

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶

C07C 243/16

(45) 공고일자 1999년08월02일

(11) 등록번호 10-0214231

(24) 등록일자 1999년05월18일

(21) 출원번호 10-1992-0010247

(22) 출원일자 1992년06월12일

(65) 공개번호 특 1993-0000469

(43) 공개일자 1993년01월15일

(30) 우선권주장자 9107149 1991년06월12일 프랑스(FR)

(73) 특허권자 엘프 아도켐 소시에떼아노님

프랑스 92800 뿐또 라 데팡스 10 꾸르 미슬레 4/8

(72) 발명자 제라르 크郎프

프랑스공화국 69003 리옹 뤼 모리스 플랑댕 56

베르트랑 끌리에

프랑스공화국 65250 라 바르뜨 드 네스트 시떼 샹뜨메를 10

뻬에르 끌리에

프랑스공화국 69110 스떼 포아-레-리옹 루트 드 라 리베라숑 106

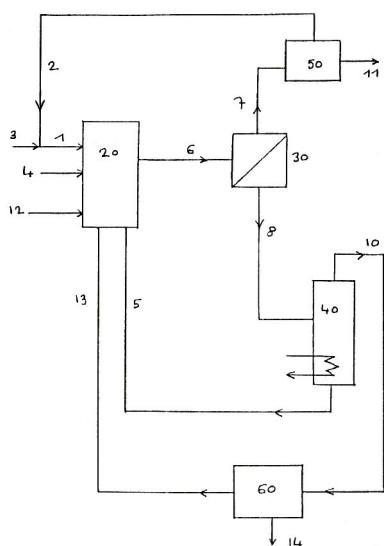
장-뻬에르 쉬르만

프랑스공화국 75011 빠리 뤼 드 라 맹 도르 6

(74) 대리인 박해선, 이준구

심사관 : 박창희**(54) 아진 합성용 반응기 중 CO₂ 함량을 감소시키는 방법****요약**

본 발명은 반응물을 아진으로 전환시키기 위한 촉매를 함유하는 작업 용액과, 암모니아, 과산화수소수 및 카르보닐기를 함유하는 반응물을 접촉시켜 아진을 합성하는 방법에 있어서, 작업이 CO₂의 부재하에 수행됨을 특징으로 하는 방법에 관한 것이다.

대표도**영세서****[발명의 명칭]**CO₂ 부재하에서의 아진의 합성방법**[도면의 간단한 설명]**

제1도 및 제2도는 본 발명의 바람직한 구현예를 도시한 것이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 아진 합성용 반응기에서 CO_2 함량을 저하시키기 위한 방법에 관한 것이다.

암모니아 및 과산화수소수로부터 히드라진을 합성하는 것은 문헌 [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (1989) vol. A13. p. 182 183]에 기재되어 있다.

첫번째 단계에서, 아진은 하기 반응에 따라 형성된다.



상기 반응은 촉매 또는 촉매 혼합물의 존재하에 수행된다. 상기 촉매는 작업 용액의 형태로 사용된다. 반응이 끝나면 아진을 작업 용액으로부터 분리시킨다.

작업 용액을 재생한 다음, 상기 첫번째 단계로 재순환시킨다. 두번째 단계에서, 아진을 히드라진으로 가수분해하고 회수된 케톤을 첫번째 단계로 재순환시킨다.



상기 방법은 US 3,972,878, US 3,972,876, US 3,869,541, US 3,948,902, US 3,956,282, US 3,943,152, US 4,725,421, US 4,093,656, US 4,724,133 및 EP 399,866에 게시되어 있다.

첫번째 단계에서, 반응물 NH_3 및 H_2O_2 의 공급이 수행된다.

아진 합성 반응동안 가능한한 CO_2 의 존재를 피해야 한다는 사실이 현재 발견되었다. 예컨대, 아세트아미드, 아세트산 나트륨 및 인산 이나트륨의 수용액인 작업 용액의 존재하에 메틸 에틸 케톤, NH_3 및 과산화수소수를 반응시켜 아진의 합성을 수행하는 경우, 분해에 의한 과산화수소수의 손실이 반응 혼합물, 즉 작업 용액 및 조합된 반응물 중의 CO_2 농도에 따라 증가함이 관찰된다.

따라서, 본 발명은 암모니아, 과산화수소수 및 카르보닐기를 갖는 반응물을, 상기 반응물을 아진으로 전환하는 촉매를 함유하는 작업 용액과 접촉시켜 아진을 합성하는 방법에 있어서, CO_2 의 부재하에서 상기 공정을 수행함을 특징으로 하는 방법이다.

상기 방법은 공지되어 있고, 상기 언급한 특허가 기재되어 있다. 카르보닐기를 함유하는 반응물로는 알데히드 또는 케톤이 유리하다. 대개는, 아세톤, 메틸 에틸 케톤 (MEK), 메틸 이소부틸 케톤 또는 시클로헥산온이 이용된다. 작업 용액은 암모니아, 과산화수소수 및 카르보닐기를 갖는 반응물의 혼합물을 아진으로 전환할 수 있는 어떤 용액이라도 무방하다. 예컨대, 아세트산 암모늄 및 아세트아미드의 수용액이다.

CO_2 의 부재하 란 가능한 CO_2 가 없는, 반응기에 CO_2 의 도입이 없으며, 암모니아, 과산화수소수, 카르보닐기를 갖는 반응물, 작업용액, 재순환될 암모니아 및 통상 반응기에 투여하는 어떤 것도 CO_2 를 전혀 포함하지 않음을 의미한다. 반응기내에서 CO_2 가 생성되는 것은 가능하지만, 본 발명은 CO_2 가 거의 없거나 전혀 없는 반응기내로의 투입기류로써 실시하는 것으로 구성된다. 선행기술 FR 2,338,252에 따르면, 65 g (3.6 롤)의 물, 14.5 g (0.25 롤)의 아세톤, 5 g (0.1 롤)의 과산화수소수 용액 (68 중량 %의 농도) 및 0.25 g의 에틸렌디아민테트라아세트산의 디소듐염을 반응기에 넣고 NH_3 -기류 및 CO_2 -기류를 25 °C에서 버블시키면, 24 시간 후의 혼합물에서 4.12 g의 아세톤 아진 (0.037 롤)이 측정되며, 이는 과산화수소를 기준으로 36.8 % 수율에 해당되며 때문에 상기 결과는 아주 놀라운 것이다.

에틸렌디아민테트라아세트산의 디소듐 염은 무거운 이온용 금속이온 봉쇄제이기 때문에 과산화수소수를 안정하게 한다.

상기 동일한 선행기술에 따르면, CO_2 도입 없이 상기 예를 재현하면, 아진의 미량도 발견되지 않는다. 따라서, CO_2 는 아진의 제조를 가능케 하므로 CO_2 는 촉매로 간주해도 무방할 것이다. 그러나, 그 수율이 36.8 %인 반면, 아세트산 암모늄, 아세트아미드 및 인산 이나트륨의 혼합물이 사용되는 경우, 85 % 이상의 수율이 얻어진다.

본 발명은 a) 암모니아, 과산화수소수 및 카르보닐기를 갖는 반응물을, 상기 반응물을 아진으로 전환시키기 위한 촉매를 함유하는 작업 용액과 접촉시키고, b) 아진을 작업 용액에서 분리한 다음, c) 물, 암모니아, 카르보닐기를 갖는 반응물 및 CO_2 를 포함하는 흐름 형태의, 반응수 및 과산화수소수의 희석수로 도입된 물을 제거하면서 적어도 130 °C 이상으로 가열하여 작업 용액을 재생시키고, d) 상기 작업 용액을 단계 a로 재순환시켜 아진을 합성하는 방법에 있어서, CO_2 및 대부분의 물이 단계 c에서 제거된 다음에 상기 단계 c의 흐름을 단계 a의 반응기로 재순환시킴을 특징으로 하는 방법에 관한 것이기도 하다.

단계 a로 전혀 CO_2 가 도입되지 않고 아진 합성 반응이 CO_2 를 생성하지 않지만, 단계 a에서 단계 c의 재생과정 동안에 과산화수소수의 영향하에 반응물 및 생성물이 분해되어 미량의 CO_2 가 생성된다. CO_2

가 제거되지 않으면, 과산화수소수의 수율이 저화됨이 관찰된다. 단계 c에서의 흐름에서 대부분의 CO₂는 탄산암모늄 형태이다.

암모니아, CO₂가 제거된 다음에 회수된 카르보닐기를 갖는 반응물 및 대부분의 물은 합성 반응기로 재순환된다. 실시예 1은 이러한 공정을 기술한다.

단계 c의 흐름으로부터 CO₂ 및 대부분의 물을 제거하기 위해 다양한 공정이 이용될 수 있으며, 흐름은 트레이(tray) 또는 패킹(packing)을 갖는 컬럼의 상단부로 운송될 수 있고, 이는 바닥을 가열함으로써 배출 또는 스트립핑 컬럼으로 작용하여 암모니아, 카르보닐기를 갖는 반응물, CO₂ 및 물을 상단에서 회수하고 대부분의 물은 바닥에서 회수할 수 있게 한다. 상단의 흐름을 응축시키고 20 ~ 45°C의 온도로 저압하에 두어, CO₂를 수용액 중의 탄산암모늄 형태로 유지케 하는 반면, 카르보닐기를 갖는 반응물, 암모니아 및 수증기는 가스상으로 발견되었다. 30 ~ 120 mmHg의 절대 압력 및 바람직하게는 60 ~ 90 mmHg의 절대압력으로 조절함이 유리하다.

제2도는 본 발명의 실행가능한 구현예를 기재한다. NH₃, 카르보닐기를 갖는 반응물, CO₂ 및 물을 포함하는 단계 c에서 유래된 흐름 10은 리보일러(reboiler)가 장착된 스트립핑 컬럼 601의 상단부에 도달한다. 10 중의 CO₂는 탄산암모늄 형태이다. 흐름 10의 물은 바닥에서 회수되고, 상단의 흐름 102는 회수되어 응축기 602에서 30 ~ 50°C로 냉각된다. NH₃의 일부는 응축되지 않고 흐름 103에 의해 단계 a의 합성 반응기로 재순환된다. 액체상은 흙통(trough) 603로 흐른다.

카르보닐기를 갖는 반응물의 용해도에 따라, 상기 반응물에 풍부한 유기상이 있어도 무방하고 이는 흐름 104에 의해 단계 a의 반응기로 재순환된다. 603 중에 있는 수성상은 흐름 10에 존재하는 탄산암모늄 형태의 모든 CO₂를 포함한다. 일부의 105는 컬럼 601에서 환류되고, 저압에서 흐름 106은 컬럼 604로 유출된다.

바닥의 온도는 리보일러에 의해 20 ~ 45°C로 유지되고, 절대압력은 진공펌프 또는 어떤 동등한 장치로 60 ~ 90 mmHg로 유지케 한다. 바닥 흐름 107은 탄산암모늄 형태의 모든 CO₂, 물, 미량의 NH₃, 카르보닐기를 갖는 반응물 및 물을 함유한다.

이미 언급한 흐름 10의 네가지 생성물, 즉 NH₃, 카르보닐기를 갖는 반응물, CO₂ 및 물 외에도, 옥심, 아진 또는 이차 부탄올과 같은 각종 유기 생성물도 존재할 수 있다. 흐름 108은 단계 a의 반응기로 재순환된다.

CO₂를 탄산염의 형태로 보유하고, 암모니아, 카르보닐기를 갖는 반응물 및 수증기를 기체 형태로 유지시키기 위해 수산화 나트륨으로 세척하는 등의 다른 수단에 의해 CO₂를 제거하는 것도 본 발명의 범위를 벗어나는 것은 아니다.

카르보닐기를 갖는 반응물은 이미 언급된 케톤에서 사전에 선택되는 것이 유리하다. MEK를 사용하는 것이 바람직한데, 그 이유는 MEK 아진이 수용액에 불용성이어서 단계 b를 수행함에 유리하기 때문이다. 특히 간단한 작업 용액은 아세트아미드 및 아세트산 암모늄의 수용액, 또는 아세트아미드 및 아세트산의 수용액으로 구성된다.

[실시예 1]

제1도는 암모니아 및 과산화수소수로부터 히드라진의 합성을 수행하기 위한 장치를 나타낸다. 아진의 합성은 반응기 20에서 수행되는데, 1은 가수분해 반응기 50 및 가능한 상단 3에서 유래되는 재순환물로 구성되는 케톤 공급류를 나타낸다. 4는 NH₃ 공급류를, 12는 과산화수소수 공급류를 나타내고, 5는 작업 용액의 재순환을 나타낸다. 합성 생성물은 관 6을 통하여 분리기 30으로 운반되고, 이는 7에서 조아진을, 8에서 작업 용액을 산출하는데, 이 작업 용액에는 또한 암모니아, 소량의 케톤, 반응에 의해 생성된 물, 및 안전성의 이유로 70 중량 % 이하의 농도의 과산화수소 수용액을 사용하였으므로 과산화수소수에 의해 도입된 물이 함유되어 있다.

분리기 30은 아진이 작업용액 및 반응수에 불용성일 경우에 단순한 상분리기 일 수 있다; 그렇지 않으면 증류 컬럼이 사용된다. 작업 용액 및 그의 재생에 관하여 특허 데 399,866에 기재되어 있고, 그 내용은 본 출원에 적용된다. 작업 용액의 기능은 아진의 합성을 촉매하고, 반응수, 및 과산화수소수와 함께 도입된 물을 관 8을 통해 장치 40으로 실어나르는 것이다.

거기에서 작업용액은 130°C 이상, 바람직하게는 150 ~ 250°C로 가열된다. 반응에 의해 형성된 물과 과산화수소수에 의해 도입된 물, 암모니아 및 케톤을 함유하는 흐름은 10에서 회수되고, 재생된 작업 용액은 5에서 반응기 20으로 되돌려준다. 작업 용액을 무거운 불순물로부터 정제하기 위한 시스템이 흐름 5에 임의로 배치될 수 있다. 생성물 및 반응물의 분해가 반응기 20에서 일어나는 것을 피할 수 없다.

50에서 아진을 히드라진으로 가수분해시키어, 이를 11에서 빼내고, 2에서 케톤을 반응기 20으로 재순환시킨다. 과산화수소수의 희석수, 반응에 의해 생성된 물, 암모니아 및 케톤이 정체된 상태로 다시 10에서 만난다. 아진 합성에 의해 4 물의 물이 생성된다; 상기 4 물 및 과산화수소수의 희석수가 다시 10에서 만난다. 이 물의 일부는 50에서, 즉 3 물이 사용될 수 있다.

수분의 양은 과량이나, 이 수분을 정화하기에 앞서 존재하는 암모니아 및 케톤을 회수하여 반응기 20으로 되돌려야 한다. 30에서의 가수분해를 위해 암모니아가 실린 물을 사용하는 것은 바람직하지 않다. 따라서, 상기 공정을 경제적으로 이용하기 위해서는 흐름 10에 존재하는 암모니아와 케톤을 회수하여 이를 반응기 20으로 되돌리는 것이 유리하다.

용액 10 을 60 에서 처리한다; 정제수의 흐름 14; 및 물, 암모니아 및 케톤으로 구성된, 반응기 20 으로 재순환되는 흐름 13 이 수득된다. 본 출원인은 일정한 아진 생산에 있어서 재순환 13 이 폐지될 경우, 13 을 통해 더 이상 재순환되지 않는 양에 해당하는 암모니아 및 케톤의 추가 사용이 발견되고, 더불어 과산화수소수의 사용이 증가함을 발견하였다. 따라서 본출원인은 흐름 13 이 CO_2 를 함유하며 이는 과산화수소수의 과다 사용으로 부터 결과된 것임을 발견하였다. 재순환 13 을 생략하고, CO_2 를 반응기 20에 주입하면 과산화수소수의 과다 사용이 감지되었다.

[실시예 2]

아세트아미드 및 아세트산 암모늄을 기재로 하는 작업 용액의 존재하에 메틸 에틸 케톤 (MEK), NH_3 및 과산화수소수를 반응시켜 아진의 합성을 수행한다. 단계 c 에서 MEK, NH_3 , H_2O , 소량의 이차 부탄올, 옥심 및 아진을 함유하는 흐름 10 이 수득된다.

제2도에 따라, CO_2 및 대부분의 물을 제거한다. 두 작동 속도에 대한 결과를 하기 표 1 및 2 에 나타낸다.

컬럼 604 내의 압력은 절대압력 90 mmHg (즉 118 mbar) 이고 바닥 온도는 30 °C 이다.

[표 1]

	흐름 106		흐름 107		흐름 108	
	%	kg/h	%	kg/h	%	kg/h
CO_2	1.1	6.4	1.973	6.4	0	0
NH_3	18.53	107.5	9.610	31.175	29.86	76.325
MEK	17.06	99	4.273	13.86	33.308	85.14
BuOH_2	8.88	51.5	4.531	14.7	14.396	36.8
아진	0.62	3.6	0.709	2.3	0.508	1.3
옥심	1.55	9.0	2.775	9	약 0	약 0
기타	1.38	8	1.54	5	1.174	3
H_2O	50.862	295	74.587	241.95	20.753	53.05
합계	99.98	580	99.998	324.385	99.998	255.615

[표 2]

	흐름 106		흐름 107		흐름 108	
	%	kg/h	%	kg/h	%	kg/h
CO_2	0.61	1.507	1.276	1.507	0	0
NH_3	19.25	47.547	4.43	5.23	32.66	42.31
MEK	22.3	55.08	4.66	5.5	38.26	49.572
BuOH_2	2.5	6.175	1.06	1.255	3.8	4.92
아진	0.25	0.6175	0.33	0.3875	0.177	0.23
옥심	1.02	2.519	1.58	1.865	0.504	0.654
기타	5.74	14.178	8.38	9.903	3.3	4.275
H_2O	48.58	120	78.26	92.4	21.3	27.6
합계	100	247.62	99.98	118.062	100	129.56

(57) 청구의 범위

청구항 1

암모니아, 과산화수소수 및 카르보닐기-함유 반응물과, 상기 반응물들을 아진으로 전환시키기 위한 측매가 함유된 작업 용액과 접촉시켜 아진을 합성하는 방법에 있어서, CO_2 를 반응기로 도입하지 않고, 작업 용액의 재생과 정중 과산화수소수의 영향하에서의 생성물 및 반응물의 분해로 인해 형성된 CO_2 를 제거하므로써 이루어진 CO_2 의 부재하에 작업공정을 수행함을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

a) 암모니아, 과산화수소수 및 카르보닐기-함유 반응물을, 상기 반응물을 아진으로 전환시키기 위한 촉매를 함유하는 작업용액과 접촉시키는 단계; b) 상기 작업용액으로부터 아진을 분리시키는 단계; c) 반응의 물과 과산화수소수의 희석수로 도입된 물을 제거하면서 130°C 이상으로 가열하여 물, 암모니아, 카르보닐기-함유 반응물 및 CO₂를 포함하는 흐름 형태의 작업 용액을 재생시키는 단계; d) 상기 작업 용액을 단계 a)로 재순환시키는 단계로 이루어진 아진 합성 방법에 있어서, 단계 c)의 흐름은 CO₂ 및 대부분의 물이 단계 c)에서 제거된 다음에 단계 a)의 반응기로 재순환되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 단계 c)에서 유래하는 흐름으로 부터 CO₂ 및 대부분의 물을 제거하기 위해, - 이 흐름을 스트립핑 컬럼에 통과시켜 물을 바닥에서 제거하고, - 상단 흐름을 증축시키고 20 ~ 45°C의 온도로 저압하에 두어, 바닥에서 주로 탄산 암모늄의 흐름을, 그리고 상단에서 암모니아, 카르보닐기-함유 반응물 및 물의 흐름을 수득하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 낮은 압력이 절대압력 30 mmHg ~ 120 mmHg인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 카르보닐기를 갖는 반응물이 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 및 시클로헥산온에서 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1 또는 5항에 있어서, 작업 용액이 아세트아미드 및 아세트산암모늄의 수용액, 또는 아세트아미드 및 아세트산의 수용액임을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제2 내지 4항 중 어느 한 항에 있어서, 카르보닐기를 갖는 반응물이 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸 이소부틸 케톤 및 시클로헥산온에서 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제2 내지 4항 중 어느 한 항에 있어서, 작업 용액이 아세트아미드 및 아세트산 암모늄의 수용액, 또는 아세트아미드 및 아세트산의 수용액임을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

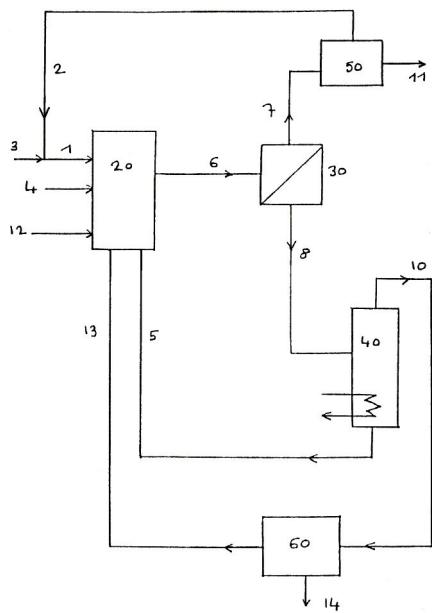
제7항에 있어서, 작업 용액이 아세트아미드 및 아세트산 암모늄의 수용액, 또는 아세트아미드 및 아세트산의 수용액임을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제4항에 있어서, 상기 낮은 압력이 절대압력 60 ~ 90 mmHg인 것을 특징으로 하는 방법.

도면

도면1



도면2

