



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년07월14일
(11) 등록번호 10-1758368
(24) 등록일자 2017년07월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 45/29 (2006.01) C07C 47/04 (2006.01)
G01N 21/31 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0115642
(22) 출원일자 2009년11월27일
심사청구일자 2014년11월26일
(65) 공개번호 10-2010-0061615
(43) 공개일자 2010년06월08일
(30) 우선권주장
10 2008 059 701.5 2008년11월29일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
KR1019890012928 A*
KR1020040077437 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
코베스트로 도이칠란드 아게
독일 51373 레버쿠젠 카이저-빌헬름-알리 60
(72) 발명자
필러, 하인츠-헤르베르트
독일 47809 크레펠트 엘빈거 스트라쎄 7
엘러스, 스테판
독일 40477 뒤셀도르프 루드빅-볼커 스트라쎄 8
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 5 항

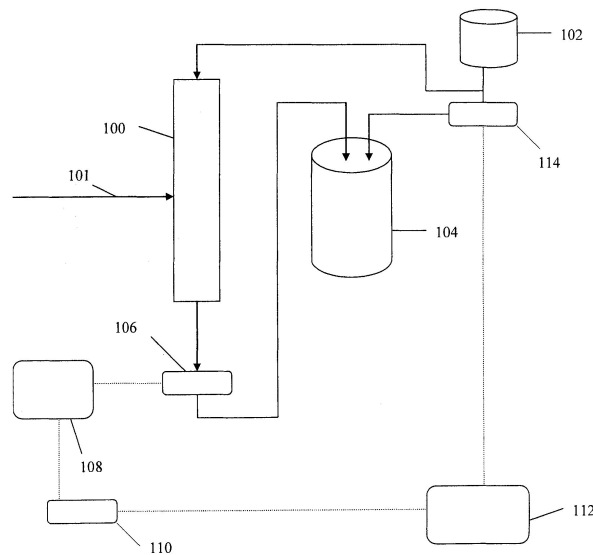
심사관 : 김민수

(54) 발명의 명칭 포름알데히드 수용액을 제조하는 방법

(57) 요약

본 발명은 포름알데히드 수용액을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법에 의해 제조된 포름알데히드 수용액의 포름알데히드 함량은 온라인 분석 방법에 의해서 측정된다. 이어서, 정해진 포름알데히드 함량을 갖는 포름알데히드 수용액(포르말린)을 얻을 수 있도록 물을 첨가함으로써 목적하는 포름알데히드 함량을 확립한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

쉴레메나트, 안드레아스

독일 50937 쾰른 게를스타이너 스트라쎄 48

베르너, 아르놀프

독일 41540 도르마겐 가이르-파우-쉬베펜브크-스트
라쎄 48

쉬프하우어, 마르틴

독일 40699 에르크라트 쉘멜부쉬스트라쎄 4

명세서

청구범위

청구항 1

a) 메탄올을 산화시키고, 고온의 반응 기체를 반응후에 냉각시키고, 형성된 포름알데히드 용액을 물 또는 묽은 포름알데히드 용액으로 흡수 컬럼에서 역류식으로 여러 단계로 세척하여 목적하는 포름알데히드 함량보다 더 높은 포름알데히드 함량을 갖는 포름알데히드 수용액을 제조하고;

b) 상기 포름알데히드 수용액의 포름알데히드 함량을 근적외선 스펙트럼, 중적외선 스펙트럼 또는 라만 스펙트럼을 온라인 기록함으로써 결정하고, 측정을 흡수 컬럼의 배출구에서, 또는 포름알데히드 수용액을 수집하거나 저장하는 용기에 이르는 파이프에서, 또는 상기 용기의 우회로에서 수행하고, 상기 스펙트럼을 화학계량학적 검정 모델 내에 입력하고;

c) 상기 b)에서 결정된 포름알데히드 함량을 목적하는 포름알데히드 함량과 비교하고;

d) 물을, 포름알데히드 수용액 중의 목적하는 포름알데히드 함량을 얻는데 필요한 비율로 농도가 단계 b)에서 측정된 포르말린 체적 스트림에 첨가하는 것

을 포함하는, 포름알데히드 수용액의 중량을 기준으로 25 내지 56 중량%의 포름알데히드 함량을 갖는 포름알데히드 수용액의 연속적인 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 b)에서 상기 포름알데히드 수용액의 메탄올 함량을 또한 결정하는, 포름알데히드 수용액의 중량을 기준으로 25 내지 56 중량%의 포름알데히드 함량을 갖는 포름알데히드 수용액의 연속적인 제조 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 포름알데히드 수용액의 메탄올 함량을 온라인 분석에 의해서 결정하는, 포름알데히드 수용액의 중량을 기준으로 25 내지 56 중량%의 포름알데히드 함량을 갖는 포름알데히드 수용액의 연속적인 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 단계 b)에서 측정된 포름알데히드 함량을 상기 단계 a)를 제어하는데 사용하는, 포름알데히드 수용액의 중량을 기준으로 25 내지 56 중량%의 포름알데히드 함량을 갖는 포름알데히드 수용액의 연속적인 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 단계 b)에서의 포름알데히드 수용액의 포름알데히드 함량의 결정이 6200 cm^{-1} 내지 5500 cm^{-1} 범위에서 평가되는 온라인 근적외선 스펙트럼의 기록에 의해 수행되는 것인, 포름알데히드 수용액의 중량을 기준으로 25 내지 56 중량%의 포름알데히드 함량을 갖는 포름알데히드 수용액의 연속적인 제조 방법.

청구항 6

삭제

발명의 설명

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 포름알데히드 수용액을 제조하는 방법에 관한 것이며, 본 발명의 방법에서는 포름알데히드 합성에서 얻은 포름알데히드 수용액의 포름알데히드 함량을 온라인 분석 방법에 의해서 측정하고, 이어서 정해진 포름알데히드 함량을 갖는 포름알데히드 수용액(포르말린)을 얻을 수 있도록 물을 첨가함으로써 목적하는 포름알데히드

드 함량을 확립한다.

배경 기술

- [0002] 포름알데히드는 화학 산업에서 가장 중요한 유기 원료 물질 중 하나이며, 중합체 수지(우레아-포름알데히드 수지, 멜라민-포름알데히드 수지, 페놀 수지), 폴리아세탈 및 다양한 유기화학 제품(예: 펜타에리트리톨, 트리메틸올프로판, 네오펜틸 글리콜, 메틸렌디아닐린, 헥사메틸렌테트라아민, 에틸렌디아민테트라아세트산, 니트릴로트리아세트산)에 대한 출발 물질로서 사용된다. 화학 제품에 대한 출발물질로서 사용될 뿐만 아니라, 포름알데히드는 수용액 형태로 예를 들면 화장품 산업에서 소독제 및 방부제로서 사용된다.
- [0003] 공업적인 규모에서, 포름알데히드는 다음과 같이 메탄올의 부분 산화반응에 의해서 제조된다:
- [0004] $\text{CH}_3\text{OH} + 0.5 \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
- [0005] 가장 중요한 방법은 다음과 같다:
- [0006] (1) 결정질 은의 존재하에서 공기의 결핍하에 680 내지 720℃의 온도에서 97 내지 98%의 메탄올 전환률로 부분 산화 및 탈수소화시키는 방법;
- [0007] (2) 결정질 은 또는 은 망(net)의 존재하에서 공기 결핍하에 600 내지 650℃의 온도에서 77 내지 87%의 메탄올 전환률로 부분 산화 및 탈수소화시킨 후에, 증류에 의해서 메탄올을 회수하여 다시 공정에 복귀시키는 방법; 및
- [0008] (3) 산화철/몰리브덴 촉매를 사용해서 과량의 공기의 존재하에 98 내지 99%의 메탄올 전환률로 산화시키는 방법 (소위 "포르모क्स(formox)" 방법).
- [0009] 이러한 방법들은 문헌 [G. Reuss, W. Disteldorf, O. Grundler, A. Hilt "Formaldehyde" in "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" 5th Edition, Vol. A 11, pages 624-633; VCH Verlagsgesellschaft Weinheim 1988] 및 [H. R. Gerberich, G. C. Seaman "Formaldehyde" in "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 4th Edition, Vol. 11, pages 935-939, Wiley Interscience, New York 1994]에 설명되어 있다.
- [0010] 다양한 제조 방법에서, 포름알데히드는 각 경우에 공정에서 일반적으로 용액의 중량을 기준으로 하여 25 내지 56 중량%의 농도를 갖는 수용액의 형태로 얻어진다.
- [0011] 은 접촉 방법 및 금속 산화물 접촉 방법에서, 실질적으로 제조된 포름알데히드, 미전환된 메탄올, 물, CO₂, CO, CH₄, 산소, 수소 및 질소로 이루어지는 고온의 반응 기체를 반응후에 냉각시킨다. 이어서, 형성된 포름알데히드를 물 또는 묽은 포름알데히드 용액으로 세척한다. 세척은 일반적으로 흡수 컬럼에서 역류식으로 여러 단계로 수행한다. 방출되는 흡수열을 열교환기에서 생성물 루프(loop)를 통해 소산시켜서, 다른 위치에서 가열을 위해 사용할 수 있다.
- [0012] 세척액은 일반적으로 최종 흡수 단계의 헤드부에 공급한다. 포름알데히드 농도는 세척액의 양을 통해서 대략적으로 조정할 수 있다.
- [0013] 메탄올이 완전히 전환되는 방법에서, 최초 흡수 단계에서는 일반적으로 용액의 중량을 기준으로 하여 약 40 내지 42 중량%의 포름알데히드 용액이 얻어진다. 상기 포름알데히드 농도는 차후의 흡수 단계에서는 더 낮다.
- [0014] 이와 같은 포름알데히드 수용액들은 잔류량의 메탄올(메탄올이 완전히 전환되는 방법에서 약 1 중량%)을 여전히 함유한다. 불완전한 메탄올 전환 방법에서, 흡수 용액의 메탄올 함량은 일반적으로 5 내지 15 중량%이다. 메탄올을 분리시키기 위해서, 메탄올 함유 포름알데히드 용액을 차후에 증류시킨다. 이 경우에는, 약 50 중량%(45 내지 55 중량%)의 농도를 갖고 0.5 내지 1 중량%의 메탄올을 함유하는 포름알데히드 용액이 일반적으로 얻어진다.
- [0015] 상기 포르모스 방법에서는, 첨가되는 세척수의 양에 따라서, 포름알데히드 농도가 37 내지 55 중량%이고 메탄올이 0.5 내지 1.5 중량%인 포르말린 용액이 얻어진다. 각 경우에 중량%로 표시된 농도는 포름알데히드 수용액의 중량을 기준으로 한 것이다.
- [0016] 포름알데히드는 수용액의 형태로 (소위 "포르말린") 시판되며, 포르말린은 30 내지 56 중량% 범위에서 다양한 농도로 공급된다. 가장 널리 사용되는 유형은 포름알데히드 농도가 37 중량%인 포르말린이다. 저장 안정성이 보다 우수한, 포름알데히드 농도가 32 중량%인 포르말린 용액도 비교적 중요하다.

- [0017] 시판되는 제품에서 일반적으로 나타나는 바와 같이, 포르말린 유형의 품질은 제조업자에 의해 제품 명세서에 기재된다. 포르말린에 대해 표시된 상기 제품 명세서상의 특징들은 일반적으로 포름알데히드 함량, 메탄올 함량 및 색상, 예컨대 헤이즌(Hazen) 색도, 및 경우에 따라서는 산도 또는 포름산 함량이다. 제품 명세서에 언급된 포름알데히드 함량은 일반적으로 ± 0.25 중량% 범위로 표시되며, 자연적으로 고객 입장에서 매우 중요한 파라미터가 된다. 수입품 검사 과정에서, 고객은 포르말린 납품의 포름알데히드 함량이 규정된 범위내에 있는지, 구체적으로 포름알데히드 함량의 하한치 아래에 있지 않은지 여부를 조사하는데, 그렇지 않을 경우 고객 입장에서 가치있는 물질 대신에 물에 대해 비용을 지불하게 될 것이기 때문이다.
- [0018] 포르말린 제조업자 측에서 보면, 이는 제품 명세서에 표시된 포름알데히드 함량이 포르말린 납품시에 정확히 유지되는 것이 엄격히 보장되어야 한다는 말이다.
- [0019] 그러나, 포름알데히드 수용액을 제조할 때, 포름알데히드 농도는 일반적으로 대략적으로만 조정되고 유지될 수 있다.
- [0020] 그러므로, 당해 기술 분야의 수준에서는, 결국 비교적 높은 농도를 갖는 일정량의 포르말린 수용액을 제조하고 그것을 용기에 넣음으로써 실질적으로 회분식으로 포르말린의 제조를 수행하고 있는 실정이다. 이어서, 용기내의 포름알데히드 용액의 포름알데히드 함량을 분석에 의해 측정한다. 이러한 목적으로, 대개는 대표 샘플을 취해서 포름알데히드 함량을 실험실에서 표준 방법에 의해 분석한다. 포름알데히드 함량의 분석은 일반적으로 소위 "아황산나트륨 방법"에 따라 적정에 의해서 수행한다(J. F. Walker, Formaldehyde, Reinhold Publishing Corp., New York 1964, p. 486).
- [0021] 포름알데히드 함량이 측정된 경우, 이어서 용기내의 포름알데히드 용액의 양을 포름알데히드의 규정된 농도(바람직한 농도)로 만드는데 필요한 양의 물을 용기에 첨가한다.
- [0022] 이와 같이 실시되는 방법은 어렵고, 비용이 많이 들고 샘플링과 실험실 분석에 관하여 노동 집약적인 방법이다. 한가지 단점은 상기 방법이 시간 소모적이라는 점인데, 그 이유는 실험실 분석이 필요하기 때문에 농도 조정 완료에 비교적 오랜 시간이 소요되기 때문이다. 또 다른 단점은 제조 방법에서의 작은 변화가 항상 검출되는 것은 아니라는 점이다. 농도 조정을 회분식으로 수행하기 때문에, 결과적으로 여러 개의 용기가 필요하고, 이것은 투자 및 운영 비용과 관련이 된다. 따라서, 이와 같이 실시되는 방법은 상당한 단점을 갖고 있다 할 것이다.
- [0023] 정확히 조정된 농도를 갖는 포름알데히드 수용액을 제조하기 위해서는, 흡수제 용액 중에서, 즉, 수 중 또는 포름알데히드 수용액 중에서 직접 온라인 분석에 의해 포름알데히드 함량을 측정하는 것이 바람직한 것이다. 예컨대 밀도 또는 굴절률을 측정함으로써 해당하는 측정 방법을 개발하고자 시도한 예는 전혀 없었다. 온라인 분석에 대해 중요한 요건은 포름알데히드 함량을 측정하기 위한 온라인 측정 방법이 제품 명세서에 표시된 포름알데히드 평균치로부터의 편차보다 우수한 정확도를 달성해야 한다는 것이다. 구체적으로, 온라인 측정 방법은 높은 정확도로, 다시 말해서 현저한 조직적 오차 없이, 메탄올 농도가 변화하는 경우조차도 메탄올 존재하에서 포름알데히드 함량을 측정할 수 있어야 한다. 굴절률 및 밀도의 측정은 온라인 측정 방법으로서 제외되는데, 그 측정 방법은 포름알데히드 및 물 함량에 대하여 선택적이지 못하여서 측정된 값이 메탄올 함량에 의해서도 영향을 받기 때문이다. 따라서, 제조 과정에서 발생할 수 있는 메탄올 함량의 변화가 허용될 수 없는 포름알데히드 함량 측정치에서의 오차를 유발할 것이다.
- [0024] 물질들의 혼합물의 조성을 정량 분석하기 위한 것으로서, 원칙적으로 분광분석 방법, 예를 들면 근적외선(NIR) 분광분석법, 중적외선 분광분석법 및 라만 분광분석법이 알려져 있다. 분석 방법인 근적외선(NIR) 분광분석법은 실험실과 온라인 작업 둘다에서 널리 사용되는 기법이다 [J. Workman; "A review of process near infrared spectroscopy"; J. Near Infrared Spectroscopy 1, 221-245 (1993)].
- [0025] 중적외선 분광분석법에 비해서 NIR 분광분석법과 광학적 도파관을 병용할 경우에 얻어지는 장점들이 문헌 ["Inline Monitoring of Polymeric Processes", Antec 92, 2674-2676]을 통해 알려져 있다.
- [0026] 정량적인 분석을 위해서, NIR 분광분석법이 화학계량학적(chemometric) 평가 방법과 함께 사용하는 경우가 많다. 통상의 방법은, 예를 들면 문헌 [C. Miller "Chemometrics for online spectroscopy applications-theory and practice", J. Chemometrics 14, 513-528 (2000)] 또는 ["Multivariate Analysis of Near Infrared Spectra Using G-Programming Language", J. Chem. Inf. Comput. Sci. 40, 1093-1100 (2000)]에 기재된 바와 같은 최소자승법(least squares method)이다. 또한, 분석 화학에서 다변량 화학계량학적 검정 모델의 사용에 관한 개관이 문헌 ["Multivariate Kalibration", J.-P. Conzen; 2001, ISBN 3-929431-13-0]에 제시

되어 있다.

[0027] 특이적인 측정 과제에 대한 NIR 기법의 용도가 WO-A-2002051898호(Produktionskontrolle bei der Herstellung von wassrigen Formaldehyd-Harzen [수성 포름알데히드 수지 제조시의 생산 제어]), BR 200302120호(NIR-Spektroskopie bei der Herstellung von Verbundstoff-Paneeelen aus Formaldehyd-Harzen [포름알데히드 수지로부터 복합체 패널 제조에 있어서의 NIR 분광분석]), 및 문헌 [E: Dessipiri; Europ. Polym. J. 39, 1533-1540 (2003) (Online-NIR-Spektroskopie bei der Herstellung von Formaldehyd-Harzen [포름알데히드 수지 제조에 있어서의 온라인 NIR 분광분석])]에도 설명되어 있다.

[0028] 그러나, 다양한 메탄올 함량하에 메탄올과 포름알데히드를 함유하는 수용액 중에서 포름알데히드 농도를 온라인 측정하기 위해서 앞서 언급한 분광분석 방법들을 사용할 수 있는 가능성에 대해서는 종래 기술을 통해 알려진 바가 전혀 없다. 따라서, 종래 기술에서는 마찬가지로 이와 같은 분광분석 방법을 포름알데히드 수용액 제조시에 포름알데히드 함량을 정량적으로 측정하는데 사용되지 않는다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0029] 본 발명의 목적은, 복잡한 샘플링 및 실험실 분석 절차를 생략할 수 있는, 정해진 포름알데히드 농도를 갖는 포름알데히드 수용액을 제조하기 위한 간단하고 경제적이며 연속적인 방법을 제공하는 것이다.

[0030] 상기 목적 및 당업자가 용이하게 파악할 수 있는 다른 목적들은 이하에 상세히 설명하는 방법에 의해서 달성된다.

과제 해결수단

[0031] 본 발명은 포름알데히드 수용액의 중량을 기준으로 하여 25 내지 56 중량%의 포름알데히드 함량을 갖는 포름알데히드 수용액의 연속적인 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법에서는,

[0032] a) 메탄올의 산화에 의해서 포름알데히드를 제조하여 포름알데히드 수용액의 형태로 포름알데히드를 수득하고;

[0033] b) 상기 포름알데히드 수용액의 포름알데히드 함량을 온라인 분석에 의해서 측정하며;

[0034] c) 측정된 포름알데히드 함량을 주어진 소정의 값과 비교하고;

[0035] d) 필요에 따라서, 물을 첨가하여 포름알데히드 수용액의 목적하는 포름알데히드 함량을 확립한다.

[0036] 상기 단계 a)에서 포름알데히드 수용액의 제조는 종래 기술을 통해서 알려진 방법들중 하나에 의해서 수행할 수 있다. 적합한 방법의 예로서는 다음과 같은 방법들을 들 수 있다:

[0037] (1) 공기가 결핍된 상태에서 결정질 은의 존재하에 680 내지 720℃의 온도에서 97 내지 98%의 메탄올 전환률로 부분 산화 및 탈수소화시키는 방법; 또는

[0038] (2) 공기가 결핍된 상태에서 결정질 은 또는 은 망의 존재하에 600 내지 650℃의 온도에서 77 내지 87%의 메탄올 전환률로 부분 산화 및 탈수소화시킨 후에, 증류에 의해 메탄올을 회수하여 다시 공정으로 복귀시키는 방법; 또는

[0039] (3) 과량의 공기의 존재하에 98 내지 99%의 메탄올 전환률로 산화철/몰리브덴 촉매를 사용하여 산화시키는 방법 (소위, "포르모스" 방법).

[0040] 상기 방법들은 문헌 [G. Reuss, W. Disteldorf, O. Grundler, A. Hilt "Formaldehyde" in "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry" 5th Edition, Vol. A 11, 624-633; VCH Verlagsgesellschaft Weinheim 1988] 및 [H. R. Gerberich, G. C. Seaman "Formaldehyde" in "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", 4th Edition, Vol. 11, 935-939, Wiley Interscience, New York 1994]에 보다 상세하게 설명되어 있다.

[0041] 다양한 제조 방법에서, 포름알데히드는 각 경우에 일반적으로 용액의 중량을 기준으로 하여 25 내지 56 중량%, 바람직하게는 30 내지 50 중량%의 농도를 갖는 수용액의 형태로 얻어진다.

[0042] 은 접촉 및 금속 산화물 접촉 방법에서는, 형성된 포름알데히드, 미전환된 메탄올, 물, CO₂, CO, CH₄, 산소, 수

소 및 질소를 주성분으로 하는 고온의 반응 기체를 반응후에 냉각시킨다. 이어서, 수득한 포름알데히드를 물 또는 묽은 포름알데히드 용액으로 세척한다. 세척은 흡수 컬럼에서 역류식으로 다단계에 걸쳐 수행하는 것이 통상적이다. 방출되는 흡수열을 열교환기에서 생성물 루프를 통해 소산시켜서 다른 위치에서 가열을 위해 사용할 수 있다.

- [0043] 일반적으로, 세척액은 최종 흡수 단계의 헤드부에 공급된다. 포름알데히드 농도는 세척액의 양을 통해서 대략적으로 조정될 수 있다.
- [0044] 완전 메탄올 전환 방법에서는, 제 1 흡수 단계에서 포름알데히드 용액의 중량을 기준으로 하여 40 내지 42 중량%의 농도를 갖는 용액이 얻어진다. 이러한 포름알데히드 농도는 차후의 흡수 단계들에서의 농도보다 낮은 것이다.
- [0045] 포름알데히드 수용액은 여전히 잔류량의 메탄올(완전 메탄올 전환 방법의 경우 약 1 중량%)을 함유한다. 불완전 메탄올 전환 방법에서, 흡수 용액의 메탄올 함량은 일반적으로 5 내지 15 중량%이다. 메탄올을 분리 제거하기 위해서, 메탄올 함유 포름알데히드 용액을 차후에 증류시킨다. 이와 같이 하면, 대개 약 50 중량% (45 내지 55 중량%)의 포름알데히드 농도와 0.5 내지 1 중량%의 메탄올 농도를 갖는 포름알데히드 용액이 얻어진다.
- [0046] 상기 포르모스 방법에서는, 첨가되는 세척수의 양에 따라서 37 내지 55 중량%의 포름알데히드 농도 및 0.5 내지 1.5 중량%의 메탄올 농도를 갖는 포름알데히드 용액이 얻어진다. 각 경우에 중량%로 표시된 농도는 포름알데히드 수용액의 중량을 기준으로 한 것이다.
- [0047] 단계 b)에서, 온라인 분석에 의해 포름알데히드 수용액의 포름알데히드 함량 측정을 수행한다. 본 발명의 출발점은 예를 들어 포름알데히드/물/메탄올 혼합물의 NIR 흡수 스펙트럼들이 의외로, 심지어 포름알데히드 농도의 차이가 비교적 근소한 경우조차도, 서로 충분히 다르고, 포름알데히드/물/메탄올 혼합물 중의 포름알데히드 농도를, 심지어 메탄올 함량이 변화하는 경우까지도, 필요한 정확도를 갖는 화학계량학적 검정 모델을 사용해서 스펙트럼으로부터 측정할 수 있다는 것을 발견한 시점이다.
- [0048] 바람직하게는, 단계 b)에서 포름알데히드 수용액의 포름알데히드 함량 측정은, 포름알데히드 수용액의 스펙트럼을 근적외선(NIR) 분광분석, 중적외선 분광분석 또는 라만 분광분석을 이용하여 광학 센서에 의해 온라인으로 기록하는 방식으로 수행한다. 이어서, 측정된 스펙트럼을 바람직하게는, 상이한 농도와 각 성분들의 비율을 갖는 포름알데히드/물/메탄올 혼합물에 대해 사전에 준비된 화학계량학적 검정 모델에 입력한다. 화학계량학적 모델을 사용한 평가에 의해서, 포름알데히드/물/메탄올 혼합물(포름알데히드 수용액) 중의 포름알데히드, 물 및 메탄올의 농도를 얻는다. 화학계량학적 검정 모델은 다변량 모델, 예를 들면 부분적인 최소 자승 알고리즘에 근거한 모델인 것이 바람직할 수 있다.
- [0049] 특히 적당한 분석 방법은 NIR 분광분석법이다. NIR 분광분석의 특별한 장점은 광 도파관을 이용해서 공정 스트림내에서 온라인으로 기록할 수 있다는 점이다. NIR 방사선을 탐침을 통해서 광 도파관에 의해 공정 스트림내로 조사한 후, 흡수후에, 광 도파관을 통해서 NIR 분광분석기의 검출기에 다시 공급한다. 근적외선 범위에서 검출이 발생한다. 발생하는 부조화(overtone) 및 조화 진동을 통계학적 방법에 의해서 평가한다. 스펙트럼의 바람직한 평가 범위는 9000 cm^{-1} 내지 8000 cm^{-1} 및 6500 cm^{-1} 내지 5400 cm^{-1} 이고, 바람직하게는 6200 cm^{-1} 내지 5500 cm^{-1} 범위이다. 측정은 공정 스트림내에서 직접 수행하거나, 대안으로서 공정 스트림으로부터 전환된 부분 스트림에서 수행할 수 있다.
- [0050] 본 발명에 의한 방법의 범위내에서 온라인 측정이라 함은, 1분당 1회 이상, 바람직하게는 10초당 1회 이상, 가장 바람직하게는 1초당 1회 이상 측정을 수행함을 의미한다.
- [0051] 당업자라면 NIR 분광분석법과 적당한 평가 방법, 예를 들면 화학계량학적 평가 방법을 예컨대 전술한 바와 같은 참고 문헌을 통해서 잘 파악하고 있을 것이다.
- [0052] 본 발명의 방법에서, 단계 b)에서 포름알데히드 함량 이외에도 포름알데히드 수용액의 메탄올 함량을 동시에 측정하는 것이 바람직하다. 전술한 분석 방법들을 그러한 측정에 사용할 수 있다.
- [0053] 단계 b)에서 포름알데히드 수용액의 포름알데히드 함량 및 임의로 메탄올 함량을 측정하는 것은 다양한 위치에서 수행할 수 있다. 예를 들면, 측정은 흡수 컬럼의 배출구에서, 또는 포름알데히드 수용액을 수집하거나 저장하는 용기에 이르는 파이프에서, 또는 상기 용기의 우회로에서 수행할 수 있다.
- [0054] 단계 c)에서, 측정된 포름알데히드 함량을 주어진 소정의 값과 비교한다. 바람직하게는, 농도를 조정하고자 하

는 포르말린 체적 스트림을 측정한다. 이어서, 필요에 따라서, 포르말린 체적 스트림에 목적하는 농도를 얻는데 필요한 비율로 물을 첨가한다. 물의 첨가는 단계 d)에서 수행하며, 이 단계는 측정된 포름알데히드 함량이 포름알데히드 함량에 대하여 주어진 소정의 값보다 큰 경우에 실시한다. 확립하고자 하는 포르말린 대 물의 비율은 계산된 실제 포름알데히드 농도(실제로 측정된 포름알데히드 함량)를 규정된 소정의 포름알데히드 농도(바람직한 또는 규정된 포름알데히드 함량)과 비교함으로써 계산하는 것이 유리하다.

[0055] 단계 a)에서 포름알데히드 수용액의 포름알데히드 함량은, 어느 경우에도 단계 d)에서 물을 첨가할 필요가 있도록 설정되는 것이 바람직하다. 그러나, 드문 경우지만 더 이상의 보정이 필요하지 않은 경우도 생각할 수 있다.

[0056] 단계 b)에서, 포름알데히드 함량 이외에도 포름알데히드 수용액의 메탄올 함량을 동시에 측정하는 것이 특히 유리하다. 그 이유는 포름알데히드 수용액에서 높은 메탄올 함량이 측정된 경우에는 단계 a)에서의 제조 과정을 방해할 수 있어서, 단계 a)에서의 제조 과정에 대한 생산 또는 설비 파라미터를 메탄올 함량이 바람직한 범위가 되도록 맞출 수 있기 때문이다. 동향의 파악도 가능하다. 이와 같이 하여 규정된 요건을 만족하지 않는 배치(batch) 및 생성물 품질이 저하되는 배치의 생산이 크게 방지된다.

효 과

[0057] 본 발명의 장점은 메탄올 분석에 관한 수동 샘플링 및 차후의 실험실 분석을 생략할 수 있다는 점이다.

[0058] 또 다른 장점은 단계 a)에서 생성된 포름알데히드 수용액에서 포름알데히드와 메탄올에 대한 농도 정보를 기준으로 하여 포름알데히드 농도 조정시 자동 처리 과정을 운용할 수 있는 가능성이다. 또한, 이로써 실질적으로 일정한 품질을 유지시킬 수 있다. 따라서, 단계 d)에서 제조된 포름알데히드 수용액의 포름알데히드 함량을 조정하는 것을 포함한, 포르말린의 제조는 완전 연속 공정이 가능하다.

[0059] 또한, 본 발명에 의한 방법은, 단계 d)에서 얻은 포름알데히드 수용액을 차후에 용기에 수집할 경우 각각의 배치를 제조하는데 유리하게 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0060] 이하에서는 도면에 의거하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 도 1은 소정의 포름알데히드 농도를 확립하기 위해서 물을 연속적으로 첨가하는 포름알데히드 수용액의 제조를 위한 본 발명의 방법의 실시양태를 블록 다이어그램 형태로 도시한 것이다.

[0061] 메탄올의 부분 산화 또는 탈수소화에 의해 제조되고 포름알데히드뿐만 아니라 물과 메탄올도 함유하는 혼합물(101)을 흡수 장치(100)에서 탱크(102)로부터 공급된 물로 세척한다. 상기 흡수 장치(100)과 저장 탱크(104) 사이의 파이프에는 광학적 측정 셀(106)이 장착되는데, 상기 측정 셀(106)은 NIR(근적외선) 센서를 포함한다. 상기 측정 셀(106)은 광 도파관을 경유하여 분광분석기(108)에 연결되는 것이 바람직하다. 상기 분광분석기(108)은 스펙트럼을 제공하며, 그 스펙트럼은 화학계량학적 검정 모델(110)(상기 검정 모델이 실행되고 사용되는 장치 포함) 내로 입력된다. 상기 화학계량학적 검정 모델(110)은 별도의 평가 유닛, 예를 들면 시판되는 컴퓨터에 의해 형성될 수 있다. 다른 예로서, 상기 분광분석기(108) 자체가 스펙트럼에 대한 평가 유닛을 구성할 수도 있다.

[0062] 측정된 스펙트럼의 분석 결과로서, 상기 화학계량학적 검정 모델(110)은 포름알데히드 수용액 중의 포름알데히드와 메탄올의 실제 함량을 제시한다. 실제 포름알데히드 함량을 목적하는 포름알데히드 함량이 저장된 제어기(112)에 입력한다. 실제 포름알데히드 함량과 목적하는 포름알데히드 함량 사이의 차이로부터, 상기 제어기(112)는 탱크(102)로부터 저장 탱크(104)로 물 스트림을 첨가하기 위해 펌프(114)의 펌프 제어에 대한 보정 변수를 결정한다. 상기 측정 셀(106)은, 예를 들면 상기 저장 탱크(104)내로, 예컨대 재순환 파이프내로 통합될 수도 있다.

[0063] 상기 제어기(112)는 포름알데히드 제조 설비의 공정 제어 시스템에 의해 형성될 수 있다. 포름알데히드 함량 또는 메탄올 함량이 제조 공정에 대하여 규정된 범위밖에 존재할 경우, 메시지를 보내는 것이 바람직하다.

[0064] 도 1에 도시된 연속적인 선은 포름알데히드 수용액 또는 물의 물질 흐름을 나타낸다. 점선은 예를 들면 측정 셀(106)과 분광분석기(108) 사이 또는 검정 모델(110)과 제어기(112) 사이에서 데이터 및 정보의 흐름을 나타낸다.

[0065] 이상에서는 본 발명을 구체적인 실시양태에 의거하여 상세히 설명하였지만, 그 세부사항은 예시적인 것일 뿐,

당업자라면 첨부된 청구의 범위에 의해 정해지는 바와 같은 본 발명의 보호 범위와 기술 사상을 벗어나지 않는 다양한 변형예를 실시할 수 있음을 잘 알것이다.

도면의 간단한 설명

[0066]

도 1은 본 발명의 방법의 한 실시양태에 대한 블록 다이어그램이다.

도면

도면1

