

제 1 장 서 론

1. 연구개요

1.1. 사업추진배경

증류(distillation)는 반응기에서 반응이 완료된 반응생성물을 분리시키는 가장 보편적인 방법이며 통상적으로 반응과 증류는 별개의 장치에서 수행된다. 그러나 반응을 증류탑에서 수행하며 생성물을 연속적으로 제거할 수 있으면 반응평형원리(Le Chatelier 원리)에 의해 정반응을 계속적으로 유도할 수 있으며 결과적으로 반응기에서의 평형상태보다 월등한 전환율을 얻을 수 있다. 또한 생성물이 분리됨으로써 부반응물 생성을 억제하는 효과가 있다. 반응과 동시에 혼합물을 생성물과 미반응물을 분리함으로써 공비혼합물 형성에 따른 증류 한계를 넘을 수 있고 반응열을 효과적으로 이용할 수 있으므로 에너지 효율면에서도 매우 유리하다.

반응과 증류를 한 개의 장치(증류탑)에서 동시에 수행하는 반응증류(reactive distillation) 공정이 반응효율을 향상시키고 부산물 생성량을 최소화할 수 있는 청정생산 공정이나 이러한 방법을 사용하기 위해서는 증류에 적합한 운전조건(온도, 압력) 내에서 반응이 진행되어야 하며 생성물과 미반응물이 효과적으로 분리되어야 한다. 대표적인 반응증류방법의 적용 예는 alcohol(methanol, ethanol, butanol)과 acetic acid로부터 에스테르화반응에 의한 acetate(methyl-, ethyl-, butyl-) 제조, methanol과 isobutene으로부터 MTBE 제조, ethanol과 isobutene으로부터 ETBE 제조, methanol과 2-methyl-1(or 2)-butene으로부터 TAME 제조, ethylene oxide와 물로부터 ethylene glycol 제조 등이며 한 개의 반응물이 과량으로 존재하는 액상반응에서 더욱 유리하다.

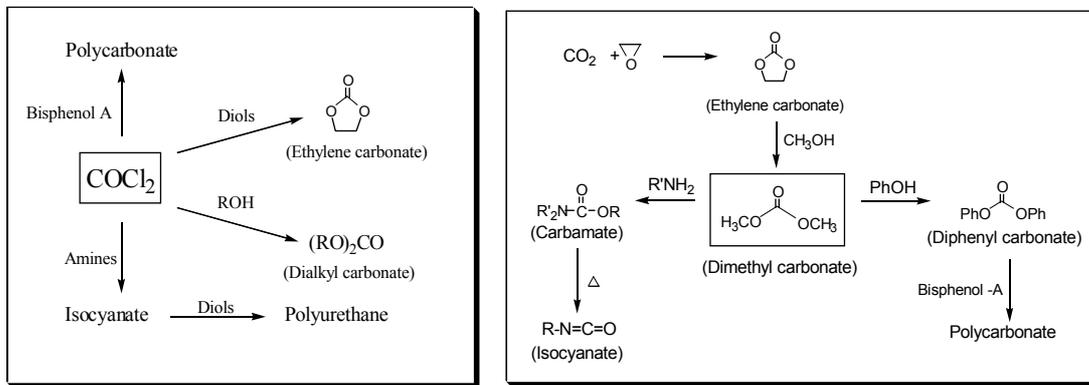
Ethylene carbonate(EC) 혹은 propylene carbonate와 alcohol과의 에스테르교환반응(transesterification)에 의한 dialkyl(dimethyl, diethyl) carbonate 제조에 반응증류방법을 사용하면 반응기에서의 평형상태보다 월등한 전환율을 얻을 수 있고 반응열을 효과적으로 제거함과 동시에 반응열을 활용하는 환경친화적인 청정공정을 확립할 수 있다.

1.2. Dimethyl carbonate(DMC) 특성 및 용도

Dialkyl carbonate 화합물중 dimethyl carbonate(DMC)는 상온에서 무색, 무취의 액상이며 최근 '환경친화적 화학제품'의 하나로 많은 주목을 받고 있다. DMC는 인체에 독성이 없을 뿐 아니라 대표적인 독성화합물인 phosgene을 대체할 수 있는 화합물이다. 또한 carbonylation이나 methylation 반응에 필요한 염화메틸, 디메틸황산과 같은 기존 독성원료를 대체할 수 있는 환경친화적 화합물이다. Phosgene은 대표적인 유독성 물질임에도 불구하고 독특한 반응성으로 인해 carbamates, isocyanates, polyurethanes(PU), dialkyl

carbonates, diaryl carbonates, polycarbonates(PC) 및 여타 정밀화학 제품의 원료로 연간 270만톤 이상이 사용되고 있으나 phosgene 자체의 맹독성, 부식성 그리고 phosgene을 원료로 사용함으로써 필연적으로 부생되는 HCl의 처리 등 많은 문제점을 내포하고 있다 (그림 1 참조). DMC를 phosgene의 대체물질로 사용할 경우 이러한 문제를 완전히 해결할 수 있으며 DMC의 제조와 이를 사용한 Non-phosgene route는 다음 그림 2와 같다. 아울러 DMC는 자동차용 연료의 옥탄가를 높이기 위한 첨가제로 사용할 수 있으며 산소 함량이 53%로 대표적인 옥탄가 향상제인 MTBE의 산소함량 보다 3배 이상 높아 DMC가 대규모로 생산될 경우 이의 수요는 폭발적으로 증가할 수 있다.

가솔린의 산소함량을 2% 이상 높이기 위하여 1990년도부터 사용되던 MTBE가 최근 수질오염을 야기 시키는 문제가 제기 되면서 1999년 3월 미정부는 2002년 말 이전에 MTBE를 가솔린에 첨가하지 못하도록 하였다.

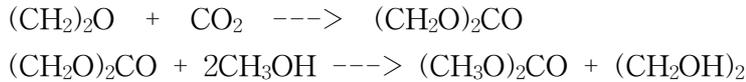


[그림 1-1] Phosgene process. [그림 1-2] DMC를 이용한 non-phosgene process.

1.3. DMC 제조공정

DMC의 제조방법으로는 상업화된 공정인 액상 Methanol 산화법(Enichem, Italy), Methyl nitrite법(Ube, Japan)이 있으며, 에스테르교환법(Bayer, Germany), 기상 메탄올산화법 (Dow, USA) 등이 상용화단계에 있고 메탄올 Carboxylation 방법, Urea법 등이 연구되고 있다. 현재 상업화된 공정은 메탄올과 CO를 사용하는 공정으로 DMC를 연료첨가제나 일반화학물질의 원료로 사용하기에는 경제성이 미치지 못하고 있다. 그러나 CO₂를 원료로 사용하는 에스테르교환법은 경제성이 우수하며 특히 반응증류공정을 채택할 경우, 환경친화적이면서도 경제성을 높일 수 있다.

한국과학기술연구원에서는 1990년대 중반 이후부터 기초연구를 시작하여 이미 상당수준의 연구가 진행된 상태에 있다. 다양한 DMC 제조방법중 CO₂를 활용할 수 있는 방법을 위주로 그 가능성에 대한 연구가 추진되었다. 대표적인 방법은 다음과 같은 2단계반응(1단계 : Ethylene carbonate 합성, 2단계 : DMC 합성)에 의한 에스테르교환법이다.



우리나라에서 DMC 제조공정을 수년내 상업화하는 경우, 위와 같이 ethylene oxide(EO)를 ethylene carbonate(EC)로 전환시킨 후, methanol과 반응시켜 DMC를 제조하는 방법이 가장 유리할 것으로 판단된다. 국내에서 ethylene oxide로부터 ethylene glycol(EG)을 생산하는 공장(호남석유화학, 현대석유화학, 삼성석유화학 등)이 가동 중이며 본 공정을 채택할 경우 부생되는 ethylene glycol은 생산품이 되는 장점이 있다. 특히 KIST의 본 연구실에서는 이 방법에 대해 그 동안의 연구결과로 다음의 기술력을 확보하고 있다.

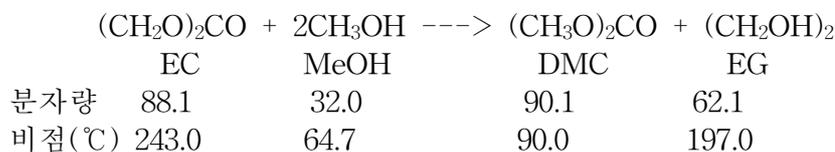
1단계 반응인 이산화탄소와 에폭사이드를 반응시켜 고리형 alkylene carbonate를 합성하는 반응에서 Lithium halide계, MnX_2/MX 계, 전이금속 할로겐화합물/Lewis base계 촉매 등이 우수한 반응특성을 나타냈으며 수율을 최고 98%까지 향상시켰다. 2단계 반응인 EC로부터 DMC를 합성하는 반응에서는 강염기성 알카리 금속(KOH, K_2CO_3 , LiOH, NaOH 등)이 우수한 활성을 보였으며 최적조건($\text{MeOH}/\text{EC} = 5$ 이상)에서 반응평형인 65%까지 EC의 전환율을 높이고 선택도는 98% 까지 높였으며 각 반응의 반응경로와 속도상수를 산출하였다. 주요 발표 실적은 다음과 같다.

제목	잡지명 / 특허번호	비고
Isolation of a pyridinium alkoxy ion bridged dimeric zinc complex for the coupling reactions of CO_2 and epoxides	Angewandte Chemie-International Edition, 4096, v. 39, (2000)	논문
Synthesis of dimethyl carbonate by vapor phase oxidative carbonylation of methanol over Cu-based catalysts	Journal of Molecular catalysis, 225-234, v. 170, (2001)	논문
The effects of catalyst composition on the catalytic production of dimethyl carbonate	Journal of Molecular Catalysis 315, vol 160, (2000)	논문
Preparation of alkylene carbonate using manganese halides as catalyst	미국 등록 (USP 6,160,130) 한국 출원(99-30400)	특허
Preparation of alkylene carbonate using indium halides and mixtures of same with lead halides as catalyst	미국 등록 (USP 6,156,909) 한국 출원 (99-30402)	특허
알킬렌카보네이트 합성용 고효율 촉매	미국 출원 (09/780235) 한국출원 (00-6402)	특허
금속할로겐 화합물과 피리딘 리간드로구성된	미국 출원 (09/780236)	특허

촉매에 의한 알킬렌카보네이트의 합성	한국출원 (00-6400)	
알킬렌카보네이트 제조 방법	한국출원 (01-7231)	특허
리튬할로젠을 촉매로 사용한 알킬렌카보네이트 제조방법	한국출원 (99-30399)	특허

1.4. 반응증류에 의한 DMC 제조공정

Ethylene carbonate(EC)와 methanol(MeOH)과의 에스테르교환반응에 의한 DMC 제조반응의 반응식 및 각 화합물의 분자량과 비점은 다음과 같다.



기초실험결과 위 반응은 상온 이상의 온도와 적절한 촉매하에서 비교적 빨리 평형에 도달하며 생성물인 DMC의 비점이 EC와 큰 차이를 보여 쉽게 분리될 수 있는 특성을 보이고 있다. 또한 증류탑의 운전온도인 60 ~ 150°C 범위 반응이 일어날 수 있으므로 반응증류를 사용할 수 있는 적절한 시스템이 된다. 생성물 DMC는 과량으로 투입된 MeOH과 공비혼합물을 형성하여 증류탑 상부로 배출되고 탑 상부에서 투입된 EC는 탑 하부로 이동하는 동안 MeOH와 연속으로 반응하여 부산물 EG와 더불어 탑 하부로 배출되게 된다. 반응과 증류를 동시에 수행하면 반응증류의 장점인 반응평형을 정반응쪽으로 이동시켜 EC의 전환율과 DMC의 수율을 향상시킬 수 있다.

1.5. 관련 시장 규모

DMC는 현재 유기용매, 정밀화학제품 중간체, 이차전지의 전해질 용매 등으로도 이용되고 있으나 그 수요는 아직 크지 않아 세계적으로 연간 13만톤에 불과하지만 Non-phosgene 공정이 빠른 속도로 확산되고 있어 2007년까지는 DMC의 생산규모가 Non-phosgene polycarbonate(PC) 제조용으로 만으로도 50만톤/년에 이를 것으로 예상되고 있다. DMC 활용기술이 개발되어 DMC가 현재 수질오염 문제를 제기하고 있는 MTBE를 대신하는 연료첨가제로 사용될 경우에는 그 수요는 세계적으로 수백만톤/년에 달할 것으로 예상되고 있다. (참고자료 : Amoco, "Review of DMC Manufacture and its Characteristics", Energy and Fuel, 11, 2-29 (1997), "DMC 製造工程に見る クリーンテクノロジー", 化學裝置(日), 5-59 (1997))

국내수요는 현재 이차전지의 전해액 용매로 사용되고 있으며 사용량은 수십톤에 그치고 있다. 그러나 국내 상용생산이 이루어지면 수만톤에 이르는 폴리카보네이트 생산공정을 교체하게 될 것이다.

2. 문헌조사

2.1. 특허비교

2.1.1 EC+MeOH > DMC+EG 균일계 촉매 특허

	Catalyst	원특허	
1	alkaline earth metal halides	USP 5498743	UP-*(1997)
2	homogeneous catalyst selected from the group consisting of tertiary phosphine, tertiary arsine, tertiary stibine, a divalent sulfur compound and a selenium compound	USP 4734518	UP-15(1998)
3	Zi, Ti, Sn oxides, salts or complexes	일본특개소 63-41432(USP 4661609)	USP-17(1987)
4	cyclic amidines	Japan Kokai 106436/84 일본특개소 59-106436 (USP 4681967, 데 110629B, DE 3366133G)	UP-*(1998?)
5	제 V족 원소함유 루이스 염기 및 에폭시드 또는 환상 아미딘 등	일본 특개소 59-106436	
6	제 4급 지방족 아민	일본 특공소 59-28542	
7	quaternary phosphonium salts	Japan Kokai 10144/81 일본 특개소 56-10144	
8	phospine compounds	Japan Kokoku 4381/86 일본 특개소 55-64551	
9	mixture of a Lewis acid with an nitrogen containing organic base	Japan Kokoku 22698/85 일본 특개소 55-64550	
10	tin alkoxides	Japan Kokoku 40708/81 일본 특개소 54-63023	
11	alkali metals or basic compounds containing alkali metals	Japan Kokoku 16267/86 일본 특개소 54-48715 (1979, USP 4181676) USP 3642858 EP 274953	

12	tallium compounds	Japan Kokoku 27658/85 일본 특개소 54-48716 (USP 4307032)	
13	alkoxides of zinc, aluminum and titanium	Japan Kokoku 22697/85 일본 특개소 54-148726	
14	tertiary aliphatic amines (3급 지방족 아민)	Japan Kokoku 28542/84 일본 특개소 51-122025 (USP 4062884)	
15	아민류, 포스핀류, 이러한 4급염	일본 특개소 52-118763 일본 특공소 51-141871	
	Mixed metal	EP-A-1 478073	
	alkyl halides in dipolar aprotic solvents	J. Org. Chem. 49(b) 1122-1125(1984)	
	유기동, 유기주석, 전이 금속	Chem. Lett. p.1261(1979)	

2.1.2. 균일계 촉매 사용 - 최상결과 비교

	촉매			반응기	반응조건				반응결과			부반응
					온도	압력	MeOH/EC	유량	전화율	DMC 선택도	EG 선택도	
UP-7 Amoco	potassium carbonate			single stage Extract. Col. w/octane solvent	95 °C	80 psig	2/1 (원료조성)		EC 43~64. 4% MeOH 69~45. 5%	~80% 수율 39~50.3		
UP-15 Texaco	tri-n-butylphosphine	(100g/2kg -rxt)		tubular reactor 50cc	100 °C	100 psig	wt. ratio 64.9/34.2 mol ratio 5.22/1	25cc/hr	57.3%	~90	~90	ethylene glycol methylether
UP-17 Texaco	zirconium diperchlorate	(50g/1kg)		flow reactor 50cc	130 °C	100 psig	mol ratio 3:1	25cc/hr	55.3%	~89	~98	
JP-7 旭化成	NaOH	0.01 중량%	u=0.5 (수분량)	500 ml flask	60 °C		6	30분 반응	67.0%	99% 이상	99% 이상	
JP-7 旭化成	NaOH	0.03 중량%	u=0.5 (수분량)	500 ml flask	60 °C		6	5분 반응	67.0%	99% 이상	99% 이상	
JP-10 帝人	트리아소프로폭시사마 륨	1.5g/(17.6 + 17.0)g		100 ml flask	100 °C		2.65	1.5 hr	74.5%	>100% ? 수율70%		2HE 상당량
JP-11 帝人	트리에도기시란탄	1.5g/(17.6 + 17.0)g		100 ml flask	100 °C		2.65	1.5 hr	82.0%	>100%?		2HE 상당량
JP-11 帝人	Nd ₂ (CO ₃) _{3.8} H ₂ O	1.5g/(17.6 + 32)g		100 ml flask	150 °C		5	1 hr	78.7%	91%		2HE 상당량

<UP-5>

Henkel

2003/1/6 abs DMC/특허검토

	촉매			반응기	반응조건				반응결과			부반응
					온도	압력	MeOH/EC	유량	전화율	DMC 선택도	EG 선택도	
	sodium methanolate, tetraisopropyl or thotitanate			packed column	60-25 0 °C		MeOH/dial kylcarbona te : 4/1					

* production of higher dialkyl carbonates

<UP-7>

Amoco

	촉매			반응기	반응조건				반응결과			부반응
					온도	압력	MeOH/EC	유량	전화율	DMC 선택도	EG 선택도	
	alkali metal carbonate alkali metal hydroxide sulfated PS resins			Extract. Col. w/ solvent								
ex1	postassium carbonate			single stage Extract. Col. w/octane solvent	95 °C	80 psig	2/1 (원료조성)	25cc/hr	EC 45% MeOH 26.8%	80.2% 수율	36.1	
ex3	potassium carbonate			single stage Extract. Col. w//octane solvent	95 °C	80 psig	2/1 (원료조성)		EC 43~64.4% MeOH 69~45.5%	수율	39~50.3	

* ex2 : PC+ MeOH >

<UP-15>

Texaco

	촉매			반응기	반응조건				반응결과			부반응
					온도	압력	MeOH/EC	유량	전화율	DMC 선택도	EG 선택도	
	tertiary phosphines arsines and stibines, bivalent sulphur and selenium comp. bivalent sulfide(diphenyl sulfide and phenyldisulfide) bivalent selenide(diphenylsele nide and phenyl diselenide)				20~200℃ (50-150)	0-5000 psig (50)	mol ratio 1:1-5:1					
ex1	tri-n-butylphosphine (100g/2000g-rxt)			tubular reactor 50cc	100 ℃	100 psi	wt. ratio 64.9/34.2 mol ratio 5.22/1	25cc/hr	57.30%	~90	~90	ethylene glycol methylet her

<UP-17>

Texaco

	촉매			반응기	반응조건				반응결과			부반응
					온도	압력	MeOH/EC	유량	전화율	DMC 선택도	EG 선택도	
	Consisting of Zirconium, Titanium, Tin				20~250 °C (50-150)	0-5000 psig (50)	mol ratio 2:1-5:1					
ex1	Zirconium acetylacetonate (50g/1kg feed)			flow reactor 50cc	130 °C	100 psi	mol ratio 3:1	25cc/hr	25.9	98	92	
ex10	Zirconium diperchlorate (50g/1kg feed)			flow reactor 50°C	130 °C	100 psi	mol ratio 3:1	25cc/hr	55.3	89	98	

<UP-19>

Bayer

	촉매			반응기	반응조건				반응결과			부반응
					온도	압력	MeOH/EC	유량	전화율	DMC 선택도	EG 선택도	
	thallium compound (0.001-1% of feed)				50~250 °C(60-220)		mol. ratio 1:1-10:1					
	thallium carbonate (0.2g/1142 g feed)			autoclave & distill	150 °C		mol. ratio 5:1		~70%	98~99%	98~99 %	

<JP-7> 旭化成공업

	촉매			반응기	반응조건				반응결과			부반응
					온도	압력	MeOH/EC	유량	전화율	DMC 선택도	EG 선택도	
	모든 균일계 촉매	촉매량 0.001~0.5 중량%	u=물/촉매<4		0~350℃ (20-200)	0-20 kg/cm ²	mol ratio 0.2~20					
ex1	NaOH	0.01 중량%	u=0.5	500 ml flask	60 ℃		6	30분 반응	67%	99% 이상	99% 이상	
비교 1	NaOH	0.01 중량%	u=10	500 ml flask	60 ℃		6	30분 반응	19%	85%	83%	
ex5	NaOH	0.01 중량%	u=0.5	500 ml flask	60 ℃		6	5분 반응	67%	99% 이상	99% 이상	

<JP-10> 帝人주식회사

	촉매			반응기	반응조건				반응결과			부반응
					온도	압력	MeOH/EC	유량	전화율	DMC 선택도	EG 선택도	
	스칸듐, 이트륨, 란타니드 및 아쿠치니도의 3B족 희토류 원소의 알콕시드, 특히 이트륨, 랜턴, 세륨, 네어지니움, 사마륨의 알콕시드				40~300℃	? kg/cm ²						
ex1	트리소프로폭시사마륨		0.5g/(17.6 + 17.0)g	100 ml flask	100 ℃		2.65	1.5 hr	74.5%	>100 ? 수율 70%		2HE 상당량
ex2	트리소프로폭시사마륨		0.5g/(17.6 + 17.0)g	100 ml flask	100 ℃		2.65	1.5 hr	82%	>100% ?		2HE 상당량

<JP-11> 帝人주식회사

	촉매			반응기	반응조건				반응결과			부반응
					온도	압력	MeOH/EC	유량	전화율	DMC 선택도	EG 선택도	
	스칸듐, 이트륨, 란타니드 금속 및 아쿠치니도 금속의 탄산염				40~300℃ (50~250)	? kg/cm ²						
ex1	La ₂ (CO ₃) ₃	1.5g/(17.6 + 32)g		100 ml flask	150 ℃		5	1 hr	54%	>97.2% ? 수율52.8%	88.0%	2HE 상당량
ex2	Na ₂ (CO ₃)• 8H ₂ O	0.5g/(17.6 + 32)g		100 ml flask	150 ℃		5	1 hr	78.7%	91% ?		2HE 상당량

2.1.3. EC+ MeOH > DMC+ EG 불균일계 촉매특허

	Catalyst	원특허	
1	IIIA metal(alumina) oxide gamma-alumina, Pseudoboehmite alumina, Cs-alumina	USP 6207850 B1	UP-2(2001)
2	amorphous aluminosilicate catalyst including alkali and/or alkaline earth metal - amorphous cesium aluminosilicate	WO 01/56971 A1	PCT-1(2001)
3	V or VI metal oxide	USP 6166240	UP-3(2000)
4	Complex salt catalyst: Ax(MyOz) A - alkali or alkaline earth metal M - Group 5 or 6 transition metal O - oxygen Na ₂ W ₄ , Na ₂ Mo ₄	USP 6162940	UP-4(2000)
5	zeolite supported alkali and/or alkaline earth metal	WO 00/73256 A1	PCT-2(2000)
6	alkaline earth metal halides	USP 5498743	UP-7(1996)
7	zeolites ion-exchanged with alkali metal and/or alkaline earth metal	USP 5436362	UP 9(1995)
8	rare earth metal(yttrium, lanthanum, cerium,...)oxide	USP 5430170	UP-10(1995)
9	MgO	Japan Unex. Patent Appl. 6(1994)-107,601	JP-*(1994)
10	(MgO/Al ₂ O ₃) hydrotalcites	Japan Unex. Patent Appl.3(1991)-44,354	
11	mixed metal oxide catalyst	EP App. 0478073 A2	EP-*(1990?)
12	bivalent sulfur or bivalent selenium compounds	USP 4734518	UP-15(1998)
13	phospines, stibines, arsines, divalent sulphur compounds, selenium compounds, onium salts	EP 180387 USP 4734518	EP-*(?) UP-15(1988)

14	Zi, Ti, Sn oxides, salts or complexes	USP 4661609	UP-17(1987)
15	ion exchange rsins, alkali and alkaline earth silicates impregnated into silica and certain ammonium exchanged zeolites	USP 4691041	UP-16(1987)
16	ion exchanger resins with functional groups from tertiary amines, quaternary ammonium groups	USP 4691041 USP 4349486 JA 6/3238043 EP 298167	UP-16(1987) UP-*(?) UP-18(1977) JP-*(?) EP-*(?)
17	nitrogen-containing bases : secondary or tertiary amines	USP 4062884	UP-18(1977)
18	hydrides, oxides, hydroxides, alcoholates, amides or salts fo alkali potassium, rubidium and caesium	USP 3803201	UP-*(?) UP-*(?) UP-*(?)
	free organic phosphines or organic phosphines supported on partially cross-linked polystyrene	J. Molec. Catal 67:389-399(1991)	*(1991)
	alkyl halides in dipolar aprotic solvents	J. Org. Chem. 49(b) 1122-1125(1984)	*(1984)

1	주기율 3B족 금속 알콕시 화합물 -Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U	일본특개평 9-278689	JP-6
2	주기율 3B족 금속 알콕시 화합물-Sc, Y,(란탄니드)La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, (아쿠치니도) Ac, Th, Pa, U	일본특개평 9-110744	JP-10
3	코발트 이트륨계 혼합 산화물 촉매	일본특개평 8-176071(1996)	JP-*
4	산화아연	일본특개평 8-59560(1996)	JP-13
5	망간산화물	일본특개평 59559(1996)	JP-14
6	비스무스산화물	일본특개평 8-59558(1996)	JP-15
7	3B 일족(이트륨, 사마륨) 산화물	일본특개평 7-330685(1995)	JP-16
8	카르본산 관능기를 갖는 이온교환수지의 카르본산의 플루톤을 테트라 알킬 암모늄 양이온에 교환한 이온교환수지	일본특개평 7-112134(1995)	JP-17
9	알칼리 금속에 이온교환한 양이온 교환수지-양이온: 칼륨, 루비듐, 세슘, 헤테로폴리산	일본특개평 6-343871(1994)	JP-18
10	-텅스텐산화물 또는 몰리브덴산화물 -플로톤의 일부 혹은 전부가 양이온 치환	일본특개평 6-336463(1994)	JP-19
11	4등급 암모늄을 관능기로하여 OH ⁻ , AlO ₂ ⁻ , SiO ₃ ²⁻ , HCOO ⁻ , SH ⁻ , MoO ₄ ²⁻ , TeO ₃ ²⁻ , P ₃ O ₁₀ ⁵⁻ , BO ²⁻ , H ₂ PO ₄ ⁻ , S ₂ O ₄ ²⁻ , CNO ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SiF ₆ ²⁻ 등 으로 구성된 음이온교환수지	일본특개평 6-336462(1994)	JP-20
12	음이온교환수지가 제3등급 아민기 또는 아민기 또는 제4등급 암모늄기를 갖는 수지	일본특개평 6-336461(1994) 일본특개평 6-336460(1994)	JP-21 JP-22
13	산화아연 등의 금속산화물	일본특개평 6-239806(1994) 일본특개평 6-238165(1994)	JP- JP-25
14	M/MgO	일본특개평 6-238165(1994)	JP-23
15	IIIB족 원소의 산화물 - Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ac, Th, Pa, U	일본특개평 6-211751(1994)	JP-25
16	알칼리 토류금속의 알카리성 화합물 -칼륨 및 바륨 화합물	일본특개평 6-48993(1994)	JP-26
17	카르본산형 양이온 교환수지	일본특개평 6-345696(1994) 일본특개소 64-31737(1998)	

18	함질소 복소환의 4급염을 함유한 고체촉매	일본특개평 5-78284(1993)	JP-28
19	납 화합물	일본특개평 4-9356(1992)	
20	MgO+ Al ₂ O ₃ 하이드로탈사이트 화합물	일본특개평 3-44354(1991)	
21	함질소 복소환기를 갖는 고체촉매	일본특개평 2-219978(1990)	
22	제4급 암모늄기 또는 제 3급 아민기를 가지는 고체 알칼리성 음이온 교환수지 -음이온 지정(Cl ⁻ , Br ⁻ , HCO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻) *수분 150 ppm 이하	일본특개평 3-109358(1991) 일본특개소 64-31737(1989) 일본특개소 63-238043(1988) 일본특공소 59-28542(1984)	
23	3급 아민 또는 4급 암모늄기를 갖는 이온교환수지, 강산성 또는 약산성 이온수지, 실류 금속의 규산염, 암모늄 교환 제올라이트로부터 선택된 고체 촉매	일본특개소 64-31737(1998, USP 4691041)	
24	4급 암모늄기를 갖는 고체 강염기성 음이온 교환체 산성이온교환수지?	일본특개소 63-41432(1988)	
25	지르코늄, 티탄, 주석의 산화물	일본특개소 63-238043(1988)	
26	실리카 이산화티타늄 고체 산촉매	일본특공소 61-5467(1986) 일본특개소 54-125617(1979)	
27	제3급 지방족 아민기를 함유한 약염기성 이온교환수지	일본특공소 59-28542(1984)	
28	탈륨촉매	일본특개소 54-48716(1979)	
29	산화마그네슘을 10~90% 함유한 복합산화물 이용	유럽특허공개 478073	

2.1.4. 불균일계 촉매 사용-최상결과 비교

	촉매			지지체	반응기	반응조건				반응결과			부반응
						온도	압력	MeOH/EC	유량	전화율	DMC 선택도	EG 선택도	
UP-2 Mobile oil	pseudoboehmite alumina	80-120 mesh			fixed bed, down-flow trickle-bed, tubular(1/2B)	149℃	100 psig	4	1	53.2	99.1	97.3	5.9
UP-9 Chiyoda	alkali(K, Na, Ca)ion exchanged A-zeolite having SiO ₂ /Al ₂ O ₃				liquid phase flask, batch	50℃	atm.	4		K-ion : 54.9	~100	~100	
UP-9 Chiyoda	K-ion exchanged Azeolite having SiO ₂ /Al ₂ O ₃				CSTR	120℃	10 kg/cm ²	4	LHSV : 0.3 hr-1	42.5			
UP-16 Texaco	Ambelyst A-16				0.625"D×29"L Tubular reactor : 130 CC 100 CC-Cat.	110℃	100 psig	3.97(mol basis)	100cc/hr LHSV 1.1	52.40%	96.7		
PCT-Mobil Oil	amorphous cesium aluminosilicate	cesium carbonate(0.1N, 3L)	18.1 wt% Cs 375m ² /g BET	75g(522m ² /g)silica alumina	1/2" D Fixed bed reactor 10cc(60-80 mesh cat.)	149℃	100 psig	3.83	1.0 LHSV	43.2	100	HEMC 7.3%	

	촉매			지지체	반응기	반응조건				반응결과			부반응
						온도	압력	MeOH/EC	유량	전화율	DMC 선택도	EG 선택도	
PCT-2 Mobil oil	Cs-ZSM-5	cesium 25wt%				149℃	100 psig	4:01	1.0 h ⁻¹	(EC)50 %	97%	100%	HE MC
JP-13 三菱 化學	삼화아연	3g/(35.2 EC+ 128 MeOH)			300 ml autoclave	140℃	8.5 kg/cm	10	6 hr	75.8%(E C기준)	98.60%		
JP-17 三井東 壓	이온교환수지:2g/(1 0.21 EC+ 16.2 MeOH)	2g/(10.21 EC+ 16.0 2 MeOH)			70 ml autoclave	140℃	5 kg/cm ²	~4.4	3 hr	61.8%(E C기준)			

<UP-2>

Mobil Oil

2003/5/15 abs DMC/특허검토

	촉매			지지체	반응기	반응조건				반응결과			부반응
						온도	압력	MeOH/EC	유량	전화율	DMC 선택도	EG 선택도	
	IIIa metal (alumina) oxide	hydroxly group(0.1~30 wt%)	octahedral structure			20~300 °C(60~175)	14~400(50~400) psig	1~20(2~8)	LHSV : 0.1~40(0.5~10) /hr				HEMC
ex3	pseudoboehmite alumina	80-120 mesh			fixed bed, down-flow trickle-bed, tubular(1/2B)	135°C	100 psig	4	1	46.4	98.9	99.8	7.3
"	"	"			"	149°C	100 psig	4	1	53.2	99.1	97.3	5.9
"	gamma alumina	"			"	135°C	100 psig	4	1	30.4	99.1	96.9	6.9
"	"	"			"	149°C	100 psig	4	1	43.8	91.9	83.4	3.8
"	Cs-alumina	"			"	135°C	100 psig	4	1	32.6	96.1	95.7	7.0
"	"	"			"	149°C	100 psig	4	1	45.8	92.9	87.9	4.2

<UP-3>

Mobil oil

	촉매			지지체	반응기	반응조건				반응결과			부반응
						온도	압력	MeOH/EC	유량	전화율	DMC 선택도	EG 선택도	
	Group 5 or 6 metal oxide : Mo, W			Silica alumina, etc.		20~300 °C (60~175)	14~400(50~400)psig	1~20(2~8)	LHSV : 0.1~40(0.5~10)/hr				HEMC
ex2	MoO ₃ (10%)SiO ₂	80-120 mesh			fixed bed, down-flow trickle-bed, tubular(1/2B)	149 °C	100 psig	3.9	1	29	92.7	100	12.8
"	"				"	163 °C	100 psig	3.9	1	41.5	95.6	99.6	7.9
"	"				"	149 °C	100 psig	3.9	0.5	43	94.5	99.4	10.3

<up-4>

Mobil Oil

	촉매			지지체	반응기	반응조건				반응결과			부반응
						온도	압력	MeOH/EC	유량	전화율	DMC 선택도	EG 선택도	
	Complex Salt Cat Ax(MyOz) A: alkali or alkaline earth methal M:Group 5 or 6 transition metal	alkali metal: K, Na, Cs, Group 5 tr-M:V, Nb, Ta Group 6 tr-M: Mo, W	Na ₂ WO ₄ , Na ₂ MoO ₄	Silica alumin a, etc.		20~300 °C(60~175)	14~400(50~400) psig	1~20 (2~8)	LHSV : 0.1~40(0.5~10) /hr				HEMC
ex3	Na ₂ WO ₄ /SiO ₂	80-120 mesh			fixed bed, down-flow trickle-bed, tubular(1/2B)	149°C	100 psig	3.85	1	38.9	94.3	100	11.2
"	"				"	163°C	100 psig	3.85	1	39.3	96.3	100	8.9
"	Na ₂ WO ₄ /SiO ₂				"	149°C	100 psig	3.95	1	38.9	90.7	97.7	11.3
"	"				"	163°C	100 psig	3.95	1	42.3	92.5	95.6	6.3

<UP-9> Chiyoda

	촉매			지지체	반응기	반응조건				반응결과			부반응
						온도	압력	MeOH/EC	유량	전화율	DMC 선택도	EG 선택도	
	ion exchanged zeolited	exchanged with alkali metal ion and/or alkali earth metal ion	K, Rb, Cs	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ : 2~3	liquid phase	20~200℃		0~40					
ex1	alkali(K, Na, Ca)-ion exchanged A-zeolite having SiO ₂ /Al ₂ O ₃				flask, batch	50℃	atm.	4		K:54.9	~100	~100	
ex5	K-ion exchanged Azeolite having SiO ₂ /Al ₂ O ₃				CSTR	120℃	10 kg/cm ²	4	LHSV : 0.3 hr ⁻¹	42.5			

<UP-10> Nippon Shokubai

	촉매			지지체	반응기	반응조건				반응결과			부반응
						온도	압력	MeOH/EC	유량	전화율	DMC 선택도	EG 선택도	
	rate earth oxide	yttrium oxide lanthanum oxide cerium oxide praseodymium oxide neodymium oxide	K, Rb, Cs	100~300 m ² /g									
ex1	yttrium oxide 10wt% of feed			58m ² /g	autoclave	100℃		2	2 hrs	59%EC 45% MeOH	30/59	32/59	

<UP-14>

Texaco

	촉매		지지체	반응기	반응조건				반응결과			부반응
					온도	압력	MeOH/EC	유량	전화율	DMC 선택도	EG 선택도	
	phosphine bound polymer	triphenyl phosphine	Styrene-DVB' copolymer(2~2 0% cross linked)		50~150℃	0~5000 psig	wt ratio 1:1~5:1			~98%	~98%	
ex1	25 g(2% cross linked 3.1 mmol Ph3P/g polymer, 20-60 mesh)			50 cc Tubular reactor	125℃	100 psig	4 (mol basis)	25 cc/hr LHSV : 0.5	34.40%	~98%	32/59	prd : DMC/EG/E C/MeOH 21.4/13.5/2 6.8/36.9

<UP-16>

Texaco

	촉매	지지체	반응기	반응조건				반응결과			부반응
				온도	압력	MeOH/EC	유량	전화율	DMC 선택도	EG 선택도	
	ion ex. Resins(tertiary amine, quaternary ammonium, sulfuric acid, carboxylic acid) alkali and alkaline earth silicates impregnated into silica and ammonium ex. Zeolites		Flow reactor	0-150 °C(60-120)	0~5000 psig(50)	2/1~5/1					
ex1	ion ex. resin containing ternary amine functional groups		0.625" D×29" L Tubular reactor	80 °C	100 psig	3.97 (mol basis)	100 cc/hr	~37 %			prd : DMC/EG/E C/MeOH 21.4/13.5/2 6.8/36.9
ex XV	Amberlyst A-16		0.625" D×29" L Tubular reactor : 130 CC -100 CC-Cat.	110 °C	100 psig	3.97 (mol basis)	100 cc/hr LHSV 1.1	52.40%	96.7		

<PCT-1> Mobil Oil

	촉매			지지체	반응기	반응조건				반응결과			부반응
						온도	압력	MeOH/EC	유량	전화율	DMC 선택도	EG 선택도	
	amorphous aluminosilicate catalyst containing alkali and/or alkaline earth metal	potassium, sodium, cesium(0.1~50 wt%)		100 m ² /g		20-300 °C (60-175)	14-4000 psig (50-400)	1~20 (2~8)	0.1~40 LHSV (0.5-10)				
ex1	amorphous cesium aluminosilicate	cesium carbonate(0.1N, 3L)	18.1 wt% Cs 375 m ² /g BET	75g(522 m ² /g) silica alumina	1/2" D Fixed bed reactor 10cc(60-80 mesh cat.)	149 °C	100 psig	3.83	1.0 LHSV	43.2	96.1	100	HEMC 7.3%

<PCT-2> Mobil oil

	촉매		지지체	반응기	반응조건				반응결과			부반응
					온도	압력	MeOH/EC	유량	전화율	DMC 선택도	EG 선택도	
	zeolite supported alkali and/or alkaline earth metal	cesium	Zeolite (ZSM-5, beta, -22,-23,-48,-35,-11,-12, Mordenite Faujasite, zeolite USY, MCM-22,-49,-56, SAPO		20-300 °C (60-175)	14-4000 psig (50-400)	1~20 (2~8)	0.1~40 LHSV (0.5-10)				
ex1	Cs-ZSM-5	cesium 25wt%			149 °C	100 psig	4:01	1.0 h ⁻¹	(EC)50%	97%	100%	HEMC

<JP-6> 제인

	촉매		지지체	반응기	반응조건				반응결과			부반응
					온도	압력	MeOH/EC	유량	전화율	DMC 선택도	EG 선택도	
	3B족 금속의 알콕시 화합물	- Sc, Y - La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu - Ac, Th, Pa, U		Distillation Column	70-100 °C	0~4 bar						
ex1	트리아소프로옥시 네오덱스로부터 이리 반응조성물로 리간드 교환촉매	Nd		Distillation Column	탐정 : 64 °C	상압						

<JP-12> 三菱化機

	촉매		지지체	반응기	반응조건				반응결과			부반응
					온도	압력	MeOH/EC	유량	전화율	DMC 선택도	EG 선택도	
	균일/불균일			유통식 반응기	30-300 °C (50~200)		2~10	LHSV 0.2~10/hr				
ex1	Co/Y 펠릿			유통식 고정상 반응기	130 °C	9 kg/cm ²	~2	LHSV 3/hr	40.8%(E C기준)			

<JP-13> 三菱化薬

	축매		지지체	반응기	반응조건				반응결과			부반응	
					온도	압력	MeOH/EC	유량	전화율	DMC 선택도	EG 선택도		
	불균일계 산화아연		EC에 대해 0.01~1		회분식 혹은 관형고정식	50-300 ℃ (100~200)	20 kg/cm ²	0.2~20	0.2~20 hr				
ex1	산화아연: 3g/(35.2 EC+ 128MeOH)				300 ml autoclave	140 ℃	8.5 kg/cm ²	10	2 hr	38.6% (EC기준)	98.40%		
ex2	산화아연: 3g/(35.2 EC+ 128MeOH)				300 ml autoclave	140 ℃	8.5 kg/cm ²	10	6 hr	74.8% (EC기준)	98.60%		

<JP-14> 三菱化薬

	축매		지지체	반응기	반응조건				반응결과			부반응	
					온도	압력	MeOH/EC	유량	전화율	DMC 선택도	EG 선택도		
	망간산화물 MnO, Mn ₂ O ₃ , MnO ₂		EC에 대해 0.01~1		회분식 혹은 관형고정식	50-300 ℃ (100~200)	20 kg/cm ²	0.2~20	0.2~20 hr				
ex1	산화망간: 3g/(35.2 EC+ 128MeOH)				300 ml autoclave	140 ℃	8.5 kg/cm ²	10	2 hr	69.1% (EC기준)	99.60%		
ex2	이산화망간: 3g/(35.2 EC+ 128MeOH)				300 ml autoclave	140 ℃	8.5 kg/cm ²	10	2 hr	67.2% (EC기준)	98.90%		

<JP-15> 三菱化薬

	촉매			지지체	반응기	반응조건				반응결과			부반응
						온도	압력	MeOH/EC	유량	전화율	DMC 선택도	EG 선택도	
	산화비스무스		EC에 대해 0.01~1		회분식 혹은 관형고정식	50-300 ℃ (100~200)	20 kg/cm ²	0.2~20	0.2~20 hr				
ex1	산화비스무스: 3g/(35.2 EC+ 128MeOH)				300 ml autoclave	140 ℃	8.5 kg/cm ²	10	2 hr	56% (EC기준)	99.60%		

<JP-16> 三菱化薬

	촉매			지지체	반응기	반응조건				반응결과			부반응
						온도	압력	MeOH/EC	유량	전화율	DMC 선택도	EG 선택도	
	3B족의 금속 산화물-이트리움 및 사마륨		EC에 대해 0.01~1		회분식 혹은 관형고정식	50-300 ℃ (100~200)	20 kg/cm ²	0.2~20	0.2~20 hr				
ex1	산화사마륨: 1.5g/(17.6 EC+ 64 MeOH)				50 ml autoclave	140 ℃	8.5 kg/cm ²	10	2 hr	58.2% (EC기준)	99.50%		
ex1	이산화망간: 0.9g/(17.6 EC+ 64 MeOH)				50 ml autoclave	140 ℃	8.5 kg/cm ²	10	2 hr	65% (EC기준)	99.70%		

<JP-17> 三井東壓

	촉매			지지체	반응기	반응조건				반응결과			부반응
						온도	압력	MeOH/EC	유량	전화율	DMC 선택도	EG 선택도	
	카르본산 관능기를 갖는 이온교환수지의 카르본산의 플루톤을 테트라 알킬 암모늄양이온에 교환한 이온교환수지				회분식	0-200 °C (50~150)	20 kg/cm ²	0.5~25	1~15hr (~1hr)				
ex1	이온교환수지: 2g/(10.21 EC+ 16.02 MeOH)				70 ml autoclave	100 °C	5 kg/cm ²	~4.4	3 hr	42.5% (EC기준)			
ex8	이온교환수지: 2g/(10.21 EC+ 16.02 MeOH)				70 ml autoclave	140 °C	5 kg/cm ²	~4.4	3 hr	61.8% (EC기준)			

<JP-18> 三井東壓

	촉매			지지체	반응기	반응조건				반응결과			부반응
						온도	압력	MeOH/EC	유량	전화율	DMC 선택도	EG 선택도	
	알칼리 금속에 이온교환한 양이온 교환수지 -양이온 : 칼륨, 루비듐, 세슘				회분식	0-200 °C (50~150)	20 kg/cm ²	0.5~25	1~15hr (~1hr)				
ex7	루비듐 이온교환수지: 2g/(8.81 EC+ 16.02 MeOH)				70 ml autoclave	100 °C	5 kg/cm ²	~5	3 hr	31.8% (EC기준)			

<JP-19> 三井東壓

	촉매			지지체	반응기	반응조건				반응결과			부반응
						온도	압력	MeOH/EC	유량	전화율	DMC 선택도	EG 선택도	
	헤테로폴리산 -텅스텐산화물 또는 몰리브덴산화물 -플로톤의 일부 혹은 전부가 양이온 치환	Ha(M1)b(M2)c(M3)dOe H : 수소 M1:헤테로폴리산의 플로톤(양이온) M2:중심금속 M3:부가원자	원료에 대해 1~50%			0-25 °C (50~150)	? g/cm ²	0.5~25 (1~10)	1~15hr (~1hr)				
ex17	H3PW12O40: 2g/(8.81 EC+ 16.02 MeOH)				70 ml autoclave	150 °C	5 kg/cm ²	5	0.5 hr	46.4% (EC기준)			

<JP-20> 三井東壓

	촉매			지지체	반응기	반응조건				반응결과			부반응
						온도	압력	MeOH/E C	유량	전화 율	DMC 선택도	EG 선택도	
	이온교환한 음이온 교환수지	제4급 암모늄기를 관능기로하여 음이온이 교환된 수지-부수된 음이온 지정 : SiO ₃ ²⁻ , AlO ₂ ²⁻ , TeO ₃ ²⁻ , SH ⁻ , OH, etc.	원료에 대해 1~50%			0-250 °C (50~200)	? g/cm ²	0.05~50 (0.5~25)	1~15hr (~1hr)				
ex21	이온교환수지: 2g/(10.21 EC+ 16.02 MeOH)				70 ml autoclave	100 °C	5 kg/cm ²	~4.3	3 hr	34.8% (EC기 준)			수분 250 ppm

<JP-21> 三井東壓

	촉매			지지체	반응기	반응조건				반응결과			부반응
						온도	압력	MeOH/EC	유량	전화율	DMC 선택도	EG 선택도	
	이온교환한 음이온 교환수지	음이온이 교환된 수지 - 반응액으로 미리 접촉	원료에 대해 1~50%			0-250 °C (50~200)	? g/cm ²	0.05~50 (0.5~25)	1~15hr (~1hr)				
ex33	이온교환수지: 2g/(8.81 EC+ 16.02 MeOH)				70 ml autoclave	100 °C	5 kg/cm ²	5	3 hr	28.5% (EC기준)			

<JP-22> 三井東壓

	촉매			지지체	반응기	반응조건				반응결과			부반응
						온도	압력	MeOH/EC	유량	전화율	DMC 선택도	EG 선택도	
	이온교환한 음이온 교환수지	음이온이 교환된 수지 - 카보네이트액으로 미리 접촉	원료에 대해 1~50%			0-250 °C (50~200)	? g/cm ²	0.05~50 (0.5~25)	1~15hr (~1hr)				
ex13	이온교환수지: 2g/(8.81 EC+ 16.02 MeOH)				70 ml autoclave	100 °C	5 kg/cm ²	5	3 hr	30% (EC기준)			

<JP-25>

日本觸媒

	촉매			지지체	반응기	반응조건				반응결과			부반응
						온도	압력	MeOH/EC	유량	전화율	DMC 선택도	EG 선택도	
	스칸듐, 이트륨 및 란타니드로 된 희토류 원소중의 저어도 1종의 산화물 이트륨, 랜턴 및 세륨 중의 적어도 1종의 산화물	Sc, Y 란타니드 아쿠치니도 산화물-비표면적 5~500(10~300)m ² /g 200~800 °C 소성(1~100 시간)	원료에 대해 0.1~30% (1~15)	실리카, 알루미늄 등	회분식, 유동식(LHSV :0.1~50/hr)	30~300 °C (50~200)	? kg/cm ²	1~20 (2~10)	0.1~100 hr (1~30hr)				
ex1	산화이트륨 500°C, 5(공기)+5(질소)시간 소성 58m ² /g	Co	촉매 15.2 g(반응액 의 10 중량%)		autoclave	100 °C	? kg/cm ²	2	2	59%	0.54%	30/59	
ex2	산화란탄								2	62	33/62	30/62	
ex3	산화세륨								2	64	33/64	33/64	
ex4	산화이트륨-실리카 겔 10wt%, 110				Fixed Bed : 10 ml LHSV : 2/hr	100 °C	10 kg/cm ²	2	5	59%	32/59	30/59	
ex5	산화랜턴 -감마 알루미나 5wt%, 194m ² /g				Fixed Bed : 10 ml LHSV : 2/hr	100 °C	10 kg/cm ²	2	5	59%	32/59	30/59	
ex13	산화이트륨 -실리카겔 10wt%, 110 m ² /g				Fixed Bed : 10 ml LHSV : 2/hr	100 °C	10 kg/cm ²	5	5	78%	55/78	54/78	

<JP-26> 三菱瓦斯 화학

	촉매			지지체	반응기	반응조건				반응결과			부반응
						온도	압력	MeOH/EC	유량	전화율	DMC 선택도	EG 선택도	
	알칼리 토류 금속의 알카리성 화합물-Ca, Ba 산화물	Ca, Ba	EC 1몰에 대해 0.001~1몰			50-200 °C	0~20 kg/cm ²	1~20 (2~10)	0.2~20h r				
ex1	산화칼륨 0.13g/EC 0.4mol/MeOH 0.8mol				autoclave 100 ml	100 °C	? kg/cm ²	2	1 hr	38%	~100%	?	

<JP-28> 旭化成공업(Asahikasei)

	촉매			지지체	반응기	반응조건				반응결과			부반응
						온도	압력	MeOH/EC	유량	전화율	DMC 선택도	EG 선택도	
	함질소 복소환기를 갖 고, 질소원자의 일부 또 는 전부가 4급염화된 고 체촉매	모든 형태	회분식: 원료의 0.1~100(0.5~50)		모든 형태	30-300 °C (50~260)	0~50 (0~20) kg/cm ²	0.05~100 (0.2~20)	0.05~60(0.2~2 0)시간 0.05~40 hr-1 (0.2~10 hr-1)				
ex1	피리딜리기의 질소원자 를 4급염화한 N-메틸피 리늄 클로라이드에 변환 한 이온교환수지(4급 연 화율 70%)				유통식	80 °C	7 kg/cm ²	2	110 ml/hr (LHSV=1/hr)	31%	?%	?	

<UP-11>

Bayer

	촉매		반응기	반응조건				반응결과			기타사항
				온도	압력	MeOH/EC	유량	전화율	DMC 선택도	EG 선택도	
	alkali metal compounds + complex agents or + TI com. or+ nitrogen containing bases	0.001~2 wt% (0.01~1%)	증류탑	40~150 °C	4~15 bar (0.5-2)	DMC+ MeOH mix. Recovery					
ex	KOH	0.74 g/100 g-EC	증류탑	50~120 °C	10 bar	8/1 (원료조성)		~100	~100	~100	60/40 wt% mixture in top prd.

ex11~ 13	KOH in EG (1.4g/ (200g+ 600g))	3.5cmD × 30cmH Pack Column + 5cmD × 68cmH Tray(10) Column	80/80 80/100 80/120		9(원료조성)		~100	~100	~100	Top : (MeOH/DMC) 66/33.9 68.6/31.3 70.2/29.6 Btm : (EG/EC/MeOH) 53.71.4/0/28.0 84.3/0/15.0 94.5/0/4.8
-------------	--------------------------------------	---	---------------------------	--	---------	--	------	------	------	--

<UP-18> Bayer

	촉매	반응기	반응조건				반응결과			기타사항
			온도	압력	MeOH/EC	유량	전화율	DMC 선택도	EG 선택도	
	tertiary aliphatic amine (0.1-20 % of feed)	Column	50~150 ℃	0.1-10 kg/cm ²						
ex1	triethyl amine(2 mls)	Batch distill op. Reflux : 10/1	70 ℃		200 ml MeOH 20 g EC		~100 (3hrs)			
ex5	basic resin(2g)	Batch distill op. Reflux : 20/1	70 ℃		200 ml MeOH 20g EC		~83 (3hrs)			

<UP-3> Asahi Kasei Kabushiki Kaisha

	촉매		반응기	반응조건				반응결과			기타사항
				온도	압력	MeOH/EC	유량	전화율	DMC 선택도	EG 선택도	
ex1	homo or hetero cat.		multi-stage w/reactor+ ether production								EC/diol : <10-2
	KOH	1.1 g-KOH/231 g-EC	내경 5cm, 60단 중류탑	Top : 62.8 °C Btm : 170 °C				99.80%	99%+		Btm의 KOH 조성 : ~0.1g
ex2~7,9,10 KOH											
ex8 NaOH											

<PCT-4> Asahi Kasei Kogyo Kabushiki Kaisha

	촉매		반응기	반응조건				반응결과			기타사항
				온도	압력	MeOH/EC	유량	전화율	DMC 선택도	EG 선택도	
	homo or hetero cat.		multi-stage distillation column	-20 °C~60 °C	0.5 기압이하 (대기압 이하)						F-factor : 0.2~0.5 Ug(Den-g) ^{1/2}
ex1	KOH	1.56 g-KOH /776.2 g-EC	내경 4cm, 200cm 충전탑	탑저온도 56 °C	0.45기압-절대압	7.8		97.00%	99%+	~100%	Den-g=0.545 Ug=0.545 F-factor=0.68
ex2	KOH	1.56 g-KOH /776.2 g-EC	내경 5cm, 135cm 충전탑	탑저온도 56 °C	0.45기압-절대압	7.8		97.00%	99%+	~100%	Den-g=0.545 Ug=0.56 F-factor=0.41

<JP-6>

帝人

	축매		반응기	반응조건				반응결과			기타사항
				온도	압력	MeOH/EC	유량	전화율	DMC 선택도	EG 선택도	
	3B족 금속의 알콕시 화합물	-Sc, Y -La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu -Ac, Th, Pa, U	Distillation Column	70~100℃	0~4 bar						-DMC/MeOH 분리방법 비교검토 -DMC&DPC 공정 조합
ex1	트라이소프로옥 시 네오덱스로부터 이리 반응조성물로 리간드교환축매	Nd	Distillation Column	타점 : 64℃	상압						

<JP-8>

旭化成공업

	축매		반응기	반응조건				반응결과			기타사항
				온도	압력	MeOH/ EC	유량	전화율	DMC 선택도	EC 선택도	
	균일/ 불균 일	균일 : 0.0001~50wt.% 불균일 : 0.01~75vol.%	Distillation Column	20~220 °C	0~20 K	2~20	MeOH 원료중 DMC농도 1~30% ED 원료중 디올 농도 0.001~80% 환류비 0~5 체류시간 0.05~5hr				-DMC/MeOH 혼합물 원료사용 -원료 투입단이 바닥에서 2단 이상 - $r=q/p > 1.2p$: 제일 원료중의 알코올 중량농도/DMC 중량농도 - r : 탑바닥액중의 알코올중량농도/DMC중 량농도
ex1	균일- NaOH	EC/축매 : 99.7/0.3	Distillation Column : 25mD, 250H, 3mm 디쿠손파킹	77°C				99%	99%	99%	$p=5.67$ $q=21.5$ $r=3.8$

<JP-9> 旭化成공업

	측매		반응기	반응조건				반응결과			기타사항
				온도	압력	MeOH/EC	유량	전화율	DMC 선택도	EG 선택도	
	균일/ 불균일	균일 : 0.0001~50wt.% 불균일 : 0.01~75vol.%	Distillation Column	20~200 ℃	0~20 K	2~20	MeOH 원료중 DMC농도 1~30% ED 원료중 디올농도 0.001~80% 환류비 0~5 체류시간 0.05~5hr			EC/EG 0.02~0.2	-미반응 EC를 가수분해하는 공정(연속다단증류탑 사용)을 추가 -외부반응기를 증류탑에 부착하는 방법 -DMC/MeOH 혼합물원료사용
가수 분해	균일/ 불균일	균일 : 0.0001~50wt.% 불균일 : 0.01~75 vol.%		10~200 ℃	0~100 K	물/EC : 1~10	체류시간 0.05~5hr				
ex1	균일 -NaOH	EC/측매 : 99.7/0.3		Distillation Column : 32mD, 200cmH, 6mm 디쿠손파킹 반응기부착 : 4기 500ml, 250ml ×3(6mm 디쿠손파킹)	반응기 70℃ 증류탑 64~	반응기 5K 증류탑 : 대기압	MeOH/DMC :95/5 환류비 : 2	93%	99%	99%	top 조성 MeOH/DMC : 62.6/37.4 Bottom 조성 EG/EC : 57.3/6.1

<JP-27> Bayer

측매			반응기	반응조건				반응결과			기타사항
				온도	압력	MeOH/EC	유량	전화율	DMC 선택도	EG 선택도	
	균일/ 불균일	균일 : 0.01~0.5(1)wt.% 불균일 : 0.1~2 wt%	Distillation Column-Packed or Plate column 충진량 : 0.3~2.0 g/ml	60~160℃ (65-130)	-200 mbar~3bar	3~30 (6~16)	?				?
ex1	균일- KOH	EC/측매 : 101/0.7	Distillation Column : 30mmD, 250H, 유리 라시히링	80℃		9.04		~100%	~100%	~100%	
ex2	균일- KOH	EC/측매 : 202/1.4	Distillation Column : 30mmD, 250H, 유리 라시히링	80℃		9.04		~93%	?	?	

<JP-29> 旭化成공업(Asahikasei)

	측매	반응기	반응조건				반응결과			기타사 항
			온도	압력	MeOH/EC	유량	전화율	DMC 선택도	EG 선택도	
	균일/불균일	반응기(고정층 혹은 유동층)을 증류탑에 부착								
ex1	Dowex(MSA-1,CI 형)에서 CI-이온의 50%를 CO ₃ ⁻² 로 이온교환수지	4개 Fixed bed(500, 250, 250 ml)증류탑(packed tower)_2m, 32mmD, 6mm packing	70℃	5 Kg/cm ²	9.04		~100%	99%	99%	환류비 2

<JP-30>

旭化成공업(Asahikasei)

	촉매	반응기	반응조건				반응결과			기타사항
			온도	압력	MeOH/EC	유량	전화율	DMC 선택도	EG 선택도	
	균일/불균일	증류탑								
ex1	Dowex(MSA-1, CI-형)에서 CI-이온의 50%를 CO ₃ ⁻² 로 이온교환수지	증류탑(packed tower)-1m, 32mmD 촉매층 : 50 cm 6 mm packing : 10cm×2	65~78℃	? Kg/cm ²	5/1		~100%	99.5%	99.5%	
ex3	Pb(Ac) ₂ -균일계 촉매: 원료 EC에 200ppm	증류탑(plate tower)-30단	?℃	? Kg/cm ²	6/1		99%	99.2%	99%	

2.1.6. MeOH + DMC 혼합물 분리특허

방법	원특허	인용특허	
추출증류 : 추출제 - phenol, anisole	USP 6,315,868 B1		
추출증류 : 추출제 - dimethyl oxalae	USP 5,292,917	USP 6,315,868 B1	
추출증류 : 추출제 - a group of compound including anisole	Jap. Pub. 06228026	USP 6,315,868 B1	
추출증류 : 추출제 - organic solvent, eg. phenol	Jap. Pub. 06016596	USP 6,315,868 B1	
가압 공비증류	일본특공소 59-3463	일본특개평 9-40616	장비 고가
탄화수소(헥산, 헵탄)첨가 증류	일본특개소 54-41820 일본특개평 6-157423	“	조작 복잡
추출용매(물)사용 추출증류	일본특공소 56-17393 DE 2706684	“	
유기추출용매사용 추출증류	일본특개평 4-270249 DE 2706684 일본특개평 6-16596 일본특개평 7-101908	“	
추출증류 : 추출제 - 방향족 히드록시 화합물(페놀, 크레졸, 크실레놀), 알킬 아릴에테르(메틸 페닐 에테르, 에틸 페닐 에테르, 프로필 페닐 에테르), 알킬 아릴 카보네이트, 알킬렌 카보네이트, 개미 사이클릭 알콜, 수산 디메틸 등	일본특개평 9-400616		
추출증류 : 추출제 - (A)탄소수 4~15 탄산디에스테르, (B)탄소수 3~5의 환상 카보네이트, (C)알릴 옥시 화합물, (D)방향족 탄화수소	일본 특개평 6-228026		

<p>화합물, (F)에스테르 화합물 (예) 메틸페닐카보네이트, 디페닐카보네이트, 에틸렌카보네이트,프로필렌카보네 이트, 아니솔, 페놀, 메시틸렌, 팔라듐, 디클헥사논, 디부틸 케톤, 말론산 디메틸, 호박산 디메틸</p>			
추출증류 : 추출제-물	일본특공소 56-17333	일본특개평 6-228026	
가압 증류분리			
가압/상압 증류조합			
추출증류 : 추출제 - 헥산, 헥탄			
추출증류 : 추출제 - 벤젠 첨가			
소수성 제올라이트에 의한 DMC 흡착분리			
막분리			
Pressure method	Unex. Jap. Pat. App. Laid-Open Spec. No. 51-108019(DE 2607003B) Unex. Jap. Pat. App. Laid-Open Spec. No. 2-212456 일본특개평 6-9507(USP 5,359,118, DE 4216121A1)	USP 5,847,189	
	USP 5847189		
*EC/EG azeo.wt.mix. Ration 14/86(10 torr)	USP 5455368		
*L- L extraction 1st ex. solvent : H/C 2nd ex. solvent :water	USP 5338878		
Extractive distillation w/Water	USP 3963586	USP 5338878	
Extractive distillation w/Aprotic extractant	USP 4162200	USP 5338878	
Membrane-based pervaporation step	USP 4798674	USP 5338878	
low temp. crystallization and fractional distillation	USP 3803201	USP 5214182	

2.1.7. EC+ MeOH > DMC+ EG 반응기 종류 특허

반응기 형태	원특허	인용특허	
completely batchwise method	USP 3,642,858 일본특개소 54-48715(USP 4,181,676, EP 1082B, DE 2860078G) 일본특개소 54-63023 일본특개소 54-148,726 일본특개소 55-64,550 일본특개소 55-6455 일본특개소 56-10144	USP 5,847,189 WO 00/51954 일본특개평 9-194435 일본특개평 9-176061	
batchwis method, using an apparatus comprising a reaction vessel provided at an upper portion thereof with a distillation column	USP 3,803,201 일본특개평 1-311,054 일본특개소 51-122,025(USP 4,062,884) 일본특개소 54-48716(USP 4,307,032)	"	과량(1:14~22) MeOH 사용
liquid flow method using a tubular reactor : homo-and hetero-catalyst	일본특개소 63-41432(USP 4,616,609, EP 255252B1, DE 3781742G) USP 4,734,518 일본특개소 63-238043 일본특개소 64-31737 (USP 4,691,041, EP 298167B1, DE 3781796G)	"	일본특개소 63-41432 : 25% conv.(4/1, 130 C)
reactive distillation method	일본특개평 4-198141 일본특개평 4-230243 일본특개평 5-213830 (DE 4129316A3) 일본특개평 6-9507(USP 5,359,118, EP 569812A1, DE 421612A1)	"	MeOH/EC ratio : 9~10 limpure MeOH 영향 문제(azeotrope mix. 사용시) : 62.8%
jacketed fixed tubular reactor	일본특개평 8-176071	일본특개 2001-19913	