물을 환원제의 수용액에 1~10중량%의 농도로 가하고 이 혼합물을 약 10~50℃에서 약 0.5~10시간동안 교반함으로써 수행될 수 있다.

환원 시키는데 있어 알칼리 처리 생성물을 환원제 수용액에 직접 가할 수 있다. 그러나 여과나 경사와 같은 고체-액체 분리법에 의해 알칼리 처리 고체 생성물을 분리하여 세척, 건조시킨후, 건조 생성물을 환원제 수용액에 가하고 건조 생성물을 액체상에서 환원 처리하는 것이 더 효과적이다.

기체상 환원에 사용되는 적당한 환원제의 예로는 수소, 일산화탄소 및 암모니아가 있다. 이 환원제는 질소 또는 일산화 탄소와 같은 비활성 기체로 희석한 후 사용될 수 있다. 기체상 환원은 기체의 환원제를 약 50~800℃에서 약 1~10시간동안 알칼리 처리 생성물을 통해 통과시킴으로써 수행될 수 있다.

본 발명에서 옥살산 디에스테르의 합성반응에 사용되는 초기기체는 일산화탄소 및 아질산에스테르이며 때로는 하술하는 바와 같이 알콜, 질소 산화물등을 포함한다. 어떤 경우에, 초기 기체는 전술한 증기상 환원처리에 효과적인 일산화탄소를 포함한다. 따라서, 전술한 알칼리 처리 생성물을 증기상 환원처리하는 한 방법으로써 알칼리처리 생성물을 옥살산디에스테르 합성을 위한 장치에 넣고 옥살산디에스테르 합성반응에 앞서 알콜, 질소산화물등을 임의로 포함하는 일산화탄소 및 아질산에스테르의 기체혼합물을 사용하여 증기상 환원처리를 하는 방법을 이용하기도 한다.

본 발명의 방법에 따라 일산화탄소는 고체담체 및 담체에 지지하는 촉매성분으로 구성된 상기와 같이 제조된 촉매존재하 증기상에서 아질산 에스테르와 반응한다. 여기서 성분은 (a) 백금족 금속 또는 그의 염 및 (b) 티탄 및 그의 산화물로부터 선택된 나이상으로 구성된다. 이 반응은 하기의 방정식에 의해 도식적으로 표시될 수 있다.



(R=알킬 또는 시클로알킬)

상기식에 표시된 바와 같이 이 반응은 아질산에스테르의 소모량 상당의 일산화질소를 발생한다. 따라서, 생성된 일산화질소는 하기에 도식적으로 표시된 것과 같이 알콜 및 산소분자 함유기체를 일산화질소와 반응시켜 다시 아질산에스테르를 발생시킴으로써 상기 반응에 대한 초기물질로써 재순환시킬 수 있다.



(R=알킬 또는 시클로알킬)

1~8탄소원자를 함유한 포화 모노히드릭 지방족알콜 또는 1~8탄소원자를 함유한 지환족알콜의 아질산에스테르는 아질산의 에스테르로서 바람직하다. 지방족 알콜의 예로는 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, 이급부탄올, 삼급부탄올, n-아민알콜, 이소아민알콜, 헥산올 및 옥탄올이 있으며, 지환족알콜의 예로는 시클로헥산올 및 메틸-시클로헥산올이 있다. 이 알콜류는 반응을 방해하지 않은 알콕시기와 같은 치환제를 함유하기도 한다.

사용된 아질산에스테르의 농도는 넓은 범위로 다양하다. 만족스러운 반응결과를 얻기위해, 1부피% 또는 더 높게, 예를들면 약 5~30부피%로 반응기에 넣어 초기 기체 혼합물에서의 아질산에스테르의 농도를 맞추는 것이 바람직하다.

본 발명의 방법에 사용된 일산화탄소는 정제된 것이나 또는 질소와 같은 불활성기체로 희석된 것일 수 있다. 반응범위에서 일산화탄소의 농도는 넓은 범위, 예를들면 10~90부피% 범위에서 변할 수 있다.

반응은 반응범위에서 액체상이 생성되지 않는 조건하(즉 기체 또는 증기상)에서 수행된다. 이런 조건은 반응온도, 반응압력, 아질산에스테르형태 및 농도등에 따라 변할 수 있다. 그러므로, 이 조건들은 반응이 증기상에서 수행될 수 있도록 적당히 선택될 수 있다.

반응은 낮은 온도에서 빨리 진행되며, 부 반응은 반응온도가 낮을수록 적게 일어난다. 그러므로 바람직한 시공수율이 유지될 수 있는 비교적 낮은온도 예를들면 약 50℃~200℃, 바람직하게는 80℃~150℃에서 반응을 수행하는 것이 바람직하다. 또한 반응압력도 적당히 선택될 수 있다. 예를들면 대기압~10kg/cm².G, 바람직하게는 대기압~5kg/cm².G가 적당하다. 상기에 지정한 최저 한계 이하의 압력, 예를들면 200mmHg로 낮은 압력도 사용될 수 있다.

본 발명에 따른 촉매 반응은 고정층 또는 유동층에서 수행될 수 있다. 초기 기체 혼합물과 촉매 사이의 접촉시간은 적당히 선택될 수 있다. 예를들면, 접촉시간은 약 20초 이하, 바람직하게는 약 0.2~10초가 적당하다.

아질산에스테르는 예를들면 산소분자의 임의 존재하 알콜과 산화질소를 반응시켜서 제조될 수 있다. 반응생성물 기체는 아질산에스테르와 더불어 반응하지 않은 알콜 및 산화질소(특히 일산화질소)와 동시에 약간의 물과 산소를 함유한다. 본 발명의 방법에서, 아질산에스테르를 함유한 생성물기체는

초기아질산에스테르로써 사용될 수 있으며, 불순물을 함유한 아질산염이 사용되었을 때에도 바람직한 결과를 얻을 수 있다.

하기 실시예는 본 발명의 실시과정을 더 자세하게 설명하고 있다.

[촉매 제조예 1]

염화팔라듐(1.46 중량부)을 염화티탄 0.16중량부를 0.9중량%의 염산수용액 68.4중량부에 용해시키고, 직경 3mm인 구형의 α -알루미나 입자 50중량부를 용액에 담근다. 이 용액을 실온에서 약 2시간동안 교반한다.

염화 팔라듐 및 염화티탄으로 포화된 알루미나를 경사에 의해 모으고 건조한 후 68.5중량부 물중의 1.5중량부 수산화나트륨 용액에 담근다. 이 용액을 약 60℃에서 4시간동안 교반하여 알칼리처리 한다.

그리고 알칼리처리 생성물이 중성으로 되고 염소이온이 검출되지 않을 때까지 수세한다. 이를 건조시키고, 500℃에서 3시간동안 수소기류속에서 환원처리하여 3mm의 입자직경을 가지며 α -알루미나의 알루미나에 침착된 팔라듐 및 티탄으로 이루어진 구형고체 촉매를 얻는다.

[실시예 1]

내부직경 20mm 및 길이 55cm인 유리반응 튜브에 촉매제조예에 따라 제조되었으며 직경 3mm의 구형 α -알루미나 입자 및 여기에 침착된 0.4중량%의 팔라듐, 0.023중량%의 티탄(금속으로 계산)으로 구성된 촉매 2ml를 채운다. 반응튜브에 유리비이드를 더넣고, 24cm 높이의 촉매층에 놓는다.

반응튜브를 수직으로 고정시키고, 환상정기히터를 반응튜브 외부에 장치하여 촉매층의 온도를 110℃로 유지시킨다.

반응튜브의 위로부터, 일산화탄소 20부피%, 아질산메틸 15부피%, 메탄올 15부피%, 일산화질소 3부피% 및 질소 47부피%를 함유한 기체혼합물 20 l/시(S.T.P)의 속도로 반응기에 공급한다.

반응튜브에 남아있는 반응 생성물은 메탄올을 통해 통과시켜 디메틸옥살레이트를 모은다. 메탄올에 의해 모으지 못한 저비점 화합물은 드라이아이스/메탄올로 냉각에 의해 압축시켜 모은다. 액체는 반응 시작후와 표 1에 표시한 시간경과 후 8시간내에 모여진 액체를 기체크로마토그래피에 의해 분석하고, 디메틸 옥살레이트의 시공수율(g/l-시)을 측정한다.

[실시예 2 및 3]

반응온도를 130℃(실시예 2) 및 150℃(실시예 3)으로 변화시켜서 실시예 1의 방법을 실시한다.

[실시예 4]

입자직경 3mm의 구형 α -알루미나입자 및 거기에 침착된 0.5중량%의 팔라듐과 2ppm의 티탄(금속으로 계산)으로 구성된, 촉매 제조예에 따라 제조된 2ml의 촉매를 사용하여 실시예 1의 방법을 실시한다.

[실시예 5 및 6]

반응온도를 130℃(실시예 5) 및 150℃(실시예 6)으로 변화시켜 실시예 4의 방법을 실시한다.

[실시예 7]

촉매제조예에 따라 제조 되었으며, 입자직경 3mm의 구형 α -알루미나입자 및 0.5중량%의 팔라듐과 0.23중량%의 티탄(금속으로 계산)으로 구성된 2ml의 촉매를 사용하여 실시예 1의 방법을 실시한다.

[실시예 8]

반응 온도를 130℃로 변화시켜 실시예 7의 방법을 실시한다.

[비교예 1]

입자직경 3mm의 구형 α -알루미나입자 및 여기에 침착된 0.5중량%의 팔라듐으로 구성된 촉매를 염화 티탄을 가하지 않고 촉매제조예에서와 같은 방법으로 제조한다. 실시예 1에서와 같은 반응을 생성된 촉매 2ml를 사용하여 수행한다.

[비교예 2]

입자직경 3mm의 구형 α -알루미나입자 및 여기에 침착된 0.55중량%의 팔라듐으로 구성된 촉매를 염화티탄을 가하지 않고 촉매제조예에서와 같은 방법으로 제조한다. 생성된 촉매 2ml를 사용하고 반응 온도를 130℃로 변화시켜 실시예 1에서와 같은 반응을 수행한다.

[비교예 3]

온도반응을 150℃로 변화시켜 비교예 2의 방법을 실시한다.

표 1은 실시예 1~8 및 비교예 1~3에서 얻어진 결과를 요약하고 있다.

표 1에서 디메틸옥살레이트의 시공수율비는 반응시작 후 8시간에서 시공수율에 대한 각 경과한 시간의 시공수율의 비이며, 반응 시작 후 8시간에서의 시공수율은 100g/l-시로 하기 방정식에 따라 계산된 것이다.

$$\text{디메틸옥살레이트의 시공 수율의 비} = \left\{ \frac{\text{경과된 각 반응시간에서 디메틸옥살레이트의 시공수율}}{\text{반응시작후 8시간에서 디메틸옥살레이트의 시공수율}} \right\} \times 100$$

[표 1]

		촉 매			반응온도 (°C)	경과된 반응시간 (시)	디메틸옥살 레이트의 시공수율비	CO를 기준으로 한 선택성 (%)		
		Pd (wt. %)	Ti (ppm)	Ti/Pd (원자비)				디메틸옥 살레이트	디메틸카 보네이트	CO ₂
실시에	1	0.4	223	0.1	110	199 600	104 91	99.1 99.1	0.9 0.9	~0 ~0
	2	"	"	"	130	270 600	96 92	97.6 97.8	2.2 2.1	0.2 0.1
	3	"	"	"	150	294 600	101 82	95.4 94.1	4.4 5.7	0.2 0.2
	4	0.5	2	0.001	110	222 558	94 80	98.4 98.2	1.0 1.1	0.6 0.7
	5	"	"	"	130	294 600	97 94	97.0 96.8	2.2 2.4	0.8 0.8
	6	"	"	"	150	198	96	94.4	4.8	0.8
	7	0.5	2250	1	110	294 600	89 84	98.1 98.2	1.5 1.5	0.4 0.3
	8	"	"	"	130	294 600	94 86	96.0 96.4	3.5 3.1	0.5 0.5
비교예	1	0.5	0	0	110	342 670	83 63	98.9 99.1	1.1 0.9	~0 ~0
	2	0.55	"	"	130	199 367	67 37	98.1 97.6	1.5 1.6	0.6 0.6
	3	"	"	"	150	364 575	88 72	96.2 96.3	3.3 3.2	0.5 0.5

[실시에 9]

내부직경 28.4mm의 뚜껑있는 반응튜브에 입자직경 3mm의 구형 α-알루미나입자 및 0.5중량 %의 팔라듐, 0.23중량 %의 티탄(금속으로 계산)[Ti/Pd 원자비=0.1]로 구성되었으며 촉매제조에 따라 제조된 촉매 1.870g을 채운다. 촉매층을 상부, 중부, 하부로 나누고, 각 부분의 온도를 따로 조절한다. 아질산메틸 10중량 %, 일산화탄소 20중량 %, 일산화질소 3중량 %, 메탄올 4중량 % 및 질소 63중량 %를 공간속도(S.T.P) 3,000hr⁻¹에서 촉매층을 통해 통과시키고, 계속적으로 반응온도 115~210°C, 반응압력 2.5kg/cm²G에서 950시간동안 반응시킨다. 950시간이 지나도록 디메틸옥살레이트의 시공수율 및 선택성과 촉매층의 온도는 거의 일정하게 유지한다. 이것은 촉매의 활성을 매우 안정하게 한다.

결과를 표 2에 나타내고 있다.

[표 2]

작동시간 (시)	초기기체의 미러가열한 온도(°C)	촉매층의 온도(°C)			디메틸옥살레 이트의 시공 수율(g/l-시)	CO를 기준으로 한 선택성(*) (%)		
		상 부 (입구)	중 부 (중간)	하 부 (출구)		디메틸옥 살레이트	디메틸카 보네이트	CO ₂
100	108	113	120	116	429	—	—	—
300	108	117	119	117	436	97.8	1.49	0.74
700	112	117	120	119	453	—	—	—
900	108	115	120	120	462	98.7	0.84	0.44

(*) “—”표시는 측정하지 않았다는 것을 나타냄.

[실시에 10]

5부피 %의 아질산메틸, 20부피 %의 일산화탄소 및 75부피 %의 질소로 구성된 기체 혼합물을 반응기의 입구에 사용하고, 기체 혼합물의 공간속도를 5,000hr⁻¹로 변화시켜 실시에 1의 방법을 실시한다.

반응의 초기단계에서, 디에틸옥살레이트의 시공수율은 490g/ℓ-시이며, 반응시간 경과후 디에틸옥살레이트의 시공수율비의 변화는 실시예 1의것과 거의 같다. 반응의 초기단계에서 CO를 기준으로 한 선택성은 디에틸옥살레이트는 97.4%, 디에틸카보네이트는 2.0%이며, 부생성물 CO₂의 양은 적다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

고체담체 및 이 담체에 지지된 촉매 성분으로 구성된 촉매의 존재하 일산화탄소와 아질산에스테르를 증기상 촉매반응 시킴으로써 옥살산디에스테르를 제조하는 방법에 있어서, 촉매성분이

(a) 백금족 금속 또는 그의 염 및

(b) 티탄을 포함하는 족 및 그의 산화물로 부터 선택된 하나이상으로 구성됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 아질산의 에스테르가 포화된 모노히드릭 지방족알콜 및 지환족알콜을 포함하는 기에서 선택된 1~8탄소원자를 가진 알콜을 함유한 아질산의 에스테르임을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 촉매반응이 약 50℃~200℃의 온도에서 수행됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 촉매반응이 대기압~10kg/cm².G의 압력범위에서 수행됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 금속으로서 성분 (b)에 대한 성분 (a)의 원자비가 10,000 : 1~1 : 5임을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 지지된 성분 (a)의 양이 담체의 중량을 기준으로한 백금족 금속으로써 계산된 약 0.01~10중량 %임을 특징으로 하는 방법.