

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. ⁶
C07C 233/00

(45) 공고일자 2001년11월15일
(11) 등록번호 10 - 0313669
(24) 등록일자 2001년10월23일

(21) 출원번호 10 - 1999 - 0044579
(22) 출원일자 1999년10월14일

(65) 공개번호 특2001 - 0037195
(43) 공개일자 2001년05월07일

(73) 특허권자 삼성정밀화학 주식회사
박영구
울산 남구 여천동 190

(72) 발명자 김만중
대전광역시유성구전민동세종아파트105동1304호
성봉훈
대전광역시유성구전민동세종아파트108동1004호
서광영
대전광역시유성구송강동청솔아파트514동110호

(74) 대리인 허상훈

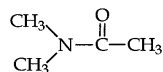
심사관 : 고태욱

(54) N,N - 디메틸아세트아미드의 제조방법

요약

본 발명은 N,N - 디메틸아세트아미드의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 디메틸아민과 초산을 반응시켜 N, N - 디메틸아세트아미드를 제조하는 방법에 있어 알루미나계 촉매를 사용하여 반응시간을 단축시키고 초산의 완전반응에 의하여 미반응 초산의 분리회수 또는 중화과정이 필요치 않은 다음 화학식 1로 표시되는 N,N - 디메틸아세트아미드의 제조방법에 관한 것이다.

화학식 1



색인어

N,N - 디메틸아세트아미드, 알루미나계 촉매

명세서

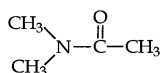
발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 N,N - 디메틸아세트아미드의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 디메틸아민과 초산을 반응시켜 N, N - 디메틸아세트아미드를 제조하는 방법에 있어 알루미늄계 촉매를 사용하여 반응시간을 단축시키고 초산의 완전반응에 의하여 미반응 초산의 분리회수 또는 중화과정이 필요치 않은 다음 화학식 1로 표시되는 N,N - 디메틸아세트아미드의 제조방법에 관한 것이다.

화학식 1



상기 화학식 1로 표시되는 N,N - 디메틸아세트아미드는 낮은 독성, 우수한 환경안정성으로 인하여 세파계 항생제, 주사제 등의 의약품 용제로 사용되며, 스판덱스섬유, 아크릴섬유 등의 섬유제조용 용제 및 일반공업용 용제로 사용되어 그 용도가 매우 광범위하다.

따라서, 종래에도 N,N - 디메틸아세트아미드의 제조방법에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔으며, 그 대표적인 제조방법은 다음과 같다: (1) 디메틸아민을 초산과 반응시켜 N,N - 디메틸아세트아미드를 제조하는 초산법, (2) 디메틸아민을 메틸아세테이트와 반응시켜 N,N - 디메틸아세트아미드를 제조하는 메틸아세테이트법, (3) 트리메틸아민을 일산화탄소와 반응시켜 N,N - 디메틸아세트아미드를 제조하는 카보닐네이션법 등이 있다. 상기 방법 이외에도 초산을 N,N - 디메틸술파미드와 반응시켜 N,N - 디메틸아세트아미드를 제조하는 방법, 디메틸아민과 에탄올 또는 아세트알데히드를 반응시켜 N,N - 디메틸아세트아미드를 제조하는 방법, 암모니움 아세테이트를 메탄올과 반응시켜 N,N - 디메틸아세트아미드를 제조하는 방법, 케텐을 디메틸아민과 반응시켜 N,N - 디메틸아세트아미드를 제조하는 방법 등이 있다.

상기한 종래 제조방법들 중에서도 디메틸아민을 초산과 반응시켜 N,N - 디메틸아세트아미드를 제조하는 초산법은 나머지 방법들과 비교할 때 여러 가지면에서 유리하여 많은 생산업체들이 초산법을 채택하고 있다.

이러한 초산법에는 촉매를 사용하는 저압법과 촉매를 사용하지 않는 고압법이 있다. 저압법은 촉매의 활성이 낮아 반응시간이 오래걸릴 뿐만 아니라 미반응 초산은 반응후 분리 회수하거나 중화공정을 거쳐 제거하여야 하는 단점이 있다. 고압법은 합성온도와 합성압력이 높고, 초산을 사용함에 따라 특수한 재질로 고압장치를 만들어야 하므로 장치투자비용이 증가하는 단점이 있다.

SRI 자료에 따르면, 초산과 디메틸아민을 300°C 및 70 기압에서 2 시간동안 2단계 반응시켜 N,N - 디메틸아세트아미드를 수율 93%로 제조한 바 있다. 그러나 합성혼합물에 함유된 미반응 초산을 제거하기 위해 수산화칼륨으로 중화시키고, N,N - 디메틸아세트아미드를 회수하기 위해 파라 - 크실렌을 사용하여 증분리시키고 있다. 따라서 이 방법으로 N,N - 디메틸아세트아미드를 제조할 경우 초산중화, 증분리, N,N - 디메틸아세트아미드 회수, 파라 - 크실렌 회수 등 많은 공정이 추가되어야 하고, 고압용 장치가 필요하므로 많은 장치투자비용과 운전비용이 소요되는 단점이 있다.

미국특허 제4,139,557호에는 초산과 디메틸아민을 반응시켜 N,N - 디메틸아세트아미드를 제조시에 합성촉매로서 MoO₃를 사용하는 방법이 공지되어 있다. 그러나 이 특허에 의한 N,N - 디메틸아세트아미드의 합성은 반응시간이 20 시간으로 매우 길며, 수율이 78 mol%로 낮다는 것이 단점이다.

미국특허 제3,006,956호에는 초산과 과량의 디메틸아민을 반응시켜 N,N - 디메틸아세트아미드를 제조하는 방법이 공지되어 있으나, 합성원료인 초산이 완전전화하지 않을 뿐만 아니라 합성온도가 250°C 이상으로 높으며 합성압력도 60 기압 이상으로 매우 높다. 따라서, 이 특허에 의해서 N,N - 디메틸아세트아미드를 제조할 경우 고압장치가 요구되므로 많은 장치비용이 소요된다.

미국특허 제2,667,511호에는 초산과 디메틸아민으로부터 N,N - 디메틸아세트아미드를 제조하기 위하여, 먼저 반응기에 N,N - 디메틸아세트아미드와 초산의 혼합물을 넣고 반응기 온도를 비점(162 ~ 165°C)까지 가열한 후 반응원료인 디메틸아민과 초산을 공급하여 N,N - 디메틸아세트아미드를 제조하였다. 그러나 N,N - 디메틸아세트아미드와 초산은 공비점(N,N - 디메틸아세트아미드 84.1 중량%, 초산 15.9 중량% / 170.8°C, 760 mmHg)이 존재하므로 반응원료인 디메틸아민과 초산을 반응기에 직접 주입하면서 반응기내의 초산농도를 공비점보다 낮게 유지하는 것은 어렵다. 그러므로 반응기내의 초산농도를 공비점 이하로 유지하면서 원료를 공급하기 위해서는 별도의 원료공급 장치가 필요하다. 또한, 합성된 생성혼합물중의 물과 N,N - 디메틸아세트아미드를 하나의 증류탑에서 분리하므로 고순도의 N,N - 디메틸아세트아미드 제품을 얻기 위해서는 별도의 정제장치가 추가되어야 한다. 따라서 이 특허에 의해서 N,N - 디메틸아세트아미드를 제조할 경우 많은 장치비용이 소요된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 N,N - 디메틸아세트아미드를 제조하기 위해 반응원료로 초산과 디메틸아민을 사용하는 초산법을 수행함에 있어 상압에서 활성이 우수한 알루미늄계 촉매를 선택 사용하여, 반응시간을 크게 단축시키고 초산을 완전히 반응시켜 미반응 초산의 분리회수 또는 중화과정을 거치지 않도록 하므로써 제조 생산성을 향상시키고 장치투자비용과 운전비용을 획기적으로 줄일 수 있는 새로운 N,N - 디메틸아세트아미드 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 디메틸아민과 초산을 반응원료로 사용하고 초산법에 의해 N,N - 디메틸아세트아미드의 제조방법에 있어서, 상기 반응을 알루미나 또는 알루미나 - 몰리브덴(VI)산화물의 혼합물 중에서 선택된 알루미늄계 촉매하에서 상압 및 130 ~ 180°C 반응온도 조건에서 수행하는 것을 그 특징으로 한다.

본 발명에 따른 N,N - 디메틸아세트아미드의 제조방법을 좀 더 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

먼저, 반응원료인 디메틸아민과 초산을 50 ~ 160°C에서 미리 중화반응시켜 N,N - 디메틸암모니움 아세테이트를 제조한다. 그리고, N,N - 디메틸암모니움아세테이트를 반응기에 공급하고 반응기를 가열하여 줌으로써 탈수반응이 일어나 상기 화학식 1로 표시되는 N,N - 디메틸아세트아미드를 제조하게 된다. 여기서 반응원료를 반응기에 투입하기에 앞서 미리 반응시키는 이유는 초산과 디메틸아민이 중화반응하여 중간체인 N,N - 디메틸암모니움 아세테이트를 생성하는 반응은 발열반응인 반면에, 중간체인 N,N - 디메틸암모니움 아세테이트가 탈수반응하여 N,N - 디메틸아세트아미드로 전환되는 반응은 흡열반응이기 때문이다. 즉, 발열반응과 흡열반응이 함께 진행되는 경우, 중간체인 N,N - 디메틸암모니움 아세테이트가 분해되어 수율이 저하되는 문제가 있기 때문에 이를 해소하기 위함이다.

N,N - 디메틸암모니움아세테이트가 공급되는 반응기에는 반응물질에 대하여 0.01 ~ 0.3 중량%에 해당하는 양의 알루미나계 촉매가 주입되어 있는 바, 본 발명에 따른 제조방법은 촉매에 따라서 생성되는 N,N - 디메틸아세트아미드의 수율이 상당한 차이를 나타낸다.

본 발명에서는 합성촉매로 알루미나계 촉매를 사용하는 것에 가장 큰 특징이 있는 바, 이러한 알루미나계 촉매로서 바람직하기로는 알루미나 또는 알루미나 - 몰리브덴(VI)산화물의 혼합물 중에서 선택된 것을 사용하는 것이다. 본 발명이 특징적으로 사용하고 있는 상기한 알루미나계 촉매들은 촉매표면이 산성과 염기성을 모두 가지고 있기 때문에 반응물

이 촉매표면에 쉽게 흡착하여 반응이 용이하게 수행된다. 그 결과로 종래의 초산법에 의한 반응시간이 20 시간의 장시간이 소요되는데 반하여 본 발명의 제조방법은 반응시간을 3.5 시간 정도로 단축시키는 효과를 얻고 있으며, 반응원료인 초산이 완전전화하여 미반응 초산의 제거과정이 필요없게 되었으며, 수율면에 있어서도 종래의 초산법이 78 몰%의 수율을 가지는데 반하여 본 발명에 따른 제조방법에서는 97 몰% 이상의 수율 향상 효과를 얻는다.

이상에서 설명한 바대로, 알루미나계 촉매를 사용한 N,N - 디메틸암모니움 아세테이트의 탈수반응은 상압 및 130 180°C 조건의 반응기내에서 반응시간 1 ~ 3.5 시간의 매우 짧은 시간이 경과하면 반응이 완료된다. 반응이 진행되는 동안에 디메틸아민을 연속적으로 공급하며, 반응기에는 증류탑을 부착하여 반응시 생성되는 물을 연속적으로 제거하는데 이때 과량으로 사용되는 디메틸아민과 생성된 N,N - 디메틸아세트아미드가 함께 증류된다. 증류된 혼합물은 과잉으로 사용된 디메틸아민, 물 및 N,N - 디메틸아세트아미드로 구성되며, 증류를 통하여 성분별로 분리되고, 디메틸아민의 경우는 재순환되어 N,N - 디메틸암모니움 아세테이트를 합성하는데 재사용된다.

특히, 본 발명에는 반응중에서 생성되는 생성물을 분리하기 위하여 반응기에 증류탑을 부착하였으며, 증류탑은 충전형을 사용하였으며, 증류탑의 충전물로는 라시히 링(5×5mm, Aldrich)을 사용하였다.

이상에서 설명한 본 발명에 따른 N,N - 디메틸아세트아미드의 제조공정은 회분식 또는 연속식으로 실시될 수 있다. 연속식인 경우에는 증류되어 제거되는 양만큼 반응기에 원료를 공급하여 준다.

이와 같은 본 발명은 다음의 제조예 및 실시예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠는바, 본 발명이 제조예 및 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

제조예 1 : 촉매 - 1

비표면적이 230 m²/g이며, 불순물로는 탄소 0.3 중량%, 실리카 200 ppm, Fe₂O₃ 100 ppm, Na₂O 100 ppm을 포함하는 감마 - 알루미나(HiQ - 7223CC; ALCOA INDUSTRIAL CHEMICALS, 미국)를 전기로에서 500°C로 5 시간동안 소성처리하였고, 이러한 촉매를 '촉매 - 1'로 명명하였다.

다음 표 1은 촉매 - 1의 분말형 X - 선 회절도를 나타낸 것이다.

촉매-1의 분말형 X-선 회절도			
피크번호	2θ	d값	I/I ₀
1	19.320	4.5904	12
2	31.900	2.8031	24
3	37.080	2.4225	52
4	39.220	2.2951	52
5	46.020	1.9706	92
6	59.460	1.5533	23
7	66.620	1.4026	100

제조예 2 : 촉매 - 2

비표면적이 230 m²/g이며, 불순물로는 탄소 0.3 중량%, 실리카 200 ppm, Fe₂O₃ 100 ppm, Na₂O 100 ppm을 포함하는 감마-알루미나(HiQ-7223CC; ALCOA INDUSTRIAL CHEMICALS, 미국) 100 g에 몰리브덴(VI)산화물 15.83 g을 가하여 균일하게 잘 섞어주었다. 그리고 혼합촉매를 전기로에서 500°C로 5시간동안 소성처리하였다. 이렇게 제조된 알루미나-몰리브덴(VI)산화물의 촉매를 '촉매 - 2'로 명명하였다.

다음 표 2와 표 3은 촉매 - 2 및 몰리브덴(VI)산화물의 분말형 X-선 회절도를 나타낸 것이다.

촉매-2의 분말형 X-선 회절도			
피크번호	2 θ	d값	I/I ₀
1	20.320	4.3667	34
2	22.840	3.8903	31
3	25.340	3.5119	50
4	27.000	3.2996	43
5	35.760	2.5089	32
6	36.840	2.4378	43
7	38.580	2.3317	53
8	45.060	2.0103	69
9	45.600	1.9877	86
10	66.300	1.4086	100

몰리브덴(VI)산화물의 분말형 X-선 회절도			
피크번호	2 θ	d값	I/I ₀
1	12.720	6.9536	73
2	23.300	3.8145	32
3	25.660	3.4688	100
4	27.280	3.2664	30
5	38.940	2.3110	66

실시예 1 6 및 비교예 1

초산 104.90 g에 다음 표 4에 나타난 물비로 디메틸아민을 80°C에서 20 분간 반응시켜 중간체인 N,N - 디메틸암모니움 아세테이트 187.8 mL를 얻었다. 이렇게 얻은 N,N - 디메틸암모니움 아세테이트를 다음 표 4에 나타난 바와 같은 합성촉매가 0.3 g 주입되어 있고 증류탑이 부착된 반응기에 공급하고 디메틸아민을 공급하면서 가열하여 증으로써 N,N - 디메틸아세트아미드를 얻었다. 반응기를 가온하면 탈수반응이 이루어지게 되는데, 이때 반응온도는 165 ~ 170°C이고, 반응압력은 1.0 ~ 1.5 Kg/cm² 이었고, 반응시간은 1 ~ 3.5 시간이었다. 반응이 진행되는 동안에 반응기에 부착된 증류탑을 통하여 반응시 생성되는 물을 연속적으로 제거하는데, 이때 과량으로 사용된 디메틸아민과 생성된 N,N - 디메틸아세트아미드가 함께 증류되었다. 증류된 혼합물은 과잉으로 사용된 디메틸아민, 물 및 N,N - 디메틸아세트아미드로 구성되며, 증류를 통하여 성분별로 분리되고, 디메틸아민은 재순환되어 N,N - 디메틸암모니움 아세테이트를 합성하는데 재사용하였다.

그리고, 상기한 방법으로부터 얻어진 N,N - 디메틸아세트아미드의 전화율과 수율은 가스 - 크로마토그래피분석을 실시하여 측정하였으며, 이때 분석에 사용된 칼럼은 미국 SUPELCO社의 VOCOL(Capillary type: 105m×0.53mm)이었다.

구 분	DMA/AcOH (물비)	반응촉매	반응온도 (°C)	반응압력 (kg/cm ²)	반응시간 (시간)	전 화 율 (몰%)	수 율 (몰%)
실시예 1	2.0/1	촉매-1	165	상압	2.5	100	98
실시예 2	1.5/1	촉매-1	165	상압	3.0	100	96
실시예 3	1.0/1	촉매-1	170	상압	2.0	100	97
실시예 4	2.0/1	촉매-2	165	상압	2.5	100	97
실시예 5	1.5/1	촉매-2	165	상압	3.0	100	97
실시예 6	1.0/1	촉매-2	170	상압	2.0	100	98
비교예 1	NA	MoO ₃	140	상압	20.0	NA	78
$\text{전화율(\%)} = \frac{\text{반응된 초산의 몰수}}{\text{공급된 초산의 몰수}} \times 100$ $\text{수율(\%)} = \frac{\text{얻어진 N,N-디메틸아세트아미드의 몰수}}{\text{공급된 초산의 몰수}} \times 100$							

발명의 효과

상기 표 4의 결과에 의하면 비교예 1은 합성이 끝난 후에도 합성액 중에 미반응한 초산이 남아 있어 이를 분리 회수하

거나 중화시켜야 하며, 반응시간도 본 발명과 비교할 때 장시간이 소요된다. 이에 반하여, 본 발명의 제조방법에 따른 실시예 1 내지 실시예 6의 경우 우수한 알루미나계 촉매를 선택 사용함으로써 반응시간을 단축시켰으며, 반응기에 부착된 분리탑의 효율을 증대시키므로써 미반응한 초산이 반응기에 부착된 증류탑으로 넘어오지 않아 미반응 초산의 분리 회수 또는 중화시켜야 하는 문제점을 해결하였다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

디메틸아민과 초산을 반응원료로 사용하는 초산법에 의해 N,N - 디메틸아세트아미드를 제조하는 방법에 있어서,

디메틸아민과 초산을 50 ~ 160°C에서 중화반응시켜 N,N - 디메틸암모늄 아세테이트를 제조하고, 제조된 N,N - 디메틸암모늄 아세테이트를 알루미나 또는 알루미나 - 몰리브덴(VI)산화물의 혼합물 중에서 선택된 알루미나계 촉매하에서 상압 및 130 ~ 180°C 반응온도 조건에서 탈수반응을 수행하는 것을 특징으로 하는 N,N - 디메틸아세트아미드의 제조방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 디메틸아민/초산의 반응몰비가 1 ~ 5인 것을 특징으로 하는 N,N - 디메틸아세트아미드의 제조방법.

청구항 3.

제 1 항에 있어서, 상기 N,N - 디메틸암모늄 아세테이트는 탈수반응기내의 반응시간이 1 ~ 3.5 시간인 것을 특징으로 하는 N,N - 디메틸아세트아미드의 제조방법.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 상기 탈수반응중에 생성되는 생성물은 탈수반응기에 부착된 증류탑을 이용하여 증류하는 것을 특징으로 하는 N,N - 디메틸아세트아미드의 제조방법.

청구항 5.

제 4 항에 있어서, 상기 탈수반응기에 부착된 증류탑의 충전물로는 라시히 링을 사용한 것을 특징으로 하는 N,N - 디메틸아세트아미드의 제조방법.

청구항 6.

제 1 항에 있어서, 상기 제조방법은 회분식 또는 연속식으로 수행하는 것을 특징으로 하는 N,N - 디메틸아세트아미드의 제조방법.