

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0065723

(43) 공개일자 2020년06월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07C 209/70 (2006.01) B01J 23/89 (2006.01)

C07C 211/27 (2006.01) C07C 249/02 (2006.01)

C07C 251/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C07C 209/70 (2013.01)

B01J 23/894 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0152456

(22) 출원일자 2018년11월30일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

롯데케미칼 주식회사

서울특별시 송파구 올림픽로 300 (신천동)

(72) 발명자

김경준

대전광역시 유성구 가정북로 115(장동) 롯데케미칼 연구소

이재연

대전광역시 유성구 가정북로 115(장동) 롯데케미칼 연구소

(74) 대리인

김애라

전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 **다이벤질아민의 제조방법****(57) 요약**

본 발명은 환원성 아민화 반응용 촉매 및 이를 사용한 2차 아민 화합물의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따르면 알코올을 반응원료로 사용하지 않고 1차 아민 화합물 및 수소를 사용하여 환원성 아민화 반응을 통해 자기 축합(self-condensation)된 높은 수율로 대칭성이 높은 2차 아민 화합물을 제조할 수 있다.

(52) CPC특허분류

C07C 211/27 (2013.01)

C07C 249/02 (2013.01)

C07C 251/08 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- (A) 1차 아민 화합물인 벤질아민을 탈수소화 반응시켜 1차 이민 화합물인 벤질이민을 생성하는 단계;
 (B) 상기 벤질이민을 1차 아민 화합물인 벤질아민과 반응시켜 2차 이민 화합물을 생성하는 단계; 및
 (C) 상기 2차 이민 화합물을, 코발트(Co) 화합물 및 이트륨(Y) 화합물 및 팔라듐(Pd) 화합물이 담지체 상에 담지된 환원성 아민화 반응용 촉매의 존재 하에, 수소와 접촉시켜 다이벤질아민을 생성하는 단계를 포함하는, 다이벤질아민의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 환원성 아민화 반응용 촉매는 코발트 100 중량부를 기준으로, 이트륨 산화물 0.05 내지 30 중량부 및 팔라듐 0.01 내지 5 중량부를 포함하는 것인, 다이벤질아민의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 담지체는 SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , MgCl_2 , CaCl_2 , ZrO_2 , TiO_2 , B_2O_3 , CaO , ZnO , BaO , ThO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-MgO}$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$, $\text{SiO}_2\text{-CrO}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$, Molecular sieve 13X, 모오크사이트, 제올라이트, 전분(starch), 사이클로덱스트린(cyclodextrine) 또는 합성고분자로 이루어진 군에서 선택되는 것인, 다이벤질아민의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 각 단계에서 반응물의 중량비는, 상기 벤질아민 100 중량부에 대해 수소 0.01내지 5 중량부인 것인, 다이벤질아민의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 환원성 아민화 반응용 촉매를 사용하여 다이벤질아민 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 환원성 아민화(reductive amination)는, 본 발명이 속하는 기술분야(이하 '당업계'라 함)에 알려진 바와 같이, 수소와 촉매가 존재하는 환원조건 하에서 지방족 알칸 유도체의 아민화 반응을 통해 아민기가 도입된 지방족 알칸 유도체를 얻는 방법 중 하나이다. 이러한 환원성 아민화는 폴리에테르아민과 같은 다양한 종류의 아민 화합물을 제조하는데 이용되고 있다.

[0003] 기존의 2차 폴리에테르아민 제조는 원료인 알코올을 탈수소화(dehydrogenation)하여 알데하이드로 전환시킨 후 1차 아민과 반응시켜 제조하는 것이 일반적이나, 대칭적인 2차 폴리에테르아민을 제조하기 어렵다는 단점이 있다. 또, 다이벤질아민을 제조하는 종래 기술은 백금과 같은 귀금속을 촉매로 사용되어 고비용의 문제가 있었다.

[0004] 이에, 본 발명자들은 알코올을 사용하지 않고도 환원성 아민화 반응용 촉매를 사용하여 우수한 아민 수율로 다이벤질아민을 제조하는 방법을 개발하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 유럽 특허 제0 644 177호

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) 문헌 [Wei He, et al. Chem. Eur. J. 2011, 17, 13308-13317]

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 알코올을 반응원료로 사용하지 않고 1차 아민 화합물로서 벤질아민을 사용하여 2차 아민 화합물인 다이벤질아민을 제조하는 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은,

[0009] (A) 1차 아민 화합물인 벤질아민을 탈수소화 반응시켜 1차 이민 화합물인 벤질이민을 생성하는 단계;

[0010] (B) 상기 벤질이민을 1차 아민 화합물인 벤질아민과 반응시켜 2차 이민 화합물을 생성하는 단계; 및

[0011] (C) 상기 2차 이민 화합물을, 코발트(Co) 화합물 및 이트륨(Y) 화합물 및 팔라듐(Pd) 화합물이 담지체 상에 담지된 환원성 아민화 반응용 촉매의 존재 하에, 수소와 접촉시켜 다이벤질아민을 생성하는 단계를 포함하는, 다이벤질아민의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명에 따르면 알코올을 반응원료로 사용하지 않고 1차 아민 화합물인 벤질아민 및 수소를 사용하여 환원성 아민화 반응을 통해 자기 축합(self-condensation)된 다이벤질아민을 높은 아민 전환율 및 수율로 제조할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본 발명은 코발트(Co) 화합물 및 이트륨(Y) 화합물 및 팔라듐(Pd) 화합물이 담지체 상에 담지된 환원성 아민화 반응용 촉매의 존재 하에 1차 아민 화합물로서 벤질아민을 사용하여 2차 아민 화합물인 다이벤질아민을 제조하는 방법을 제공한다.

[0014] 일반적으로 환원성 아민화 반응에는 구리(Cu)-니켈(Ni)계 촉매, 니켈(Ni)-레늄(Re)계 촉매, 코발트(Co)-니켈(Ni)-구리(Cu)계 촉매 등이 사용되어 왔으며, 이와 함께 크롬(Cr), 티타늄(Ti), 지르코늄(Zr), 아연(Zn), 몰리브덴(Mo) 등의 금속 원소를 조합하여 촉매 활성을 향상시키고자 하는 많은 시도들이 있었다.

[0015] 그러나, 전술한 이전의 촉매들은 환원성 아민화 반응의 중간에 생성되는 수분에 의해 활성을 쉽게 잃게 되어 아민 전환율이 급격히 떨어지는 문제점이 있었다.

[0016] 그에 비하여, 본 발명의 일 구현예에 따른 담지 촉매는 코발트(Co) 화합물, 이트륨(Y) 화합물 및 팔라듐(Pd) 화합물을 활성성분으로 포함하는 것으로서, 환원성 아민화에 동반되는 탈수소화 및 수소화 반응의 밸런스를 적절히 유지할 수 있다.

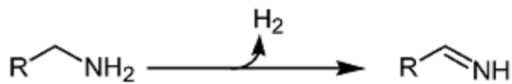
[0017] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따른 담지 촉매는 코발트(Co) 화합물, 이트륨(Y) 화합물 및 팔라듐(Pd) 화합물을 활성성분으로 포함함에 따라, 이들의 상승 작용에 의해 환원성 아민화 반응에 동반되는 탈수소화(dehydrogenation) 및 수소화(hydrogenation) 반응에 있어서도 보다 안정적인 밸런스를 유지할 수 있다. 그리고, 상기 활성성분이 담지되는 담체를 포함함에 따라, 활성 성분의 함량을 낮출 수 있으면서도 동등한 반응성을 확보할 수 있고, 촉매의 취급이 용이한 장점이 있다.

[0018] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 담지 촉매는 코발트 산화물(CoO), 이트륨 산화물(Y_2O_3), 및 팔라듐 산화물(PdO)을 포함하는 것일 수 있다. 상기 촉매는 소성 과정 $\text{CoO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{PdO}$ 의 조성을 가질 수 있으며, 촉매 환원 조건을 거쳐 (Co 금속)-(이트륨 금속 또는 이트륨 산화물)-(Pd 금속)을 포함하는 조성을 나타낼 수 있다. 이와 같이 산화물 형태 또는 금속 형태의 활성 성분들이 환원성 아민화 반응에 촉매로써 이용될 수 있고, 수분의 영향을 거의 받지 않는 특성을 가지고 있다. 또한, 상기 팔라듐(Pd)은 코발트(Co) 및 이트륨(Y)과의 상승 작용에 의해

촉매의 액티베이션 과정에서 촉매 환원이 보다 원활하게 이루어질 수 있도록 하여, 최종적으로 아민 전환율을 더욱 향상시킬 수 있다.

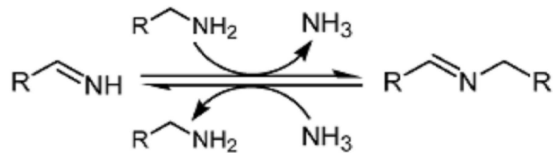
- [0019] 특히, 본 발명에 따르면, 상기 촉매는 코발트 100 중량부를 기준으로 이트륨 산화물 0.05 내지 30 중량부 및 팔라듐 0.01 내지 5 중량부를 포함할 수 있고; 또는 팔라듐 0.01 내지 4 중량부; 또는 팔라듐 0.02 내지 3 중량부를 포함할 수 있다. 즉, 코발트, 이트륨 및 팔라듐의 상승작용에 의한 효과가 충분히 발현될 수 있도록 하면서도, 이들의 함량비에 따른 촉매 활성의 향상 정도 등을 감안하여, 상기 촉매는 전술한 함량비의 활성성분을 포함하는 것이 유리하다.
- [0020] 한편, 본 발명에 따른 환원성 아민화 반응용 담지 촉매는 전술한 활성성분이 담지되는 담체를 포함한다.
- [0021] 즉, 상기 촉매는 소정의 담체 상에 코발트(Co) 화합물, 이트륨(Y) 화합물 및 팔라듐(Pd) 화합물을 포함하는 활성성분이 담지된 촉매일 수 있다. 이와 같이, 활성성분이 담체 상에 담지된 촉매는 활성성분의 비표면적을 넓게 확보할 수 있어, 상대적으로 적은 양의 활성성분으로도 동등한 효과를 얻을 수 있다.
- [0022] 여기서, 상기 담체로는 전술한 활성성분의 활성화에 악영향을 미치지 않는 것이라면, 당업계에 공지된 통상의 성분이 사용될 수 있다. 다만, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 담체는 SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , MgCl_2 , CaCl_2 , ZrO_2 , TiO_2 , B_2O_3 , CaO , ZnO , BaO , ThO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-MgO}$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$, $\text{SiO}_2\text{-CrO}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-MgO}$, Molecular sieve 13X, 보오크사이트, 제올라이트, starch, cyclodextrine 또는 합성고분자일 수 있다.
- [0023] 상기와 같은 담체에 전술한 활성성분을 담지시키는 방법은 수분이 제거된(dehydrated) 담체에 활성성분을 직접 담지시키는 방법, 또는 활성성분과 담체를 혼합하여 침강법으로 담지시킨 후 소성하는 방법 등 당업계에 공지된 통상의 담지 방법이 적용될 수 있다.
- [0024] 이때, 상기 담체 상에 담지되는 활성성분의 함량은 최소한도의 활성이 발현될 수 있는 정도 이상의 범위와, 담체 도입에 따른 활성성분의 사용량 감량 효과 등을 감안하여 결정될 수 있으므로, 특별히 제한되지 않는다. 다만, 바람직하게는, 상기 활성성분은 담체 100 중량부를 기준으로 1 중량부 이상, 또는 1 내지 200 중량부, 또는 10 내지 150 중량부로 포함될 수 있다. 여기서, 상기 담체 100 중량부를 기준으로 활성성분이 100 중량부로 포함될 경우를 '활성성분이 50 중량%로 담지되었다'라고 표현할 수 있다.
- [0025] 이 밖에도, 상기 촉매는 전술한 활성성분의 활성도를 보다 더 향상시킬 수 있는 조촉매 화합물을 더욱 포함할 수 있다. 상기 조촉매 화합물은 전술한 담체 상에 함께 담지될 수 있으며, 당업계에 공지된 통상의 조촉매 화합물들이 특별한 제한없이 채택될 수 있다.
- [0026] 한편, 상기 촉매는 당업계에 알려진 통상의 방법에 따라 제조될 수 있으므로, 그 제조 방법의 구체적인 내용 또한 특별히 제한되지 않는다.
- [0027] 다만, 본 발명에 따르면, 침강법(precipitation method) 등을 통해 전술한 활성성분들을 포함하는 촉매가 제조될 수 있다. 비제한적인 예로, 코발트 질산염(cobalt nitrate)과 이트륨 질산염(yttrium nitrate)을 물에 녹인 후, 소정의 담체를 첨가하고, 여기에 탄산나트륨 수용액(sodium carbonate solution)을 첨가하여 코발트 산화물 및 이트륨 산화물을 포함하는 염이 담체 상에 담지된 침전이 얻어질 수 있고, 침전된 염을 세척, 건조, 및 소성하는 방법으로 일 구현예의 촉매가 제조될 수 있다. 나아가, 상기 소성 과정을 거친 촉매에 팔라듐 질산염(palladium nitrate)을 녹인 물을 첨가하여 혼합하고, 이를 고온 건조시키는 방법으로 다른 구현예의 촉매가 제조될 수 있다.
- [0028] 이와 같은 본 발명에 따른 촉매는 말단에 아미노기를 갖는 1차 아민 화합물인 벤질아민의 환원성 아민화를 통한 2차 아민 화합물인 다이벤질아민의 제조에 사용될 수 있다.
- [0029] 한편, 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 전술한 환원성 아민화 반응용 촉매의 존재 하에, 1차 아민 화합물인 벤질아민을 수소와 접촉시켜 환원성 아민화 반응을 통해 자기 축합(self-condensation)된 2차 아민 화합물인 다이벤질아민을 제조하는 방법이 제공된다.
- [0030] 환원성 아민화 반응의 일 예를 들면, 말단에 아미노($-\text{NH}_2$)기를 갖는 1차 아민 화합물은 하기와 같은 3단계의 반응 메커니즘을 거치게 된다.
- [0031] [반응 메커니즘]

[0032] 단계 1: 1차 아민 화합물을 탈수소화하여 1차 이민 화합물을 생성하는 단계



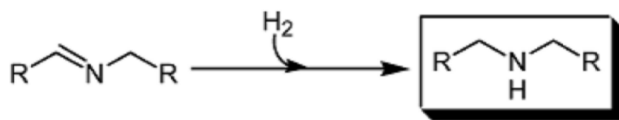
[0033]

[0034] 단계 2: 단계 1에서 생성된 1차 이민 화합물을 1차 아민 화합물과 반응시켜 대응하는 2차 이민 화합물을 생성하는 단계



[0035]

[0036] 단계 3: 단계 2에서 생성된 2차 이민 화합물을 수소와 반응시켜 2차 아민 화합물을 생성하는 단계



[0037]

[0038] 상기 반응 메커니즘에서 1차 아민 화합물은 탈수소화 반응을 통하여 1차 이민 화합물로 전환되고, 상기 1차 이민 화합물을 1차 아민 화합물과 반응시켜 대응하는 2차 이민 화합물을 생성하고, 상기 2차 이민 화합물을 수소와 반응시켜 2차 아민 화합물을 형성할 수 있다.

[0039] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 반응식에서 R은 치환되거나 치환되지 않은 페닐일 수 있다.

[0040] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 1차 아민 화합물인 벤질아민은 탈수소화 반응을 통하여 1차 이민 화합물인 벤질이민으로 전환되고, 상기 벤질이민은 1차 아민 화합물인 벤질아민과 반응시켜 대응하는 2차 이민 화합물을 생성하면서 NH_3 를 발생시킨다. 상기 2차 이민 화합물을 수소와 반응시켜 2차 아민 화합물인 다이벤질아민을 형성할 수 있다.

[0041] 본 발명에 따른 2차 아민 화합물의 제조방법에서 반응물의 중량비는 일련의 반응이 충분히 이루어질 수 있는 범위 내에서 반응 효율 등을 고려하여 결정될 수 있으므로 특별히 한정되지 않는다.

[0042] 다만, 본 발명에 따르면, 상기 제조방법은 상기 1차 아민 화합물 100 중량부에 대해, 수소는 0.05 내지 5 중량부 또는 0.1 내지 3 중량부 또는 0.1 내지 2 중량부의 존재 하에 수행되는 것이 반응 효율의 향상 측면에서 유리할 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 제조방법은 벤질아민 100 중량부에 대해, 수소 0.01 내지 5 중량부 또는 0.1 내지 3 중량부 또는 0.1 내지 2 중량부의 존재 하에 수행될 수 있다.

[0044] 또한, 본 발명에 따른 제조방법에서 각 단계는 20℃ 내지 350℃의 온도 및 1 bar 내지 30 bar(100 kPa 내지 3,000 kPa)의 압력 하에서, 또는 50℃ 내지 200℃의 온도 및 1 bar 내지 20 bar의 압력 하에서; 또는 100℃ 내지 150℃의 온도 및 1 bar 내지 10 bar의 압력 하에서 수행되는 것이, 반응 효율의 향상 측면에서 유리할 수 있다.

[0045] 한편, 본 발명에 따른 다이벤질아민의 제조 방법은 전술한 단계들 이외에도, 상기 각 단계의 이전 또는 이후에 당업계에 공지된 통상적인 단계를 더욱 포함하여 수행될 수 있다.

[0047] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명은 여러 가지 다양한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0048] 우선, 하기와 같은 방법으로 실시예의 촉매와 비교예의 촉매를 제조하였고(제조예 1, 비교 제조예 1 및 2), 각

각의 촉매를 사용하여 다이벤질아민 화합물을 제조하였다(실시에 1 및 2, 비교예 1 및 2).

[0049] 그리고, 실시예 및 비교예의 내용을 요약하여 하기 표 1에 나타내었다.

[0050] 이때, '2차 아민 수율'은 출발물질인 벤질아민 유도체가 환원성 아민화를 통해 다이벤질아민으로 전환된 비율(중량비)을 의미한다.

[0052] **제조예 1, 비교 제조예 1 및 2 촉매의 제조**

[0053] 상온 하에서, 표 1에 기재된 투입 금속 화합물을 물 400 g에 녹인 후, Molecular sieve 13X를 담지체로 투여한다. 탄산나트륨(sodium carbonate) 15 wt% 수용액을 0.08 ml/s의 속도로 주입하는 방법으로 침강법(precipitation method)을 실시하였다.

[0054] 1 시간이 경과된 후, 생성된 염(salt)을 500 ml 증류수를 이용하여 수 차례 세척 및 여과하였고, 110℃에서 15 시간 동안 건조하였다.

[0055] 이와 같이 건조된 염을 소성로에 투입하였고, 소성로의 온도를 300℃/hr로 600℃까지 승온시켜 600℃ 및 공기 분위기 하에서 4 시간 동안 소성 시키는 방법으로 촉매를 얻었다. 이 촉매를 수소 분위기 하에서 600℃ 및 H₂ 유속 100cc/min으로 처리하여 Cobalt가 metal state로 되도록 환원시켜 촉매를 수득하였다. 이에 따라, 제조예 1에서 Co-Y₂O₃-Pd/Molecular sieve 13X 촉매 (Co 8.9168 중량부에 대하여, Y₂O₃ 0.1706 중량부 및 Pd 0.0224 중량부 함유), 비교 제조예 1에서 Co/Molecular sieve 13X 촉매, 비교 제조예 2에서 Co-Y₂O₃/Molecular sieve 13X 촉매 (Co 8.9168 중량부에 대하여, Y₂O₃ 0.1706 중량부 함유)를 각각 제조하였다.

표 1

	투입 금속 화합물			제조된 촉매
	코발트 질산염 Cobalt nitrate	이트륨 질산염 Yttrium nitrate	팔라듐 질산염 Palladium nitrate	
제조예 1	44.034 g	0.525 g	0.056 g	Co-Y ₂ O ₃ -Pd/Molecular sieve 13X 촉매
비교 제조예 1	44.034 g	-	-	Co/Molecular sieve 13X 촉매
비교 제조예 2	44.034 g	0.525 g	-	Co-Y ₂ O ₃ /Molecular sieve 13X 촉매

[0056]

[0058] **실시에 1 및 2, 비교예 1 및 2**

[0059] **다이벤질아민(2차 아민)의 제조**

[0060] 용량 200ml의 배치 반응기(batch reactor)에 표 2에 기재된 촉매 2.5g과 1차 아민 화합물인 벤질아민 50 g을 투입하였다. 이어서, 상기 반응기 내에 산소를 제거하기 위해 질소로 5 차례 퍼지(purge)를 실시하였고, 수소를 상온에서 1 bar 주입하였다. 그 후 하기 표 1에 기재된 반응온도, 반응압력 및 반응시간 하에서 반응시키는 방법으로 2차 아민 화합물인 다이벤질아민 49 g (실시에 1), 36.1 g (실시에 2), 17.6 g (비교예 1), 27.8 g (비교예 2)을 얻었다. 각 실시예와 비교예에 대한 2차 아민 수율은 표 2에 나타내었다.

표 2

	촉매	반응 시간	반응 온도	반응 압력	2차 아민 수율
실 시 예 1	제조예 1 (Co-Y ₂ O ₃ -Pd/Molecular sieve 13X)	24시간	140°C	3 Bar	98.0%
실 시 예 2	제조예 1 (Co-Y ₂ O ₃ -Pd/Molecular sieve 13X)	12시간	140°C	3 bar	72.2%
비 교 예 1	비교 제조예 1 Co/Molecular sieve 13X	24시간	140°C	3 bar	35.2%
비 교 예 2	비교 제조예 2 Co-Y ₂ O ₃ /Molecular sieve 13X	24시간	140°C	3 bar	55.6%

[0061]

[0062]

상기 실시예 및 비교예를 통해 알 수 있는 바와 같이, 비교 제조예 1 또는 비교 제조예 2의 촉매를 사용한 비교예 1 및 비교예 2의 제조방법은 아민 수율이 각각 35.2% 및 55.6%로 낮게 나타났다. 그에 비하여, 제조예 1의 촉매를 사용한 실시예 1 및 2의 제조방법은 높은 아민 수율을 나타내었다. 특히, 실시예 2를 통해 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 촉매를 사용하는 경우 98.0%의 높은 아민 수율을 나타내었다.

[0064]

이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.