



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0019002  
(43) 공개일자 2008년02월29일

- |  |  |
|--|--|
| <p>(51) Int. Cl.<br/>C07C 41/50 (2006.01) C07C 43/30 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2007-7029286</p> <p>(22) 출원일자 2007년12월14일<br/>심사청구일자 없음<br/>번역문제출일자 2007년12월14일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/EP2006/063074<br/>국제출원일자 2006년06월12일</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2006/134081<br/>국제공개일자 2006년12월21일</p> <p>(30) 우선권주장<br/>10 2005 027 690.3 2005년06월15일 독일(DE)</p> | <p>(71) 출원인<br/>바스프 악티엔게젤샤프트<br/>독일 데-67056 루트빅샤펜</p> <p>(72) 발명자<br/>스트리퍼 에크하르트<br/>독일 68163 만하임 칼-쿤츠-베그 9<br/>셸링 하이너<br/>독일 67281 키르히하이머 바이젠하이머 슈트라쎈 1<br/>(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인<br/>김진희, 강승욱</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 11 항

**(54) 트리옥산 및 디알킬 에테르로부터 폴리옥시메틸렌 디알킬에테르를 제조하는 방법**

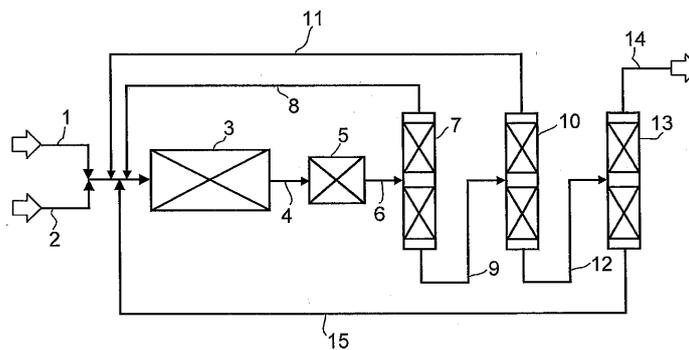
**(57) 요약**

하기 화학식의 폴리옥시메틸렌 디알킬 에테르의 제조 방법으로서, 디메틸 에테르, 메틸 에틸 에테르 및 디에틸 에테르에서 선택되는 디알킬 에테르, 및 트리옥산을 반응기에 공급하여 산성 촉매의 존재 하에 반응시키며, 디알킬 에테르, 트리옥산 및/또는 촉매에 의해 반응 혼합물에 도입되는 물의 양은 반응 혼합물을 기준으로 < 1 중량% 인 방법이 제공된다:



상기 화학식에서, n은 2 내지 10이고,  
m은 동일 또는 상이하하며, 1 또는 2이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**하쎄 한스**

독일 67661 카이저슬라우턴 쉴레베그 25아

**블라고프 세르게이**

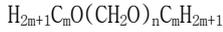
독일 70195 슈투트가르트 폴-린케-슈트라쎄 12

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

하기 화학식의 폴리옥시메틸렌 디알킬 에테르의 제조 방법으로서, 디메틸 에테르, 메틸 에틸 에테르 및 디에틸 에테르에서 선택되는 디알킬 에테르, 및 트리옥산을 반응기에 공급하여 산성 촉매의 존재 하에 반응시키며, 디알킬 에테르, 트리옥산 및/또는 촉매에 의해 반응 혼합물에 도입되는 물의 양은 반응 혼합물을 기준으로 < 1 중량%인 방법:



상기 화학식에서, n은 2 내지 10이고,

m은 동일 또는 상이하며, 1 또는 2이다.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 증류에 의해 반응 혼합물로부터 폴리옥시메틸렌 디알킬 에테르(여기서 n은 3 및 4임)를 포함하는 분획을 얻고, 디알킬 에테르, 트리옥산 및 폴리옥시메틸렌 디알킬 에테르(여기서 n < 3이고, 임의로 n > 4임)를 반응으로 재순환시키는 것인 방법.

### 청구항 3

제2항에 있어서, 반응 혼합물로부터, 디알킬 에테르를 포함하는 제1 분획, 폴리옥시메틸렌 디알킬 에테르(여기서 n은 2임) 및 트리옥산을 포함하는 제2 분획, 폴리옥시메틸렌 디알킬 에테르(여기서 n은 3 및 4임)를 포함하는 제3 분획, 및 폴리옥시메틸렌 디알킬 에테르(여기서 n > 4임)를 포함하는 제4 분획을 얻는 것인 방법.

### 청구항 4

제3항에 있어서, 제1 증류 컬럼에서 반응 혼합물로부터 제1 분획을 제거하고, 제2 증류 컬럼에서 잔류 혼합물로부터 제2 분획을 제거하며, 제3 증류 컬럼에서 잔류 혼합물을 제3 및 제4 분획으로 분리하는 것인 방법.

### 청구항 5

제3항 또는 제4항에 있어서, 제1 및 제2 분획을 반응으로 재순환시키는 것인 방법.

### 청구항 6

제5항에 있어서, 제4 분획을 반응으로 재순환시키는 것인 방법.

### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 제1 증류 컬럼을 0.1 내지 100 바의 압력에서 작동시키고, 제2 증류 컬럼을 0.05 내지 1 바의 압력에서 작동시키며, 제3 증류 컬럼을 0.001 내지 0.5 바의 압력에서 작동시키는 것인 방법.

### 청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 혼합물로 도입되는 물의 양은 < 0.2 중량%인 것인 방법.

### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 산성 촉매는 광산, 설펜산, 헤테로폴리산(heteropolyacid), 산성 이온 교환 수지, 제올라이트, 알루미늄실리케이트, 이산화규소, 산화알루미늄, 이산화티타늄 및 이산화지르코늄에서 선택되는 균질 또는 비균질 촉매인 것인 방법.

### 청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 반응을 1 내지 200 바의 압력 및 -20 내지 +200℃의 온도에서 수행하는 것인 방법.

**청구항 11**

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 사용되는 디알킬 에테르는 디메틸 에테르인 것인 방법.

**명세서**

**기술분야**

<1> 본 발명은 폴리옥시메틸렌 디알킬 에테르의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

<2> 폴리옥시메틸렌 디메틸 에테르는 하기 화학식의 동족 계열로 구성된다.

<3>  $CH_3O(CH_2O)_nCH_3$

<4> 상기 화학식에서 n은  $\geq 1$ 이다. 동족 계열의 모분자인 메틸알  $CH_3O(CH_2O)CH_3$ (n = 1)과 같이, 폴리옥시메틸렌 디메틸 에테르는 아세탈이다. 이는 메탄올을 산성 촉매의 존재 하에 수성 포름알데히드와 반응시켜 제조한다. 다른 아세탈과 같이, 이는 중성 또는 알칼리성 조건 하에서 안정하지만, 묽은 산에 의해서조차 변성된다. 이는 제 1 단계에서 가수분해로 인해 헤미아세탈 및 메탄올로 전환된다. 제 2 단계에서, 헤미아세탈은 포름알데히드 및 메탄올로 가수분해된다.

<5> 실험실 규모에서는, 폴리옥시메틸렌 디메틸 에테르는 150 내지 180℃의 온도 및 12 내지 15 시간의 반응 시간에서 미량의 황산 또는 염산의 존재 하에 폴리옥시메틸렌 글리콜 또는 파라포름알데히드를 메탄올과 함께 가열하여 제조한다. 이로써 분해 반응이 일어나 이산화탄소가 형성되고 디메틸 에테르가 형성된다. 6:1의 파라포름알데히드 또는 폴리옥시메틸렌 글리콜:메탄올 비로, n > 100, 일반적으로 n = 300-500인 중합체가 얻어진다. 생성물을 아황산나트륨으로 세정하고, 이어서 분별 결정에 의해 분별한다.

<6> US 2,449,469는 메틸알을 황산의 존재 하에 파라포름알데히드 또는 농축 포름알데히드 용액과 함께 가열하는 공정을 개시한다. 이로써 분자당 포름알데히드 단위가 2 내지 4 개인 폴리옥시메틸렌 디메틸 에테르가 얻어진다.

<7> 최근, 폴리옥시메틸렌 디메틸 에테르는 디젤 연료 첨가제로서 중요성을 인정받고 있다. 통상적인 디젤 연료의 연소시 연기 및 매연의 형성을 감소시키기 위해, 존재한다면 C-C 결합을 아주 약간만 포함하는 산소 화합물, 예컨대 메탄올을 연료에 첨가한다. 그러나, 이러한 화합물은 종종 디젤 연료에 불용성이고, 디젤 연료 혼합물의 세탄가 및/또는 인화점을 낮춘다.

<8> US 5,746,785는 150 내지 240℃의 온도에서 0.1 중량%의 포름산의 존재 하에 1 부의 메틸알과 5 부의 파라포름알데히드의 반응에 의한, 또는 150 내지 240℃의 온도에서 1 부의 메탄올과 3 부의 파라포름알데히드의 반응에 의한, n = 1-10에 상당하는, 몰 질량 80 내지 350의 폴리옥시메틸렌 디메틸 에테르의 제조를 개시한다. 생성된 폴리옥시메틸렌 디메틸 에테르를 5 내지 30 중량%의 양으로 디젤 연료에 첨가한다.

<9> US 6,392,102는 디메틸 에테르의 산화에 의해 얻어진 메탄올 및 포름알데히드를 포함하는 출발 스트림을 산성 촉매의 존재 하에 반응시키고, 접촉 증류 컬럼에서 반응 생성물을 동시 분리하는 것에 의한 폴리옥시메틸렌 디메틸 에테르의 제조를 개시한다. 이로써 메틸알, 메탄올, 물 및 폴리옥시메틸렌 디메틸 에테르가 얻어진다.

<10> EP-A 1 070 755는 트리플루오로설포산의 존재 하에 메틸알을 파라포름알데히드와 반응시키는 것에 의한 분자 내에 포름알데히드 단위를 2 내지 6 개 갖는 폴리옥시메틸렌 디메틸 에테르의 제조를 개시한다. 이로써 선택도가 94.8%인 폴리옥시메틸렌 디메틸 에테르(여기서 n = 2-5)가 형성되고, 이량체(n = 2)가 49.6% 정도로 얻어진다. 생성된 폴리옥시메틸렌 디메틸 에테르를 4 내지 11 중량%의 양으로 디젤 연료에 첨가한다.

<11> 저급 폴리옥시메틸렌 디메틸 에테르(여기서 n = 1-10)의 공지된 제조 방법의 단점은 이량체가 꽤 우세한 정도로 얻어진다는 것이다. 포름알데히드 및 메탄올로부터 출발하는 공정의 단점은 추가로 반응 생성물로서 물이 형성되어, 산성 촉매의 존재 하에 이미 형성된 폴리옥시메틸렌 디메틸 에테르를 가수분해한다는 것이다. 이로써 불안정한 헤미아세탈이 형성된다. 불안정한 헤미아세탈은 디젤 연료 혼합물의 인화점을 낮추어 연료의 품질을 손상시킨다. 그러나, 디젤 연료 혼합물의 인화점이 너무 낮으면 관련 DIN 표준에 의해 규정된 규격을 더 이상 만족시킬 수 없다. 비등점이 유사하기 때문에, 폴리옥시메틸렌 디메틸 에테르로부터 헤미아세탈을 제거하기 어렵다. 주생성물로서 형성되는 이량체는 비등점이 낮아서 마찬가지로 인화점을 낮추므로, 그 결과 디젤 연료 첨가

제로서 덜 안정적이다.

**발명의 상세한 설명**

- <12> 본 발명의 목적은 종래 기술의 단점을 갖지 않는 폴리옥시메틸렌 디알킬 에테르의 개선된 제조 방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 특별한 목적은 디젤 연료 첨가제로서 특히 안정적인 폴리옥시메틸렌 디알킬 에테르의 제조 방법을 제공하는 것이다. 폴리옥시메틸렌 디메틸 에테르 및 폴리옥시메틸렌 디에틸 에테르[여기서 n = 3 및 4 (삼량체, 사량체)]가 특히 적절하다. 본 발명의 특별한 목적은 특히 고비율로 삼량체를 포함하는 폴리옥시메틸렌 디알킬 에테르의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- <13> 상기 목적은 하기 화학식의 폴리옥시메틸렌 디알킬 에테르의 제조 방법으로서, 디메틸 에테르(DME), 메틸 에틸 에테르 및 디에틸 에테르(DEE)에서 선택되는 디알킬 에테르, 및 트리옥산을 반응기에 공급하여 산성 촉매의 존재 하에 반응시키며, 디알킬 에테르, 트리옥산 및/또는 촉매에 의해 반응 혼합물에 도입되는 물의 양은 반응 혼합물을 기준으로 < 1 중량%인 방법에 의해 달성된다:
- <14>  $H_{2m+1}C_mO(CH_2O)_nC_mH_{2m+1}$
- <15> 상기 화학식에서, n은 2 내지 10이고,
- <16> m은 동일 또는 상이하며, 1 또는 2이다.
- <17> 디알킬 에테르의 혼합물을 사용하는 것도 가능하다. DME를 사용하여 반응을 수행하는 것이 바람직하다.
- <18> 하기 반응식에서 알 수 있는 바와 같이, 반응물로서 디알킬 에테르를 사용하면 부산물로서 물이 형성되지 않기 때문에 실질적으로 무수 상태로 반응을 수행할 수 있다.
- <19>  $CH_3OCH_3 + (CH_2O)_3 \rightarrow CH_3O - (CH_2O)_3 - CH_3$
- <20> 물 또는 알코올의 존재 하에, 다량의 폴리(옥시메틸렌)글리콜 및 헤미포르말(hemiformal)이 생성될 수 있는 화학 반응이 진행될 수 있다. 반응성 공비 혼합물이 형성될 수 있으며, 이로 인해 증류 분리 시도에서 복합 상 거동이 일어날 수 있다.
- <21> 디알킬 에테르 및 트리옥산의 반응은 일반적으로 -20 내지 +200°C, 바람직하게는 0 내지 150°C의 온도, 및 1 내지 200 바, 바람직하게는 2 내지 100 바의 압력에서 수행한다. 디알킬 에테르:트리옥산의 몰 비는 일반적으로 0.1 내지 10, 바람직하게는 0.5 내지 5이다.
- <22> 원칙적으로, 파라포름알데히드도 트리옥산 대신에 사용할 수 있다. 그러나, 파라포름알데히드를 사용하면 소정의 올리고머에 대한 선택도가 떨어진다는 단점이 있다. 이로 인해 공정에서 재순환 스트림이 매우 많아진다. 또한, 파라포름알데히드는 말단 OH기를 포함하고 있어 반응에서 물을 방출시킨다.
- <23> 산성 촉매는 균질 또는 비균질 산성 촉매일 수 있다. 적절한 산성 촉매는 실질적으로 무수 상태인 황산과 같은 광산, 트리플루오로메탄설폰산 및 파라-톨루엔설폰산과 같은 설폰산, 헥세로폴리산, 산성 이온 교환 수지, 제올라이트, 알루미늄실리케이트, 이산화규소, 산화알루미늄, 이산화티타늄 및 이산화지르코늄이다. 촉매의 산 강도를 증가시키기 위해, 산성 촉매를 일반적으로 0.05 내지 10 중량%의 양의 설페이트 또는 포스페이트 기로 도핑할 수 있다. 반응은 교반식 탱크 반응기(CSTR) 또는 관형 반응기에서 수행할 수 있다. 불균질 촉매를 사용하는 경우, 고정상 반응기가 바람직하다. 고정 촉매상을 사용하는 경우, 이어서 생성물 혼합물을 음이온 교환 수지와 접촉시켜 실질적으로 산이 없는 생성물 혼합물을 얻을 수 있다.
- <24> 디알킬 에테르 및 트리옥산에 의해 그리고 촉매에 의해 도입되는 물의 총량은 디알킬에테르, 트리옥산 및 촉매로 구성된 반응 혼합물을 기준으로 < 1 중량%, 바람직하게는 < 0.5 중량%, 더욱 바람직하게는 < 0.2 중량%, 특히 < 0.1 중량%이다. 이 때문에, 실질적으로 무수 상태인 트리옥산 및 디알킬 에테르를 사용하며, 적절한 경우 촉매에 의해 상응하여 도입되는 물의 양을 제한한다. 이미 형성된 폴리옥시메틸렌 디알킬 에테르로부터 물의 존재 하에 가수분해에 의해 형성된 헤미아세탈(모노에테르) 및 폴리옥시메틸렌 글리콜은 폴리옥시메틸렌 디알킬 에테르와 비등점이 유사하기 때문에, 이러한 부산물로부터 폴리옥시메틸렌 디알킬 에테르의 제거가 어려워진다.
- <25> 폴리옥시메틸렌 디알킬 에테르[여기서 n = 3 및 n = 4(삼량체, 사량체)]를 선택적으로 얻기 위해, 삼량체 및 사량체를 포함하는 분획을 디알킬 에테르와 트리옥산의 반응의 생성물 혼합물로부터 제거하고, 미전환된 디알킬 에테르, 트리옥산 및 폴리옥시메틸렌 디알킬 에테르(여기서 n < 3)를 산 촉매화 반응으로 재순환시킨다. 본 발명에 따른 방법의 추가의 구체예에서, 폴리옥시메틸렌 디알킬 에테르(여기서 n > 4)를 또한 추가로 반응으로 제

순환시킨다. 재순환의 결과로, 특히 다량의 삼량체가 얻어진다.

- <26> 특히 바람직한 구체예에서, 디알킬 에테르, 바람직하게는 DME와 트리옥산의 산 촉매화 반응의 생성물 혼합물로부터, 디알킬 에테르, 바람직하게는 DME를 포함하는 제1 분획, 이량체( $n = 2$ ) 및 트리옥산을 포함하는 제2 분획, 삼량체 및 사량체( $n = 3, 4$ )를 포함하는 제3 분획, 및 오량체 및 고급 동족체( $n > 4$ )를 포함하는 제4 분획이 얻어진다. 이러한 문맥에서, 직렬로 연결된 3개의 증류 컬럼에서 디알킬 에테르와 트리옥산의 산 촉매화 반응의 생성물 혼합물의 분리를 수행하되, 제1 분획은 하나의 증류 컬럼 또는 증발기에서 반응의 생성물 혼합물로부터 제거하고, 제2 분획은 제2 증류 컬럼에서 잔류 혼합물로부터 제거하며, 잔류 혼합물은 제3 증류 컬럼에서 제3 및 제4 분획으로 분리하는 것이 특히 바람직하다. 이 분리에서, 제1 증류 컬럼 또는 증발기는 예컨대 0.1 내지 100 바의 압력에서 작동시킬 수 있고, 제2 증류 컬럼은 예컨대 0.05 내지 1 바의 압력에서 작동시킬 수 있으며, 제3 증류 컬럼은 예컨대 0.001 내지 0.5 바의 압력에서 작동시킬 수 있다. 제1 및 제2 분획, 더욱 바람직하게는 추가로 제4 분획도 반응으로 재순환시키는 것이 바람직하다.
- <27> 균질 촉매, 예컨대 광산 또는 설펜산을 사용하는 경우, 이는 제4 분획에 남아서 산 촉매화 반응으로 재순환된다.
- <28> 본 발명을 도면을 참고로 하여 하기에 상세히 설명한다.
- <29> 도 1은 본 발명에 따른 공정의 일구체예의 공정 흐름도를 도시한다.
- <30> 디알킬 에테르로 구성된 출발 스트림(1) 및 트리옥산으로 구성된 출발 스트림(2)을 재순환 스트림(8, 11 및 15)과 함께 반응기(3)에 공급하고, 거기서 비균질한 산성 촉매의 존재 하에 반응시켜, 디알킬 에테르, 트리옥산 및 폴리옥시메틸렌 디알킬 에테르(여기서  $n = 2-10$ )를 포함하는 생성물 혼합물(4)을 얻는다. 생성물 스트림(4)을 음이온 교환 수지로 구성된 상(5)에 통과시켜 실질적으로 산이 없는 생성물 혼합물(6)을 얻는다. 이를 제1 증류 컬럼(7)에 공급하고, 여기서 디알킬 에테르가 재순환 스트림(8)으로서 상부로 제거된다. 제1 컬럼(7)의 하부 배출물(9)을 제2 증류 컬럼(10)에 도입하며, 여기서 이량체( $n = 2$ ) 및 트리옥산이 재순환 스트림(11)으로서 상부로 제거된다. 제2 증류 컬럼(10)의 하부 배출물 스트림(12)을 제3 컬럼(13)에 공급하고, 여기서 삼량체 및 사량체 폴리옥시메틸렌 디알킬 에테르( $n = 3, 4$ )의 혼합물(14)이 상부로 제거된다. 컬럼 하부에서, 오량체 및 고급 폴리옥시메틸렌 디알킬 에테르( $n > 4$ )로 구성된 재순환 스트림(15)이 얻어진다.
- <31> 도 2는 본 발명에 따른 공정의 추가의 구체예의 공정 흐름도를 도시한다. 도 1에 도시된 공정과는 대조적으로, 여기서는 제1 및 제2 증류 컬럼을 단일 증류 컬럼(7)으로 합한다. 이는 또한 예컨대 US 2,471,134에 개시된 바의 분할 컬럼일 수 있다. 따라서, 디알킬 에테르, 이량체( $n = 2$ ) 및 트리옥산으로 구성된 재순환 스트림(8) 및 오량체 폴리옥시메틸렌 디알킬 에테르 및 고급 폴리옥시메틸렌 디알킬 에테르( $n > 4$ )로 구성된 재순환 스트림(12)이 얻어진다. 증류 컬럼(7)의 하부 배출물 스트림(9)을 제2 컬럼(10)에 공급하고, 여기서 삼량체 및 사량체 폴리옥시메틸렌 디알킬 에테르( $n = 3, 4$ )의 혼합물(11)이 상부로 제거된다.
- <32> 도 3은 본 발명에 따른 공정의 추가의 구체예의 공정 흐름도를 도시한다. 도 1에 따른 공정과는 대조적으로, 균질 촉매를 사용하며, 이를 추가의 공급물 스트림(16)으로서 반응기(3)에 공급한다. 반응기(3)의 음이온 교환 수지 하부 스트림으로 구성된 상을 또한 생략하고, 반응의 생성물 스트림(4)을 제1 증류 컬럼(7)에 직접 공급할 수 있다. 제3 증류 컬럼의 하부 배출물(15)은 균질 촉매를 추가로 포함한다. 소량의 서브스트림(17)을 재순환 스트림(15)으로부터 제거하여 공정으로부터 배출할 수 있는데, 이 경우 출발 스트림(16)에 의해 촉매 손실을 보상받을 수 있다.

## 실시예

- <33> 실시예 1
- <34> 30 g의 트리옥산 및 63 g의 디메틸 에테르를 16 시간 동안 100°C에서 0.2 g의 황산과 함께 가열하였다. 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 및 16 시간 후, 샘플을 취하고, 각각의 경우에 대해 가스 크로마토그래피로 분석하였다. 8 시간 후, 평형 조성이 얻어졌다. 감압하자 DME가 배출되었다. 조성물은 하기와 같은 특성을 갖고 있었다: 18%  $n = 2$ , 58%  $n = 3$ , 16%  $n = 4$ , 잔류물  $n > 4$  및 샘플링/분석 에러.
- <35> 실시예 2
- <36> 17 g의 트리옥산, 20 g의 DME 및 15 g의 Amberlite® IR 120 이온 교환 수지를 24 시간 동안 100°C에서 가열하였다. 24 시간 후, 샘플을 취하고, 가스 크로마토그래피로 분석하였다. 혼합물은 하기 분포(중량%)로 폴리옥시



도면3

