

# (19) 대한민국특허청(KR)

## (12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C07C 43/13

(45) 공고일자 2001년02월01일

(11) 등록번호 10-0280985

(24) 등록일자 2000년11월14일

|           |                 |           |               |
|-----------|-----------------|-----------|---------------|
| (21) 출원번호 | 10-1994-0000815 | (65) 공개번호 | 특1994-0018348 |
| (22) 출원일자 | 1994년01월18일     | (43) 공개일자 | 1994년08월16일   |

(30) 우선권주장 93 00470 1993년01월19일 프랑스(FR)

(73) 특허권자 소시에테 프랑세즈 핵스트 프리드리히 다이히만

프랑스 92800 뿌또 테라세 벨리니 1 두르 로우셀-핵스트

(72) 발명자 질르 드레세르

프랑스공화국 60350 트로슬리 브뢰이외 뤼 드라 뻬에르 소떼 7

알랭 슈피땅

프랑스공화국 95460 에장비외 뤼 드 노르망디 17

(74) 대리인 주성민

심사관 : 박길채

### (54) 디메톡시 에탄알의 공업적 연속생산방법

#### 요약

본 발명은 70 중량%의 글리옥살 수용액을 양이온 교환 수지 존재하에 글리옥살 1몰 당 메탄올 8 내지 12 몰과 연속적으로 반응시키고, 이어서 얻어진 반응 용액을 대기압에서 1차 증류시켜 미반응 메탄올의 90% 이상을 회수하여 재순환시키고, 10 ± 2kPa 미만의 압력하에 2차 증류시켜 대부분의 디메톡시 에탄알(DME) 및 형성된 1, 1, 2, 2-테트라메톡시에탄(TME)을 함유하는 수성 혼합물을 분리하여 이 혼합물을 물로 희석(TME에 대한 물의 몰비: 29 ± 4)시킨 후 19kPa 미만의 압력하에 증류시켜, 상부 분류물로부터 존재하는 TME 98.5% 이상으로 함유하는 수성 혼합물을 제거하여 98.5% 이상의 순도를 갖는 DME 수용액을 얻고, 이들 작업과 동시에 TME를 함유하는 수성 혼합물과, 대부분의 DME 및 TME를 함유하는 수성 혼합물의 증류탑으로부터 생성된 하부 증류 분류물을 양이온 교환 수지의 존재하에 가온시키면서 연속적으로 처리하여 물-메탄올-글리옥살의 혼합물을 얻고, 이 혼합물 중의 메탄올은 증발시켜 앞에서 회수한 메탄올과 함께 재순환시키고, 메탄올이 제거된 혼합물 중의 절반은 농축시킨 다음 출발 글리옥살 수용액과 함께 재순환시키고, 나머지 절반은 TME를 함유하는 수성 혼합물과 함께 재순환시키는 DME의 연속 제조 방법에 관한 것이다.

#### 명세서

##### [발명의 명칭]

디메톡시 에탄알의 공업적 연속생산방법

##### [발명의 상세한 설명]

본 발명은 디메톡시 에탄알의 공업적 연속 생산 방법에 관한 것이다.

디메톡시 에탄알 (이하, DME로 표기함)은 유용한 생리적 특성 또는 방향 특성을 갖는 제품들을 제공하는 것으로 알려진 포르밀 올레핀화의 합성물[신톤(synthon)]이다 [코레이(E.J. COREY) 등, J. Amer. Chem. Soc., 1988, 110, 649-650; 스탬보울리(A. STAMBOULI) 등, Tetrahedron Letters, 1987, 27, 5301 0-2; 미합중국 특허 제4,171,318호 및 동 제4,011,233호; 스위스 특허 제590,857호; 독일 특허 제2,418,142호; 및 유럽 특허 제0,246,646호 참조].

구체적으로는, DME는 아크롤레인 디메틸 아세탈 오조니드를 환원시키거나(유럽 특허 출원 제0,146,784호 참조), 디히드록시-2, 3-테트라메톡시-1, 1, 4, 4-부탄을 산화 분해시키거나(야노브스카야(L.A. YANOVSKAYA) 등, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim Nauk, 1963, 857-65 참조), 아세톡시-1-트리메톡시-1, 2, 2-에탄을 조심스럽게 가수분해시키거나(스탬보울리 등, Tetrahedron Letters, 1986, 26, 4149-52 참조), 또는 글리옥살을 모노아세탈화시킴으로써(유럽 특허 출원 제 0,249,530호; 스탬보울리 등, Bull Soc. Chim. France, 1988, 95-100; 및 생사리(H. SANGSARI) 등, Synthetic Comm. 1988, 18, 1343 참조) 제조할 수 있다. 그러나, 이들 방법은 위험하고(아크롤레인 디메틸 아세탈 오조니드의 폭발의 위험, 독일 특허 출원 제2,514,011호 참조), 값비싼 원료 물질을 사용하기 때문에 비용이 많이 들고, 반응 종반에 증류에 의한 복잡한 정제 공정을 행할 필요가 있다는 사실 때문에 대량의 산업적 생산을 실시하기 어렵다.

이러한 단점들을 극복하기 위하여, 본 발명자들은 글리옥살 수용액으로부터 출발하여 DME를 공업적 규모로 연속 생산하는 방법을 개시한다.

본 발명에 따르면, 70 중량%의 글리옥살 1몰 당 메탄올 8 내지 12 몰과 연속적으로 반응시키고, 이어서 글리옥살을 1.5 중량% 미만으로 함유하는 얻어진 중성 반응 용액을 대기압하에서 1차 증류시켜 미반응 메탄올의 90% 이상을 회수하여 재순환시키고, 10 ± 2 kPa 미만의 압력하에 2차 증류시켜 대부분의 DME 및

형성된 1, 1, 2, 2-테트라메톡시에탄(이하, TME라 표기함)을 함유하는 수성 혼합물을 분리하고, 이 혼합물을 TME에 대한 물의 몰비가 29 ± 4가 되도록 물로 희석시킨 후 19 kPa 미만의 압력하에 증류시켜 상부 분류물로부터 존재하는 TME의 98.5% 이상을 함유하는 수성 혼합물을 제거하여 98.5% 이상의 순도를 갖는 DME 수용액을 얻고, 필요에 따라, 이를 감압하에 농축시켜 목적하는 농도의 DME를 얻고, 이러한 작업과 동시에 TME 및 대부분의 DME 및 TME를 함유하는 수성 혼합물의 증류탑으로부터 생성된 하부 분류물을 함유하는 수성 혼합물을 산 형태의 숯πον기를 갖는 양이온 교환 수지의 존재하에 가온시키면서 연속적으로 처리하여 물-메탄올-글리옥살의 혼합물을 얻고, 이 혼합물 중의 메탄올은 증발시켜 이전에 회수된 메탄올과 함께 재순환시키고, 메탄올이 제거된 혼합물 중의 절반은 감압하에 증발시켜 그의 글리옥살 농도를 약 70 중량%로 조절한 다음 출발 글리옥살 수용액과 함께 재순환시키고, 나머지 절반은 TME를 함유하는 수정 혼합물과 함께 재순환시키는 것을 특징으로 하는 방법에 의해, 98.5% 이상의 순도를 갖는 DME를 60 중량% 이상 함유하는 수용액이 사용되는 글리옥살에 대해 거의 정량적 수율로 연속적으로 얻어진다.

본 발명을 실행하는데 바람직한 조건에서 본 발명의 연속적 방법은 하기하는 방식으로 수행된다:

A) 글리옥살과 메탄올의 반응은 60 ± 5°C의 온도로 정온적으로 조절되는 컬럼 중에서 수용액중 글리옥살 약 1mmol을 교환능이 3 ± 2meq/ml인, 산 형태의 숯πον기를 갖는 양이온 교환 수지 yml을 사용하여 x시간 동안 퍼콜레이팅(percolating)시킴으로써 대기압에서 연속적으로 행한다(여기서, x 및 y는 xy=1인 2개의 10 미만의 양의 수이고, 유리하게는, x=y=1이다).

#### B) 용액의 정제는

연속적으로 중성 pH에서 수행되며,

우선 첫째로, 미반응 메탄올을 증발시켜 분리하여 재순환시키고, 10 ± 2kPa 미만의 압력하에 약 75°C의 온도에서 증류시켜 잔류 메탄올 및 물과의 혼합물로서 형성된 TME 및 DME 75 중량% 이상을 분리하고, 동시에 하부 증류 분류물로부터 미반응 글리옥살, 및 잔류 DME 및 TME를 회수하고,

생성된 DME 대부분을 함유하는 상기 증류물을 TME에 대한 물의 몰비가 대략 29 ± 10이 되도록 물로 희석시킨 다음 감압하에 70 ± 5°C 미만의 온도에서 증류시켜 물 및 잔류 메탄올과의 혼합물로서 존재하는 TME를 99 ± 1 % 회수하고,

약 50내지 75중량%의 물을 함유하는 수성 혼합물 형태로 생성된 TME를 분리 하고,

산 형태의 숯πον기를 갖는 양이온 교환 수지의 존재하에 가열하면서 앞에서 분리한 TME 수용액을 분해시켜 물-메탄올-글리옥살의 혼합물을 얻고, 이 중의 메탄올을 증발시켜 분리해낸 다음 재순환시키고, 이어서 잔류 용액의 절반에 대해서는 과량의 물을 분리해내어 약 70 중량%의 글리옥살 수용액을 얻어 역시 재순환시키고, 나머지 절반은 분해 매질중에 재순환시키고,

글리옥살과 메탄올의 반응을 행하는데 사용한 것과 동일한, 80 ± 5°C의 온도로 정온적으로 조절되고 동일한 양이온 교환 수지가 동일한 양으로 충전된 컬럼 중에서 상기의 분해 공정을 행하고,

TME 분해 컬럼에 미반응 글리옥살과 잔류 DME 및 TME를 함유하는 하부증류 분류물, 및 형성된 메탄올을 증발시켜 회수한 후의, 상기 분해로부터 생성된 가수분해 매질의 절반을 도입함으로써 행한다.

순수한 DME는 그의 수용액으로부터 감압하에, 임의로는 물과 공비 혼합물을 이루는 제3의 용매 존재하에서 물을 증발시킨 다음 이어서, 필요에 따라, 감압하에 증류시켜 분리할 수 있다. DME는 쉽게 중합될 수 있는 무색의 액상 물질로서, 5.3 ± 0.3kPa의 압력하에 59 ± 2°C에서 증류된다.

하기 실시예는 본 발명을 제한함이 없이 설명한다. 달리 나타내지 않는 한 주어진 모든 %는 중량%이다.

#### [실시예 1]

2중 케이징이 장착되어 있고, 외측 케이징내에서 순환되는 온수에 의해 60 ± 3°C로 정온적으로 조절되고, 산 형태의 숯πον기를 갖고 교환능이 3 ± 2meq/ml인 양이온 교환 수지 1000 리터를 함유하는 직경 80cm 및 길이 250cm의 컬럼 R1 중에서, 메탄올 83.45%, 물 9.60% 및 글리옥살 6.95% 몰비의 혼합물 467kg/h를 대기압에서 일정 속도로 순환시켰다. 컬럼을 빠져나오는, 미반응 글리옥살 1.5% 미만을 함유하는 중성의 반응 용액을 컬럼 C1 중에서 증류시켜 존재하는 메탄올 약 92%를 회수하여 물 2 내지 5%와 혼합시켜 수집한 다음, 증발기 C2 중에서 11kPa의 압력하에 증류시켜 글리옥살 아세트알, 잔류 메탄올 및 0.05% 미만의 글리옥살을 함유하는 상부 분류물을 수집하고, 이를 물 125 ± 30kg/h으로 연속 희석시킨 후 컬럼 C3 중에서 17kPa의 압력하에 다시 증류시켜, 컬럼의 상부로부터는 메탄올 및 약 99%의 잔류 TME를 함유하는 수성 혼합물을 수집하고, 컬럼의 하부로부터는 98.75% 이상의 순도를 갖는 DME 수용액 430 몰/h를 수집하고, 필요에 따라 컬럼 C4 중에서 농축시켜 98.75% 이상의 순도를 갖는 DME 70%를 함유하는 수용액을 얻을 수 있다.

컬럼 C3의 상부로부터 얻은 분류물을 컬럼 C2의 하부 분류물 및 하기하는 컬럼 C5의 하부 분류물의 50%와 연속적으로 혼합한 다음, 혼합물을, 순환되는 온수에 의해 85 ± 2°C로 정온적으로 조절되고 산 형태의 동일한 양이온 교환 수지를 동일한 양으로 함유하는, 컬럼 R1과 동일한 컬럼 R2로 이동시켰다. 컬럼 R2를 빠져나오는, 물, 글리옥살 및 메탄올만을 함유하는 혼합물을 얻어 컬럼 C5 중에서 증류시켜, 컬럼의 상부로부터는 물 1 내지 5%와의 혼합물로서 존재하는 메탄올의 99% 이상을 분리하고, 컬럼의 하부로부터는 글리옥살 및 물의 혼합물을 분리하여, 이 중 절반은 컬럼 R2에서 재순환시키고 나머지 절반은 컬럼 C6에서 농축시킨 후에 컬럼 R1에 재순환시켜 70%의 글리옥살 수용액을 얻고, 글리옥살 약 565 몰/h를 이러한 방법으로 재순환시켰다. 컬럼 C1 및 C5의 상부로부터 수집한 메탄올-물 혼합물들을 합한 다음 컬럼 C7에 증류시켜 메탄올 약 11.1kmole/h를 컬럼의 상부로부터 수거하여 컬럼 R1중에 재순환시켰다. 이러한 방법으로, 98.75% 이상의 순도를 갖는 DME 수용액을 사용한 글리옥살에 대해 99% 이상의 수율로 연속적으로 얻었다.

연속 작업에서는, 컬럼 C6에 40 중량%의 글리옥살 수용액 약 63kg/h, 즉 약 434 몰/h를 공급하고, 컬럼 C7에 메탄올 약 29kg/h (905 몰/h)를 공급하여, DME 수용액 약 430 몰/h를 얻고, 이를 물로 희석시키거나

또는 감압하에 농축시켜 목적하는 농도의 DME를 얻을 수 있다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

70 중량%의 글리옥살 수용액을 산 형태의 숯πον기를 갖는 양이온 교환수지 존재하에 사용되는 글리옥살 1 몰 당 메탄올 8 내지 12 몰과 연속적으로 반응시키고, 이어서 글리옥살을 1.5 중량% 미만으로 함유하는 얻어진 중성 반응 용액을 대기압 하에서 1차 증류시켜 미반응 메탄올의 90% 이상을 회수하여 재순환시키고, 10 ± 2 kPa 미만의 압력하에 2차 증류시켜 대부분의 디메톡시 에탄알 및 형성된 1, 1, 2, 2-테트라메톡시에탄을 함유하는 수성 혼합물을 분리하고, 이 혼합물을 1,1,2,2-테트라메톡시에탄에 대한 물의 몰비가 29 ± 4가 되도록 물로 희석시킨 후 19kPa 미만의 압력하에 증류시켜, 상부 분류물로부터 존재하는 테트라메톡시-1,1,2,2-에탄의 98.5% 이상을 함유하는 수성 혼합물을 제거하여 98.5% 이상의 순도를 갖는 디메톡시 에탄알 수용액을 얻고, 필요에 따라, 이를 감압하에 농축시켜 목적하는 농도의 디메톡시 에탄알을 얻고, 이러한 작업과 동시에 1,1,2,2-테트라메톡시에탄 및 대부분의 디메톡시 에탄알 및 1,1,2,2-테트라메톡시에탄을 함유하는 수성 혼합물의 증류탑으로부터 생성된 하부 분류물을 함유하는 수성 혼합물을 산 형태의 숯πον기를 갖는 양이온 교환 수지의 존재하에 가온시키면서 연속적으로 처리하여 물-메탄올-글리옥살의 혼합물을 얻고, 이 혼합물 중의 메탄올은 증발시켜 이전에 회수된 메탄올과 함께 재순환시키고, 메탄올이 제거된 혼합물 중의 절반은 감압하에 증발시켜 그의 글리옥살 농도를 약 70 중량%로 조절한 다음 출발 글리옥살 수용액과 함께 재순환시키고, 나머지 절반은 1,1,2,2-테트라메톡시에탄을 함유하는 수성 혼합물과 함께 재순환시키는 것을 특징으로 하는, 디메톡시 에탄알의 연속 제조 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 수용액 중의 글리옥살 1mmol을 산 형태의 숯πον기를 갖고 교환능이  $3 \pm 2 \text{ meq/ml}$ 인 양이온 교환 수지 yml를 사용하여 x시간 동안 퍼콜레이팅(percolating)시킴으로써(여기서, x 및 y는  $xy=1$ 인 2개의 10 미만의 양의 수임) 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 3

제1 또는 2항에 있어서, 사용되는 글리옥살 1mmol 당 산 형태의 숯πον기를 갖고 교환능이  $3 \pm 2 \text{ meq/ml}$ 인 양이온 교환수지 1ml의 존재하에 1시간 동안 퍼콜레이팅시킴으로써 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 4

제1 또는 2항에 있어서, 글리옥살 수용액과 메탄올의 반응이  $60 \pm 5^\circ\text{C}$ 의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 5

제1 또는 2항에 있어서, 메탄올을 함유하는 수용액 중의 조 글리옥살 반응 수용액의 정제가 미반응 메탄올, 잔류 글리옥살 및 마지막으로 형성된 1,1,2,2-테트라메톡시에탄을 연속적으로 제거함으로써 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 6

제1 또는 2항에 있어서, 1,1,2,2-테트라메톡시에탄이 물-1,1,2,2-테트라메톡시에탄의 혼합물을 증류시킴으로써 반응 용액으로부터 제거되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 7

제1 또는 2항에 있어서, 형성된 1,1,2,2-테트라메톡시에탄이 산 형태의 숯πον기를 갖는 양이온 교환 수지의 존재하에 수성 매질 중에서 글리옥살 및 메탄알로 분해되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 8

제1 또는 2항에 있어서, 반응 용액으로부터 1,1,2,2-테트라메톡시에탄을 제거하기 전에, 반응 용액을 1,1,2,2-테트라메톡시에탄에 대한 물의 몰비가 29 ± 4가 되도록 물로 희석시키는 것을 특징으로 하는 방법.