



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0130548
(43) 공개일자 2017년11월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/92 (2006.01) B01J 38/62 (2006.01)
B01J 38/66 (2006.01) B01J 38/68 (2006.01)
C07C 68/00 (2006.01) C07C 69/96 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 23/92 (2013.01)
B01J 23/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7030568
(22) 출원일자(국제) 2016년03월23일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2017년10월24일
(86) 국제출원번호 PCT/IN2016/050094
(87) 국제공개번호 WO 2016/157218
국제공개일자 2016년10월06일
(30) 우선권주장
0849/DEL/2015 2015년03월27일 인도(IN)

(71) 출원인
카운슬 오브 사이언티픽 앤드 인더스트리얼 리서치
인도 뉴 델리 110 001 라피 마르그 아누산드한 바완
(72) 발명자
라나드, 비벡 비나약
인도 411008 푸네 마하라슈트라 닥터 호미 바바
로드 내셔널 케미컬 레보라토리
켈카르, 아슈토슈 아난트
인도 411008 푸네 마하라슈트라 닥터 호미 바바
로드 내셔널 케미컬 레보라토리
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 김영

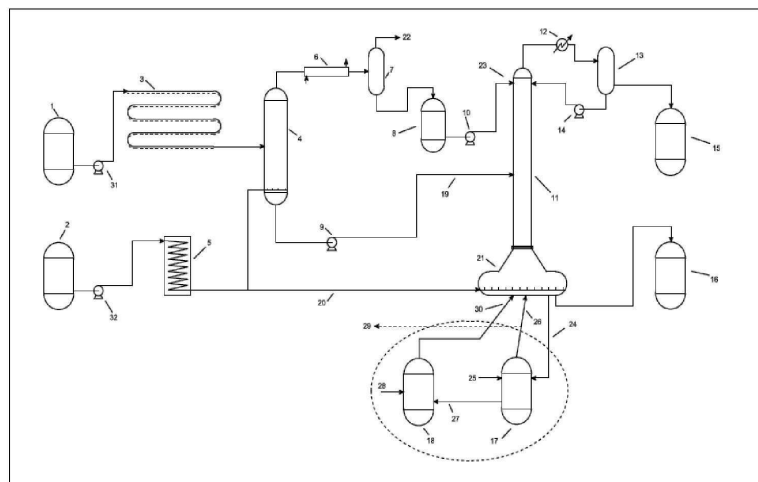
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 디알킬 카르보네이트 합성에 사용된 비활성화 촉매의 회수 및 재생 방법

(57) 요약

본 발명은 촉매로서 사용되는 희토류 금속 또는 그의 염의 회수 및 재생 방법을 개시하고 이는 디알킬 카르보네이트를 제조하는 전체적인 공정도 내로 편리하게 통합된다. 알킬 카르바메이트, 알콜 및 란탄 계열에서 선택된 촉매로서의 희토류 금속 염을 반응기에 첨가하여 디알킬 카르보네이트를 수득한다. 희토류 금속 촉매는 사마륨, 세륨, 란타넘, 네오디뮴, 이테르븀, 유로퓸 및 가돌리늄에서 선택된다. 암모니아를 반응 혼합물의 일부에 첨가하여 촉매를 침전시키고 분리된 비활성화 촉매를 산에, 예컨대, 사마륨 트리플레이트 촉매의 경우 트리플산에 용해하여 재생된 촉매를 수득한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01J 38/60 (2013.01)

B01J 38/62 (2013.01)

B01J 38/66 (2013.01)

B01J 38/68 (2013.01)

C07C 68/00 (2013.01)

C07C 69/96 (2013.01)

Y02P 20/584 (2015.11)

(72) 발명자

라네, 빌라스 하리

인도 411008 푸네 마하라슈트라 닥터 호미 바바 로
드 내셔널 케미컬 랩오래토리

키나지, 아닐 키산

인도 411008 푸네 마하라슈트라 닥터 호미 바바 로
드 내셔널 케미컬 랩오래토리

원고트, 사비타 키란

인도 411008 푸네 마하라슈트라 닥터 호미 바바 로
드 내셔널 케미컬 랩오래토리

로이, 칼리타 산집

인도 411008 푸네 마하라슈트라 닥터 호미 바바 로
드 내셔널 케미컬 랩오래토리

모트, 드하난자이 라빈드라

인도 411008 푸네 마하라슈트라 닥터 호미 바바 로
드 내셔널 케미컬 랩오래토리

명세서

청구범위

청구항 1

a) 알킬 카르바메이트, 알콜 및 란탄 계열에서 선택된 촉매로서의 희토류 금속 염을 반응기에 첨가하여 상응하는 디알킬 카르보네이트 및 비활성화 촉매를 갖는 반응 혼합물을 수득하는 단계;

b) 반응기 하부로부터 단계 (a)의 반응 혼합물의 일부를 제거하는 단계;

c) 단계 (b)의 반응 혼합물로부터 비활성화 촉매 잔여물을 분리하고 희토류 금속 염에 상응하는 산에 용해하여 재생된 촉매를 수득하는 단계

를 포함하는, 디알킬 카르보네이트의 합성에 사용된 촉매의 회수 및 재생 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 1 내지 25 bar의 압력 범위 및 60 내지 200 °C 범위의 온도에서 단계 (b)의 반응 혼합물의 일부에 암모니아를 첨가하여 촉매를 침전시키는 단계를 임의로 포함하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 디알킬 카르보네이트가 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 디프로필 카르보네이트, 디부틸 카르보네이트에서 선택되는 것인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 희토류 금속 촉매가 사마륨 (Sm), 세륨 (Ce), 란타넘 (La), 네오디뮴 (Nd), 이테르븀 (Yb), 유로퓸 (Eu) 및 가돌리늄 (Gd)에서 선택되는 것인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 희토류 금속의 촉매 염이 메탄 설포네이트, 트리플레이트, 니트레이트, 클로라이드 및 파라 톨루엔 설포네이트에서 선택되는 것인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 디알킬 카르보네이트가 디메틸 카르보네이트이고 상기 희토류 금속 염 촉매가 사마륨 트리플루오로메탄설포네이트인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 침전물을 용해하기 위한 상기 산이 메탄 설포산, 트리플루오로메탄설포산, 질산, 파라 톨루엔 설포산 및 염산에서 선택되는 것인 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 비활성화 촉매의 회수 및 재생 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 디알킬 카르보네이트의 합성에 대해 촉매로서 사용된 희토류 금속 또는 그의 염의 회수 및 재생 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 디메틸 카르보네이트 (DMC)는 산업에서 중요한 중간체이고 널리 사용된다. 그것의 낮은 독성 때문에, 디메틸 카르보네이트는 밝은 개발 전망을 갖는 "친환경" 화학 제품으로 여겨진다. 이러한 증가하는 초점은 주로 생분해성과 더불어 낮은 생물축적뿐만 아니라 그것의 낮은 독성 때문이다. DMC의 합성을 위한 환경적으로 더 안전한 경로를 개발하기 위해 상당한 양의 연구가 수행되고 있다. 디에틸 카르보네이트 외에도, 디에틸, 디프로필

및 디부틸 카르보네이트와 같이 다른 디알킬 카르보네이트가 또한 여러 적용을 갖는다.

- [0003] 본 발명자들은 회토류 금속 염 (니트레이트, 메틸 설포네이트, 트리플루오로메틸 설포네이트, 클로라이드 등)을 균일 촉매로서 사용하는 디메틸 카르보네이트 및 다른 디알킬 카르보네이트의 합성을 위한 특허 출원을 보유했다. 이들 균일 촉매는 원하는 디알킬 카르보네이트에 대한 훌륭한 활성 및 선택성을 제공한다. 그러나, 촉매의 일부는 반응 진행 중 침전될 수 있다. 촉매의 침전은 디알킬 카르보네이트에 대한 활성 및 선택성의 감소로 이어진다. 디알킬 카르보네이트를 제조하기 위한 안정한 공정을 개발하기 위하여, 이러한 촉매 침전 문제를 해결하고 다루는 것이 필수적이다. 방법 중 하나는 본 발명에 개시된 촉매의 회수/재생 방법을 개발하는 것이다.
- [0004] 촉매의 회수 또는 재생은 또한 공정의 경제성에 기여한다. 순수한 또는 생 촉매만큼 우수하게 기능하는 촉매를 제공하는 촉매의 회수 또는 재생 방법은 공정의 경제성에 오로지 더 유리하다.
- [0005] 문헌 [*Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2002, 184 (1-2), pp 465-468]에 게재된 엠 퓨밍 외(M Fuming et al.)에 의한 "디페닐 카르보네이트로의 디메틸 카르보네이트와 페놀의 에스테르교환을 위한 신규한 촉매: 사마륨 트리플루오로메탄설포네이트"라는 제목의 논문은 디메틸 카르보네이트 (DMC)와 페놀의 에스테르교환에 의해 디페닐 카르보네이트 (DPC)를 합성하기 위한 신규한 촉매를 보고한다. 이 촉매는 수성 매질에서 및 공기 중에서 작용할 수 있고, 재사용할 수 있는 것으로 밝혀졌다. 결과의 데이터로부터, 회수된 촉매의 촉매 활성이 생 촉매의 그것과 거의 동일한 것으로 밝혀졌다.
- [0006] 미국 특허 no. 5132259는 상술한 카르보닐화 반응에서 사용된 지지된 불균일 촉매의 재활성화 방법을 개시하였다. 재생 방법은 촉매를 건조시키고 어떠한 형태로든 존재하는 모든 금속을 상응하는 금속 할라이드로 전환하기에 충분한 기간 동안 할로겐화 수소의 기체 스트림과 접촉시키는 것을 포함한다. 이 재생 방법은 뜻밖에 촉매의 성능 및 선택성에 부정적인 영향을 미치지 않고 카르보닐화 촉매가 강한 산성 조건 하 처리될 수 있도록 만든다.
- [0007] PCT 출원 no. 2013130170은 통합된 공정에서의 디알킬 카르보네이트 및 디올 생성물의 제조 방법을 개시하였고, 이는
- [0008] (a) 제1 반응 구역에서 할라이드-함유 균일 탄산화 촉매의 존재 하 알킬렌 옥시드를 이산화 탄소와 반응시켜 탄산화 촉매의 양을 함유하는 미정제 시클릭 카르보네이트 생성물을 형성하는 단계;
- [0009] (b) 제1 반응 구역으로부터의 미정제 시클릭 카르보네이트 생성물을 지방족 1가 알콜과 함께 이온 교환 수지로 이루어지는 에스테르교환 촉매를 함유하는 제2 반응 구역으로 도입하고 반응 조건 하 시클릭 카르보네이트 생성물 및 1가 알콜의 반응을 허용하여 이온 교환 수지 촉매가 선택된 정도로 비활성화될 때까지 디알킬 카르보네이트 및 디올 생성물을 형성하는 단계; 및
- [0010] (c) 단계 (b)를 계속하기 전 이온 교환 수지를 물로 세척하고 세척된 이온 교환 수지를 재생 이온을 함유하는 재생 용액과 접촉시켜 제2 반응 구역의 비활성화 이온 교환 수지를 재생시키는 단계
- [0011] 를 포함한다.
- [0012] 미국 특허 출원 no. 20110045965는 사용된 고체 알콜분해 촉매의 재활성화 방법을 개시하였고, 방법은 촉매 상에 축적된 중합체성 물질을 제거; 및 촉매 활성이 있는 금속을 고체 촉매 상에 재축적하는 것을 포함하고, 여기서 제거 및 재축적은 에스테르교환 반응기에서 계내(in situ) 수행된다.
- [0013] PCT 출원 no. 2000037416은 디알킬 카르보네이트 제조 혼합물의 금속-함유 수성 추출물 스트림으로부터 금속 촉매 종을 재생하는 방법을 개시하였고, 이는 디알킬 카르보네이트 제조로부터의 혼합물의 금속-함유 수성 추출물 스트림을 추출물로부터 적어도 하나의 제1 금속 촉매 종을 침전시키는데 효과적인 침전제의 제1 부분으로 처리하는 것을 포함하고, 여기서 침전제는 아세틸아세톤, 옥살산, 아세틸아세토네이트의 염 및 옥살레이트의 염으로 구성되는 군에서 선택된다.
- [0014] 미국 특허 출원 no. 3149149는 아세틸렌 및 시안화 수소의 촉매 반응에 의한 아크릴로니트릴의 제조 방법을 개시하였다. 또한, 그들은 반응에서 사용된 촉매의 회수에서의 개선을 개시하였다. 또한 보다 구체적으로, 그것은 반응에서 사용된 비활성화 또는 사용된 촉매 용액으로부터 구리 값을 재생하는 방법에 관한 것이다.
- [0015] 미국 특허 출원 no. 3806589는 플루오린화 수소로 할로겐화 탄화수소를 플루오린화하는 공정에 사용되었던 소모 안티모니 할라이드 촉매로부터 실질적으로 순수한 염화 안티모니 (III)로서 할로겐화 안티모니를 회수하는 방법을 개시하였고 촉매는 일반적으로 할로겐화 안티모니 (III) 및 안티모니 (V)의 혼합물로 필수적으로 이루어지고

해리되어 플루오라이드 이온을 생성하는 화합물 및 해리되어 중금속 이온을 생성하는 화합물을 포함한다.

[0016] 문헌 [Applied Catalysis A: General, 2003, 238 (1), pp 131-139]에 게재된 제이 뤼샤 외(J Ruixia et al.)에 의한 "촉매 특성에 대한 촉진제의 영향 및 디메틸 카르보네이트 합성에서의 촉매 비활성화-재생"이라는 제목의 논문은 메탄올의 기체상 산화적 카르보닐화에 의해 디메틸 카르보네이트 (DMC)를 합성하기 위한 반응 수행성에 대한 $\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2$ /활성화된 탄소 (a.c.) 촉매 내 상이한 알칼리 금속 촉진제의 영향을 보고한다. 2 회의 재생 후 촉매 활성은 여전히 생 촉매의 93 %로 회복되었다. 이 촉매의 가동 시간은 최대 300 시간이다.

[0017] DMC 또는 다른 디알킬 카르보네이트 합성에 대한 소모 균일 촉매의 재활성화 및 재생에 관한 보고는 없다. 또한, 메틸 카르바메이트로부터 DMC를 합성하기 위한 회토류 금속 염을 기반으로 하는 균일 촉매의 회수/재생에 관한 보고는 없다. 따라서 디알킬 카르보네이트 합성에서 사용된 회토류 금속 염 기반 촉매의 회수 및 재생 방법을 개발할 필요가 있다.

발명의 내용

[0018] 본 발명의 주목적은 디알킬 카르보네이트의 합성 공정에서 촉매로서 사용되는 회토류 금속 또는 그의 염의 회수 및 재생 방법을 제공하는 것이다.

[0019] 본 발명의 또 다른 목적은 디메틸 카르보네이트의 합성 공정에서 촉매로서 사용되는 회토류 금속 또는 그의 염의 회수 및 재생 방법을 제공하는 것이다.

[0020] 따라서, 본 발명은 디알킬 카르보네이트의 합성에서 사용된 촉매의 회수 및 재생 방법을 제공하고, 이는 다음 단계를 포함한다:

[0021] a) 알킬 카르바메이트, 알콜 및 란탄 계열에서 선택된 촉매로서의 회토류 금속 염을 반응기에 첨가하여 상응하는 디알킬 카르보네이트 및 비활성화 촉매를 갖는 반응 혼합물을 수득하는 단계;

[0022] b) 반응기 하부로부터 단계 (a)의 반응 혼합물의 일부를 제거하는 단계;

[0023] c) 단계 (b)의 반응 혼합물로부터 비활성화 촉매 잔여물을 분리하고 회토류 금속 염에 상응하는 산에 용해하여 재생된 촉매를 수득하는 단계.

[0024] 한 실시양태에서, 상기 방법은 1 내지 25 bar의 압력 범위 및 60 내지 200 °C 범위인 온도에서 단계 (b)의 반응 혼합물의 일부에 암모니아를 첨가하여 촉매를 침전시키는 단계를 임의로 포함한다.

[0025] 바람직한 실시양태에서, 상기 디알킬 카르보네이트는 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 디프로필 카르보네이트, 디부틸 카르보네이트 등에서 선택된다.

[0026] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 상기 회토류 금속은 사마륨 (Sm), 세륨 (Ce), 란타넘 (La), 네오디뮴 (Nd), 이테르븀 (Yb), 유로퓸 (Eu) 및 가돌리늄 (Gd)에서 선택된다.

[0027] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 상기 회토류 금속의 염은 메탄 설포네이트, 트리플레이트, 니트레이트, 클로라이드 및 파라 톨루엔 설포네이트에서 선택된다.

[0028] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 상기 디알킬 카르보네이트는 디메틸 카르보네이트이고 상기 회토류 금속 염 촉매는 사마륨 트리플루오로메탄설포네이트이다.

[0029] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 침전물의 재용해를 위한 상기 산은 메탄 설포산, 트리플루오로메탄설포산, 질산, 파라 톨루엔 설포산 및 염산에서 선택된다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1: 디알킬 카르보네이트의 합성 공정의 도식적 묘사. 점선으로 둘러싸인 부분은 촉매를 회수/재생하는 반응기의 부분을 나타낸다.

[우레아+알콜 공급 용기 (1), 펌프 (9, 10, 14, 31), 관형 반응기 (3), 알콜 저장 용기 (2), 가열기 (5), 과열된 알콜 (스트림 20), 스트리퍼 (4), 디알킬 카르보네이트 반응기 (11), 냉각기 (6), 용기 (7)로부터의 액체 상, 생성물 저장 용기 (16), 응축기 (12), 플래쉬 용기 (13) 저장 용기 (15), 반응기 내용물 스트림 (스트림 24), 암모니아 스트림 (스트림 25), 여과/침전 용기 (17), 액체 상 스트림 (스트림 26), 고체 상 슬러리 (스트림 27), 재생 용기 (18), 산 스트림 (스트림 28), 재생된 촉매 스트림 (스트림 30), 액체 상 퍼지 스트림 (스트림 31), 알콜 저장 용기 (2), 가열기 (5), 과열된 알콜 (스트림 20), 스트리퍼 (4), 디알킬 카르보네이트 반응기 (11), 냉각기 (6), 용기 (7)로부터의 액체 상, 생성물 저장 용기 (16), 응축기 (12), 플래쉬 용기 (13) 저장 용기 (15), 반응기 내용물 스트림 (스트림 24), 암모니아 스트림 (스트림 25), 여과/침전 용기 (17), 액체 상 스트림 (스트림 26), 고체 상 슬러리 (스트림 27), 재생 용기 (18), 산 스트림 (스트림 28), 재생된 촉매 스트림 (스트림 30), 액체 상 퍼지 스트림 (스트림 31)]

림 29)]

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 본 발명을 이제 특정 바람직한 및 임의의 실시양태와 관련하여 상세히 설명할 것이고 그로써 그의 다양한 양태는 보다 충분히 이해되고 인식될 것이다.
- [0032] 상기 관점에서, 본 발명은 디알킬 카르보네이트의 합성 공정에 대해 촉매로서 사용되는 회토류 금속 또는 그의 염의 회수 및 재생 방법을 제공한다.
- [0033] 침전된 촉매를 재용해하여 요망되는 생성물에 대한 활성 및 선택성을 회복하기 위한 신규한 방법이 개시된다. 재용해된 촉매는 본래 생 촉매와 유사한 활성을 실현하는 것으로 나타났다.
- [0034] 실시양태에서, 본 발명은 디알킬 카르보네이트의 합성에서 사용된 촉매의 회수 및 재생 방법을 제공하고, 이는 다음 단계를 포함한다:
- [0035] a) 알킬 카르바메이트, 알콜 및 란탄 계열에서 선택된 촉매로서의 회토류 금속 염을 반응기에 첨가하여 상응하는 디알킬 카르보네이트 및 비활성화 촉매를 갖는 반응 혼합물을 제공하는 단계;
- [0036] b) 반응기 하부로부터 단계 (a)의 반응 혼합물의 일부를 제거하는 단계;
- [0037] c) 단계 (b)의 반응 혼합물로부터 비활성화 촉매 잔여물을 분리하고 회토류 금속 염에 상응하는 산에 용해하여 재생된 촉매를 수득하는 단계.
- [0038] 한 실시양태에서, 상기 방법은 1 내지 25 bar의 압력 및 60 내지 200 °C 범위인 온도에서 단계 (b)의 반응 혼합물의 일부에 암모니아를 첨가하여 촉매를 침전시키는 단계를 임의로 포함한다.
- [0039] 바람직한 실시양태에서, 상기 알킬 카르바메이트는 메틸 카르바메이트이고 상기 알콜은 메탄올이다.
- [0040] 바람직한 실시양태에서, 상기 디알킬 카르보네이트는 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 디프로필 카르보네이트, 디부틸 카르보네이트 등에서 선택된다.
- [0041] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 상기 회토류 금속은 사마륨 (Sm), 세륨 (Ce), 란타넘 (La), 네오디뮴 (Nd), 이테르븀 (Yb), 유로퓸 (Eu) 및 가돌리늄 (Gd)에서 선택된다.
- [0042] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 상기 회토류 금속의 염은 메탄 설포네이트, 트리플레이트, 니트레이트, 클로라이드 및 파라 톨루엔 설포네이트에서 선택된다.
- [0043] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 상기 디알킬 카르보네이트는 디메틸 카르보네이트이고 상기 회토류 금속 염 촉매는 사마륨 트리플루오로메탄설포네이트이다.
- [0044] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 침전물의 재-용해를 위한 상기 산은 메탄 설포산, 트리플루오로메탄설포산, 질산, 파라 톨루엔 설포산 및 염산에서 선택된다.
- [0045] 한 실시양태에서, 본 발명은 디메틸 카르보네이트의 합성 공정에서 촉매로서 사용되는 사마륨 파라 톨루엔 설포네이트의 회수 및 재생 방법을 제공한다.
- [0046] 디알킬 카르보네이트의 합성에서 촉매로서 사용된 회토류 금속의 염은 반응기 (도 1)에서 꺼낸 액체 스트림 내 침전된 촉매를 산 (촉매로서 사용된 회금속 염에 상응)으로 용해하는 것을 포함하는 간단한 방법에 의해 복구되고, 시간이 지남에 따라 촉매 활성이 상당히 약해지는 경우, 반응물을 반응기에서 꺼내고 특정된 기간 동안 반응물을 암모니아와 상호작용시켜 촉매를 침전시킨다 (도 1). 침전물을 분리하고 다시 산 (촉매로서 사용된 회금속 염에 상응)으로 용해하여 회토류 금속 염을 수득한다. 이와 같이 수득된 용액은 촉매로서 사용될 수 있다.
- [0047] 회수된 촉매는 분리되거나 공정의 추가적 사이클에 촉매작용을 하기 위해 용액에서 사용될 수 있다.
- [0048] 본 명세서에 개시된 촉매의 회수 방법은 적어도 2 회의 사이클에 걸쳐 디알킬 카르보네이트의 합성에 대한 촉매 활성을 유지한다.
- [0049] 따라서 소모 촉매 용액으로부터 제조된 촉매는 본래 촉매와 실질적으로 동일한 활성을 지니는 것으로 밝혀졌다. 재순환된 촉매는 생 촉매로의 실험과 동등하게 상응하는 디알킬 카르보네이트에 대한 높은 선택성을 갖는 알킬 카르바메이트의 전환을 제공한다.

- [0050] 디알킬 카르보네이트의 합성 공정에 대한 촉매의 재생 및 회수 방법은 디알킬 카르보네이트를 제조하는 전체적인 공정도 내로 편리하게 통합된다. 본 방법은 원하는 디알킬 카르보네이트에 대한 일관된 활성 및 선택성을 수립하고 유지하기 위한 편리한 방법을 제공한다.
- [0051] 디알킬 카르보네이트의 합성 공정에서, 반응기로부터 빼낸 반응물의 스트림은 본 발명에 개시된 단계를 통해 처리된다 (도 1, 점선 타원으로 나타난 단계들). 분할 스트림을 반응기로부터 빼낸다. 그것을 임의로 암모니아 (기체로서 또는 메탄올에 용해된 것으로서)와 접촉시킨다. 고체를 여과하고 또 다른 용기에 넣는다. 여과물은 퍼징하여 또는 퍼징 없이 반응기로 다시 재순환된다. 고체 스트림을 적절한 산 함유 스트림과 접촉시켜 촉매를 재생시킨다. 재생된 촉매는 퍼징하여 또는 퍼징 없이 반응기로 재순환되어 돌아간다.
- [0052] 재순환 실험으로부터 $\text{Sm}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ 이 초기 반응 혼합물에서 NH_3 의 버블링 후 침전되는 것이 관찰된다. 이 침전물은 처음에 90 °C에서의 N_2 스트리핑에 의해 용해되지만 침전물의 성질이 반응 후 변화하여 이 침전물은 환류 온도에서의 지속된 N_2 버블링 후에도 재용해될 수 없다. 그러나 트리플산의 첨가시 침전물이 용해되고 본래 활성이 되 돌아온다. 이것은 침전된 촉매가 총 Sm 함량에 어떠한 손실도 없이 용액에 및 침전된 촉매에 분포된 사마륨의 총량으로 계내 활성이 있음을 나타낸다.
- [0053] 이제 본 발명을 구체적인 실시예 및 실시양태로 설명할 것이다. 그들은 어떠한 방식으로든 본 발명의 범위를 한정하는 것으로 해석되어서는 안된다.
- [0054] <실시예>
- [0055] **실시예 1: 촉매 재순환 및 재생:**
- [0056] 초기에 (메틸 카르바메이트(MC)+MeOH) 및 $\text{Sm}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ 촉매의 공급물을 반응기에 충전하고 NH_3 로 포화시켰다. 반응기를 개방하였고 Sm의 일부가 용액으로부터 침전되어 나오는 것이 관찰되었다. ICP 분석을 위해 상등액의 샘플을 취하였다 (표 1). 반응기를 다시 폐쇄하고 NH_3 를 제거하기 위해 N_2 로 스트리핑하였다. 이 때 침전물의 존재를 확인하기 위하여 반응기를 개방하였다. 잉여 암모니아의 제거 후 침전물이 완전히 용해된 것이 관찰되었고, 이는 침전이 본질적으로 가역적임을 나타낸다. ICP 분석으로부터, NH_3 통과 전의 초기 샘플이 0.682 g의 Sm을 보였음을 명백하게 알 수 있다. NH_3 를 첨가한 후, 용액 내 Sm의 양은 0.682 g에서 0.056g으로 줄어들었고 이는 Sm의 상당한 침전을 나타낸다 (표 1 항목 2). 다음 단계에서 용액을 통해 N_2 를 퍼징하여 잉여 NH_3 를 제거하였고; 이 단계에서 침전물은 용해되었고 사마륨은 그것의 본래 양, 즉 용액 중 0.624 g으로 회복되었다 (표 1 항목 3). 결과는 침전이 본질적으로 가역적이라는 것을 명백하게 나타낸다.
- [0057] $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ 을 촉매로서 유사한 실험을 반복하였고 결과는 표 2에 나타나 있다. 여기서 또한 Sm 침전의 가역성이 관찰되었다 (표 2a, 항목 1,2,3). DMC 합성 반응은 동일한 반응 혼합물을 사용하여 8 시간 동안 180 °C에서 수행되었다 (표 2b). 반응 말기에 시료를 GC 분석법에 의해 분석하였고 MC의 52.5 % 전환과 73 % 선택성 DMC를 수득하였다. 촉매의 일부는 용액에서 침전된 것으로 밝혀졌다. 반응 혼합물을 21 시간 동안 질소로 퍼징하였으나, 침전물은 용해되지 않았다 (표 2b). 이것은 침전물의 성질이 상이하고 이전 실험에서 관찰된 바와 같이 가역적이지 않음을 나타낸다. 활성 촉매를 생성하기 위한 침전물의 용해에 대한 프로토콜을 개발할 필요가 있다.

[0058] 표 1: 침전 실험의 ICP 분석 [$\text{Sm}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ 촉매를 갖는 2 리터 반응기]

항목	$\text{Sm}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	관찰	Sm (g)
1	초기 샘플 (MC+MeOH+촉매)	균일 혼합물	0.682
2	초기 샘플에 암모니아 통과 후	침전물 형성	0.056
3	침전된 촉매 용액을 통한 N ₂ 스트리핑	침전물 용해	0.624
4	반응 8 시간 후	침전물 다시 형성	0.1418
5	반응 16 시간 후	침전물 유지	0.1048
6	반응 24 시간 후	침전물 유지	0.087
7	반응 24 시간 후, g 트리플산 첨가	침전물 용해	0.663

[0059]

[0060] <표 2>

표 2a. 2L 내 Sm(NO3)3으로의 침전 실험의 ICP 분석				
항목	설명			ICP에 의한 Sm(NO3)3 중 Sm
1	초기 샘플 내 Sm (g) (MC+MeOH+촉매)			0.81
2	NH3 첨가 후 용액 내 Sm (g) (MC+MeOH+촉매)			0.22
3	N2 스트리핑 후 용액 내 Sm (g) (MC+MeOH+촉매)			0.83
표 2b. Sm(NO3)3 촉매의 활성				
항목	MC 전환 (%)	DMC 선택성 (%)	MMC 선택성 (%)	관찰
1 (표준 가동)	53	77	6	침전물 형성
2	52.5	73	4.5	21 시간 동안 N2 스트리핑 후 형성된 침전물의 부분적 용해
반응 조건- MC:MeOH::1:1.5 촉매 Sm(NO3)3 (3g), N2 및 MeOH 스트리핑 7ml/min, 시간 16h, 온도 180 ℃, 2L CSTR				

[0061]

[0062] 실시예 2: 재순환 실험:

[0063] 실시예 2a: 표준 가동:

[0064] 메틸 카르바메이트 (MC) 228 g (304 mmol) 및 메탄올 146 g (4562 mmol)과 함께 3 g의 $\text{Sm}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ 을 기체 유입 밸브로부터 질소 저장용기에 연결된 2000 ml 반응기에 충전하였다. 저장용기는 400 psi로 설정된 정압 조절기를 통해 반응기에 설치된다. 배압 조절기는 기체 배출 밸브에서 반응기에 설치되었다. 배압 조절기는 390

psi로 설정된다. 질소의 양의 흐름을 보장하기 위해 정압 조절기 및 배압 조절기 사이에서 10 psi의 압력차를 유지하였다. 이것은 반응 중 형성되는 NH_3 과 함께 CH_3OH 의 스트리핑에 도움이 될 것이다. 그런 다음 반응기를 400 psi에서 질소 대기로 가압하였고 25 ml 메탄올을 가열 전 반응기에 첨가하였다. 이 때 유입 밸브는 폐쇄하고 배출 밸브는 개방하여 유지하였다. 매우 느린 교반 조건 하 내용물을 180 °C로 가열하였다. 상기 온도에 이른 후 유입 밸브를 개방하였다. 반응은 8 시간 동안 계속되었다. 이 기간 동안 질소의 양압 설정으로 인해 NH_3 과 함께 메탄올이 배출되었다. 용해된 NH_3 와 함께 이 메탄올은 BPR 배출구에 연결된 트랩 (얼음 및 염 혼합물로 냉각)에 수집되었다. 반응 완결 후 반응기를 실온으로 냉각시켰다. 봄베로부터의 또한 트랩으로부터의 반응 혼합물을 기체 크로마토그래피로 분석하였다. GC 분석으로부터 메틸 카르바메이트의 59.1 % 전환 및 DMC에 대한 67.1 % 선택성 및 MMC에 대한 4.8 % 선택성이 반응에서 관찰되었다 (표 3). 반응 혼합물의 일부를 여과하고 ICP로 분석하여 용액 내 Sm의 양을 알아냈다. 반응 혼합물의 ICP 분석으로 0.1418 g의 Sm을 밝혔다 (표 1, 항목 4).

[0065] **실시예 2b: 제1 재순환:**

[0066] 실험 2a는 8 시간 동안 수행되었고 촉매의 침전을 확인하기 위하여 반응기를 개방하였다. 반응 혼합물을 GC로 분석하였고 초기 MC 농도 (304 mmol)를 채우기 위하여 추가적 MC를 첨가하였다. 요망되는 반응 온도 (180 °C)에 도달한 후 잉여 메탄올을 제거하여 MC:MeOH 비율을 1:1.5로 조정하였다. 속도 7 ml/min에서의 N_2 및 MeOH 스트리핑을 시작하였고 2a에 언급된 절차에 이어서 추가로 8 시간 동안 침전된 촉매로 반응을 계속하였다. 8 시간 후에 반응을 중단하고 반응기를 실온으로 냉각시켰으며 봄베뿐만 아니라 트랩으로부터의 반응 혼합물을 GC로 분석하였다. GC 분석으로부터 메틸 카르바메이트의 54.4 % 전환 및 DMC에 대한 66.3 % 선택성 및 MMC에 대한 4.3 % 선택성 (표 3). 여과된 반응 혼합물의 ICP 분석으로 0.1048 g의 Sm을 밝혔다. (표 1, 항목 5).

[0067] **실시예 2c: 제2 재순환:**

[0068] 8 시간 후에 실험 2b를 중단하였고 GC 및 ICP 분석을 위해 반응 혼합물을 꺼냈다. 이 때 침전된 촉매는 여전히 반응 혼합물에 존재하였다. 반응은 초기 MC 농도 (304 mmol)를 채우기 위한 MC의 첨가에 의해 계속되었다. 이에 이어서 요망되는 반응 온도 (180 °C)에 도달한 후 잉여 메탄올을 제거하여 MC:MeOH 비율을 1:1.5로 조정하였다. 속도 7 ml/min에서의 N_2 및 MeOH 스트리핑을 시작하였고 2a에 언급된 절차에 이어서 추가로 8 시간 동안 침전된 촉매로 반응을 계속하였다. 8 시간 후에 반응을 중단하고 반응기를 실온으로 냉각시켰으며 봄베뿐만 아니라 트랩으로부터의 반응 혼합물을 GC로 분석하였다. GC 분석으로부터 메틸 카르바메이트의 47.9 % 전환 및 DMC에 대한 68.4 % 선택성 및 MMC에 대한 2.8 % 선택성 (표 3). 제2 재순환 후 MC 전환에서 약 11 % 저하가 관찰되었다. 여과된 반응 혼합물의 ICP 분석으로 용액 내 0.087 g의 Sm을 밝혔다 (표 1, 항목 6).

[0069] **실시예 2d: 제3 재순환:**

[0070] 8 시간 후에 실험 2c를 중단하였고 이 때 촉매는 반응 혼합물에 침전된 형태로 존재하는 것으로 밝혀졌다. 촉매를 재생하여 세 번째 재순환을 수행하였다. 3.975 g의 트리플산 (트리플 산의 10 % 메탄올 용액)을 봄베 내 반응 혼합물에 첨가하여 촉매 재생을 수행하였다. 트리플산 첨가 후, 촉매 침전물이 용해되었고 맑은 반응 혼합물이 관찰되었다. 이 반응 혼합물에서 ICP 분석을 위한 샘플을 추출하였고 이를 통해 전체 Sm이 그것의 본래 형태로 회복되었음을 확인하였다. 이 반응 혼합물의 ICP 분석으로 반응 혼합물 내 0.663 g의 Sm을 밝혔고 (표 1, 항목 7) 이는 반응 시작 시의 Sm 양, 0.682 g과 동일하였다 (표 1, 항목 1). 2a에 언급된 절차에 이어서 재생된 촉매로 반응을 계속하였다. 8 시간 후 반응을 중단하고 반응기를 실온으로 냉각시켰으며 봄베뿐만 아니라 트랩으로부터의 반응 혼합물을 GC로 분석하였다. GC 분석으로부터 메틸 카르바메이트의 60.9 % 전환 및 DMC에 대한 68.7 % 선택성 및 MMC에 대한 6.6 % 선택성이 관찰되었다. 이것은 $\text{Sm}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ 이 트리플산 첨가 후 그것의 침전된 형태로부터 재생되었으며 본래 MC 전환을 되찾았음을 확인하였다 (표 3, 항목 2d).

[0071] **실시예 2e: 제4 재순환:**

[0072] 8 시간 후에 실험 2d를 중단하였고 이 때 촉매는 반응 혼합물 내 재침전된 것으로 밝혀졌다. 촉매를 재생하여 제4 순환을 수행하였다. 3.261 g의 트리플산 (트리플산의 10 % 메탄올 용액)을 봄베 내 반응 혼합물에 첨가하여 촉매 재생을 수행하였다. 트리플산 첨가 후, 촉매 침전물이 용해되었고 맑은 반응 혼합물이 관찰되었다. 2a에 언급된 절차에 이어서 재생된 촉매로 반응을 계속하였다. 8 시간 후 반응을 중단하고 반응기를 실온으로 냉각시켰으며 봄베뿐만 아니라 트랩으로부터의 반응 혼합물을 GC로 분석하였다. GC 분석으로부터 메틸 카르바메이트의 63.1 % 전환 및 DMC에 대한 67.3 % 선택성 및 MMC에 대한 4.9 % 선택성이 관찰되었다 (표 3, 항목

2e).

<표 3> 2 리터 CSTR 상에서의 MC에서 DMC에 대한 계내 침전된 촉매의 활성화/안정성 연구

가동 번호	시간 (시)	온도 ℃	MC 전환 (%)	DMC 선택성 (%)	MMC 선택성 (%)	중량 손실 (g)	관찰
Sm(CF₃SO₃)₃ 촉매							
2a (표준 가동)	8	180	59.18	67.16	4.87	7.27	8 시간 후 침전물 형성
2b* (제 1 재순환)	8	180	54.45	66.33	4.36	58.31	반응 혼합물 내 침전물 유지
2c * (제 2 재순환)	8	180	47.91	68.41	2.80	23.32	트리플산 (3.975 g) 첨가 후 침전물 용해
2d * (제3 재순환)	8	180	60.91	68.72	6.69	48.07	관찰된 침전물이 트리플산 첨가 후 (트리플산의 10 % 메탄올 용액을 적가; 3.261 g 의 트리플산에 해당) 용해됨
2e* (제4 재순환)	8	180	63.17	67.39	4.92	37.11	침전물 다시 형성
* 매 8 시간 후 반응기를 개방하였고, 반응 혼합물을 GC로 분석하였으며 초기 MC 농도를 채우기 위하여 추가적 MC를 첨가하였다. 요망되는 반응 온도에 도달한 후 잉여 메탄올을 제거하여 MC:MeOH 비율을 1:1.5로 조정하였다. N ₂ 및 MeOH 스트리핑을 시작하였고 추가로 8 시간 동안 반응을 계속하였다.							

재순환 실험으로부터 초기 반응 혼합물에서 NH₃의 버블링 후 Sm(CF₃SO₃)₃이 침전되는 것이 관찰되었다. 이 침전물은 90 ℃에서 N₂ 스트리핑에 의해 초기에 용해될 수 있으나 반응 후 침전물의 성질이 변화하여 이 침전물은 환류 온도에서 지속된 N₂ 버블링 후에도 재용해될 수 없었다. 그러나 트리플산 첨가 시 침전물이 용해되고 본래 활성을 되찾았다. 이것은 침전된 촉매가 총 Sm 함량에 어떠한 손실도 없이 용액에 및 침전된 촉매에 분포된 사마륨의 총량으로 계내 활성이 있음을 나타낸다.

실시예 3: 벤치 스케일 설비에서의 기포 탑으로부터의 촉매 재생 및 2 리터 CSTR 상의 재순환

기포 탑에서의 MC에서 DMC로의 반응 중, Sm(NO₃)₃ 촉매가 침전되고 그것의 활성도가 상당히 감소된다. 촉매를 재활성화하기 위하여 침전된 촉매를 함유하는 촉매 액체 스트림을 반응기로부터 꺼내고 감압하였다. 그런 다음 이 스트림을 여과하고 4.85 g 고체 촉매를 회수하였다. 고체 촉매를 3.23 g의 HNO₃ (69.9 % 순도)로 처리하여 4.79 g의 어두운 밤색 고체를 수득하였다. 이 어두운 밤색 고체를 메탄올로 처리하고 여과하여 3.55 g의 고체 Sm(NO₃)₃ 촉매를 수득하였다.

이 촉매는 2 리터 CSTR 상의 표준 반응을 수행하여 그것의 활성도를 확인하는데 사용되었고 아래에 제시하였다. 결과는 표 4에 나타나 있다.

실시예 3

메틸 카르바메이트 (MC) 228 g (304 mmol) 및 메탄올 146 g (4562 mmol)과 3.55 g의 Sm(NO₃)₃ (기포 탑 반응기

를 사용한 MC에서 DMC로의 반응에서 수득된 침전물로부터 재생된 촉매)을 기체 유입 밸브로부터 질소 저장용기에 연결된 2000 ml 반응기에 충전하였다. 저장용기는 400 psi로 설정된 정압 조절기를 통해 반응기에 설치된다. 배압 조절기는 기체 배출 밸브에서 반응기에 설치되었다. 배압 조절기는 390 psi로 설정되었다. 질소의 양의 흐름을 확보하기 위해 정압 조절기 및 배압 조절기 사이에서 10 psi의 압력차를 유지하였다. 이것은 반응 중 형성되는 NH_3 과 함께 CH_3OH 의 스트리핑에 도움이 될 것이다. 그런 다음 반응기를 400 psi의 질소 대기로 가압하고 25 ml 메탄올을 가열 전 반응기에 첨가하였다. 이 때 유입 밸브를 폐쇄하고 배출 밸브는 개방하여 유지하였다. 매우 느린 교반 조건 하 내용물을 180 °C로 가열하였다. 상기 온도에 도달한 후 유입 밸브를 개방하였다. 반응은 8 시간 동안 계속되었다. 이 기간 동안 질소의 양압 설정으로 인해 NH_3 와 함께 메탄올이 배출되었다. 용해된 NH_3 와 함께 이 메탄올은 BPR 배출구에 연결된 트랩 (얼음 및 염 혼합물로 냉각)에 수집되었다. 반응 완결 후 반응기를 실온으로 냉각시켰다. 펌프로부터 뿐만 아니라 트랩으로부터의 반응 혼합물을 기체 크로마토그래피로 분석하였다. GC 분석으로부터 메틸 카르바메이트의 52.2 % 전환 및 DMC에 대한 63.4 % 선택성 및 MMC에 대한 4.2 % 선택성이 반응에서 관찰되었다 (표 4).

[0081] 상기 실시예에서 재생된 촉매의 회복된 활성은 촉매가 불연속적인 모드에서 또한 재순환될 수 있음을 보여준다.

[0082] <표 4> 침전된 촉매로부터 재생된 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ 을 사용한 DMC 합성

항목	촉매	시간 (시)	온도 (°C)	MC 전환 (%)	DMC 선택성 (%)	MMC 선택성 (%)
1	기포 탑 반응기로부터 회수된 침전물로부터 재생된 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$	8	180	52.2	63.4	4.2

[0083]

[0084] **실시예 4: 관형 반응기에서의 촉매 재순환 및 재생의 구체적인 방법:**

[0085] 알콜 중 우레아의 용해된 용액을 펌프 (31)에 의해 관형 반응기 (3)로 펌핑되는 우레아+알콜 공급 용기 (1)에 저장한다. 알콜은 용기 (2)에 저장되고 가열기 (5)에서 증발되거나/과열된다. 이 과열된 알콜 (스트림 20)은 스트리핑제로 사용될 수 있다. 우레아 알코올분해 중 생성된 암모니아는 과열된 알콜/적합한 스트리핑제로 스트리핑하여 스트리퍼 (4)에서 제거되고 잔여 용액 (우레아 + 알킬 카르바메이트 + 알콜, 스트림 -19)은 펌프 (9)의 도움으로 디알킬 카르보네이트 반응기 (11)로 수송된다. 그런 다음 스트리퍼 (4)의 오버헤드 스트림은 냉각기 (6)에서 냉각되고 용기 (7)에 급송된다. 그런 다음 암모니아를 함유하는 오버헤드 스트림 (22)은 세정 시스템으로 수송될 수 있다. 용기 (7)로부터의 액체 상은 용기 (8)에 일시적으로 저장되어 결국 알콜 환류 (스트림 23)로서 디알킬 카르보네이트 반응기 (11)로 펌프 (10)에 의해 펌핑된다. 과열된 알콜 (20)을 함유하는 다른 스트림은 또한 디알킬 카르보네이트 반응기 (11)로 수송된다. 이 반응기로부터의 하부 생성물은 하부 생성물 저장 용기 (16)에 저장되고 오버헤드 스트림은 응축기 (12), 플래쉬 용기 (13)을 통과하여 결과적으로 상부 생성물 저장 용기 (15)에 저장된다. 상부 생성물 중 일정 부분은 펌프 (14)에 의해 반응기로 다시 재순환된다.

[0086] 촉매 재생 및 회수 고리는 점선으로 나타나 있다. 반응기로부터 반응기 내용물을 함유하는 스트림 (스트림 24)을 취하여 임의적으로 여과/침전 용기 (17)에서 암모니아 (스트림 25)를 처리한다. 액체 상을 함유하는 스트림 (스트림 26)은 반응기로 다시 수송되고 고체 상 슬러리를 함유하는 스트림 (스트림 27)은 재생 용기 (18)로 수송된다. 여기서 슬러리를 적절한 산 (스트림 28)으로 처리하여 촉매를 재생시키고 재생된 촉매 스트림 (스트림 30)은 반응기 (11)로 다시 수송된다. 액체 상으로부터 퍼지 스트림 (스트림 29)을 취하여 적절하게 처리되는 반응기에서의 원하지 않는 생성물이 축적되는 것을 방지한다.

[0087] **본 발명의 장점:**

[0088] * 개발된 공정의 주요한 장점은 방법이 간단하고 전체적인 제조 공정에 편리하게 통합될 수 있다는 것이다.

[0089] * 재생된 촉매의 활성은 생 촉매에 필적한다.

[0090] * 디알킬 카르보네이트의 합성 공정에 대한 촉매의 재생 및 회수 방법은 디알킬 카르보네이트를 제조하는 전체적인 공정도 내로 편리하게 통합된다.

[0091] * 본 방법은 요망되는 디알킬 카르보네이트에 대한 일정한 활성 및 선택성을 수립하고 유지하는 편리한 방법을 제공한다.

도면

도면1

