(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0033491
(43) 공개일자 2014년03월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 51/50 (2006.01) *C07C 53/02* (2006.01)
B01J 23/52 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7000263
(22) 출원일자(국제) 2012년06월08일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2014년01월06일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2012/060845
(87) 국제공개번호 WO 2012/168396
국제공개일자 2012년12월13일
(30) 우선권주장
11169224.0 2011년06월09일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
바스프 에스이
독일 데-67056 루드빅샤펜
(72) 발명자
파끼네티, 지우세페
이탈리아 이-56122 피사 비아 지. 브로돌리니 2아
프레티, 데보라
이탈리아 이-56019 노디까-베끼아노 (피) 비알레 아메데오 51
(74) 대리인
위혜숙, 양영준

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **포름산의 제조 방법**

(57) 요 약

3급 아민 (I) 및 촉매의 존재 하에 0.2 내지 30 MPa의 절대 압력 및 20 내지 200℃의 온도에서 이산화탄소를 수소화함으로써 포름산을 제조하는 방법이며, 여기서 촉매는 금을 포함하는 불균질 촉매인 방법이 제공된다.

특허청구의 범위

청구항 1

3급 아민 (I) 및 촉매의 존재 하에 0.2 내지 30 MPa의 절대 압력 및 0 내지 200℃의 온도에서 이산화탄소를 수소화함으로써 포름산을 제조하는 방법이며, 여기서 촉매는 금을 포함하는 불균질 촉매인 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 금을 포함하는 불균질 촉매가 지지된 촉매인 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 지지된 불균질 촉매가 이산화규소, 산화알루미늄, 산화지르코늄, 산화마그네슘 및/또는 산화티타늄을 지지체로서 포함하는 것인 방법.

청구항 4

제2항 또는 제3항에 있어서, 지지된 불균질 촉매가 지지된 촉매의 총 질량을 기준으로 0.1 내지 20 중량%의 금을 포함하는 것인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 3급 아민 (I)이 9개 이하의 탄소 원자를 포함하는 것인 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 3급 아민 (I)이 트리메틸아민, 트리에틸아민 및/또는 트리프로필아민인 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 포름산 및 3급 아민 (I)을 포함하는 수소화에 의해 수득된 생성물 혼합물을 12 내지 48개의 탄소 원자를 포함하는 3급 아민 (II)과 반응시키고, 방출된 3급 아민 (I)을 분리시켜, 포름산 및 3급 아민 (II)을 포함하는 생성물 혼합물을 수득하고, 상기 생성물 혼합물로부터 증류에 의해 포름산을 제거하는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 3급 아민 (II)이 트리펜틸아민, 트리헥실아민, 트리헵틸아민, 트리옥틸아민, 메틸디시클로헥실아민, 디옥틸메틸아민 및/또는 디메틸데실아민인 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 포름산 및 3급 아민 (I)을 포함하는 생성물 혼합물과 3급 아민 (II)의 반응을 20 내지 200℃의 온도 및 0.01 내지 20 MPa 절대 압력에서 수행하는 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 포름산 및 3급 아민 (I)을 포함하는 반응 생성물과 3급 아민 (II)의 반응에 의해 방출되고 분리된 3급 아민 (I)을 이산화탄소의 수소화 단계로 재순환시키는 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 포름산 및 3급 아민 (II)을 포함하는 생성물 혼합물의 증류를 100 내지 300℃의 저부 온도 및 30 내지 3,000 hPa 절대 압력의 증류 장치 내에서 수행하는 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 증류에 의한 포름산의 제거 단계에서 3급 아민 (II)을 포함하는 저부 생성물을 수득하여, 포름산 및 3급 아민 (I)을 포함하는 생성물 혼합물과 3급 아민 (II)의 반응 단계로 재순

환시키는 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 특허 출원은 2011년 6월 9일에 출원된 미국 가출원 61/494,896을 우선권 주장하며, 상기 가출원은 그 전문이 본원에 참고로 포함된다.

[0002] 본 발명은 3급 아민 (I) 및 촉매의 존재 하에 0.2 내지 30 MPa의 절대 압력 및 20 내지 200℃의 온도에서 이산화탄소를 수소화함으로써 포름산을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 포름산은 중요하고 용도가 많은 제품이다. 이는 예를 들어 동물 사료의 제조에서 산화를 위해, 보존제로, 살균제로, 텍스타일 및 가죽 산업에서 보조제로, 그 염과의 혼합물로 항공기 및 활주로의 제빙을 위해, 그리고 또한 화학 공업에서 합성을 위한 빌딩 블럭으로 사용된다.

[0004] 포름산을 제조하기 위해 현재 가장 일반적인 방법은 메틸 포르메이트의 가수분해인 것으로 보인다. 가수분해에 의해 수득되는 수성 포름산은 그후, 예를 들어 디알킬포름아미드와 같은 추출제를 사용하여 농축된다.

[0005] 뿐만 아니라, 포름산은 또한 포름산과 3급 질소 염기의 화합물을 열에 의해 절단함으로써 수득될 수 있다. 상기 화합물은 일반적으로 3급 질소 염기의 암모늄 포르메이트이며, 여기에서 포름산은 3급 질소 염기와의 고전적인 염 형성의 단계를 너머 반응하여 수소 가교 결합으로 가교된 안정한 첨가 화합물을 제공한다. 이들 화합물은 (i) 3급 아민과 포름산의 직접 반응에 의하여, (ii) 메틸 포르메이트를 가수분해하여 3급 아민의 존재 하에 포름산을 형성하고 이어서 3급 아민으로 가수분해 생성물을 추출함으로써, 또는 (iii) 일산화탄소를 촉매 수화 또는 이산화탄소를 수소화하여 3급 아민의 존재 하에 포름산을 형성하는 등의 다양한 방법으로 제조될 수 있다. 이산화탄소는 다량으로 사용가능하고, 원료 면에서 융통성이 있으므로, 후자의 이산화탄소의 촉매 수소화 공정이 특히 매력적이다.

[0006] 이산화탄소를 촉매 수소화하여 포름산을 형성하는 기초적인 작업은 일찌기 1970년대 및 1980년대에 수행되었다. 특허 EP 0 095 321 A1, EP 0 151 510 A 및 EP 0 181 078 A로 출원된 BP 케미칼즈 사(BP Chemicals Ltd.)의 방법은 그로부터 결과된 것으로 생각될 수 있다. 위의 세 문헌 모두 전이족 VIII족 (8, 9, 10족)의 전이 금속을 포함하는 균질 촉매, 3급 아민 및 극성 용매의 존재 하에 이산화탄소를 수소화하여 포름산 및 3급 아민의 부가물을 형성하는 것을 기재하고 있다. 바람직한 균질 촉매로, EP 0 095 321 A 및 EP 0 181 078 A는 루테늄 기재의 복합체 촉매를, EP 0 151 510 A는 로듐-기재의 복합체 촉매를 언급하고 있다. 바람직한 3급 아민은 C_1-C_{10}-트리알킬아민, 특히 단쇄의 C_1-C_4-트리알킬아민, 및 또한 시클릭 및/또는 가교된 아민, 예컨대 1,8-디아자비시클로[5.4.0]운데스-7-엔, 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄, 피리딘 또는 피콜린이다.

[0007] 수소화는 6 MPa (60 bar) 이하의 이산화탄소 분압, 25 MPa (250 bar) 이하의 수소 분압 및 대략 실온 내지 200℃의 온도에서 수행된다.

[0008] 문헌 [P.G. Jessop, Homogeneous Hydrogenation of Carbon Dioxide, in "The Handbook of Homogeneous Hydrogenation", Ed.: J.G. de Vries and C.J. Elsevier, Volume 1, 2007, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, pages 489-511]은 이산화탄소의 수소화를 위해 전형적으로 사용되는 촉매에 대한 개괄을 제시한다. 그 초점은 주기율표 VIII족 (8, 9, 10족)의 원소, 즉 Fe, Ni, Ru, Rh, Pd 및 Ir를 기재로 하는 균질 촉매를 향하고 있지만, Mo 및 Ti도 적합한 원소로 언급되어 있다.

[0009] 사용된 수소화 촉매가 생성물 스트림으로부터 제거되어 수소화 반응기 내로 다시 재순환되어야 하는 경제적인 방법이 매우 중요한데, 그 이유는 촉매의 손실은 새로운 촉매의 첨가에 의한 보충을 필요로 할 것이기 때문이다. 생성물 스트림으로부터 촉매를 제거하는 또 다른 이유는, 수소화 촉매는 또한 포름산의 이산화탄소 및 수소로의 분해를 촉매하여, 공정에서 포름산의 소실을 초래할 것이기 때문이다. 수소화 촉매의 존재 하에 포름산의 분해는 예를 들어 씨. 펠레이(C. Fellay) 등에 의해 연구되었고 문헌 [Chem. Eur. J. 2009, 15, p 3752-3760]에 게재되었다.

[0010] WO 2010/149,507은 3급 아민과 극성 용매의 존재 하에 균질 촉매에 의한 수소화를 수행하여 2개의 액상을 형성함으로써 상기 문제를 해결하는 방법을 알려주고 있는데, 여기에서 하나의 상은 극성 용매 및 형성된 포름산/아

민 부가물이 풍부하고, 다른 상은 3급 아민과 균질 촉매가 풍부하므로, 균질 촉매를 함유하는 후자는 수소화 반응기로 재순환된다. 그렇지만, 균질 촉매의 취급성은 그의 사용을 불리하게 한다.

[0011] 불균질 촉매는 일반적으로 반응 생성물로부터 훨씬 더 쉽게 분리되는 것으로 알려져 있다. 그러나 안타깝게도, 미분된 금속 입자도, 균질의 이산화탄소 수소화 촉매로부터 알려진 금속을 갖는 통상의 금속-기재 지지된 촉매도, 이산화탄소의 수소화에 적합한 활성 및 선택성을 나타내지 못한다.

[0012] 그러나, 에이. 베이커(A. Baiker)는 문헌 [Appl. Organometal. Chem. 14, 2000, pages 751 - 762]에서, 고정된 균질 촉매의 존재 하에 이산화탄소를 포름산 유도체로 수소화하는 것을 개시하고 있다. 이들 특정 촉매는 2-관능성 실릴에테르-개질된 포스핀, 예컨대 $Ph_2P(CH_2)_2Si(OEt)_3$ 또는 $(CH_3)_2P(CH_2)_2Si(OEt)_3$와 함께 관능성 VIII족 (8, 9, 10족) 전이 금속 복합체, 예컨대 $[Ru(PR_3)_3Cl_2]$에 의해 합성되며, 이를 $Si(OEt)_4$(트리에톡시실란)와 반응시켜 고정된 전이 금속-기재 실리카 혼성 겔 복합체 촉매를 수득한다.

[0013] 몇 년 후, 장(Z. Zhang) 등은 아민으로 1,3-디(N,N-디메틸아미노에틸)-2-메틸이미다졸륨 트리플루오로메탄술포네이트 및 이온성 액체 및 특정 고정화된 균질 루테늄 복합체 촉매의 존재 하에 이산화탄소를 포름산/아민 부가물로 수소화하는 것을 문헌 [ChemSusChem 2009, 2, pages 234-238]에 게재하였다. 상기 촉매는 실리카를 톨루엔 중 $(EtO)_3Si(CH_2)_3Cl$ 및 티오아세트아미드 수용액으로 처리하고, 수득된 생성물을 에탄올 중 $RuCl_3 \cdot 3H_2O$와 반응시키고, 형성된 촉매 전구체를 PPh_3와 혼합하여, "Si"-$(CH_2)_3NH(CSCH_3)$-{$RuCl_3(PPh_3)$}로 표현되는 고정화된 Ru-기재 복합체 촉매를 수득함으로써 제조되었다.

[0014] 상기-언급된 이들 고정화된 균질 촉매의 하나의 단점은 복잡하고 정교한 다단계 합성이다. 또 하나의 단점은 모든 경우에 이산화탄소 수소화를 수행하기 위해 극성 용매 (예, 물 또는 알콜)가 필요하다는 사실이다. 이후에, 형성된 포름산/아민 부가물로부터 극성 용매가 제거되어야 하며, 이는 추가의 공정 단계 및 추가의 에너지를 필요로 한다.

발명의 내용

[0015] 본 발명의 목적은 선행 기술의 상기-언급된 단점을 갖지 않거나, 갖더라도 상당히 감소된 정도로 가지며, 진한 농도의 포름산을 고수율 및 고순도로 수득하게 하는, 이산화탄소의 수소화에 의한 포름산의 제조 방법을 발견하는 것이었다. 또한, 상기 방법은 간단한 방식으로, 또는 적어도 선행 기술에 기재된 것보다 더 간단한 방식으로, 예를 들어 상이한 더 간단한 공정 개념, 더 간단한 공정 단계, 감소된 공정 단계의 수 또는 더 간단한 장치를 이용하여 수행될 수 있어야 한다. 값비싼 촉매의 손실은 감소되어야 하고, 생성물 상으로부터 촉매의 분리 및 재순환이 간단해야 한다. 뿐만 아니라, 상기 방법은 낮은 에너지 소비량으로 수행될 수 있어야 한다.

[0016] 따라서 본 발명자들은 3급 아민 (I) 및 촉매의 존재 하에 0.2 내지 30 MPa의 절대 압력 및 0 내지 200℃의 온도에서 이산화탄소를 수소화함으로써 포름산을 제조하며, 상기 촉매가 금을 포함하는 불균질 촉매인 방법을 발견하였다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이산화탄소의 수소화에 사용되기 위한 금을 포함하는 불균질 촉매는 다양한 형태로 존재할 수 있다. 일반적으로, 그것은 금 자체이거나 지지체 물질에 의해 지지된 금일 수 있다. 금 자체일 경우, 바람직하게는 골드 블랙이 사용되지만, 지지된 금 나노입자와 같은 여타 형태도 가능하다. 뿐만 아니라, 금 합금, 즉 지지체 상의 Au-M도 사용될 수 있으며, 여기에서 M은 Pd 또는 Pt와 같은 귀금속 뿐만 아니라, Ag 또는 Cu와 같은 다른 종류의 금속일 수 있다. 또한 상이한 금속 촉진제가 하나의같은 촉매에 사용될 수 있다.

[0018] 바람직하게는, 금을 포함하는 불균질 촉매는 지지된 촉매이다. 지지체로, 무기 산화물, 흑연, 중합체 또는 금속을 비제한적으로 포함하는 다양한 종류의 물질이 사용될 수 있다. 무기 산화물의 경우, 이산화규소, 산화알루미늄, 산화지르코늄, 산화마그네슘 및/또는 산화티타늄이 바람직하지만, 기타 무기 산화물도 적용가능하다. 지지체로 특히 바람직한 것은 산화마그네슘, 산화알루미늄, 실리카 산화물, 산화갈륨, 산화지르코늄, 세리아 산화물 및/또는 산화티타늄이다. 또한, 상이한 무기 산화물의 혼합물도 사용가능하다. 불균질 촉매는 예를 들어 분말로부터 성형된 물질까지 다양한 기하학적 모양 및 크기로 사용될 수 있다. 고정-베드 촉매의 경우, 예를 들어 펠릿, 실린더, 중공 실린더, 구형, 막대 또는 압출물이 사용된다. 그 평균 입경은 일반적으로 1 내지 10 mm이다. 지지체로 금속 또는 중합체의 경우, 망 또는 편직 또는 코바늘 뜨기한 와이어 또는 직물도 적용가능하다.

[0019] 지지된 촉매의 경우, 불균질 촉매는 일반적으로 지지된 촉매의 총 질량을 기준으로 0.01 내지 50 wt-% (중량%), 바람직하게는 0.1 내지 20 중량%, 특히 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%의 금을 포함한다. 지지되지 않은 촉매의 경우, 금의 양은 일반적으로 촉매의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 100 중량%이다.

[0020] 금을 포함하는 적합한 불균질 촉매는 상업적으로 입수가능하거나 지지체를 금 성분의 용액으로 처리하거나 공-침전시킨 후, 공지 방법에 의한 후속 건조, 열처리 및/또는 하소에 의해 수득될 수 있다.

[0021] 금을 포함하는 불균질 촉매가 지지된 촉매이건 지지되지 않은 촉매이건 관계없이, 그리고 그것이 추가의 금속을 더 함유하는지 (예, 금 합금의 형태로) 여부에 관계없이, 금을 포함하는 불균질 촉매는 X-선 회절 분광학으로 측정할 때 일반적으로 0.1 내지 50 nm의 직경을 갖는 금 함유 입자를 포함한다. 뿐만 아니라, 이는 0.1 nm 미만 및/또는 50 nm를 초과하는 직경을 갖는 입자를 함유할 수도 있다.

[0022] 또한, 금을 포함하는 불균질 촉매가 지지된 촉매이건 지지되지 않은 촉매이건 관계없이, 그리고 그것이 추가의 금속을 더 함유하는지 (예, 금 합금의 형태로) 여부에 관계없이, 금을 포함하는 불균질 촉매는 DIN ISO 9277에 준하여 측정할 때 일반적으로 1 m^2/g 이상 1,000 m^2/g 이하의 BET 표면적을 나타낸다. 이는 바람직하게는 10 m^2/g 이상 500 m^2/g 이하의 BET 표면적을 나타낸다.

[0023] 수소화 반응기에서 금을 포함하는 불균질 촉매의 부피는 일반적으로 반응기 부피의 0.1 내지 95%이며, 여기에서 촉매의 부피는 촉매의 질량을 그의 벌크 밀도로 나눔으로써 계산된다.

[0024] 본 발명의 방법에서 이산화탄소의 수소화에 사용되는 3급 아민 (I)은 바람직하게는 9개 이하의 탄소 원자를 포함한다. 이는 바람직하게는 하기 화학식 Ia의 아민이다.

[0025] <화학식 Ia>

[0026] $NR^1R^2R^3$

[0027] 상기 식에서, R^1 내지 R^3 라디칼은 동일 또는 상이하며, 각각 서로 독립적으로 1 내지 7개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소 원자를 갖는 비분지형 또는 분지형 비-시클릭 또는 시클릭 또는 지방족 라디칼이며, 단 R^1 내지 R^3은 모두 합하여 9개 이하의 탄소 원자를 가지며, 여기에서 개개의 탄소 원자는 또한 서로 독립적으로 -O- 및 >N-으로 이루어진 군으로부터 선택된 헤테로 기로 치환될 수 있거나, 2개 또는 모든 3개의 라디칼은 또한 서로와 결합되어 각 경우 적어도 4개의 원자를 포함하는 사슬을 형성할 수 있다.

[0028] 적합한 3급 아민 (I)의 예는 다음과 같다:

[0029] · 트리에틸아민, N-에틸-디메틸아민, N-프로필-디메틸아민, N-부틸-디메틸아민, N-펜틸-디메틸아민, N-헥실-디메틸아민, N-헵틸-디메틸아민, N-메틸-디에틸아민, 트리에틸아민, N-메틸-디프로필아민 (N-메틸-디-n-프로필아민, N-메틸-디-이소-프로필아민 및 혼합 이성질체 N-메틸-n-프로필-이소-프로필아민 포함), N-메틸-디부틸아민 (N-메틸-디-n-부틸아민, N-메틸-디-이소-부틸아민, N-메틸-디-tert-부틸아민 및 혼합 이성질체 포함), 트리프로필아민 (트리-n-프로필아민, 트리-이소-프로필아민 및 혼합 이성질체 포함), N-에틸-디프로필아민 (N-에틸-디-n-프로필아민, N-에틸-디-이소-프로필아민 및 혼합 이성질체 포함), N-부틸-디에틸아민 (N-n-부틸-디에틸아민, N-이소-부틸-디에틸아민, N-tert-부틸-디에틸아민 및 혼합 이성질체 포함).

[0030] · N-메틸-피롤리딘, N-에틸-피롤리딘, N-프로필-피롤리딘 (N-n-프로필피롤리딘 및 N-이소-프로필-피롤리딘 포함), N-부틸-피롤리딘 (N-n-부틸-피롤리딘, N-이소-부틸-피롤리딘 및 N-tert-부틸-피롤리딘 포함).

[0031] · N-메틸-피페리딘, N-에틸-피페리딘, N-프로필-피페리딘 (N-n-프로필-피페리딘 및 N-이소-프로필-피페리딘 포함).

[0032] · N,N-디메틸-시클로헥실아민, N,N-디메틸-시클로펜틸아민, N,N-디에틸-시클로펜틸아민.

[0033] 상기 언급된 3급 아민 (I)의 이성질체의 가능성에 있어서, 모든 이성질체가 일반적 용어의 명칭에 의해 포함되도록 한다.

[0034] 본 발명의 방법에서 다양한 3급 아민 (I)의 혼합물을 사용하는 것도 당연히 가능하다.

[0035] 본 발명의 방법에서, 화학식 Ia의 포화 아민을 사용하는 것이 특히 바람직하고, R^1 내지 R^3 라디칼이 C_1-C_7-알킬

및 C_5-C_6-시클로알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며 단 R^1 내지 R^3은 모두 합하여 9개 이하의 탄소 원자를 갖는 포화 아민 (Ia)가 더욱 특별히 바람직하다.

[0036] R^1 내지 R^3 라디칼이 C_1-C_3-알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 화학식 Ia의 아민을 사용하는 것이 매우 특별히 바람직하다. 특히, 3급 아민 (I)은 트리메틸아민, 트리에틸아민 및/또는 트리프로필아민이며, 여기에서 트리메틸아민, 트리에틸아민 및 트리-n-프로필아민이 특히 바람직하다.

[0037] 본 발명의 수소화 공정에 사용되는 3급 아민 (I)의 양은 일반적으로 총 반응기 부피 1 mL 당 0.05 내지 0.99 mL의 3급 아민 (I), 바람직하게는 총 반응기 부피 1 mL 당 0.2 내지 0.95 mL의 3급 아민 (I)이며, 여기에서 3급 아민 (I)의 부피는 반응 조건 하에 순수한 물질로서 갖는 액체 3급 아민 (I)의 부피를 기준으로 한다.

[0038] 이산화탄소의 수소화에 사용되는 이산화탄소는 고체, 액체 또는 기체상 형태로 사용될 수 있다. 이산화탄소를 포함하는 산업에서 이용가능한 기체 혼합물을 사용하는 것도 가능하다. 이산화탄소의 수소화에 사용되는 수소는 일반적으로 기체상이다. 이산화탄소 및 수소는 또한 질소와 같은 비활성 기체 또는 불활성 기체를 포함할 수도 있지만, 놀랍게도, 금 촉매는 상기 반응을 위한 표준 루테늄 촉매를 사용할 경우 촉매독인 일산화탄소에도 내성이 있다. 그러나, 이들 기체, 특히 일산화탄소의 함량은 수소화 반응기 내 이산화탄소 및 수소의 총 함량을 기준으로 20 몰%를 넘지 않아야 한다. 더 많은 양도 마찬가지로 견딜 수 있지만, 이들은 일반적으로 반응기에서 더 높은 압력의 사용을 필요로 하고, 이는 다시 추가의 압축 에너지를 필요하게 한다.

[0039] 이산화탄소의 수소화는 0 내지 200℃의 온도 및 0.2 내지 30 MPa 절대 압력의 총 압력에서 액상 중 수행된다. 온도는 바람직하게는 적어도 20℃, 특히 바람직하게는 적어도 30℃이다. 바람직하게는, 이는 100℃를 넘지 않는다. 총 압력은 바람직하게는 적어도 1 MPa 절대 압력이고, 특히 바람직하게는 적어도 5 MPa이며, 또한 일반적으로 25 MPa 절대 압력 이하, 바람직하게는 20 MPa 절대 압력 이하이다.

[0040] 수소화 반응기에 대한 공급물 중 수소 대 이산화탄소의 몰비는 바람직하게는 0.1 내지 10, 특히 바람직하게는 1 내지 3이다.

[0041] 수소화 반응기에 대한 공급물 중 이산화탄소 대 3급 아민 (I)의 몰비는 일반적으로 0.1 내지 20, 바람직하게는 0.5 내지 3이다.

[0042] 수소화는 추가의 용매의 존재 하에 또는 부재 하에 수행될 수 있다. 용매로서는 극성 용매뿐만 아니라 비극성 용매도 첨가될 수 있다. 알콜이나 물 같은 극성 용매의 경우, 그 양은 일반적으로 및 유리하게는 3급 아민 (I)의 양의 20 중량% 미만이다.

[0043] 수소화 반응기로서는, 주어진 온도 및 주어진 압력에서 불균질 촉매에 의한 기체/액체 반응을 위해 원리적으로 적합한 모든 반응기를 사용하는 것이 원리적으로 가능하다. 수소화에 적합한 표준 반응기는 예를 들어, 문헌 [K.D. Henkel, "Reactor Types and Their Industrial Applications", in Ullmann's Encyclopedia of industrial Chemistry, 2005, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, DOI: 10.1002/14356007.b04_087]에 명시되어 있다. 언급될 수 있는 예는 교반되는 탱크형 반응기, 관형 반응기, 다중-관형 반응기, 다중-채널 반응기, 마이크로-채널 반응기 또는 고정 베드 반응기이다.

[0044] 본 발명의 방법에서 이산화탄소의 수소화는 회분식으로 또는 연속식으로 수행될 수 있다. 배치 작업의 경우, 반응기는 전형적으로 불균질 촉매 및 원하는 3급 아민 (I)으로 충전되고, 그 후 이산화탄소 및 수소가 원하는 온도에서 원하는 압력까지 도입된다. 수소화 후, 반응기를 일반적으로 압력해제하고, 액체 반응 혼합물을 불균질 촉매로부터 분리한다.

[0045] 연속식의 작업 방식에서, 3급 아민 (I), 이산화탄소 및 수소는 연속적으로 도입된다. 그러나, 고정-베드 불균질 촉매가 사용될 경우, 이는 일반적으로 반응기 내에 고정된 형태로 미리 존재한다. 현탁된 불균질 촉매의 경우, 이는 통상적으로 역시 반응기 내에 미리 존재하거나 연속적인 반응기 배출물에 의하여 제거되는 양과 동일한 양으로 도입될 수도 있다. 따라서, 액체 반응 혼합물은 반응기 내 평균 액체 수준이 일정하게 유지되도록 반응기로부터 연속적으로 배출된다. 이산화탄소의 연속적 수소화가 바람직하다.

[0046] 불균질 촉매의 종류 및 수소화가 회분식으로 또는 연속식으로 수행되는지 여부에 관계없이, 액체 반응 혼합물은 수소화 반응 후 불균질 촉매로부터 일반적으로 분리된다. 고정-베드 촉매를 사용하는 경우, 이는 그의 고정화로 인하여, 반응 혼합물이 배출될 때에도 반응기 내에 통상적으로 남는다. 고정화되지 않은 불균질 촉매를 사용할 경우, 이는 전형적으로 일반적인 조치에 의해 반응기에 다시 남거나 (예를 들어, 출구의 망 또는 필터에

의해), 단순한 여과, 경사분리 또는 원심분리에 의해 반응 혼합물로부터 분리되어 수소화 반응기로 다시 재순환된다. 촉매의 분리 후, 액체 반응 혼합물은 실제로 금을 함유하지 않는데, 이는 분리된 반응 혼합물 중 1 중량 ppm 이하의 금을 의미한다.

[0047] 반응기 내 평균 체류 시간은 일반적으로 10분 내지 10시간이다.

[0048] 포름산 및 3급 아민 (I)을 포함하는, 수득된 액체 생성물 혼합물은 일반적으로 포름산 및 3급 아민 (I)을 포름산/아민 부가물의 형태로 함유한다. 화학식 Ia의 3급 아민이 사용될 경우, 포름산/아민 부가물은 통상적으로 하기 화학식 III을 갖는다.

[0049] <화학식 III>

[0050] $x\ HCOOH * NR^1R^2R^3$

[0051] R^1 및 R^2 라디칼은 3급 아민 (Ia)에 대하여 기재된 라디칼이고, x는 0.5 내지 5, 바람직하게는 1.2 내지 2.6이다. 인자 x 는 예를 들어 페놀프탈레인에 대하여 KOH 용액으로 적정함으로써 결정될 수 있다. 포름산/아민 부가물(III)의 정확한 조성은 다수의 파라미터, 예를 들어 포름산 및 3급 아민 (Ia)의 지배적인 농도, 압력, 온도 또는 추가 성분, 특히 존재한다면 극성 용매의 유무 및 성질에 의존한다. 그러므로 포름산/아민 부가물(III)의 조성은 또한, 포름산/아민 부가물(III)이 각 경우 본 특허 출원에서 언급되는 각각의 공정 단계에 걸쳐 변할 수 있다. 포름산/아민 부가물(III)의 조성은 각 공정 단계에서 산-염기 적정에 의해 포름산 함량을 결정하고 기체 크로마토그래피에 의해 아민 함량을 결정함으로써 쉽게 결정될 수 있다.

[0052] 포름산 및 3급 아민 (I)을 포함하는 수소화에 의해 수득되는 생성물 혼합물은 그 후 바람직하게는 염기 교환을 거치게 되는데, 이를 위해서 바람직하게는 12 내지 48개의 탄소 원자를 포함하는 3급 아민 (II)와 반응시키고, 방출된 3급 아민 (I)을 바람직하게는 분리시켜, 포름산 및 3급 아민 (II)을 포함하는 생성물 혼합물을 수득하고, 포름산은 상기 생성물 혼합물로부터 바람직하게는 증류에 의해 제거된다. 이는 선행 기술로부터 공지되어 있고, 예를 들어 EP 0 357 243 A, EP 0 181 078 A 또는 EP 0 597 151 A에는 포름산/아민 부가물을 더 높은 비점의 아민 염기로 염기 교환하는 것이 부가물을 수득하는 데 유리하며, 이는 그 후 유리 포름산과 유리 3급 아민으로 열에 의해 분해될 수 있고, 그 유리된 포름산은 증류에 의해 회수됨이 언급되어 있다.

[0053] 수소화에 의해 수득되는 생성물 혼합물과 반응할 3급 아민 (II)은 1013 hPa 절대 압력에서, 포름산의 비점보다 적어도 10℃ 더 높은, 특히 바람직하게는 적어도 50℃ 더 높은, 매우 특히 바람직하게는 적어도 100℃ 더 높은 비점을 갖는다. 비점에 대한 상한에 있어서 제약은 필요없는데, 그 이유는 3급 아민 (II)의 매우 낮은 증기압이 원리적으로 본 발명 방법의 장점이기 때문이다. 일반적으로, 3급 아민 (II)의 1013 hPa 절대 압력에서, 필요한 경우 진공부터 1013 hPa 절대 압력까지 공지 방법에 의해 외삽된 압력에서, 비점은 500℃ 미만이다.

[0054] 수소화에 의해 수득된 생성물 혼합물과 바람직하게 반응하는 3급 아민 (II)은 바람직하게는 하기 화학식 IIa의 아민이다.

[0055] <화학식 IIa>

[0056] $NR^1R^2R^3$

[0057] 상기 식에서, R^1 내지 R^3 라디칼은 동일 또는 상이하며, 각각 서로 독립적으로 1 내지 46개의 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 비분지형 또는 분지형 비-시클릭 또는 시클릭, 지방족, 방향지방족 또는 방향족 라디칼이며, 단 R^1 내지 R^3은 모두 합하여 12개 이상 48개 이하의 탄소 원자를 가지며, 여기에서 개개의 탄소 원자는 또한 서로 독립적으로 -O- 및 >N-으로 이루어진 군으로부터 선택된 헤테로 기로 치환될 수 있거나, 2개 또는 모든 3개의 라디칼은 또한 서로와 결합되어 각 경우 적어도 4개의 원자를 포함하는 사슬을 형성할 수 있다. 알파-탄소 원자 위에 2개의 수소 원자를 지닌 적어도 하나의 라디칼이 바람직하다.

[0058] 적합한 3급 아민 (II)의 예는 다음과 같다:

[0059] · 트리부틸아민 (트리-n-부틸아민, 트리-이소-부틸아민 및 혼합된 이성질체 포함), 트리펜틸아민 (트리-n-펜틸아민 및 모든 기타 이성질체 포함), 트리헥실아민 (트리-n-헥실아민 및 모든 기타 이성질체 포함), 트리헵틸아민 (트리-n-헵틸아민 및 모든 기타 이성질체 포함), 트리옥틸아민 (트리-n-옥틸아민 및 모든 기타 이성질체 포함), 트리노닐아민 (트리-n-노닐아민 및 모든 기타 이성질체 포함), 트리데실아민 (트리-n-데실아민 및 모든 기타 이성질체 포함), 트리도데실아민 (트리-n-도데실아민 및 모든 기타 이성질체 포함), 트리테트라데실아민 (트

리-n-테트라데실아민 및 모든 기타 이성질체 포함), 트리펜타데실아민 (트리-n-펜타데실아민 및 모든 기타 이성질체 포함), 트리헥사데실아민 (트리-n-헥사데실아민 및 모든 기타 이성질체 포함), 트리(2-에틸-n-헥실)아민, N-디메틸-데실아민 (N-디메틸-n-데실아민 및 모든 기타 이성질체 포함), N-디메틸-도데실아민 (N-디메틸-n-도데실아민 및 모든 기타 이성질체 포함), N-디메틸-테트라데실아민 (N-디메틸-n-테트라데실아민 및 모든 기타 이성질체 포함), N-디옥틸-메틸아민 (N-디-n-옥틸-메틸아민 및 모든 기타 이성질체 포함), N-디헥실-메틸아민 (N-디헥실-메틸아민 및 모든 기타 이성질체 포함), 트리시클로펜틸아민, 트리시클로헥실아민, 트리시클로옥틸아민, 및 하나 이상의 메틸, 에틸, 1-프로필, 2-프로필, 1-부틸, 2-부틸 또는 2-메틸-2-프로필 기에 의해 치환된 그의 유도체.

[0060] · N-디메틸시클로헥실아민, N-메틸-디시클로헥실아민, N-디에틸-시클로헥실아민, N-에틸디시클로헥실아민.

[0061] · 트리페닐아민, N-메틸디페닐아민, N-에틸디페닐아민, N-프로필디페닐아민, N-부틸아디페닐아민, N-2-에틸헥실디페닐아민, N-디프로필페닐아민, N-디부틸페닐아민, N-비스(2-에틸헥실)페닐아민, 트리벤질아민, N-메틸디벤질아민, N-에틸디벤질아민, 및 하나 이상의 메틸, 에틸, 1-프로필, 2-프로필, 1-부틸, 2-부틸 또는 2-메틸-2-프로필 기에 의해 치환된 그의 유도체.

[0062] · N-C_6-C_{18}-알킬피페리딘, N,N-디-C_1-C_{18}-알킬피페라진, N-C_7-C_{18}-알킬피롤리딘, N-C_9-C_{24}-알킬이미다졸, 및 하나 이상의 메틸, 에틸, 1-프로필, 2-프로필, 1-부틸, 2-부틸 또는 2-메틸-2-프로필 기에 의해 치환된 그의 유도체.

[0063] 상기 언급된 3급 아민 (II)의 이성질체의 가능성에 있어서, 모든 이성질체가 일반적 용어의 명칭에 의해 포함되도록 한다.

[0064] 본 발명의 방법에서 다양한 3급 아민 (II)의 혼합물을 사용하는 것도 당연히 가능하다.

[0065] 본 발명의 방법에서, 화학식 IIa의 포화 아민을 사용하는 것이 특히 바람직하고, R^1 내지 R^3 라디칼이 C_1-C_{18}-알킬 및 C_5-C_8-시클로알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며, 단 R^1 내지 R^3은 모두 합하여 12개 이상 32개 이하의 탄소 원자를 갖는 포화 아민 (IIa)가 더욱 특별히 바람직하다.

[0066] R^1 내지 R^3 라디칼이 C_5-C_8-알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된 화학식 IIa의 아민을 사용하는 것이 매우 특별히 바람직하다. 특히, 3급 아민 (II)은 트리-n-펜틸아민, 트리헥실아민, 트리헵틸아민, 트리옥틸아민, N-메틸디시클로헥실아민, N-디옥틸메틸아민 및/또는 N-메틸데실아민이며, 여기에서 트리-n-펜틸아민, 트리-n-헥실아민, 트리-n- 헵틸아민, 트리-n-옥틸아민, N-메틸디-n-시클로헥실아민, N-디-n-옥틸메틸아민 및 N-디메틸-n-데실아민이 특히 바람직하다.

[0067] 수소화에 의해 수득된 생성물 혼합물과 함께 반응에 사용될 3급 아민 (II)의 양은, 생성물 혼합물 (유리 3급 아민 (I)과 부가물에 결합된 3급 아민을 포함) 중 3급 아민 (I)의 양을 기준으로 일반적으로 5 내지 95 중량%, 바람직하게는 10 내지 90 중량%이다.

[0068] 3급 아민 (II)과 수소화에 의해 수득된 생성물 혼합물의 반응은 일반적으로 20 내지 200℃의 온도 및 0.01 내지 20 MPa 절대 압력의 총압력에서 액상 중 수행된다. 상기 온도는 바람직하게는 적어도 50℃이며 또한 바람직하게는 150℃ 이하이다. 총 압력은 바람직하게는 적어도 0.05 MPa 절대 압력이고, 또한 일반적으로 10 MPa 절대 압력 이하이다.

[0069] 염기 교환을 위한 반응기로, 주어진 온도 및 주어진 압력에서 액체/액체 반응을 위해 원리적으로 적합한 모든 반응기를 사용하는 것이 원리적으로 가능하다. 염기 교환에 적합한 표준 반응기는 예를 들어, 문헌 [K.D. Henkel, "Reactor Types and Their Industrial Applications", in Ullmann's Encyclopedia of industrial Chemistry, 2005, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, DOI: 10.1002/14356007.b04_087]에 명시되어 있다. 언급될 수 있는 예는 교반되는 탱크형 반응기, 관형 반응기 또는 증류 칼럼이다.

[0070] 염기 교환을 위한 반응기의 종류와 무관하게, 방출된 3급 아민 (I)을 그 후 분리시켜, 포름산 및 3급 아민 (II)을 포함하는 생성물 혼합물을 수득한다. 분리는 일반적으로 방출된 3급 아민 (I)을 증류제거함으로써 수행되지만, 예를 들어 격막에 의한 분리와 같은 기타 방법도 적합할 수 있다. 바람직하게는, 방출된 3급 아민 (I)은 증류에 의해 분리된다. 3급 아민 (I)의 제거는 염기 교환을 위해 사용된 것과 동일한 장치에서 (예, 증류 칼럼 또는 교반되는 탱크형 반응기) 또는 별도의 장치에서 수행될 수 있다.

[0071] 포름산 및 3급 아민 (I)을 포함하는 생성물 혼합물과 3급 아민 (II)의 반응에 의해 방출되고 분리된 3급 아민

(I)은 수소화의 단계로 유리하게 재순환된다. 일반적으로, 분리된 3급 아민 (I)의 10 내지 100%, 바람직하게는 50 내지 100%, 특히 바람직하게는 80 내지 100%, 매우 특히 바람직하게는 90 내지 100%, 특히 95 내지 100%가 수소화의 단계로 재순환된다.

[0072] 염기 교환은 회분식으로 또는 연속식으로 수행될 수 있다.

[0073] 포름산 및 3급 아민 (II)을 포함하는, 수득된 액체 생성물 혼합물은 일반적으로 포름산 및 3급 아민 (II)을 포름산/아민 부가물의 형태로 함유한다. 화학식 IIa의 3급 아민이 사용된 경우, 포름산/아민 부가물은 통상적으로 하기 화학식 IV를 갖는다.

[0074] <화학식 IV>

[0075] $x\ HCOOH * NR^1R^2R^3$

[0076] 상기 식에서, R^1 및 R^2 라디칼은 3급 아민 (IIa)에 대하여 기재된 라디칼이고, x는 0.5 내지 5, 바람직하게는 1.2 내지 2.6이다. 인자 x 는 예를 들어 페놀프탈레인에 대하여 KOH 용액으로 적정함으로써 결정될 수 있다. 포름산/아민 부가물(IV)의 정확한 조성은 다수의 파라미터, 예를 들어 포름산 및 3급 아민 (IIa)의 지배적인 농도, 압력, 온도 또는 추가 성분, 특히 존재한다면 극성 용매의 유무 및 성질에 의존한다. 그러므로 포름산/아민 부가물(IV)의 조성은 또한, 포름산/아민 부가물(IV)이 각 경우 본 특허 출원에서 언급되는 각각의 공정 단계에 걸쳐 변할 수 있다. 포름산/아민 부가물(IV)의 조성은 각 공정 단계에서 산-염기 적정에 의해 포름산 함량을 결정하고 기체 크로마토그래피에 의해 아민 함량을 결정함으로써 쉽게 결정될 수 있다.

[0077] 포름산 및 3급 아민 (II)을 포함하는 수득된 액체 생성물 혼합물은 그 후 증류를 거치게 되는데, 여기에서 포름산/아민 부가물로부터 열 분해에 의해 포름산이 방출되어 제거된다. 상기 단계는 일반적으로 포름산/아민 부가물의 유리 포름산 및 각각의 아민으로의 열 분해에 대하여 선행 기술에서 공지된, 예를 들어 EP 0 181 078 A 또는 WO 2006/021,411에 기재된 공정 파라미터 하에 수행될 수 있다.

[0078] 증류 장치는 일반적으로, 내부장치를 갖는 실제 칼럼 본체와 더불어, 특히 상단 응축기 및 하단 증발기를 포함한다. 뿐만 아니라, 이는 임의로 또한 또 다른 주변 장치 또는 내부장치, 그리고 예를 들어 공급물 중 플래시 용기 (예를 들어 공급물에서 칼럼 본체로 들어가는 기체와 액체를 분리하기 위한), 중간 증발기 (예를 들어 공정의 개선된 열 통합을 위해) 또는 에어로졸 형성을 방지하거나 감소시키기 위한 내부장치 (예를 들어, 열안정성 트레이, 와이퍼, 융합제 또는 깊은-베드 확산 필터)일 수 있다. 칼럼 본체는 예를 들어 구조화된 충전물, 랜덤 충전물 또는 트레이를 구비할 수 있다. 필요한 분리 단계의 수는 특히 3급 아민 (II)의 종류, 증류 장치에 공급되는 생성물 혼합물 중 포름산 및 3급 아민 (II)의 농도 및 포름산의 원하는 농도 또는 원하는 순도에 의존하며, 당업자에 의해 통상적인 방식으로 결정될 수 있다. 일반적으로, 필요한 분리 단계의 수는 3 이상, 바람직하게는 6 이상, 특히 바람직하게는 7 이상이다. 원리적으로 상한은 없다. 그러나 현실적인 이유로, 50개 이하, 임의로 30개 이하의 분리 단계를 사용하는 것이 통상적일 것이다.

[0079] 생성물 혼합물은 예를 들어 칼럼 본체에 대한 측부 스트림으로 증류 장치에 공급될 수 있다.

[0080] 임의로, 상기 첨가는 예를 들어 플래시 증발기의 상류에서 수행될 수도 있다. 증류 장치 중 공급물 스트림에 대한 열 부하를 가능한 한 낮게 유지하기 위해, 이를 증류 장치의 오히려 하부 영역에 공급하는 것이 일반적으로 유리하다. 즉, 사용가능한 분리 단계의 하부 1/4의 영역에서, 바람직하게는 하부 1/5의 영역에서, 특히 바람직하게는 하부 1/6의 영역에서 생성물 혼합물에 공급하는 것이 바람직하며, 저부 내에 직접 공급하는 것도 물론 여기에 포함된다.

[0081] 그러나, 별법으로 상기 생성물 혼합물을 증류 장치의 저부 증발기에 공급하는 것도 바람직하다.

[0082] 증류 장치는 일반적으로 100 내지 300℃의 저부 온도 및 30 내지 3,000 hPa 절대 압력에서 작동된다. 바람직하게는, 증류 장치는 120℃ 이상, 특히 바람직하게는 140℃ 이상, 바람직하게는 220℃ 이하, 특히 바람직하게는 200℃ 이하의 저부 온도에서 작동된다. 압력은 바람직하게는 30 hPa 절대 압력 이상, 특히 바람직하게는 60 hPa 절대 압력 이상, 바람직하게는 1,500 hPa 절대 압력 이하, 특히 바람직하게는 500 hPa 절대 압력 이하이다.

[0083] 열 분해에 의해 방출된 포름산은 증류 장치로부터 상단 생성물 및/또는 측부 생성물로 수득될 수 있다. 생성물 혼합물이 포름산보다 낮은 비점의 성분을 포함할 경우, 이들을 상단 생성물로 증류에 의해, 포름산을 측부 제거로 분리하는 것이 유리할 수 있다. 그러나 생성물 혼합물에 기체가 용해되어 있을 수 있는 경우 (예를 들어 일

산화탄소 또는 이산화탄소와 같은), 이들과 함께 포름산을 상단 생성물로 분리해 내는 것도 대체로 가능하다. 생성물 혼합물이 포름산보다 높은 비점의 성분을 포함할 경우, 포름산은 바람직하게는 상단 생성물로 증류에 의해 분리되지만, 임의로 그 대신 또는 그와 더불어 측부 제거로 제2의 스트림 형태로 분리되기도 한다. 포름산보다 높은 비점의 성분은 이 경우 바람직하게는 이때 추가의 측부 스트림에 의해 제거된다.

[0084] 이러한 방식으로 100 중량%에 이르는 함량을 갖는 포름산이 수득될 수 있다. 일반적으로, 75 내지 99.995 중량%의 포름산 함량이 문제 없이 수득가능하다. 100 중량%까지의 잔류 함량은 예를 들어 불균질 촉매에 의한 반응을 촉진하기 위해 이산화탄소의 수소화에 첨가된 물일 수 있다. 즉, 물은 증류 장치에 공급된 생성물 혼합물에 이미 존재할 수도 있지만, 임의로 포름산 자체의 분해 결과 소량으로 열 분리 도중에만 형성될 수도 있다.

[0085] 저부 또는 측부 생성물로 95 내지 100 중량%의 함량을 갖는 고농도의 포름산을 회수함에 있어서, 물은 측부 스트림에서 제거된 포름산의 일부와 함께 배출된다. 상기 측부 스트림의 포름산 함량은 전형적으로 75 내지 95 중량%이다. 그러나, 공통의 상단 또는 측부 스트림에서 물과 제거된 포름산을 배출시키는 것도 가능하다. 이렇게 하여 수득된 생성물 중 포름산 함량은 이때 대체로 85 내지 95 중량%이다.

[0086] 본 발명에 따르는 방법에 의해 수득가능한 포름산은 낮은 색도 및 높은 색도 안정성을 갖는다. 일반적으로, 20 APHA 이하, 특히 심지어 10 APHA 이하, 임의로 심지어 5 APHA 이하의 색도가 문제없이 수득될 수 있다. 여러 주 동안 보관 시에도, 색도가 실제로 일정하게 유지되거나 유의하지 않은 정도로만 증가한다.

[0087] 증류에 의한 포름산의 제거 단계에서 수득되고 3급 아민 (II)을 함유하는 저부 생성물은 포름산 및 3급 아민 (I)을 포함하는 생성물 혼합물과 3급 아민 (II)의 반응 단계로 유리하게 재순환된다 (염기 교환). 일반적으로 저부 생성물 중 3급 아민 (II)의 10 내지 100%, 바람직하게는 50 내지 100%, 특히 바람직하게는 80 내지 100%, 매우 특히 바람직하게는 90 내지 100%, 특히 95 내지 100%가 수소화 단계로 재순환된다.

[0088] 증류 유닛으로부터 제거된 저부 생성물은 여전히 소량의 잔류 포름산을 포함할 수 있지만, 포름산 대 3급 아민 (I)의 몰비는 바람직하게는 0.1 이하, 특히 바람직하게는 0.05 이하이다.

[0089] DE 34 28 319 A는 분해 칼럼에서 포름산과 C_6-C_{14}-알킬 라디칼을 갖는 3급 아민의 부가물의 열 분해를 기재하였다. 마찬가지로 WO 2006/021,411도 분해 칼럼에서 포름산과, 대기압에서 105 내지 175℃의 비점을 갖는 3급 아민의 부가물의 열 분해를 기재하고 있다. EP 0 563 831 A도 유사하게 포름산과, 포름산보다 높은 비점을 갖는 3급 아민의 부가물의 열 분해를 개시하고 있으며, 첨가된 포름 아미드는 특히 색상-안정한 포름산을 제공한다고 한다.

[0090] 도 1은 본 발명 방법의 가능한 실시양태의 개략적 블록 다이어그램을 보여준다. 여기에서 각각의 문자는 다음의 의미를 갖는다.

[0091] A = 수소화 반응기

[0092] B = 염기 교환 유닛

[0093] C = 증류 유닛

[0094] 이산화탄소와 수소를 수소화 반응기 "A" 내에 공급한다. 상기 반응기에서 이산화탄소와 수소는 금을 포함하는 불균질 촉매 및 9개 이하의 탄소 원자를 포함하는 3급 아민 (I)의 존재 하에 반응하여 포름산 및 3급 아민 (I)을 포함하는 생성물 혼합물을 형성한다. 수득된 생성물 혼합물을 염기 교환 유닛 "B"에 공급하며, 그 안에서 이는 12 내지 32개의 탄소 원자를 갖는 3급 아민 (II)과 반응한다. 그럼으로써, 3급 아민 (I)이 방출되고, 포름산 및 3급 아민 (II)을 포함하는 수득된 생성물 혼합물로부터 분리된다. 방출되고 분리된 3급 아민 (I)을 그 후 바람직하게는 수소화 반응기 "A"로 다시 재순환시킨다. 포름산 및 3급 아민 (II)을 포함하는 수득된 생성물 혼합물을 증류 유닛 "C"로 공급하고, 포름산/아민 부가물은 그 안에서 유리 포름산 및 3급 아민 (II)으로 열 분해된다. 유리 포름산은 예를 들어 오버헤드 생성물로 제거된다. 증류 유닛 "C"로부터 저부물질은 바람직하게는 염기 교환 유닛 "B"로 재순환된다.

[0095] 본 발명의 방법에 필요한 경우 추가의 공정 단계 또는 스트림의 유입 또는 유출이 보완되는 것도 물론 가능하다.

[0096] 본 발명의 방법은 이산화탄소의 수소화에 의해 진한 농도의 포름산을 높은 수율 및 높은 순도로 수득할 수 있게 한다. 특히, 이는 선행 기술에 비하여 더 간단한 공정 개념, 더 간단한 공정 단계, 더 적은 수의 공정 단계 및 더 단순한 장치를 갖는, 특히 간단하고 세련된 작업 방식을 제공한다. 즉, 예를 들어 금을 포함하는 불균질 촉

매는 여과, 경사분리 또는 원심분리와 같은 간단한 작업에 의해 생성물 용액으로부터 매우 쉽게 완전히 분리될 수 있거나 고정 베드 촉매로 사용될 수 있다. 촉매의 손실 및 따라서 금의 손실은 반응기 내 촉매의 보유에 의해 최소화된다. 더 간단한 공정 개념은 본 발명의 방법을 수행하는 데 요구되는 생산 플랜트가 선행 기술에 비하여 보다 적은 공간의 필요 및 더 적은 수의 장치의 사용 면에서 더 콤팩트할 수 있게 한다. 이는 보다 낮은 자본 비용 요건 및 보다 낮은 에너지 소모를 갖는다.

[0097] 실시예

[0098] 물질

[0099] 달리 언급되지 않는 한, 다음의 구체적인 물질이 사용되었다.

[0100] a) 경량 MgO:

[0101] 겉보기 밀도 103.45 g/L. A.C.E.F. s.p.a.에 의해 공급.

[0102] b) 오로라이트(AUROlite)™ Au/TiO_2:

[0103] 1.5 mm 직경 및 5 mm 평균 길이, 0.85-0.95 g/mL 벌크 밀도, 40 내지 50 m^2/g BET 표면적의 TiO_2 압출물 위의 1.0±0.1 중량% Au. 스트렘 케미칼 사(Strem Chemicals Inc.) 공급. 입수된 그대로 사용.

[0104] 방법

[0105] 달리 언급되지 않는 한, 다음의 방법이 사용되었다.

[0106] a) AAR:

[0107] $HCOOH/NEt_3$-부가물의 산/아민 몰비 AAR은 D_2O 중 NMR에 의해 결정되었다.

[0108] b) 전달된 기체의 양:

[0109] 압력 하에 전달된 기체의 양은 각 장치 (예를 들어 반응기 또는 저장소)의 중량을 측정함으로써 결정되었다.

[0110] c) 저장소:

[0111] 고압 기체를 위한 저장소로, 각각 410 mL의 내부 부피를 갖는 2개의 상호교환가능한, 자석 교반되는 오토클레이브가 사용되었다.

[0112] d) 기체 비의 결정:

[0113] $H_2/CO_2/CO/Ar$ 기체 몰비는 기체 샘플을 미리 무게단 소다 석회 카트리지로 통과시키고 잔류 기체를 기체 크로마토그래피로 분석함으로써 결정되었다.

[0114] e) H_2/CO_2 혼합물에서 0.2 몰% 미만의 CO 함량의 분석:

[0115] H_2/CO_2 혼합물에서 0.2 몰% 미만의 CO 함량은 (i) -23℃ 냉각 트랩 (물, 포름산 또는 트리에틸아민과 같은 쉽게 응축가능한 화합물을 응축시키기 위함), (ii) 칭량한 소다 석회 카트리지 (CO_2를 흡수하기 위함), (iii) -80℃ 냉각 트랩 (물을 응축시키기 위함), 및 (iv) NDIR-CO 분석기를 통해 기체 샘플을 통과시킴으로써 분석되었다. 나머지 기체 샘플은 가스측정기에 수집되었다.

[0116] f) Au의 분석:

[0117] Au는 유도 커플 플라스마 (ICP)에 의해 분석되었다.

[0118] 실시예 1: 수산화금(III)의 제조

[0119] 20 g (101 mmol)의 Au를 함유하는 $HAuCl_4$ 용액 100 mL를, 350 mL의 물에 현탁된 54 g (1.35 mol)의 경량 MgO 내에 적가하고, 12시간 동안 교반하였다. 수득되는 담황색의 $Au(OH)_3/MgO$ 공침전물을 필터 위에 수집하고 염화물 시험이 음성이 될 때까지 물로 세척하였다 (젖은 $Au(OH)_3/MgO$ 공침전물). 상기 고체를 400 mL의 물에 현탁시키고, 유백색의 교반되는 현탁액을 155 mL의 10 M H_2SO_4로 적가하며 처리하였다. 주황색 침전물이

형성되었으며, 이를 필터 위에 수집하고, 물로 반복하여 헹군 다음, 눌러 짜는 한편, MgO는 H_2SO_4에 용해시켰다. 단리된 눌러 짠 필터 케이크는 15 중량%의 Au를 함유하였다.

[0120] 실시예 2: 골드 블랙 GB 1의 제조

[0121] 실시예 1의 갓 제조된 6.5 g의 눌러 짠 수산화금(III)(5 mmol Au를 의미함)을, 덩어리가 없는 주황색 현탁액이 수득될 때까지 300 mL의 물에서 교반하였다. 현탁액을 각얼음으로 5℃에서 냉각시키고, 50 mL의 물에 용해된 1.2 g NaOH의 용액 (30 mmol NaOH를 의미함) 중 37 중량% 포름알데히드 (22 mmol 포름알데히드를 의미함) 1.8 mL의 갓 제조된 혼합물을, 플라스크를 진탕하면서 단번에 첨가하였다. 짧은 유도 기간 후, 격렬한 수소 방출은 부피가 큰 검은 고체의 형성을 동반하였고, 이를 필터 위에 수집하고, 물로 세척하고 진공 하에 건조시켰다. 99.95 중량%의 금 함량을 갖는 1 g의 골드 블랙 GB 1이 수득되었다 (5 mmol의 Au를 의미함).

[0122] 실시예 3: Au/MgO의 제조

[0123] 실시예 1에 기재된 것과 같은 101 mmol의 Au로부터 제조된 젖은 $Au(OH)_3$/MgO 공침전물을 500 mL의 물에 현탁시키고 자석 교반하여 덩어리가 없는 현탁액을 형성하였다. 상기 교반되는 현탁액에 32 mL의 37 중량% 포름알데히드 (395 mmol의 포름알데히드를 의미함)를 실온에서 첨가하였다. 수소 방출과 함께 환원이 수반되었다. 인디고-색상의 고체가 필터 위에 수집되었으며, 이를 물로 세척하고 진공 하에 건조시켰다. 75 g의 26 중량% Au/MgO가 수득되었다 (지지된 Au/MgO-촉매의 총 질량의 26 중량%의 Au-함량을 의미함).

[0124] 실시예 4: 골드 블랙 GB 2의 제조

[0125] 실시예 3에 따라 제조되고 1.0 g의 Au-함량 (5 mmol을 의미함)을 갖는 3.88 g의 Au/MgO를 30 mL의 1.33 HCOOH/NEt_3-부가물 (AAR = 1.33) 내에 현탁시켰다. 조용한 기체 방출이 발생하였다. 1시간 후 상기 부가물을 표면 위의 일부 NEt_3와 함께 사이펀으로 흡입 제거하고, 잔류물을 1.33 HCOOH/NEt_3-부가물의 새로운 30 mL 분량으로 세척하였다. 세척을 2회 더 반복하여 골드 블랙 GB 2를 부가물 중에 부유하는 부피가 큰 고체로 수득하였다. 분석을 위해, 소량을 필터 위에 수집하고, 물로 세척하고, 진공 하에 건조시켰다. GB 2 중 Mg의 잔량은 500 중량ppm이었다.

[0126] 실시예 5:

[0127] GB 2의 존재 하에 부가물의 분해 (비교 실시예)

[0128] 1 g의 GB 2 및 50 mL (300 mmol)의 1.33 HCOOH/NEt_3-부가물 (AAR = 1.33)을 120 mL의 내부 부피를 갖는 진동 스테인레스-스틸 오토클레이브에 도입하고 수조 내 40℃에서 가열하였다. 압력/시간 곡선을 도 2에 곡선 "A"로 나타낸다. 대략 2일 후, 상기 부가물의 H_2, CO_2 및 NEt_3로의 분해로 인하여 약 4.1 PMa 절대 압력의 일정한 압력이 수득되었다. 132시간 후, 오토클레이브를 얼음/물에서 냉각시키고 압력을 해제하였다. 배출-기체는 3.8 g (86 mmol)의 CO_2, 174 mg (87 mmol)의 H_2, 및 11 mg (0.4 mmol)의 CO를 함유하였다. 액체를 눈금 실린더 내에 붓고 유리 아민 및 비혼화성 1.33 HCOOH/NEt_3-부가물 (AAR = 1.33)의 양을, 그 밀도 (20℃에서 $\rho(NEt_3)$ = 0.725 g/mL 및 ρ(1.33 부가물) = 0.975 g/mL)에 근거하여, 그들 층의 부피에 의해 측정하였다. 8.8 mL (63 mmol)의 NEt_3 및 39.5 mL (237 mmol)의 1.33 HCOOH/NEt_3-부가물 (AAR = 1.33)이 회수되었다.

[0129] 실시예 6:

[0130] 유사한 조건 하에 VIII족 수소화 촉매의 비교

[0131] 5 g의 Re-Ru-수소화 촉매 (Al_2O_3 위에 지지된; 0.5 중량% Ru, 0.5 중량% Re) 및 100 g의 NEt_3을, 270 mL의 내부 부피를 가지고, 30 g의 CO_2 (2.1 MPa 절대 압력) 및 20.0 MPa 절대 압력 이하의 H_2로 가압된, 교반되는 하스톨로이(Hastolloy) C 오토클레이브에 도입하였다. 오토클레이브를 55℃에서 10시간 동안 가열하였다. 상기 시간 후, 오토클레이브의 압력을 해제하고, 액체 생성물을 분액 깔때기 내에 부었다. 단 하나의 액상이 형성되었고, 이는 거의 순수한 NEt_3였다. 포름산이 형성되지 않았다.

[0132] 실시예 7 및 8:

[0133] 부가물의 제조 (본 발명에 따름)

[0134] 각 1g의 GB 1 (Ex. 7) 또는 GB 2 (Ex. 8), 10 mL (60 mmol)의 1.33 HCOOH/NEt_3-부가물 (AAR = 1.33) 및 40 mL (286 mmol)의 NEt_3을 120 mL의 내부 부피를 갖는 진동 스테인레스-스틸 오토클레이브에 도입하고, 14 g의 H_2/CO_2 1:1 혼합물 (각 304 mmol)로 가압하고, 수조 내 40℃에서 가열하였다. 18 MPa 절대 압력의 총 압력이 수득되었다. 압력/시간 곡선을 도 2에서, 실시예 7의 경우 곡선 "GB 1"으로, 실시예 8의 경우 "GB 2"로 나타낸다. 160 시간 후, 오토클레이브를 얼음/물에서 식히고 압력을 해제하였다. 액체 생성물을 눈금 실린더 내에 붓고 유리 아민과 비혼화성 1.33 부가물의 양을, 그 밀도 (20℃에서 ρ(NEt_3) = 0.725 g/mL 및 ρ(1.33 부가물) = 0.975 g/mL)에 근거하여, 그들 층의 부피에 의해 측정하였다. 배치에 첨가된 10 mL의 1.33 부가물은 생성된 양의 계산에서 물론 차감되었다. 질량 측정을 표 1에 나타낸다.

[0135] 상기 실험은 금 촉매 GB 1 및 GB 2의 양자가 상당한 양의 1.33 HCOOH/NEt_3-부가물을 생성하였음을 보여준다. 도입된 H_2 및 CO_2의 양에 대하여, GB 1은 대략 35% (80 mmol x 1.33 / 304)의 수율을, GB 2는 대략 71% (163 mmol x 1.33/ 304 mmol)의, 1.33 HCOOH/NEt_3-부가물에 결합된 포름산의 수율을 제공하였다.

[0136] 실시예 9:

[0137] 부가물의 제조 (본 발명에 따름)

[0138] 온도 및 압력 센서, 그리고 그 내부 팁에 160 메쉬의 스틸 그물망을 지닌 침지관이 구비된, 320 mL의 내부 부피를 갖는 자력 구동되는 PARR 오토클레이브에서 부가물의 연속적 제조를 수행하였다. 오토클레이브는 감겨진 가느다란 모세관에 의해, H_2/CO_2 1:1 혼합물로 충전된 고압 저장소에, 14 MPa의 절대 압력에서 80℃로 유지된 초임계 CO_2의 저장소에, 그리고 NEt_3을 공급하기 위한 HPLC 펌프에 연결되었다. 도입된 기체의 양은 상기 저장소를 무게 달아 측정되었고, 도입된 NEt_3의 양은 부피로 측정되었다.

[0139] 오토클레이브에 35 mL (210 mmol)의 1.33 HCOOH/NEt_3-부가물 (AAR = 1.33)에 현탁된 2g의 GB 2 (실시예 8), 100 mL (715 mmol)의 NEt_3을 넣고, 41.7 g의 H_2/CO_2 1:1 혼합물 (각 906 mmol의 H_2 및 CO_2를 의미함)로 가압하였다. 다음, 오토클레이브를 히터로 40℃에서 가열하여, 17.8 MPa 절대 압력의 초기 압력을 수득하였다. 도 3에 나타난 바와 같이, 압력은 시간에 따라 약간 감소하였다. 16.0 MPa 절대 압력에 도달한 후, 추가의 H_2/CO_2 1:1 혼합물(약 4 g, 각 87 mmol의 H_2 및 CO_2를 의미함)을 첨가하여 18.2 MPa 절대 압력을 회복시켰다. 압력은 다시 약간 감소하였다. 16 MPa 절대 압력 아래로 떨어진 후, 추가의 H_2/CO_2 1:1 혼합물을 도입하였다. 상기 과정을 다시 반복하였다.

[0140] 4 번째 압력이 약 16 MPa 절대 압력까지 감소한 후, 교반을 잠시 중단하여 HCOOH/NEt_3-부가물을 분리되게 하였다. 도 3에서, 중단은 화살표로 나타낸다. 50 mL의 깨끗한, 무색의, 금을 함유하지 않는 액체 1.33 HCOOH/NEt_3-부가물 (AAR = 1.33)을 침지관을 통해 오토클레이브의 저부로부터 회수하였다. 회수된 양을 압력 해제하고 분석하였다. 이는 약 300 mmol의 1.33 HCOOH/NEt_3-부가물 (AAR = 1.33), 7 g (159 mmol)의 CO_2 및 10 mg (5 mmol)의 H_2를 함유하였다. 회수된 소량의 H_2는 무시하는 한편, 회수된 CO_2의 양은 액체 CO_2가 충전된 저장소로부터 오토클레이브 내로 재도입하고, 이를 80℃까지 가온하였다. 다음, 42 mL (300 mmol)의 NEt_3을 HPLC 펌프를 이용하여 오토클레이브 내로 도입하면서 교반을 다시 시작하였다. 그 후, 추가의 H_2/CO_2 1:1 혼합물을 첨가하여 약 18 MPa의 절대 압력을 회복시켰다.

[0141] 도 3에 나타낸 것과 같이 상기 과정을 여러 차례 반복하고, 약 240시간의 작업 후에 중지하였다. 총 216 mL (1.3 mol)의 1.33 HCOOH/NEt_3-부가물 (AAR = 1.33)이 형성되었다. 방출된 기체를 모두 합하여, 약 14 mmol의 CO가 측정되었다.

[0142] 상기 실험은 약 240시간에 걸쳐 상당한 양의 1.33 HCOOH/NEt_3-부가물의 생성을 보여준다. 골드 블랙 GB 2는 도입된 H_2 및 CO_2의 양에 대하여 1.33 HCOOH/NEt_3-부가물에 결합된 대략 71% (1.3 mol x 1.33/2.44 mol)의 포름산 수율을 제공하였다.

[0143] 실시예 10 및 11:

[0144] 부가물의 제조에 미치는 CO 및 Ar의 영향 (본 발명에 따름)

[0145] 실시예 10에서는, 10 mL (60 mmol)의 1.33 HCOOH/NEt_3-부가물 (AAR = 1.33) 및 40 mL (286 mmol)의 NEt_3에 현탁된 1 g의 GB 2를 120 mL의 내부 부피를 갖는 진동 스테인레스-스틸 오토클레이브에 도입하고, 1.5 몰% CO를 갖는 14.8 g의 H_2/CO_2 1:1 혼합물 98.5 몰% (각 316 mmol의 H_2 및 CO_2, 그리고 9.5 mmol CO)로 가압하고, 수조 내 40℃에서 가열하였다. 18.4 MPa 절대 압력의 총 압력이 수득되었다. 160시간 내에, 압력은 4.9 MPa 절대 압력까지 균형되었다. 압력/시간 곡선을 도 4의 곡선 "C"로 나타낸다. 160시간 후, 오토클레이브를 얼음/물로 냉각시키고 압력 해제하였다. 배출된 기체 중 91 mmol의 CO_2, 88 mmol의 H_2 및 10.4 mmol의 CO가 측정되었다.

[0146] 실시예 11에서는, 1.5 몰%의 CO 대신 1.5 몰%의 Ar을 사용하여 실시예 10을 반복하였다. 160시간 후, 압력은 4.7 MPa 절대 압력까지 균형되었다. 각각의 압력/시간 곡선을 도 4의 곡선 "B"로 나타낸다. 배출된 기체 중 86 mmol의 CO_2, 92 mmol의 H_2, 9.2 mmol의 Ar 및 0.2 mmol의 CO가 측정되었다.

[0147] 비교를 위해, 곡선 "GB 2"는 실시예 8(즉, CO를 첨가하지 않은)의 압력/시간 곡선을 나타낸다.

[0148] 실시예 10은 H_2/CO_2-혼합물 중 1.5 몰% CO의 존재 하에서도, 상당한 양의 1.33 HCOOH/NEt_3-부가물 (AAR = 1.33)이 생성되었음을 보여주며, 이는 다만 CO를 첨가하지 않고 같은 조건 하에 생성된 양보다 단지 0.3% 더 낮다.

[0149] 실시예 12:

[0150] 부가물의 연속적 제조 (본 발명에 따름)

[0151] 실시예 12를 위한 실험 설정은, 오토클레이브가 불균질 촉매의 고정을 위해 스틸 그물 고리 모양의 케이지를 더 포함한 것만 다른 외에는 실시예 9와 같았다. 오토클레이브에 13 g의 오로라이트™ Au/TiO_2 및 140 mL (1.0 mol)의 NEt_3을 넣고, 46.2 g의 H_2/CO_2 1:1 혼합물 (각 1,004 mmol의 H_2 및 CO_2를 의미함)을 이용하여 가압하였다. 다음, 오토클레이브를 히터에 의해 40℃에서 가열하고 18.1 MPa 절대 압력의 초기 압력을 수득하였다. 도 5에서 나타나는 바와 같이, 압력은 시간에 따라 약간 감소하였다. 압력이 약 13 MPa 절대 압력까지 강하할 때마다, 추가의 H_2/CO_2 1:1 혼합물을 첨가하여 대략 18 MPa의 절대 압력(± 십분의 몇 MPa)을 회복시켰다. 이를 위해 대략 8 g의 기체 혼합물 (각각 약 174 mmol의 H_2 및 CO_2를 의미함)의 양이 필요하였다.

[0152] 6 번째 압력 감소의 말미에, 교반을 잠시 중단하였다. 도 5에서, 중단은 화살표로 도시된다. 100.8 g의 깨끗한, 무색의, 금을 함유하지 않는 액체 1.46 HCOOH/NEt_3-부가물 (AAR = 1.46)을 침지관을 통해 오토클레이브의 저부로부터 회수하였다. 회수된 양을 압력 해제하고 분석하였다. 기체 상은 8.8 g (200 mmol)의 CO_2, 70 mg (35 mmol)의 H_2 및 13.5 mg (0.5 mmol)의 CO를 함유하였다. H_2 및 CO는 교체하지 않는 한편, 액체 CO_2가 충전된 저장소로부터 7.4 g (170 mmol)의 CO_2를 오토클레이브 내에 재도입하고, 이를 80℃까지 가온하였다. 다음, 83.5 mL (598 mmol)의 NEt_3을 HPLC 펌프를 이용하여 오토클레이브 내로 도입하면서 교반을 다시 시작하였다. 다음 주기를 위해, 오토클레이브를 15.6 g의 H_2/CO_2 1:1 혼합물 (각각 339 mol의 H_2 및 CO_2를 의미함)을 이용하여 대략 18 MPa의 절대 압력으로 다시 가압하였다.

[0153] 모두 합하여 37일 동안 12회의 상기 6-단계 진행이 이루어졌다. 상응하는 압력/시간-곡선을 도 5에 나타낸다. 12번 째 주기의 6 번째 압력 감소 후, 과정을 중지시키고 오토클레이브의 압력을 해제하였다. 배출-기체는 20.6 g (468 mmol)의 CO_2, 0.93 g (465 mmol)의 H_2 및 1.31 g (47 mmol)의 CO를 함유하였다. 전체 실험 도중 총 1326 g (7.367 mol)의 1.715 HCOOH/NEt_3-부가물 (AAR = 1.715)이 수집되었다. 생성된 CO의 총량은 1.76 g (63 mmol)이었다.

[0154] 본 실험은, 촉매가 CO에 의해 파괴되지 않을 것이며 활성의 유의한 손실 없이 여러 번 재사용될 수 있음을 분명히 보여준다.

[0155] 더 나아가서, 상기 실험은 약 37일에 걸쳐 상당한 양의 1.715 HCOOH/NEt_3-부가물 (AAR = 1.715)이 생성되었음을 보여준다. 도입된 H_2 및 CO_2의 양에 대하여 HCOOH/NEt_3-부가물 중에 결합된 대략 93% (7.367 mol x 1.715 / 13.543 mol)의 수율이 수득되었다.

[0156] 실시예 13:

[0157] 부가물의 연속적 제조에 미치는 CO의 영향 (본 발명에 따름)

[0158] 실시예 13을 위한 실험 설정은, 1.0 몰%의 CO를 갖는 H_2/CO_2 1:1 혼합물 99 몰%가 사용된 것 외에는 실시예 12와 같았다. 첫 번째 주기를 위해, 13 g의 오로라이트™ Au/TiO_2 및 140 mL (1.0 mol)의 NEt_3가 담긴 오토클레이브를, 1.0 몰%의 CO를 갖는 46.2 g의 H_2/CO_2 1:1 혼합물 99 몰% (각 993 mol의 H_2 및 CO_2 및 17.8 mmol의 CO를 의미함)를 이용하여 40℃에서 가압하였다. 18.5 MPa 절대 압력의 초기 압력이 수득되었고, 도 6에서 나타나는 바와 같이, 압력은 시간에 따라 약간 감소하였다. 압력이 약 13 MPa 절대 압력까지 강하할 때마다, 1.0 몰%의 CO를 갖는 추가의 H_2/CO_2 1:1 혼합물 99 몰%를 첨가하여 대략 18 MPa의 절대 압력(± 십분의 몇 MPa)을 회복시켰다. 이를 위해 대략 8 g의 기체 혼합물 (각각 약 172 mmol의 H_2 및 CO_2 및 3.5 mmol의 CO를 의미함)의 양이 필요하였다.

[0159] 6 번째 압력 감소의 말미에, 교반을 잠시 중단하였다. 도 6에서, 중단은 화살표로 나타낸다. 100.6 g의 깨끗한, 무색의, 금을 함유하지 않는 액체 1.46 HCOOH/NEt_3-부가물 (AAR = 1.46)을 침지관을 통해 오토클레이브의 저부로부터 회수하였다. 회수된 양을 압력 해제하고 분석하였다. 기체 상은 8.6 g (195 mmol)의 CO_2, 60 mg (30 mmol)의 H_2 및 51 mg (1.8 mmol)의 CO를 함유하였다. H_2 및 CO는 교체하지 않는 한편, 액체 CO_2가 충전된 저장소로부터 7.3 g (166 mmol)의 CO_2를 오토클레이브 내에 재도입하고, 이를 80℃까지 가열하였다. 다음, 83.5 mL (598 mmol)의 NEt_3을 HPLC 펌프를 이용하여 오토클레이브 내로 도입하면서 교반을 다시 시작하였다. 다음 주기를 위해, 오토클레이브를 1.0 몰%의 CO를 갖는 16 g의 H_2/CO_2 1:1 혼합물 99 몰% (각각 344 mol의 H_2 및 CO_2 및 7 mmol의 CO를 의미함)를 이용하여 대략 18 MPa의 절대 압력으로 다시 가압하였다.

[0160] 모두 합하여 29일 동안 7회의 상기 6-단계 진행이 이루어졌다. 상응하는 압력/시간-곡선을 도 6에 나타낸다. 7번 째 주기의 6 번째 압력 감소 후, 과정을 중지시키고 오토클레이브의 압력을 해제하였다. 배출-기체는 18.3 g (416 mmol)의 CO_2, 0.83 g (414 mmol)의 H_2 및 5.4 g (193 mmol)의 CO를 함유하였다. 전체 실험 도중 총 790 g (4.455 mol)의 1.657 HCOOH/NEt_3-부가물 (AAR = 1.657)이 수집되었다. 생성된 CO의 총량은 2.24 g (80 mmol)이었다.

[0161] 실시예 13은 H_2/CO_2-혼합물 중 1.0 몰% CO의 존재 하에서도, 상당한 양의 1.657 HCOOH/NEt_3-부가물 (AAR = 1.657)이 생성되었음을 보여주며, 이는 다만 CO를 첨가하지 않고 같은 조건 하에 생성된 양보다 단지 2% 더 적은 포름산의 양이다. 도입된 H_2 및 CO_2의 양에 대하여 HCOOH/NEt_3-부가물 중에 결합된 대략 91% (4.455 mol x 1.657 / 8.095 mol)의 수율이 수득되었다.

[0162] 실시예 14:

[0163] 부가물의 연속적 제조에 미치는 CO의 영향 (본 발명에 따름)

[0164] 실시예 14를 위한 실험 설정은 실시예 13과 같았다. 첫 번째 주기를 위해, 12.8 g의 오로라이트™ Au/TiO_2 및 140 mL (1.0 mol)의 NEt_3가 담긴 오토클레이브를, 1.0 몰%의 CO를 갖는 46 g의 H_2/CO_2 1:1 혼합물 99 몰% (각각 989 mol의 H_2 및 CO_2 및 17.2 mmol의 CO를 의미함)를 이용하여 40℃에서 가압하였다. 18.5 MPa 절대 압력의 초기 압력이 수득되었고, 도 7에서 나타나는 바와 같이, 압력은 시간에 따라 약간 감소하였다. 압력이 약 13 MPa 절대 압력까지 강하할 때마다, 1.0 몰%의 CO를 갖는 추가의 H_2/CO_2 1:1 혼합물 99 몰%를 첨가하여 대략 18 MPa의 절대 압력(± 십분의 몇 MPa)을 회복시켰다. 이를 위해 대략 8 g의 기체 혼합물 (각각 약 172 mmol의 H_2 및 CO_2 및 3.5 mmol의 CO를 의미함)의 양이 필요하였다.

[0165] 6 번째 압력 감소의 말미에, 교반을 잠시 중단하였다. 도 7에서, 중단은 압력/시간 곡선 아래의 화살표로 나타낸다. 100 g의 깨끗한, 무색의, 금을 함유하지 않는 액체 1.47 HCOOH/NEt_3-부가물 (AAR = 1.47)을 침지관을 통해 오토클레이브의 저부로부터 회수하였다. 회수된 양을 압력 해제하고 분석하였다. 기체 상은 8.4 g (191 mmol)의 CO_2, 59 mg (29 mmol)의 H_2 및 50 mg (1.8 mmol)의 CO를 함유하였다. H_2 및 CO는 교체하지 않는 한편,

액체 CO_2가 충전된 저장소로부터 7.1 g (161 mmol)의 CO_2를 오토클레이브 내에 재도입하고, 이를 80℃까지 가온하였다. 다음, 84 mL (603 mmol)의 NEt_3을 HPLC 펌프를 이용하여 오토클레이브 내로 도입하면서 교반을 다시 시작하였다. 다음 주기를 위해, 오토클레이브를 1.0 몰%의 CO를 갖는 16.2 g의 H_2/CO_2 1:1 혼합물 99 몰% (각각 348 mol의 H_2 및 CO_2 및 6.7 mmol의 CO를 의미함)를 이용하여 대략 18.2 MPa의 절대 압력으로 다시 가압하였다.

[0166] 13일 동안 4회의 상기 6-단계 진행이 이루어졌다. 상응하는 압력/시간-곡선을 도 7에 나타낸다. 4 번째 샘플링에서 101.3 g (565 mmol)의 1.7 HCOOH/NEt_3-부가물 (AAR = 1.7) 및 22 g (500 mmol)의 CO_2, 0.90 g (450 mmol)의 H_2 및 3.0 g (107 mmol)의 CO가 오토클레이브로부터 회수되었다. 부가물을 회수하고 기체는 오토클레이브로부터 직접 배출되었다. 상기 단계는 도 7에서 압력/시간 곡선 위의 두 번째 화살표로 나타낸다. 다음, 79.5 mL (568 mmol)의 NEt_3을 HPLC 펌프를 이용하여 오토클레이브 내로 도입하면서 교반을 다시 시작하였다. 다음 주기를 위해, 오토클레이브를 1.0 몰%의 CO를 갖는 30.6 g의 H_2/CO_2 1:1 혼합물 99 몰% (각각 658 mol의 H_2 및 CO_2 및 11 mmol의 CO를 의미함)를 이용하여 대략 18 MPa의 절대 압력으로 다시 가압하였다.

[0167] 6-단계의 진행을 4회 더 수행한 다음, 위 단락에 기재된 것과 같이 새로운 기체 상으로 또 한 번 교체를 수행하였다.

[0168] 12 번째 주기의 6 번째 압력 감소 후, 과정을 중지시키고 오토클레이브의 압력을 해제하였다. 배출-기체는 21.8 g (495 mmol)의 CO_2, 0.89 g (447 mmol)의 H_2 및 2.76 g (98 mmol)의 CO를 함유하였다. 전체 실험 도중 총 1307 g (7.343 mol)의 1.67 HCOOH/NEt_3-부가물 (AAR = 1.67)이 수집되었다. 생성된 CO의 총량은 2.05 g (73 mmol)이었다.

[0169] 1.67 HCOOH/NEt_3-부가물 (AAR = 1.67)을 110℃ 및 70 hPa 절대 압력에서 증류 칼럼 내에서 처리하여, 297 mL (2.13 mol)의 NEt_3을 증류 제거하였다. 잔류물로 1088 g (5.2 mol)의 2.35 HCOOH/NEt_3-부가물 (AAR = 2.35)을 수득하였다.

[0170] 또한 실시예 14는 H_2/CO_2-혼합물 중 1.0 몰% CO의 존재 하에서도, 상당한 양의 1.67 HCOOH/NEt_3-부가물 (AAR = 1.67)이 생성되었음을 보여주며, 이는 다만 CO를 첨가하지 않고 같은 조건 하에 생성된 양보다 단지 6% 더 적은 포름산의 양이다. 도입된 H_2 및 CO_2의 양에 대하여 HCOOH/NEt_3-부가물에 결합된 대략 87% (7.343 mol x 1.67 / 14.083 mol)의 수율이 수득되었다.

[0171] 실시예 15:

[0172] 포름산의 염기 교환 및 단리 (본 발명에 따름)

[0173] 예를 들어 더 낮은 AAR-값을 갖는 HCOOH/NEt_3-부가물로부터 감압 하에 (예를 들어 110℃ 및 70 hPa 절대 압력에서) NEt_3을 증류 제거함으로써 수득가능한, 24 g의 2.35 HCOOH/NEt_3-부가물 (AAR = 2.35)을 43 g의 트리-n-헥실아민 (이후 "$NHex_3$"이라 함)과 혼합하였다. 교반 시, 불투명한 액체가 수득되었고, 짧은 비그뢰 (Vigreux) 칼럼을 이용하여 감압 (111 hPa 절대 압력) 하에 분별하였다. 오일욕 온도가 125℃에 도달하면, 25-40℃ 분획 내에서 NEt_3을 증류 제거하고, 10.5 g (NEt_3 총량의 90%)을 슐렝크(Schlenk) 관에 수집하여, 0℃로 냉각시키는 동안, 잔류 액체는 투명해졌다. 그 후 슐렝크 관을 상기 언급된 감압 하에 제거하고 온도를 상승시켰다. 오일욕 온도가 160℃에 도달하면, 두 번째 분획이 증류 제거되기 시작하고, 12.5 g의 산성 액체가 수집되었다. 1H NMR은 90% 순도 (8% NEt_3 및 1% $NHex_3$)를 갖는 포름산을 나타냈다. 더 높은 순도를 갖는 포름산을 수득하기 위해, 증류 단계가 더 추가될 수 있다.

[0174] 상기 실험은 저비점의 NEt_3 (그로부터 포름산이 증류제거될 수 없는)을 $NHex_3$과 같은 고비점 아민으로 교환하는 것이 가능함을 보여준다. 상기 아민으로부터 포름산은 증류에 의해 쉽게 단리될 수 있다.

[0175] 실시예 16:

[0176] 수소화, 염기 교환 및 포름산의 단리에 의한 포름산의 제조 (본 발명에 따름)

[0177] 수소화:

[0178] 120 mL 들이 진동 스틸 오토클레이브에 21 g (356 mmol)의 NMe_3, 21.8 g의 H_2/CO_2 1:1 혼합물 및 5 g의 케이지에 넣은 오로라이트™를 넣었다. 40℃에서 교반 시, 감지된 최고 압력은 18.5 MPa 절대 압력이었고, 이어서 도 8에 나타난 것과 같이 감소되었다. 대략 13.5 MPa 절대 압력에 도달한 후, 추가의 H_2/CO_2 1:1 혼합물을 첨가하여 도 8에 나타난 것과 같이 압력을 증가시켰다. 그 후 추가의 압력 감소 및 증가는 도 8에 나타난 바와 같다. 마지막에, 압력은 16.0 MPa 절대 압력에서 평형되었다. 다음, 오토클레이브를 압력 해제하고, 0.8 부피%의 CO를 함유하는 아민-비함유 기체를 배출시켰다. 49 mL (50.5 g)의 AAR = 1.89인 촉매-비함유 $HCOOH/NMe_3$ 부가물이 수집되었다.

[0179] 염기 교환:

[0180] 상기 수소화로부터 수득된 37 mL의 1.89 $HCOOH/NMe_3$ 부가물 (AAR = 1.89, 480 mmol의 포름산을 의미함)을 85.5 mL의 $NHex_3$ (245 mmol)에 첨가하였다. 3개의 액상이 형성되었고 1H NMR로 분석되었다. 상부의 상은 단지 미량의 포름산을 갖는 39:1 몰비의 $NHex_3/NMe_3$로 이루어졌고, 중간의 상은 8.5:1:4.7 몰비의 $HCOOH/NMe_3/NHex_3$로 이루어졌으며, 가장 무거운 상은 1.72:1 몰비의 $HCOOH/NMe_3$로 이루어졌다. 이어서, H_2/CO_2 1:1 혼합물의 스트림을 상기 3-상 계를 통해 130℃에서 버블링하여 NMe_3을 제거하였다. 이로써, 95%의 NMe_3가 H_2/CO_2와 함께, 2의 $(H_2/CO_2)/NMe_3$ 몰비를 가지고 회수되었는데, 이는 $HCOOH/NMe_3$ 부가물의 신규 제조에 적합한 비이다. H_2/CO_2 혼합물과 함께 NMe_3을 제거하는 도중, 미량의 물도 제거되어, 미량의 NMe_3와 함께 AAR = 2를 갖는 단일-상의 무수 $HCOOH/NHex_3$ 부가물이 남았다.

[0181] 포름산의 단리:

[0182] 다음, 상기 염기 교환으로부터 수득된 $HCOOH/NHex_3$ 부가물 (AAR = 2)을 160℃ 및 133 hPa 절대 압력에서 증류하여, 순수한 $NHex_3$ 및 정량적으로 무수물인, 4 부피%의 $NHex_3$ 및 1 부피%의 NMe_3로 오염된 원료 HCOOH를 수득하였다. 수득된 원료 HCOOH를 최종적으로 100℃ 및 대기압에서 증류시켜 92%의 포름산 총 수율을 수득하였다. 증류 잔류물은 $HCOOH/NMe_3/NHex_3$을 6.3:1:1의 몰비로 함유하였으며, 이는 재순환될 수 있다.

[0183] 상기 실험은 금을 포함하는 불균질 촉매와 저비점의 트리알킬의 존재 하에 CO_2의 수소화에 이어, 고비점 아민과의 염기 교환, 및 포름산/고비점 아민 부가물의 증류에 의해 순수한 포름산을 수득하는 것이 가능함을 보여준다.

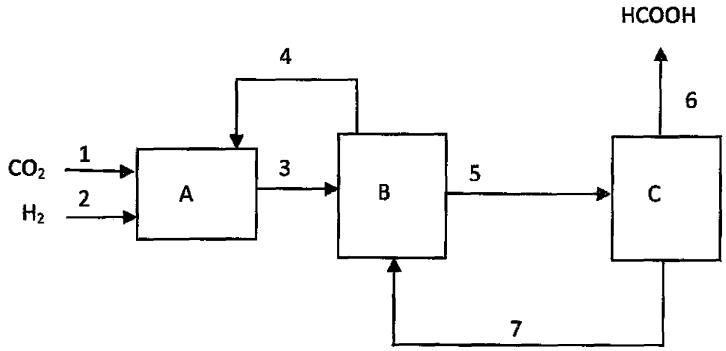
표 1

[0184]

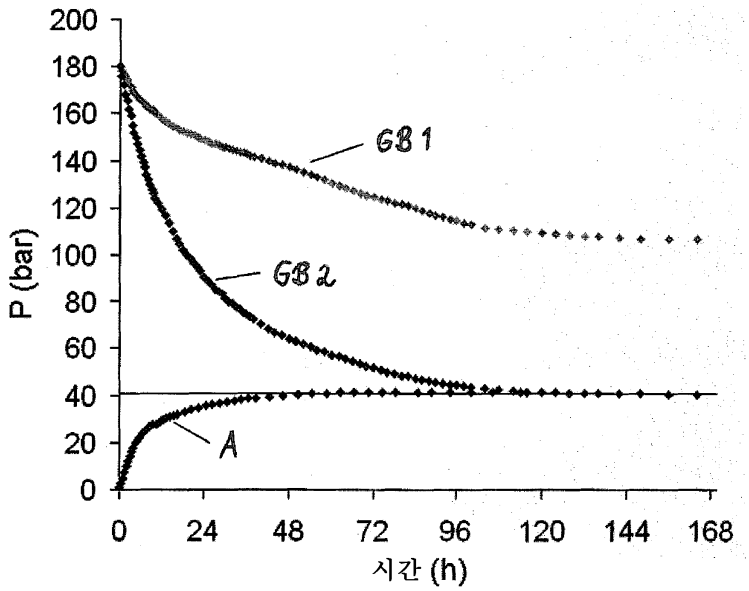
촉매		GB 1	GB 2
T	[°C]	40	40
도입된 H_2	[mmol]	304	304
도입된 CO_2	[mmol]	304	304
도입된 NEt_3	[mmol]	286	286
도입된 1.33 부가물	[mmol]	60	60
초기 p	[MPa abs]	18.0	18.0
균형된 p	[MPa abs]	10.7	4.1
회수된 H_2	[mmol]	196	87
회수된 CO_2	[mmol]	196	86
유리 NEt_3	[mmol]	206	122
생성된 1.33 부가물	[mmol]	80	163

도면

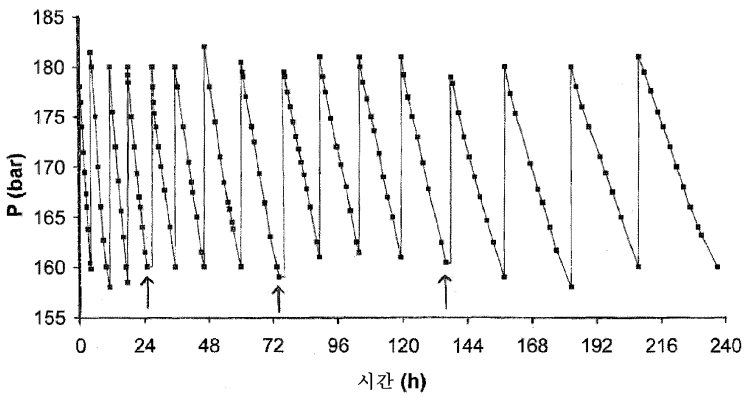
도면1



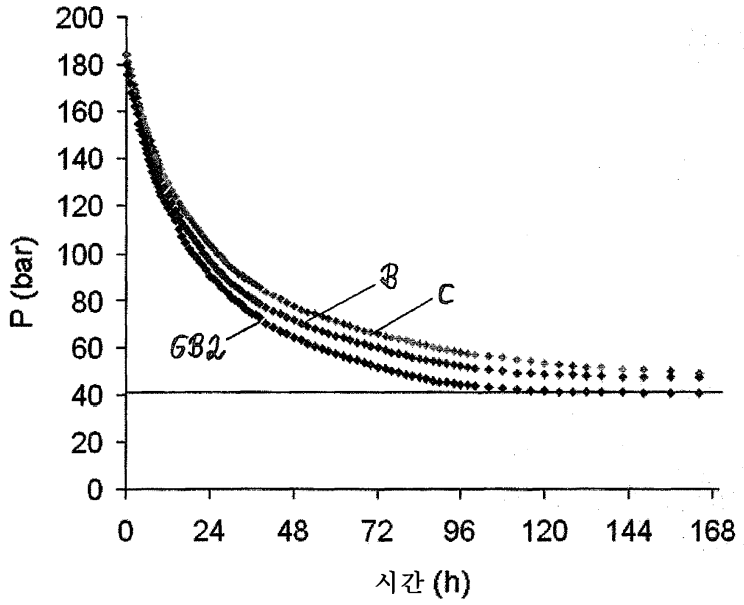
도면2



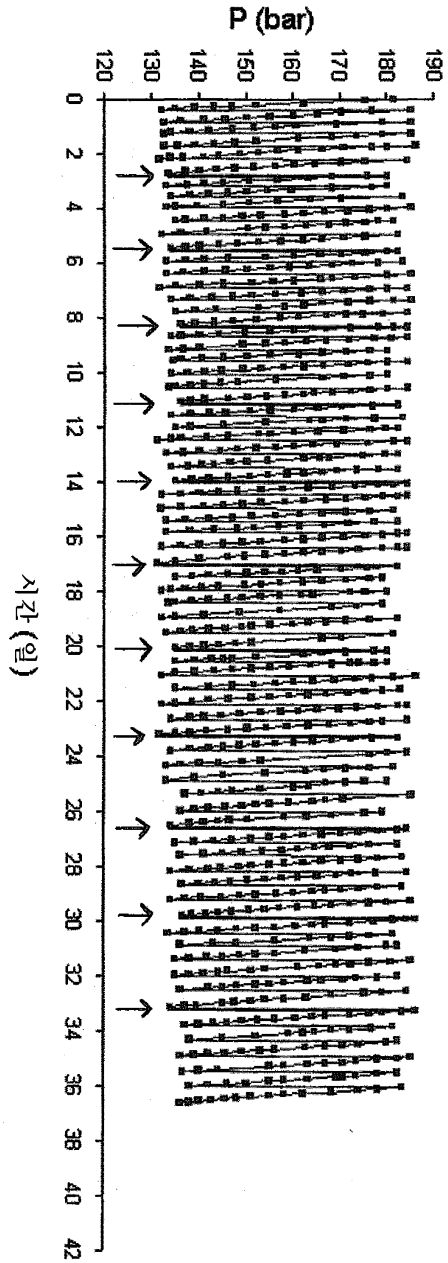
도면3



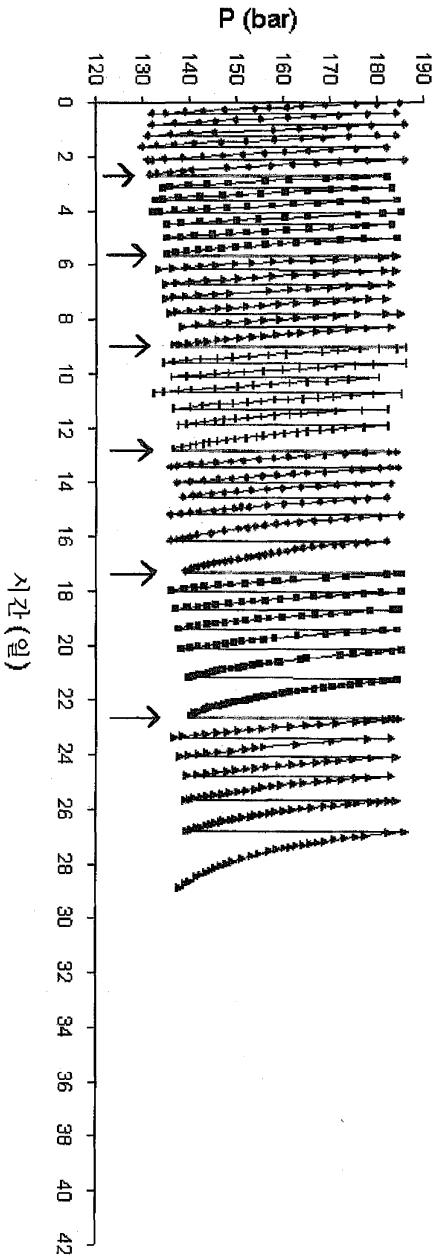
도면4


200
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
P (bar)
0
24
48
72
96
120
144
168
시간 (h)
B
C
GB2

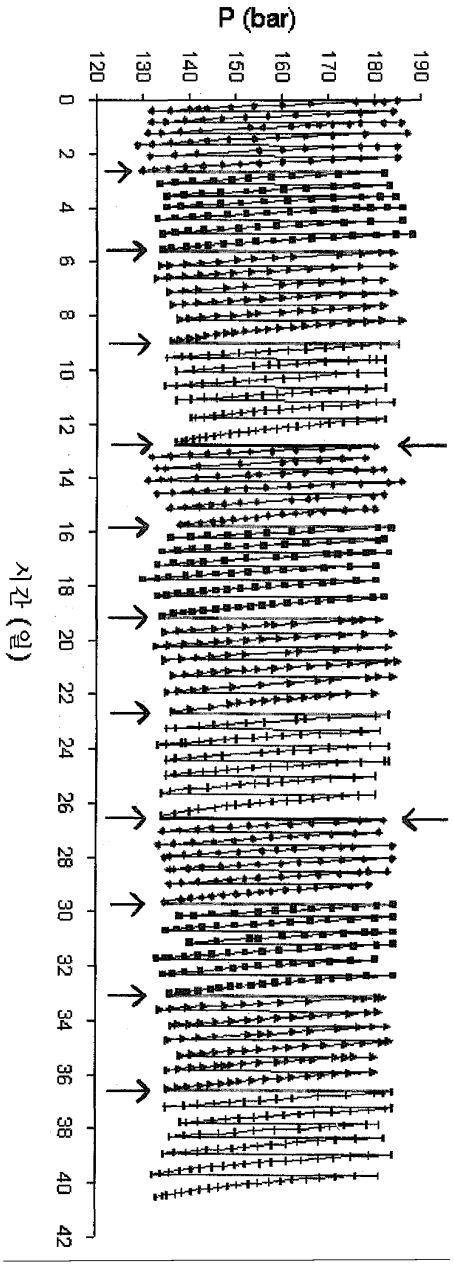
도면5


P (bar)
120
130
140
150
160
170
180
190
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24
26
28
30
32
34
36
38
40
42
시간 (일)

도면6


P (bar)
120
130
140
150
160
170
180
190
시간 (일)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24
26
28
30
32
34
36
38
40
42

도면7


P (bar)
120
130
140
150
160
170
180
190
시간 (일)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24
26
28
30
32
34
36
38
40
42

도면8

