(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[7]
C07D 487/08

(45) 공고일자 2001년05월02일
(11) 등록번호 10-0286403
(24) 등록일자 2001년01월12일

(21) 출원번호	10-1997-0059384	(65) 공개번호	특1998-0042304
(22) 출원일자	1997년11월12일	(43) 공개일자	1998년08월17일
(30) 우선권주장	8/751,143 1996년11월15일 미국(US)		

(73) 특허권자 에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 인코오포레이티드 마쉬 윌리엄 에프
미합중국 펜실베니아주 18195-1501 알렌타운시 해밀턴 불라바아드 7201
(72) 발명자 존 넬슨 아르모
미국, 펜실바니아, 오레필드, 바크우드 드라이브 1608
조세 구아드알루프 산티스테반
미국, 펜실베니아, 앨린타운, 비치우드 레인 4461
홍신 리
미국, 펜실베니아, 앨린타운, 바른 스왈로우 레인 403
(74) 대리인 나영환, 이상섭

심사관 : 임혜준

(54) 표면산도탈활성화된제올라이트촉매를사용한트리에틸렌디아민의제조방법

요약

본 발명은 킬레이트-알루미늄 착물을 형성할 수 있는 킬레이트제 수용액으로 처리한 수소 또는 암모늄 형태의 ZSM-5 제올라이트를 사용하는 것을 특징으로하는, 에탄올아민, 에틸렌아민, 피페라진 또는 모르폴린을 상승된 온도에서 펜타실-형 제올라이트상으로 통과시키므로서 트리에틸렌디아민을 제조하는 방법에 관한 것이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 고온에서 질소 함유 화합물과 제올라이트를 접촉시켜 트리에틸렌디아민(TEDA)을 제조하는 방법에 관한 것이다. 메탈로실리케이트를 사용하여 각종 아민으로부터 TEDA를 합성하는 방법은 당업계에 공지되어 있다.

U.S. 3,956,329는 SiO_2/Al_2O_3(실리카:알루미나)의 비가 2 내지 12인 미처리 제올라이트 촉매를 사용하여 다수의 아민 화합물로부터 TEDA를 제조하는 방법을 개시하고 있다.

U.S. 4,804,758은 촉매로서 붕규산염 및/또는 규산철 제올라이트의 존재하에 특정 헤테로고리형 아민으로부터의 TEDA를 제조하는 방법을 개시하고 있다.

U.S. 4,966,969 및 5,041,548은 실리카/산화금속의 몰비가 12/1 이상인 결정질 메탈로실리케이트, 특히 유기 결정화제의 존재하에 결정화된 메탈로실리케이트를 포함하는 촉매를 사용하여 아민 화합물로부터 TEDA를 제조하는 방법을 개시하고 있다.

EP 158 319는 비고리형 아민 또는 헤테로고리형 아민을 실리카:알루미나의 비가 20:1 이상인 미처리 고-실리카 제올라이트와 접촉시켜 TEDA를 제조하는 방법을 개시하고 있다.

EP 382 055는 알루미늄, 붕소, 갈륨 및/또는 철 실리케이트 제올라이트 상에서 에틸렌디아민 및 0 내지 200 몰%의 피페라진으로부터 TEDA를 합성하는 방법을 개시하고 있다.

EP 423 526은 약화된 산도를 갖는 펜타실형 제올라이트(즉, 알카리금속 이온을 포함하거나 또는 제올라이트 골격의 알루미늄이 철에 의해 동형으로 치환된 형태)가 촉매 작용을 하는, 에틸렌디아민-수 혼합물로부터 TEDA 및 피페라진을 제조하는 방법을 개시하고 있다.

EP 312 734는 펜타실 구조, 특히 ZSM-5를 갖는 미처리 제올라이트의 존재하에 피페라진을 TEDA로 직접 전환시키는 방법을 개시하고 있다.

EP 313 753은 미처리 펜타실 제올라이트를 사용하여 폴리에틸렌 폴리아민 및/또는 에탄올아민으로부터 TEDA 및 피페라진의 혼합물을 제조하는 방법을 개시하고 있다.

하기의 인용 문헌은 킬레이트제를 사용한 제올라이트의 처리에 관하여 개시하고 있다:

U.S. 3,443,795는 가수분해 후 킬레이트화 단계를 거쳐 결정질 알루미노실리케이트로부터 고 규산질 제올라이트형 물질을 제조하는 방법을 개시하고 있다.

U.S. 4,388,177 및 5,304,695는 제올라이트를 옥살산으로 처리하여 탄화수소 전환 반응에 대한 촉매 특성을 개선시키는 방법을 개시하고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

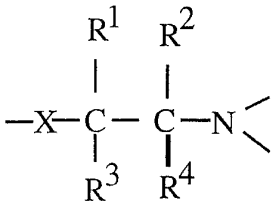
본 발명은 고온에서 수소(H^+) 및/또는 암모늄(NH_4^+) 형태로 존재하는 펜타실형 제올라이트를 아민 함유 화합물과 접촉시켜 TEDA를 제조하는 방법에 관한 것이다. 방법에 사용되는 제올라이트 촉매는 한 표면이 H^+ 또는 NH_4^+ 형태로 전환되기 전에 최소한 부분적으로 탈알루미늄화된다. 탈알루미늄화 단계는 제올라이트를 알루미늄 킬레이트제로 처리하여 수행할 수 있다.

이러한 탈알루미늄화 처리는 산 촉매화 반응용 제올라이트 촉매의 외부 부위를 최소한 부분적으로 그리고 영구적으로 탈활성화시키며, 놀랍게도 TEDA 생성에 대한 선택성을 개선시킨다. 에틸렌디아민(EDA)과 같이 TEDA를 제조하는데 사용되는 일부 아민 화합물은 제올라이트 촉매의 외부 부위에 대한 반응성이 커서 통상적으로 바람직하지 않은 생성물을 제공한다.

발명의 구성 및 작용

TEDA를 제조하는 방법에 사용되는 출발 물질로서 분자내에 하기 화학식 1의 부분을 갖는 임의의 아민 화합물을 사용할 수 있다:

화학식 1



상기 식에서 R^1, R^2, R^3 및 R^4는 각각 수소 또는 C_1 내지 C_4의 알킬기이며, X는 산소 또는 질소이다. 적절한 아민 화합물의 전형적인 예로는 모노에탄올아민, 디에탄올아민 및 트리에탄올아민을 비롯한 에탄올아민; 모노이소프로판올아민 및 디이소프로판올아민을 비롯한 이소프로판올아민; 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민 및 트리에틸렌테트라아민을 비롯한 에틸렌아민; 피페라진 및 이의 유도체인 N-히드록시에틸피페라진, 비스-(히드록시에틸)피페라진 및 N-아미노에틸피페라진; 모르폴린 및 전술한 것들의 혼합물이 있다.

방법에 촉매로 사용되는 결정질 메탈로실리케이트(제올라이트)는 주로 이산화규소(실리카; SiO_2)와 산화알루미늄(알루미나; Al_2O_3), 산화철 또는 산화붕소와 같은 산화금속으로 구성된 결정 골격 구조를 갖는다. 알루미나는 바람직한 산화금속이다. 실리카/산화금속의 몰비는 12:1 이상, 바람직하게는 20:1 내지 1000:1, 더 바람직하게는 50:1 내지 500:1이다. 실리카/산화금속의 몰비가 12:1 미만이면 TEDA의 수율이 낮아 바람직하지 않다.

상기 실리카/알루미나 몰비를 만족시키는 범위내에서는, 사용된 결정질 알루미노실리케이트에 대한 특별한 제약은 없다. 10원 고리 산소로 구성된 주된 세공(pore)을 갖고, 특히 펜타실형 구조에 속하는 결정질 알루미노실리케이트가 바람직하며, ZSM-5 제올라이트가 가장 바람직하다.

적절한 펜타실 제올라이트 촉매의 제조는 인용한 특허 및 참고 문헌에 의해 예시된 바와 같이 당업자들에게 공지되어 있다. 또한, 적절한 펜타실 제올라이트는 데구사 아게 및 CU 케미 우에티콘 아게 등의 여러 회사에서 시판된다.

유기 결정화제를 사용한 열수 합성에 의해 수득되는 펜타실 계열의 결정질 알루미노실리케이트가 특히 바람직하다. 펜타실 형태중에서, 제올라이트 구조 ZSM-5, ZSM-11, ZSM-8, 및 ZSM-5/ZSM-11-중간체가 바람직하며, 특히 ZSM-5가 바람직하다.

제올라이트 촉매는 탈알루미늄화 처리를 수행한 후에 이의 수소 형태(H^+) 및/또는 암모늄 형태(NH_4^+)로 사용된다.

예를 들어, 펜타실형 결정질 알루미노실리케이트는, 유기 결정화제(예, C_2-C_5의 테트라알킬암모늄 할로겐화물과 같은 아민)의 부재하에 또는 바람직하게는 존재하에, 주로 실리카원(예, 콜로이드 실리카, 실리카겔, 또는 물유리와 같은 규산염), 및 산화알루미늄원(예, 황산알루미늄, 알루미늄산나트륨과 같이 알루미나의 황산염, 질산염 또는 옥시산염)으로 구성된 혼합물을 사용하여 열수 합성하므로서 제조된다.

알카리 금속(예, 나트륨 등)의 수산화물 및 할로겐화물과 같은 알카리 금속 화합물의 존재하에 수행되는 열수 합성 방법이 공지되어 있다.

이들 방법에 의해서 얻은 결정질 알루미노실리케이트는 일반적으로 H^+ 또는 NH_4^+ 형태가 아니라, H^+ 및 NH_4^+가 4차 암모늄 이온 및/또는 Na^+ 등과 같은 알카리 금속 이온으로 치환된 형태이다. 따라서, 결정질 알루미노실리케이트를 H^+ 및 NH_4^+ 형태로 변형시켜야 하며, 이 교환 과정은 공지된 방법으로 용이하게 얻을 수 있다.

탈알루미늄화 처리의 경우, 예를 들어 부분 또는 전체 표면 탈알루미늄화시키기 위한 충분한 시간(예, 0.01 내지 100 시간)동안 0 내지 100℃에서 킬레이트-Al 착물을 형성할 수 있는 킬레이트제인 알루미늄 킬레이트제(예, 폴리카르복실산, 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA), 니트릴로트리아세트산, 및 아세틸아세톤(AcAc))의 0.1 내지 5 몰 수용액, 바람직하게는 0.5 내지 5 시간 동안 40 내지 90℃에서 0.5 내지 3 몰의 킬레이트제 수용액과 제조된 알루미늄실리케이트를 접촉시킨다. 제올라이트 1g 당 5 내지 100 mL 수용액을 사용하여 접촉시키는 것이 바람직하다.

알루미늄-킬레이트제로 사용하기 적절한 디카르복실산은 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 주석산, 말레산 및 프탈산과 이들 산의 혼합물을 포함한다. 구연산 및 고 폴리카르복실산과 같은 트리카르복실산도 사용할 수 있다.

킬레이트제로 처리하면 제올라이트의 결정 표면에서 알루미늄과 선택적으로 결합하여, 산 부위로서의 알루미늄을 불활성화하고, 여과시켜 제올라이트로부터 알루미늄을 제거한 후, 선택적으로 적절한 용매(예, 물 또는 유기 용매)로 세척한다. 기타 통상적인 기술(예, 무기 화합물을 사용한 증기 및 화학 처리)과 혼용하여 처리할 수 있다.

킬레이트-처리된 제올라이트의 알카리 금속 이온을 H^+ 또는 NH_4^+로 변화시키기 위해서, 알카리 금속 염-형태의 결정체 알루미노실리케이트를 질산 암모늄 및 황산 암모늄과 같은 암모늄염 수용액으로 처리하여 암모늄염 유형의 결정질 알루미노실리케이트를 형성하는 방법이 사용된다. 이어서, 암모늄염 유형의 결정질 알루미노실리케이트를 300 내지 600℃, 바람직하게는 400 내지 500℃의 온도의 공기중에서 하소시켜 H^+ 형 결정질 제올라이트를 얻을 수 있다.

본 발명에 사용되는 제올라이트는 H^+ 및/또는 NH_4^+ 형으로 존재하는 것이 바람직하지만, 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 한 H^+ 및/또는 NH_4^+ 는 부분적으로 알카리, 알카리토, 희토류, 전이 금속, 산화물과 같은 기타 양이온으로 치환될 수 있다.

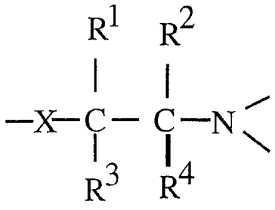
본 발명의 촉매는 분말, 입자, 스트립, 구형 및 펠렛과 같은 임의의 바람직한 형태로 사용할 수 있다. 촉매는 실리카, 티타니아 및/또는 지르코니아와 같은 결합제로 성형되거나 또는 자체-결합될 수 있다. 알루미나, 천연 점토 및/또는 이들 물질의 혼합물을 제올라이트와 혼합하는 경우, 제올라이트는 탈알루미늄화 제로 우선 처리하여야 한다. 제올라이트 촉매와 복합될 수 있는 자연 발생적 점토는 몬모릴로나이트(montmorillonite) 및 카올린 계열을 포함한다. 이들 점토는 본래 채굴된 자연 상태 또는 초기에 하소, 산처리 또는 화학적 변형을 받은 가공하지 않은 상태로 사용할 수 있다.

상기 언급한 모든 매트릭스 물질 중에서, 실리카 또는 지르코니아와 같은 저 산도 물질은 알루미나와 같은 활성이 더 큰 물질에 의해 발생되는 원하지 않는 부반응을 방지하는데 바람직하다. 그러나, 알루미나의 성능은 화학적 변형을 통하여 산 특성을 변화시킴으로써 개선될 수 있다.

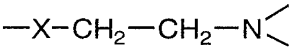
제올라이트 및 매트릭스 물질의 상대적인 비율은 복합체를 기준으로 제올라이트 함량이 10 내지 98 중량%, 및 더 일반적으로는 50 내지 90 중량%로 광범위할 수 있다.

본 발명의 방법에 따라서, 원하는 TEDA는 0.001 내지 200 atm(0.1 내지 20,000 kPa), 바람직하게는 0.01 내지 10 atm(1 내지 1000 kPa)의 압력하에서 전술한 제올라이트 촉매를 사용하여 출발 물질로서 분자내에 하기 화학식 1 또는 바람직하게는 화학식 2의 기를 갖는 아민 화합물과 반응시켜 효과적으로 얻을 수 있다:

화학식 1



화학식 2



상기 식에서 R^1, R^2, R^3 및 R^4는 각각 수소 원자 또는 C_1 내지 C_4의 알킬기이며, X는 질소 또는 산소이다.

아민 화합물의 반응은 상기 명기된 압력하에서 전술한 제올라이트 촉매와 아민 화합물을 접촉시킨다. 반응 온도, 반응 시간 및 출발 물질/촉매의 비율과 같은 반응 조건은 아민 화합물의 유형, 제올라이트 촉매

의 유형, 반응 압력 등에 따라 다양하기 때문에 무조건적으로 결정할 수 없다. 일반적으로 반응 온도는 100 내지 450℃, 바람직하게는 300 내지 400 ℃의 범위에서 선택된다.

반응은 회분식, 반-연속식 또는 연속식으로 수행할 수 있다. 연속 반응의 경우에, WHSV(중량 시간당 공간 속도)는 제한되지 않으나, 일반적으로 0.01 내지 10 hr^{-1}이다. 바람직한 WHSV는 온도에 따라 결정된다. 예를 들어, 300 ℃에서 WHSV는 0.02 내지 2 hr^{-1}, 350℃에서 0.1 내지 5 hr^{-1}이다.

출발 물질로서의 아민 화합물의 반응에서, 수소, 질소, 증기 또는 탄화수소와 같은 불활성 기체, 또는 물 및 불활성 탄화수소와 같은 불활성 용매로 희석할 수 있다. 이들 희석제를 사용하여, 반응을 적절히 제어할 수 있다.

실시예 1

HZSM-5의 제조

NaZSM-5 시료(데구사 아게 모델 180에서 입수) 40g을 1.0M NH_4NO_3 수용액 800mL와 교환하였다. 고체를 여과시키고 탈이온수로 세척한 후 110℃에서 건조시켜 NH_4-ZSM-5를 얻었다. HZSM-5는 NH_4-ZSM-5를 500℃에서 하소시켜 얻었다.

실시예 2

옥살산 처리된 HZSM-5의 제조

옥살산 처리한 ZSM-5 시료는 약 80℃에서 5시간 동안 2M 옥살산 수용액 500 mL로 실시예 1의 ZSM-5 촉매 15 g을 처리하여 제조한 후 상온으로 냉각시켰다. 고체를 여과시키고 탈이온수로 세척하여 과량의 옥살산을 제거한 후, 150℃에서 2시간 동안 건조시켰다. 생성 촉매를 실시예 4 및 6에서 기술한 방법으로 TEDA 합성에 대해 시험하였다.

실시예 3 및 4

MELA/PIP로부터 TEDA 합성

대기압 및 350℃의 플러그 유동 반응조에서 반응을 수행하였다. 3.8 중량% MELA/11 중량% PIP/85.2 중량% 물을 포함하는 수성 모노에탄올아민/피페라진(MELA/ PIP) 용액을 반응조에 ISCO 펌프를 사용하여 공급하였다. WHSV= 시간당 제올라이트 g당 유기 공급물의 g으로 표현되는 유속은 0.2 hr^{-1}이었다. 암모니아는 몰비 3/1의 NH_3/MELA로 반응조에 동시 공급하였다. MELA/PIP 공급원료 혼합물로부터 TEDA를 합성하기 위한 미처리 ZSM-5 촉매 및 옥살산 처리 ZSM-5 촉매에 대해 얻은 결과는 각각 표 1의 실시예 3 및 4에 제시되어 있다.

실시예 5 및 6

MELA/DELA로부터 TEDA 합성

대기압 및 350℃의 플러그 유동 반응조에서 반응을 수행하였다. 11 중량% MELA/19 중량% DELA/70 중량% 물을 포함하는 수성 MELA/DELA 용액을 ISCO 펌프를 사용하여 반응조에 공급하였다. WHSV= 시간당 제올라이트 g당 유기 공급물의 g으로 표현되는 유속은 0.52 hr^{-1}이었다. 암모니아는 몰비 2/1의 NH_3/MELA로 반응조에 동시 공급하였다. MELA/DELA 공급 원료 혼합물로부터 TEDA 합성을 위한 미처리 ZSM-5 촉매 및 옥살산 처리 ZSM-5 촉매에 대해 얻은 결과는 각각 표 1의 실시예 5 및 6에 제시되어 있다.

[표 1]

실시예	촉매를 얻은 실시예	옥살산 처리	전환율(%)MELA PIP		전환율(%)MELA DELA		TEDA몰 선택율(%)
3	1	미처리	100	72	-	-	10
4	2	처리	72	69	-	-	30
5	1	미처리	-	-	43	53	19
6	2	처리	-	-	36	49	25

표 1의 자료는 옥살산으로 ZSM-5 제올라이트 처리시 TEDA의 선택 효과의 잇점을 명백하게 보여준다.

발명의 효과

본 발명은 제올라이트 촉매를 사용하여 아민 화합물로부터 TEDA의 생성을 개선시킨다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 피페라진, N-히드록시에틸피페라진, 비스(히드록시에틸)-피페라진, N-아미노에틸피페라진 또는 이의 혼합물인 아민 화합물을 고온에서 펜타실형 제올라이트 상으로 통과시켜 트리에틸렌디아민을 제조하는 방법에 있어서, 탈알루미늄화제로 처리된 수소 또는 암모늄 형태의 펜타실형 제올라이트를 사용하고, 상기 탈알루미늄화제가 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 주석산, 말레산, 프탈산 또는 이의 혼합물인 킬레이트-알루미늄 착물을 형성할 수 있는

킬레이트제인 것을 특징으로 하는 트리에틸렌디아민의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 탈알루미늄화된 제올라이트의 실리카/산화금속 몰비가 20:1 내지 1000:1인 것이 특징인 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 제올라이트가 ZSM-5, ZSM-8 또는 ZSM-11 제올라이트인 것이 특징인 방법.

청구항 4

모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 피페라진, N-히드록시에틸피페라진, 비스(히드록시에틸)-피페라진, N-아미노에틸피페라진 또는 이의 혼합물인 아민 화합물을 고온에서 펜타실형 제올라이트 상으로 통과시켜 트리에틸렌디아민을 제조하는 방법에 있어서, 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 주석산, 말레산, 프탈산 또는 이의 혼합물인 킬레이트-알루미늄 착물을 형성할 수 있는 킬레이트제로 전처리한 수소 또는 암모늄 형태의 ZSM-5 제올라이트를 사용하는 것을 특징으로 하는 트리에틸렌디아민의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 탈알루미늄화된 제올라이트의 실리카/알루미나 몰비가 20:1 내지 1000:1인 것이 특징인 방법.

청구항 6

아민 화합물로서 에탄올아민, 에틸렌아민, 피페라진 또는 모르폴린을 고온에서 펜타실형 제올라이트 상으로 통과시켜 트리에틸렌디아민을 제조하는 방법에 있어서, 디카르복실산, 에틸렌디아민테트라아세트산, 니트릴로트리아세트산, 또는 아세틸아세톤인 킬레이트-알루미늄 착물을 형성할 수 있는 킬레이트제의 0.1 내지 5 몰 수용액으로 전처리한 수소 또는 암모늄 형태의 20:1 내지 1000:1 몰비의 실리카/알루미나를 갖는 ZSM-5 제올라이트를 사용하는 것을 특징으로 하는 트리에틸렌디아민의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 탈알루미늄화된 제올라이트의 실리카/알루미나의 몰비가 50:1 내지 500:1인 것이 특징인 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 킬레이트제가 디카르복실산인 것이 특징인 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 아민 화합물이 (1) 모노에탄올아민 및 피페라진, 및 (2) 모노에탄올아민 및 디에탄올아민으로 구성된 군에서 선택되는 것이 특징인 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 디카르복실산이 옥살산인 것이 특징인 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 제올라이트가 제올라이트 1g 당 0.5 내지 3 몰 옥살산 수용액 5 내지 100 mL로 처리되는 것이 특징인 방법.