



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년10월30일  
(11) 등록번호 10-0771709  
(24) 등록일자 2007년10월24일

(51) Int. Cl.

*C07C 51/09* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2002-7009418  
(22) 출원일자 2002년07월23일  
    심사청구일자 2005년12월13일  
    번역문제출일자 2002년07월23일  
(65) 공개번호 10-2002-0070350  
    공개일자 2002년09월05일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2001/000749  
    국제출원일자 2001년01월24일  
(87) 국제공개번호 WO 2001/55071  
    국제공개일자 2001년08월02일

(30) 우선권주장  
10002793.8 2000년01월24일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

EP 17866 A

EP 156309 A

전체 청구항 수 : 총 7 항

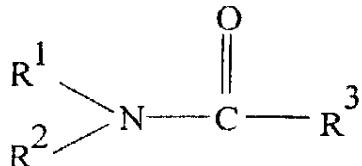
심사관 : 김용

(54) 무수 포름산 생성에서의 소포제로서의 추출제의 이용

### (57) 요 약

본 발명은 하기 화학식 I의 화합물이 제조 중에 포름산을 위한 추출제로서 또한 증류 공정을 위한 소포제로서 동시에 사용되는, 무수 또는 실질적으로 무수 포름산을 생성시키는 방법에 관한 것이다.

&lt;화학식 I&gt;



상기 식에서, 라디칼  $\text{R}^1$  및  $\text{R}^2$ 는 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아랄킬기를 나타내거나, 또는  $\text{R}^1$  및  $\text{R}^2$ 는 N 원자와 함께 헤테로시클릭 5- 또는 6-원 고리를 형성하고, 그 라디칼 중의 하나 만이 아릴기이고,  $\text{R}^3$ 은 수소 또는  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -알킬기이다.

## (72) 발명자

**함머, 한스**

독일68219만하임발트리히통42

**하쎄, 한스**

독일67661카이저슬라우테른歇勒백25아

**자우어, 프리드리히**

독일67271오버쥘젠파를바허백24

**비카리, 막시밀리안**

독일67117립부르거호프파울-뮌흐-스트라쎄6

**바그너, 게르하르트**

독일67069루드빅샤펜다이히스트라쎄20

**아드리안, 틸**

독일67240보벤하임-록스하임리터샤이머백25

## (81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 캐나, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크맨, 터키, 트리니아드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구와바부다, 코스타리카, 도미니카, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 벨리제, 모잠비크, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨

AP ARIPO특허 : 캐나, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스, 터키

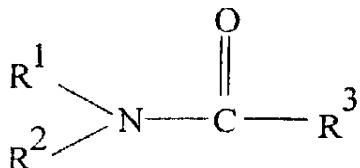
OA OAPI특허 : 부르카나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

- i) 메틸 포르메이트를 가수분해시키고,
- ii) 메탄올 및 과잉 메틸 포르메이트를 생성된 가수분해 혼합물로부터 종류 제거하고,
- iii) 포름산 및 물을 포함하는 종류 단계 ii)로부터의 저부 생성물을 포름산을 주로 흡수하는 추출제에 의해 액체-액체 추출로 추출시키고, 여기서 이용되는 추출제는 하기 화학식 I의 카르복스아미드이고

<화학식 I>



(상기 식에서, 라디칼  $\text{R}^1$  및  $\text{R}^2$ 는 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아랄킬기이거나, 또는  $\text{R}^1$  및  $\text{R}^2$ 는 N 원자와 함께 연결하여 헤테로시클릭 5- 또는 6-원 고리를 형성하고, 그 라디칼 중의 하나 만이 아릴기이고,  $\text{R}^3$ 은 수소 또는  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ -알킬기임),

- iv) 포름산, 추출제 및 약간의 물을 포함하는 생성된 추출물 상을 증류시키고,
- v) 물 및 약간의 포름산을 포함하는 상기 종류 단계에서 얻어진 상부 생성물을 단계 ii)에서의 종류 장치의 더 낮은 부분으로 재공급하고,
- vi) 추출제 및 포름산을 주로 포함하는 종류 단계 iv)로부터의 저부 생성물을 종류에 의해 무수 포름산, 또는 물을 최대 30 %까지 포함하는 포름산 및 추출제로 분리하고,
- vii) 단계 vi)으로부터의 추출제를 공정으로 재공급하고,

이용되는 추출제의 서브-스트립을 공정으로부터 제거하고 그것을 단계 ii)를 수행하기 위해 제공된 종류 장치로 공급하는 것을 포함하며, 상기 장치에서 종류 장치 내의 추출제의 서브-스트립에 대한 해당하는 공급 지점이 가수분해 혼합물에 대한 공급 지점 위이면서 메탄올의 제거 지점 아래에 있는 것을 특징으로 하는,

무수 포름산, 또는 물을 최대 30 %까지 포함하는 포름산을 생성시키는 방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 이용되는 추출제가 N,N-디-n-부틸포름아미드, N,N-디-n-부틸아세트아미드, N-메틸-N-2-헵틸포름아미드, N-n-부틸-N-2-에틸헥실포름아미드, N-n-부틸-N-시클로헥실포름아미드 및(또는) N-에틸포름아닐리드인 방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서, 이용되는 추출제의 서브-스트립이 단계 vi)으로부터의 추출제로부터 취해지는 방법.

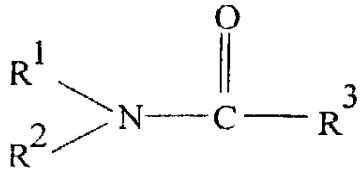
### 청구항 4

제1항에 있어서, 종류 단계 ii) 및 iv)가 단일 종류 장치에서 수행되는 방법.

### 청구항 5

하기 화학식 I의 카르복스아미드를 사용함으로써 제1항 내지 4항 중 어느 한 항을 따르는 방법에서, 메틸 포르메이트, 물, 포름산 및 메탄올을 포함하는 가수분해 혼합물의 종류 분리에서 발포를 방지하고 액체-액체 추출로 포름산을 추출하는 방법.

## &lt;화학식 I&gt;



상기 식에서, 라디칼  $\text{R}^1$  및  $\text{R}^2$ 는 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아랄킬기이거나, 또는  $\text{R}^1$  및  $\text{R}^2$ 는 N 원자와 함께 연결하여 헤테로시클릭 5- 또는 6-원 고리를 형성하고, 그 라디칼 중의 하나 만이 아릴기이고,  $\text{R}^3$ 은 수소 또는  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -알킬기이다.

## 청구항 6

- a) 합성 반응기 (6),
- β) 가수분해 반응기 (1),
- χ) 종류 장치 (5)로부터 나온 추출제 스트림으로부터 취해진 추출제의 서브-스트림을 연결 라인 (8)을 통해 공급받으며, 서브-스트림의 공급 지점 (9)가 가수분해 혼합물에 대한 공급 지점 (11)의 위이면서 메탄올의 제거 지점 (10)의 아래에 있는, 단계 ii)를 수행하기 위한 종류 장치 (2),
- δ) 단계 iv)를 수행하기 위한 통상의 종류 장치 (4),
- ε) 추출 장치 (3),
- Φ) 단계 vi)을 수행하기 위한 통상의 종류 장치 (5), 및
- ψ) 추출제의 서브-스트림을 단계 ii)를 수행하기 위해 제공된 종류 칼럼 (2)으로 공급하기 위한 연결 라인 (8)을 포함하는, 제1항 내지 4항 중 어느 한 항에 청구된 방법을 수행하기 위한 장치.

## 청구항 7

제6항에 있어서, 단계 ii)를 수행하기 위한 종류 장치 (2) 및 단계 iv)를 수행하기 위한 종류 장치 (4)가 단일 종류 장치로 배치된 장치.

## 명세서

## 기술 분야

- <1> 본 발명은 무수 또는 실질적으로 무수 포름산을 생성시키기 위한 장치 및 방법, 및 포름산의 워크-업에 이용되는 추출제의 용도에 관한 것이다.
- <2> 문헌 ("Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie" [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry], 4<sup>th</sup> Edition, Volume 7, page 365)은 포름산이 황산을 사용하여 포름아미드의 가산분해에 의해 제조될 수 있다는 것을 개시하고 있다. 그러나, 이 방법은 화학양론적 양의 황산 암모늄이 불가피한 생성물로서 얻어지는 단점을 갖고 있다.
- <3> 포름산을 제조하는 다른 방법은 메탄올 및 일산화 탄소로부터 합성되는 메틸 포르메이트의 가수분해를 포함한다. 이 합성은 다음 식을 기초로 한다:
- <4>  $\text{CO} + \text{CH}_3\text{-OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{-O-CO-H}$
- <5>  $\text{CH}_3\text{-O-CO-H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{-OH} + \text{H-CO-OH}$
- <6> 전체  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H-CO-OH}$
- <7> 문헌 ("Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie" [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry], 4<sup>th</sup> Edition, Volume 7, page 366)에 기재된 다음과 같은 메틸 포르메이트의 가수분해는 가수분해 평형의 바람

직하지 못한 위치의 단점을 갖고 있다.



<9> 증류로 원하는 공정 생성물을 제거하여 이루어지는 평형 이동은 메틸 포르메이트(비점 32 °C)가 메탄올(비점 65 °C) 및 포름산(비점 101 °C)보다 상당히 더 낮은 온도에서 비등하므로 가능하지 않다. 무수 포름산은 생성된 포름산 수용액으로부터 증류에 의해 쉽게 얻어질 수가 없는데, 그 이유는 그것이 물과의 공비혼합물을 형성하기 때문이다. 따라서, 메틸 포르메이트 가수분해 혼합물로부터 무수 포름산을 얻는데에는 어려움이 있다.

<10> 단계 a) 내지 g)를 포함하는 EP-B-0 017 866호에 기재된 방법은 메틸 포르메이트로부터 출발하여 무수 포름산의 제조를 가능하게 한다. 여기서 무수 포름산은 다음과 같은 조건에서 얻어진다:

a) 메틸 포르메이트를 가수분해시키고,

b) 메탄올 및 과잉 메틸 포르메이트를 생성된 가수분해 혼합물로부터 증류 제거하고,

c) 포름산 및 물을 포함하는 증류 (b)로부터의 저부 생성물을 포름산을 주로 흡수하는 추출제에 의해 액체-액체 추출로 추출시키고,

d) 포름산, 추출제 및 약간의 물을 포함하는 생성된 추출물 상을 증류시키고,

e) 물 및 약간의 포름산을 포함하는 상기 증류 단계에서 얻어진 상부 생성물을 단계 (b)에서의 증류 칼럼의 더 낮은 부분으로 재공급하고,

f) 추출제 및 포름산을 주로 포함하는 증류 단계 (d)로부터의 저부 생성물을 증류에 의해 무수 포름산 및 추출제로 분리하고,

g) 단계 (f)로부터의 추출제를 공정으로 재공급한다.

<18> i) 공정에서,

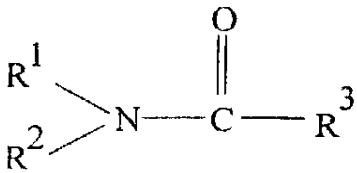
h) 증류 단계 (b) 및 (d)를 단일 칼럼에서 수행하고,

<20> i) 가수분해에 필요한 물을 증기 형태로 단계 (b)를 수행하기 위해 제공되는 칼럼의 더 낮은 부분으로 도입하고,

k) 메틸 포르메이트 및 물을 가수분해 단계 (a)에서 1:2 내지 1:10의 물비로 이용하고, 및(또는)

<22> l) 하기 화학식 I의 카르복스아미드를 추출제로서 이용하는 것이 특히 유리하다.

### 화학식 I



<24> 상기 식에서, 라디칼 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아랄킬기이거나, 또는 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 N 원자와 함께 연결하여 헤테로시클릭 5- 또는 6-원 고리를 형성하고, 그 라디칼 중의 하나 만이 아릴기이고, R<sup>3</sup>은 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬기이다.

<25> EP-B-0 017 866호에 기재된 상기 방법의 단계 (a) 내지 (i)는 아래에 더욱 상세히 설명된다.

<26> 단계 (a)

가수분해는 일반적으로 80 내지 150 °C의 온도에서 수행된다.

<28> 단계 (b)

<29> 가수분해 혼합물의 증류는 일반적으로 임의의 소정 압력에서, 바람직하게는 0.5 내지 2 바아에서 수행된다. 일반적으로, 대기압 하의 작업이 바람직하다. 이 경우에, 칼럼 저부에서의 온도는 약 110 °C이며, 칼럼 상부에서

의 온도는 약 30 내지 40 °C이다. 가수분해 혼합물은 80 내지 150 °C의 온도에서 유리하게 첨가되며, 메탄올은 바람직하게는 55 내지 65 °C의 온도에서 액체 형태로 제거된다. 혼합물을 한편으로는 메틸 포르메이트 및 메탄올로 또한 다른 한편으로는 수성 포름산으로 만족스럽게 분리하는 것은 25 이론단 (이론단 수는 바람직하게는 35 내지 45임)을 갖는 증류 칼럼을 이용해서도 가능하다. 단계 (b)를 위한 칼럼에 임의의 디자인이 이용될 수 있지만, 체관 또는 충전 칼럼이 특히 권장할 만하다.

&lt;30&gt;

단계 (c)

&lt;31&gt;

추출제에 의한 포름산의 그의 수용액으로부터의 액체-액체 추출은 바람직하게는 대기압 및 60 내지 120 °C, 특히 바람직하게는 70 내지 90 °C의 온도에서 역류로 수행된다. 추출제의 유형에 따라서, 일반적으로 1 내지 12 개의 이론 분리단을 갖는 추출 장치가 필요하다. 이 목적을 위한 적합한 추출 장치는 특히 액체-액체 추출 칼럼이다. 대부분의 경우에, 만족할 만한 결과는 4 내지 6개의 이론 분리단을 이용하여 얻어진다.

&lt;32&gt;

추출제의 선택은 제한되지 않는다. 특히 적합한 추출제는 상기 화학식 I의 카르복스아미드이다. 이러한 유형의 추출제는 특히 N-디-n-부틸포름아미드 및 N-디-n-부틸아세트아미드, N-메틸-N-2-헵틸포름아미드, N-n-부틸-N-2-에틸헥실포름아미드, N-n-부틸-N-시클로헥실포름아미드 및 N-에틸포름아닐리드, 및 이들 화합물의 혼합물이다. 또다른 적합한 추출제는 특히 디이소프로필 에테르, 메틸 이소부틸 케톤, 에틸 아세테이트, 트리부틸 포스페이트 및 부탄디올 포르메이트이다.

&lt;33&gt;

단계 (d)

&lt;34&gt;

추출물 상은 적절한 증류 장치에서 증류에 의해 일반적으로 주로 포름산 및 추출제를 포함하는 액체 상으로 또한 주로 물 및 소량의 포름산을 포함하는 증기상으로 분리된다. 이것이 추출 증류이다. 저부 온도는 바람직하게는 140 내지 180 °C이다. 만족스러운 분리 효과는 일반적으로 5 이론단으로부터 얻어진다.

&lt;35&gt;

단계 (e)

&lt;36&gt;

포름산/물 혼합물은 일반적으로 증기 형태로 재순환된다.

&lt;37&gt;

단계 (f) 및 (g)

&lt;38&gt;

단계 (f)를 수행하기 위한 증류 장치 (일반적으로 칼럼의 형태)는 감압하에서 - 약 50 내지 300 mbar에서 또한 상응하게는 낮은 헤드 온도에서 - 약 30 내지 60 °C에서 유리하게 작동된다.

&lt;39&gt;

단계 (h)

&lt;40&gt;

이 별법은 단계 (b) 및 (d)에 관한 것이다. 단계 (b) 및 (d)를 수행하기 위한 증류 장치는 통합 증류 장치로 배치된다. 여기서의 증류 장치는 일반적으로 칼럼 형태이다.

&lt;41&gt;

단계 (i)

&lt;42&gt;

이 단계에서, 가수분해에 필요한 물은 증기 형태로 제공된다.

&lt;43&gt;

상기 방법에서, 메틸 포르메이트는 물 과량의 물로 가수분해 반응기에서 가수분해된다. 가수분해 반응은 80 내지 150 °C의 온도에서 순수한 액체상 반응으로서 수행되는 것이 바람직하다. 반응 혼합물의 이러한 온도를 얻기 위하여, 가수분해는 초대기압에서 수행되어야 하며 - 대기압에서는 반응 혼합물이 상기 온도 범위 아래의 비점을 가질 것이다. 이후의 단계에서, 가수분해 반응기로부터의 가수분해 혼합물은 증류 분리를 위해 증류 칼럼으로 통과된다. 더 낮은 압력은 가수분해 반응기에서 보다 나중에서 효과적이다. 가수분해 혼합물을 증류 칼럼으로 도입할 때에, 가수분해 혼합물은 갑자기 분해된다 (압력의 급격한 저하). 그 결과는 증류 칼럼으로 도입된 가수분해 혼합물의 격렬한 발포이다. 발포는 바람직하게는 역류로 전개되는 증류 칼럼에서의 내부 가스 및 액체 스트림의 강력한 역혼합과 관련이 있으므로 증류 칼럼의 증류 내부의 분리 성능에 큰 역효과를 나타낸다. 또한, 유체-동력 작업 범위는 발포에 의해 크게 제한되는데, 그 이유는 발포가 칼럼 내의 부적절한 압력 손실을 일으키기 때문이다. 발포를 방지하기 위하여, 시판되는 소포제는 가수분해 혼합물에 대한 공급 지점 위에서 증류 칼럼에 첨가될 수 있다. 이것은 발포를 감소시키거나 또는 크게 제한하므로, 상기 발포의 반대 결과는 배제된다. 이용될 수 있는 적합한 소포제의 예는 실리콘유이다. 소포제의 비용은 방법의 경제적 효율성에 대해 역효과를 나타낸다. 두번째로, 시판되는 소포제의 첨가는 공정으로의 이물질의 도입에 의해 수반되는데, 이것은 일반적으로 제품 품질에 역효과를 나타낸다. 소포제의 분해 생성물은 공정으로부터 제거되어야 하므로, 해당하는 폐수의 처리에 상당한 폐기 비용이 든다.

<44> 본 발명의 목적은 고비용 및 제품 품질에 대한 역효과 발생 없이 발포가 방지되는 방법을 제공하는 것이다. 추가의 목표는 소포제에 대한 폐기 비용을 최소화하는 것이다. 그 방법은 수행하기가 간단하고 실용적이어야 한다.

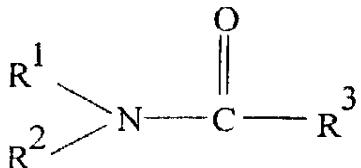
<45> 본 발명자는 이 목적의

<46> i) 메틸 포르메이트를 가수분해시키고,

<47> ii) 메탄올 및 과잉 메틸 포르메이트를 생성된 가수분해 혼합물로부터 중류 제거하고,

<48> iii) 포름산 및 물을 포함하는 중류 단계 ii)로부터의 저부 생성물을 포름산을 주로 흡수하는 추출제에 의해 액체-액체 추출로 추출시키고, 여기서 이용되는 추출제는 하기 화학식 I의 카르복스아미드이고

<49> <화학식 I>



<50>

<51> (상기 식에서, 라디칼 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아랄킬기이거나, 또는 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 N 원자와 함께 연결하여 헤테로시클릭 5- 또는 6-원 고리를 형성하고, 그 라디칼 중의 하나 만이 아릴기이고, R<sup>3</sup>은 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬기임),

<52> iv) 포름산, 추출제 및 약간의 물을 포함하는 생성된 추출물을 상을 중류시키고,

<53> v) 물 및 약간의 포름산을 포함하는 상기 중류 단계에서 얻어진 상부 생성물을 단계 ii)에서의 중류 장치의 더 낮은 부분으로 재공급하고,

<54> vi) 추출제 및 포름산을 주로 포함하는 중류 단계 iv)로부터의 저부 생성물을 중류에 의해 무수 또는 실질적으로 무수 포름산 및 추출제로 분리하고,

<55> vii) 단계 vi)으로부터의 추출제를 공정으로 재공급하고,

<56> 이용되는 추출제의 서브-스트림을 공정으로부터 제거하고 그것을 단계 ii)를 수행하기 위해 제공된 중류 장치로 공급하는 것을 포함하며, 상기 장치에서 중류 장치 내의 추출제의 서브-스트림에 대한 해당하는 공급 지점이 가수분해 혼합물에 대한 공급 지점 위이면서 메탄올의 제거 지점 아래에 있는,

<57> 무수 또는 실질적으로 무수 포름산을 생성시키는 방법에 의해 성취된다는 것을 발견하였다.

<58> 본 발명의 목적을 위하여, 용어 "실질적으로 무수 포름산"은 물을 최대 30 %까지, 바람직하게는 15 % 까지 포함하는 포름산을 의미한다.

<59> 단계 ii)를 수행하기 위한 중류 장치로 도입된 추출제는 발포를 방지한다. 화학식 I의 모든 적합한 추출제는 가수분해 혼합물의 성분 (메틸 포르메이트, 물, 메탄올 및 포름산) 보다 높은 온도에서 비등한다. 따라서, 단계 ii)를 수행하기 위한 중류 장치로 도입된 추출제는 액체 형태로 중류 칼럼에서 흘러나오고, 추출기로 공급된 수성 포름산과 함께 추출제 회로로 다시 유입된다. 본 발명에 따른 방법의 이점은 명확하다. 이후에 공정으로부터 다시 제거되어야 하는 값비싼 추가의 소포제를 더 이상 이용할 필요가 없다. 따라서, 소포제를 구입하고 초기 소포제의 도입과 관련된 폐수 처리를 위한 비용은 절감될 수 있다. 공정에서 이물질의 도입을 피할 수 있다면 그것이 근본적으로 유리한 것이다. 따라서, 소포제로서의 추출제는 공정에 이미 존재하는 성분이다 - 추가의 소포제의 도입이 피해진다.

<60> 바람직한 추출제는 N,N-디-n-부틸포름아미드, N,N-디-n-부틸아세트아미드, N-메틸-N-2-헵틸포름아미드, N-n-부틸-N-2-에틸헥실포름아미드, N-n-부틸-N-시클로헥실포름아미드 및(또는) N-에틸포름아닐리드이다.

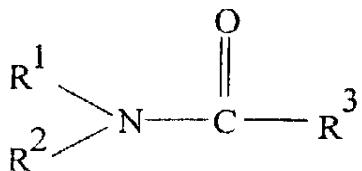
<61> 본 발명의 바람직한 실시태양에서, 단계 ii)를 수행하기 위한 중류 장치로 공급되는 이용되는 추출제의 서브-스트림은 단계 vi)으로부터의 추출제로부터 취해진다. 그러나, 원리적으로 서브-스트림의 제공을 위한 추출제는 공정의 소정의 지점으로부터 취해질 수 있다. 이용될 수 있는 추출제는 또한 본 발명에 따른 각종 추출제를 포

함하는 혼합물이다. 추출제 이외에, 소포제로서 사용되는 추출제는 또한 다른 성분, 특히 포름산, 물, 메탄올 및(또는) 메틸 포르메이트를 함유할 수도 있다. 본 발명에 따르지 않는 추가의 소포제의 도입은 원리적으로 가능하다.

<62> 일반적으로, 증류 단계 ii) 및 iv)는 단일 증류 장치에서 수행된다.

<63> 본 발명은 또한 상기 방법에서 메틸 포르메이트, 물, 포름산 및 메탄올을 포함하는 가수분해 혼합물의 증류 분리에서 소포제로서 또한 포름산의 액체-액체 추출을 위한 추출제로서의 하기 화학식 I의 카르복스아미드의 용도에 관한 것이다.

<64> <화학식 I>



<66> 상기 식에서, 라디칼 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 알킬, 시클로알킬, 아릴 또는 아랄킬기이거나, 또는 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 N 원자와 함께 연결하여 헤테로시클릭 5- 또는 6-원 고리를 형성하고, 그 라디칼 중의 하나 만이 아릴기이고, R<sup>3</sup>은 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-알킬기이다.

<67> 본 발명은 또한

<68> a) 합성 반응기,

<69> β) 가수분해 반응기,

<70> x) 단계 ii)를 수행하기 위한 증류 장치,

<71> δ) 단계 iv)를 수행하기 위한 증류 장치,

<72> ε) 추출 장치,

<73> φ) 단계 vi)을 수행하기 위한 증류 장치 및

<74> γ) 추출제의 서브-스트림을 단계 ii)를 수행하기 위해 제공된 증류 칼럼으로 공급하기 위한 연결 라인

<75> 을 포함하는, 위에 설명된 방법을 수행하기 위한 장치에 관한 것이다.

<76> 용어 "합성 반응기"는 한편으로는 메틸 포르메이트의 합성을 수행하고 (일반적으로 해당하는 반응기에서) 다른 한편으로는 필요시에 생성된 합성 혼합물의 분리를 수행하는 (일반적으로 반응기의 증류 장치 하류에서) 장치를 의미한다. 이용되는 가수분해 반응기는 메틸 포르메이트의 가수분해에 적합한 임의의 목적하는 반응기일 수도 있다. 증류 장치는 일반적으로 칼럼 형태이다. 이용되는 추출 장치는 바람직하게는 액체-액체 추출제 칼럼이다. 추출제의 서브-스트림을 단계 ii)를 수행하기 위해 제공된 증류 칼럼으로 공급하기 위한 연결 라인은 일반적으로 단계 ii)를 수행하기 위한 증류 장치 (2)와 단계 iv)를 수행하기 위한 증류 장치로부터 나온 추출제를 위한 배출관 사이에 배치된 관 형태이다.

<77> 본 발명의 바람직한 실시태양에서, 단계 ii)를 수행하기 위한 증류 장치 및 단계 iv)를 수행하기 위한 증류 장치는 단일 증류 장치로 배치된다. 후자는 일반적으로 칼럼 형태이다.

<78> 첨부 도면에서, 도 1 및 도 2는 선행 기술에 따른 무수 또는 실질적으로 무수 포름산의 제조를 위한 설비의 선도이다.

<79> 도 3 및 도 4는 본 발명에 따른 무수 또는 실질적으로 무수 포름산의 제조를 위한 설비의 선도이다.

<80> 연결 라인 또는 화살표 위에, 아래에 또는 나란히 있는 참조 번호는 일반적으로 해당하는 스트림의 주요 성분을 형성하는 성분에 해당한다. 스트림 내의 조성은 변할 수 있으므로, 이 참조 번호는 단지 안내의 의미로서만 제공된다. 여기서, (21)은 메틸 포르메이트, (22)는 물, (23)은 포름산, (24)는 메탄올, (25)는 추출제, (27)은 일산화 탄소를 나타낸다.

<81> 합성 반응기 (6), 가수분해 반응기 (1), 단계 ii)를 수행하기 위한 증류 장치 (2), 단계 iv)를 수행하기 위한 증류 장치 (4), 추출 장치 (3) 및 단계 vi)을 수행하기 위한 증류 장치를 포함하는 것이 선행 기술에 따른 방법을 수행하기 위한 도 1 및 도 2에 개략적으로 나타낸 설비 및 본 발명에 따른 방법을 수행하기 위한 도 3 및 도 4에 개략적으로 나타낸 설비의 공통점이다. 증류 장치 (2) 및 (4)는 공통 증류 장치 (7)로 배치될 수 있다.

<82> 본 발명에 따른 방법을 수행하기 위한 도 3 및 도 4에 나타낸 설비는 도 1 및 도 2에 나타낸 선행 기술의 설비와 대조적으로 추출제의 서브-스트림을 단계 iv)를 수행하기 위해 제공된 증류 칼럼 (2)로 공급하기 위한 연결 라인 (8)을 포함한다. 이러한 추출제의 서브-스트림은 증류 장치 (5)로부터 나온 추출제 스트림으로부터 취해지며, 유리하게는 냉각된다. 연결 라인 (8)은 공급 지점 (9)에서 단계 ii)를 수행하기 위한 증류 장치 (2)로 전개된다. 추출제의 서브-스트림에 대한 이러한 공급 지점 (9)은 가수분해 혼합물에 대한 공급 지점 (11) 위이면서 메탄올에 대한 제거 지점 (10) 아래인 증류 장치 내에 배치된다. 일반적으로, 추출제에 대한 공급 지점 (9)은 가수분해 혼합물에 대한 공급 지점 (11) 위의 2 내지 40개의 이론단, 특히 5 내지 20개의 이론 분리단에 위치한다.

<83> 본 발명은 실시예를 참고로 아래에 더욱 상세히 설명될 것이다.

### 실시 예

<84> 본 발명에 따른 예시적 실험은 도 4에 개략적으로 나타낸 설비에서 수행된다. 수성 포름산 5.3 kg/시간을 연속적으로 제조한다. 실험-설비 칼럼 형태인, 사용 증류 장치 (7)은 100 mm의 직경을 가지며 100 포종판 (bubble-cap plate)이 장치되어 있다. 해당하는 반응기 배출량은 20 kg/시간이다. 가수분해 혼합물은 45번째 판에서 도입되며, 소포제는 65번째 판에서 도입된다. 칼럼은 대기압 하에서 작동된다. 이용된 추출제는 N,N-디-n-부틸포름아미드이다. 200 g/시간의 추출제 스트림은 가수분해 혼합물에 대한 공급 지점 (11) 위의 20개의 판에 공급된다. 이는 발포가 완전히 억제될 수 있도록 한다. 이러한 측정은 가수분해 혼합물에 대한 공급 지점 (11) 위의 판이 실제 판 당 0.7 이론 분리단의 소포제 침가에 대한 일반적인 효능을 얻을 수 있도록 한다. 압력 손실은 판 당 2 mbar이다.

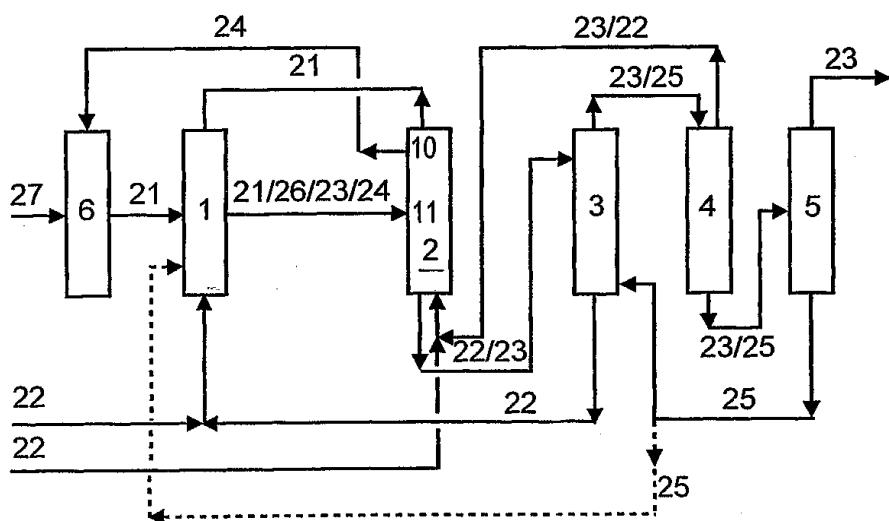
<85> 비교용:

<86> 소포제의 침가가 없으면, 가수분해 혼합물의 공급 지점 위 증류 장치 (2)에서 격렬한 발포가 일어난다. 발포는 기포 충전된 판의 판 효율을 실제 판 당 0.2 이론 분리단으로 감소시킨다. 압력 손실은 판 당 3.5 mbar이다.

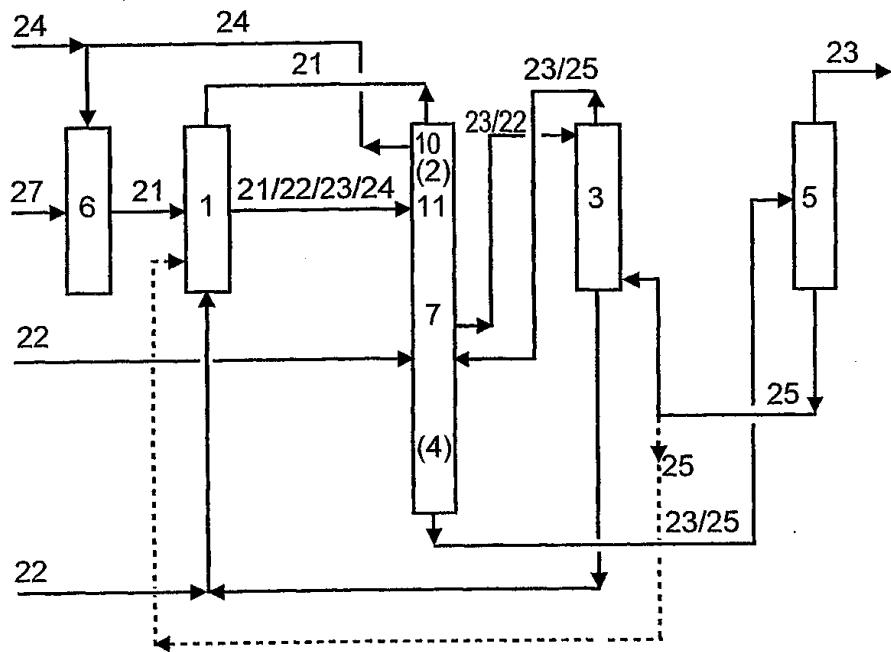
<87> 상기 실험은 본 발명에 따른 방법에서 이용된 추출제가 소포제로서 적합함을 나타낸다.

### 도면

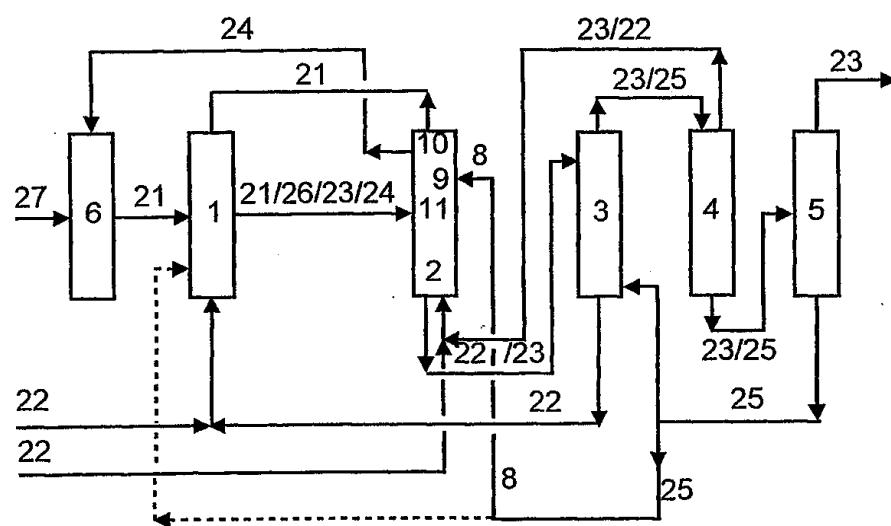
#### 도면1



도면2



도면3



도면4

