

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C07C 85/24

C07C 87/50

(45) 공고일자 1989년 10월 31일

(11) 공고번호 89-004364

(21) 출원번호	특 1986-0009469	(65) 공개번호	특 1987-0004938
(22) 출원일자	1986년 11월 08일	(43) 공개일자	1987년 06월 02일
(30) 우선권주장	796465 1985년 11월 08일 미국(US)		
(71) 출원인	에어프로덕츠 앤드 케미칼즈, 인코오포레이티드 이.유진 인니스 미합중국, 펜실베이니아 18087, 트렉슬러타운, 루우트 #222		

(72) 발명자 데일 데이비드 덕슨
미합중국, 펜실베이니아 19530, 쿠프타운, 알디 #3
윌리엄 프랭클린 부르곤, 주니어
미합중국, 펜실베이니아 18103, 앨런타운, 포토맥 스트리트 1950

(74) 대리인 유영대, 나영환

심사관 : 김영우 (특허공보 제1680호)**(54) 방향족 아민의 알킬화 공정****요약**

내용 없음.

대표도**도1****명세서**

[발명의 명칭]

방향족 아민의 알킬화 공정

[도면의 간단한 설명]

제1도는 촉매 시스템의 산성도와 활성의 관계를 도시한 것임.

제2도는 생성된 오르토-알킬화된 방향족 아민의 산성도와 선택도의 관계를 도시한 것임.

제3도는 아닐린을 프로필렌으로 알킬화할때 사용된 여러촉매에 있어서, 온도의 함수로서 전환을 도시한것임.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 결정성 분자체의 존재하에서 방향족 아민을 알킬화하는 개선된 공정에 관한 것이다. 양호한 예에 있어서, 본 공정은 파라-알킬화된 방향족 아민에 대한 오르토-알킬화된 방향족 아민의 비율이 매우 높은 생성물을 제공한다.

올레핀 또는 알코올과 같은 탄화수소 라디칼 공급원과 다양하게 알킬화 할수 있는 방향족 화합물을 접촉시키는 알킬화 공정이 널리 알려졌다. 전형적으로 알킬화할수 있는 방향족 화합물은 방향족 화합물 자체이거나 히드록시, 아민 또는 에테르기로 치환된 것이다. 알킬화는 균일한 그리고 비균일한 촉매 시스템의 존재하에 진행된다.

고리 알킬화된 방향족 아민은 알킬화 공정에 의해 산출된 생성물이다 고리 알킬화된 방향족 아민은 화학 합성에 다양하게 사용된다. 초기에는 치환된 이소시아네이트, 제초성 조성물, 염료 및 직물 보조제의 중간물질로 사용이되었다. 최근에들어 방향족 아민은 폴리우레탄 시스템에 고리 연결성분 또는 고리 연장제로서 사용이 되었다. 이들은 일반적으로 고리 확장제로 참고된다.

고리 알킬화된 방향족 아민의 초기공정의 전형적인 예로는 다음과 같은 것이 있다

영국특허 제414,574호에는 200-270℃의 온도사이에서 히드로 실리케이트로 알려진 중성 또는 약산성 촉매 시스템의 존재하에서 부탄올과 같은 알코올과 시클로헥산과 같은 다양한 올레핀을 아닐린과 반응시키는 것이 서술되어 있다. 오르토 -와 파라 -시클로헥실아닐린, N -시클로헥실아닐린, N -부틸아닐린과 파라 -메틸 - 오르토 -시클로헥실 아닐린과 N-시클로헥실- 파라 -톨루이딘이 전형적인 생성물로 열거되어 있다.

영국특허 제846,226호에는 촉매로서 몬모릴로나이트형의 실질적으로 중성인 활성의 표백토를 사용하

여 방향족 아민을 올레핀으로 고리알킬화 시키는 것이 서술되어 있다.

AS 제1,051,271호에는 카울린의 존재하에 또는 알루미늄과 알루미늄 합금의 존재하에서 에틸렌과 같은 올레핀으로 아닐린을 고리알킬화시키는 방법이 서술되어 있다. 프로필렌, 부틸렌등의 고 올레핀에 의한 알킬화는 150-350°C 온도 범위의 액상 조건하에서 표백토 또는 프리델-크래프트(Friedel-Crafts) 촉매의 존재하에서 진행된다. 촉매 시스템의 예로는 염화 알루미늄, 염화아연, 삼불화 보론, 황산, 인산과 표백토가 포함된다. 고리알킬화에 있어서 디아트리-알킬화 아닐린 생성물이 산출되기는 하지만 오르토-위치의 생성물이 우세하다.

Zollner와 Marron에 의한 Acta Chim. Hung. Tomus 20. 1959(321-329 페이지)에 있어서, 아닐린을 에탄올로 증기상 알킬화하는 것은 산화알루미늄에 의하여 영향을 받는다.

미합중국 특허 제3,649,693과 3,923,892호에는 알루미늄 아닐리드 특히 선택적으로 프리델-크래프트 촉진제의 존재하에서 방향족 아민을 올레핀과 반응시켜 고리 알킬화된 방향족 아민을 제조하는 방법이 서술되어 있다. 반응 생성물에는 2-에틸 아닐린과 2,6-디에틸 아닐린이 포함된다.

Stroh등에 의한 미합중국 특허 제3,275,690, 2,762,845호와 일본특허 제56-110652호와 상기 AS 제1,051,271호에는 프리델-크래프트 촉매뿐만 아니라 알루미늄과 혼합된 할로겐 화합물의 존재하의 프리델-크래프트 촉매의 혼합물 존재하에서 방향족 아민을 올레핀과 반응시켜 알킬화된 방향족 아민을 제조는 다양한 공정이 서술되어 있다. 전형적인 반응 생성물에는 2-시클로헥실아닐린, 디에틸톨루엔 디아민 디에틸아닐린, 디이소프로필 아닐린과 모노-t-부틸아닐린등이 있다.

네덜란드 특허출원 제6,407,636호와 같은 문헌에는 다양한 방향족과 헤테로시클릭화합물의 알킬화가 6-15 Å 기공 크기를 갖는 제올라이트의 존재하에서 진행 된다고 하였는데 활성 양이온면은 내부구조의 수소양이온 또는 교환성 금속에 의하여 산출된다. 알킬화재로는 2-12 탄소원자의 올레핀, 프로필 브로마이드와 엔틸 클로라이드와 같은 알킬할라이드, 메탄올, 에탄올과 프로판올 등과 같은 알칸올 등이 포함된다. 알킬화에 적당한 다양한 화합물이 제한되어왔는데 헤테로 시클릭과 방향족 고리 화합물 모두가 포함된다. 방향족 아민의 알킬화에 있어서, 산성면이 분산 분배된 제올라이트가 사용되어야 한다고 제안되었다. 산성면의 밀도가 높은 고산성 제올라이트 촉매가 아민을 촉매와 결합시키고 기공구조를 불록화 한다고 알려졌다. 실시예 1에 있어서 아닐린은 기공 크기가 13 Å 인 나트륨 제올라이트 X를 사용한 프로필렌으로 알킬화되어 다수의 알킬화 아민이 생성된다. 실시예 3은 희토류 교환된 13X 제올라이트를 사용한 시클로헥산에 의한 디페닐아민의 알킬화를 서술하였다. 다수의 고리 알킬화 생성물이 산출되었으며 아민-산 결합을 약화시키기 위해서는 약 300°C 와 그 이상의 온도가 필요함이 명백하다.

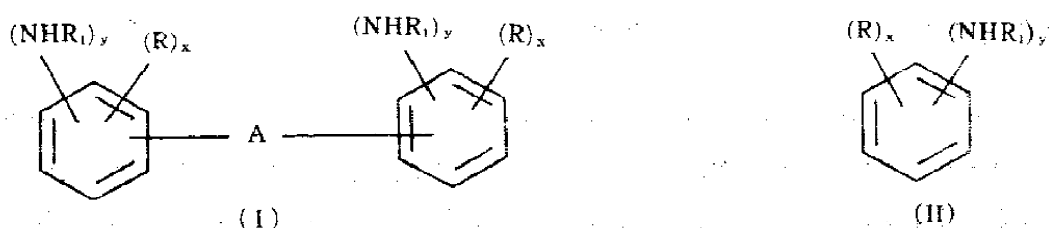
네덜란드 특허 출원 제 6,407,636호에 대응하는 프랑스 특허 제1,406,739호에는 촉매로서 최소한 6 Å의 기공크기를 갖는 알루미늄-실리케이트를 사용한 극성치환체를 함유하는 알킬화 방향족의 제조 방법이 서술되어 있다. 원자가가 낮은 양이온은 방향족 아민과 같은 약알칼리 치환체를 갖는 방향족 화합물의 고리알킬화에 특히 효과적이다. 실시예에서는 나트륨 제올라이트 X의 존재 하에서 프로필렌으로 아닐린을 알킬화하는 것과 분자체 BX의 존재하에서 프로필렌으로 디페닐아민을 알킬화 시키는 것이 서술되어있는 분자체는 희토류와 교환되며 기공크기는 13 Å이다.

미합중국 특허 제3,201,486호에는 촉매로서 황산과 불화수소를 사용하고 올레핀으로서 다양한 방향족 탄화수소를 알킬화시키는 선공정이 서술되어있다 특별한 참고로서 고체인산이 촉매로서 사용된다.

미합중국 특허 제3,178,365 ; 3,281,483 ; 4,259,537 ; 4,395,372와 4,393,262호에는 VIa금속과 교환된 ZSM촉매, 수소 모르데나이트, 산화질소를 함유하는 화합물과의 반응에 의해 미리 전이된 결정성 알루미늄-실리케이트, 산화 황으로 촉진된 결정성 알루미늄-실리케이트와 탈 알루미늄화된 제올라이트 등과 같은 다양한 결정성 알루미늄-실리케이트의 존재하에서 방향족 탄화수소 화합물을 올레핀으로 알킬화하는 방법이 서술되어 있다. 탈 알루미늄화에 있어서, 고실리카 알루미늄이 벤젠의 알킬화에 특별한 활성을 갖는다고 알려졌다.

선공정에 있어서 방향족 탄화수소와 방향족 아민의 알킬화에 다양한 촉매 시스템이 사용된다고 서술되어 있음에도 불구하고 단핵 방향족 아민의 오르토와 파라-이성체 뿐만아니라 모노, 디아트리 알킬 치환된 아민을 포함하는 다양한 반응 생성물이 제조됨을 시사하였다. 선공정의 서술에 부가하여, 방향족 아민의 고리 알킬화에 효과를 주기 위하여서는 중성 내지 약산성 촉매가 양호하다고도 하였다. 선공정에서 양호한 촉매 시스템을 제공하기는 하였지만 그러한 촉매는 연장된 시간에서의 공정이 매우 까다로우며 파라 생성물을 더 많이 산출하는 뱃치, 액상 공정도 포함된다. 또한, 이들 공정중 다수는 낮은전환과 낮은 반응률을 나타내며 따라서 높은 전환에 의한 오르토와 파라 이성체의 높은 비율이 산출되기는 불가능하다.

본 발명은 전형적으로 다음식으로 나타내지는 방향족 아민의 알킬화에 영향을 주는 공정에 관한것인데

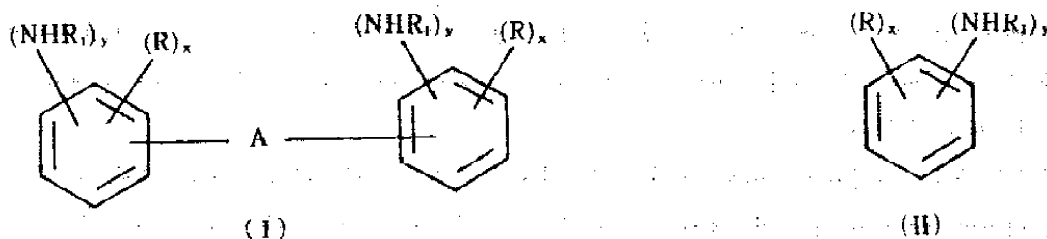


상기식에서, R은 수소, C₁₋₁₀ 알킬, 할로겐, 페닐, 알콕시 에스테르 또는 니트릴 ; R₁은 수소 또는 C₁₋₁₀ 알킬, X는 1 또는 2 ; A는 C 0-4알킬렌 또는 NH, y는 식(I)에서 하나의 y가 0일경우를 제외하고는 1

또는 2이다.

본 발명에 따른 잇점중의 하나는 오르토위치 즉 아민기에 대해 파라위치에 반대인 오르토위치에 알킬기가 있는 알킬화 방향족 아민을 선택적으로 생성하는 것인데 알킬화는 높은 전환 및 다음에 의해 영향을 받는다 ; ○ 높은온도의 고리 알킬화에 영향을 주는 능력 ; ○ 연속적인 증기 또는 액체상공정이 제공되는 고정베드 촉매 반응기를 사용하는 능력 ; ○ N-알킬화에 대하여 높은 선택성으로 오르토 알킬화물을 형성하는 능력 ; ○ 낮은 온도에서 알킬화를 개시시켜 부산물인 올리고머와 폴리머의 생성을 억제하는 능력.

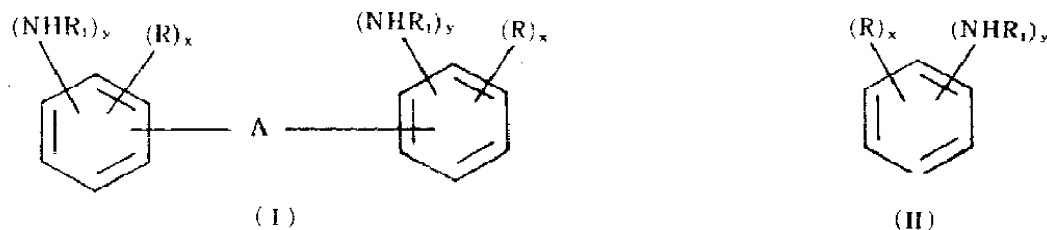
상술된 바와같이 본 발명의 방향족 아민의 고리화는 다음으로 나타내어지는데



상기식에서 R은 수소, C₁₋₁₀알킬 또는 할로겐, 페닐, 알콕시, 에스테르, 니트릴 ; R₁은 수소 또는 C₁₋₁₀알킬 ; X는 1 또는 2, A는 C 0-4알킬렌 또는 NH, y는 식(I)의 하나의 y가 0일 경우를 제외하고는 1 또는 2이다.

상기식에서 볼수 있듯이, 방향족 아민은 방향족 고리상에 모노아미노 또는 디아미노 치환될수 있다. 또한, 방향족 아민은 알킬화 반응중 올레핀과 비 반응성인 다양한 치환체로 치환될 수 있다. 비 반응성인 치환체로는 알킬부가 1-6 탄소원자인 알킬아미노로서 N-에틸과 N-t-부틸, 1-6 탄소원자의 알킬 치환체를 갖는 알킬로서 에틸, 프로필, t-부틸과 시클로헥실, 메틸 시클로헥실 ; 2-6 탄소원자의 알콕시 ; 2-6 탄소원자의 에스테르 등이 있다.

식(I)와 (II)에 포함되는 다수의 아민은 아미노기에 대해 오르토와 파라 위치 모두에 반응성인 수소 원자들 이들 수소원자 들 모두가 알킬화에 반응할때 하나는 다른하나에 비하여 하나의 이성체를 선택적으로 산출 해낸다. 두위치 모두에 반응성인 수소원자를 함유하는 방향족 아민의 경우일지라도 파라위치가 열역학적으로 더 안정하다. 대부분의 선공정 시스템에 있어서, 오르토-알킬화 아민에 높은 선택성을 가지며 동시에 높은 방향족 아민으로의 전환을 얻을 수는 없다. 방향족 아민의 높은 전환이 있는 경우 더 안정한 파라-이성체가 다량으로 산출된다. 오르토-이성체가 많이 산출되기 위하여 즉 오르토-파라 이성체의 몰 비율이 3또는 이상에서 1일 경우 20% 내지 30%의 낮은 전환이 요구된다. 아민기에 대하여 오르토와 파라 위치에 활성인 수소 원자를 함유하는 방향족 아민 조성물은 다음식으로 나타낼수 있는데



상기식에서 R은 수소, C₁₋₁₀알킬, 페닐, 알콕시, 에스테르 또는 니트릴 ; R₁은 수소 또는 C₁₋₁₀알킬, X는 1 또는 2 ; A는 C 0-4알킬렌 또는 NH, y는 식(I)중 하나가 0일 경우를 제외하고는 1 또는 2이다.

아미노기에 대하여 오르토와 파라위치에 활성인 수소를 포함하는, 알킬화에 알맞는 방향족 아민의 예로는 아닐린, 톨루이딘, 크실리덴, 톨루엔디아민, 크실리덴디아민, 디페닐아민, 메틸렌디아닐린, N-에틸 아닐린, N-프로필 아닐린, (N-프로필 아미노)아미노 톨루엔, 이소부틸 아닐린, 페닐 아닐린, 페닐 렌디아민과 메틸 벤질아닐린 등이 있다. 아미노기에 대하여 오르토와 파라위치에 활성인 수소 원자를 갖는 알킬화에 적당한 방향족 아민으로는 아닐린과 디페닐아민이 있다.

본 발명 실시예 사용되는 알킬화제는 모노 알리파틱, 아실릭과 시클릭 올레핀으로 에틸릴 프로필렌, 부텐, 이소부틸렌, 이소아밀렌, 시클로헥센, 1-메틸 시플론헥센, 1-메틸 시클로펜텐과 할로겐화 유도체등이 있다.

전형적으로 이들 올레핀은 2-8 탄소원자를 함유한다. 많은 반응에서 일반적으로 그외의 알킬화제, 즉 메탄올, 에탄올, 프로판올과 같은 파라핀 알코올이 사용되지만 에틸 클로라이드, 프로필 브로마이드 등과 같은 알킬할라이드가 사용될 수도 있는데 알킬화로부터의 산은 반응의 선택성을 방해하므로 방향족 아민의 오르토-알킬화에는 알맞지가 않다. 파라핀알코올이 사용된 경우, 반응시스템으로부터의 물은 방향족 아민의 고리 알킬화 하려는 경향을 감소시키며 온도등의 알킬화 반응조건이 양호하게 얻어졌을때 형성된 생성물은 다량의 파라-이성체를 함유한다.

방향족 아민의 알킬화에 있어서, 방향족 아민에 대한 올레핀의 몰 비율은 반응의 선택도에 영향을 준다. 방향족 아민의 오르토와 파라 위치에서 알킬화되는 경우 방향족 아민에 대한 올레핀의 몰비율은 고리 알킬화가 아민에 대하여 오르토 인지 파라 인지에 대하여 약간의 영향만 미친다. 아민에 대한 올레핀의 전형적인 몰비율은 1몰의 방향족 아민에 대하여 약 1-2몰의 올레핀이며, 양호하게는 1 몰의 방향족 아민에 대하여 2-8몰의 올레핀이 존재할 때다. 방향족 아민에 대하여 올레핀의 비율이

더 플때 오르토-알킬화된 생성물의 산출이 증가 한다.

본 발명의 반응에 사용되는 촉매는 고체상이며, 산성인자가 최소한 0.3. 양호하게는 최소한 1인 결정성 분자체이다. 따라서 이들 높은 산성도의 분자체는 높은 전환(아민에 대하여)과 높은 선택도로써 방향족 아민의 고리-알킬화에 영향을 줄 정도로 충분한 촉매 산성도를 갖는다. 결정성 분자체는 일반적으로 제올라이트로 알려진 결정성 알루미늄-실리케이트를 포함하며 이들은 자연적와 합성물질 모두가 될수 있다. 이들 제올라이트는 X,Y,K,L 포우지사이트, 모데나이트, 오프레타이트, 베타, 오메가, 그멜리나이트, 차바자이트, 플리노프틸로라이트, 호일란다이트, 데키아라이트, 페리에라이트, 브루스터라이트, 스틸바이트, 에피스틴바이트와 ZSM군에 있다. 초기에 제조되었을때, 결정성 알루미늄-실리케이트 내의 양이온은 주로 알칼리 금속 특히 나트륨이다.

이들 이온은 충분한 양 일반적으로 60%의 과량이 란타늄, 세륨, 프라세오디뮴등의 회토류 금속과 같은 산성 이온 ; 니켈, 구리, 크로뮴과 같은 전이금속이온 중 몇몇 또는 수소등의 본 발명에 사용되는 것들과 교환 된다. 나트륨 이온에 대한 다양한 이온의 치환은 제올라이트의 산성도를 변화시켜 더욱 반응성이 크고 방향족 아민의 고리 알킬화에 촉매적으로 효과적이 되게 한다.

자연 발생적인 그리고 합성인 제올라이트는 실리카와 알루미늄의 몰비율인 2 내지 15 : 1이다. 제올라이트의 산성도는 탈 알루미늄이라고 불리우는 기술에 의해 변형된다. 실질적으로, 탈 알루미늄의 실시는 제올라이트 내의 알루미늄 함량을 감소시키며 따라서 실리카와 알루미늄의 비율을 증가시킨다. 내부구조로부터 알루미늄의 제거는 더큰 분자에 대한 내부구조로의 유입과 화산을 가능케할 정도로 제올라이트의 기공크기와 케이지(cage)구조를 증가시킨다. 또한 촉매의 산성도도 증가시킨다. 따라서, 탈 알루미늄화된 제올라이트의 특별한 양이온을 사용할수 있지만 비-탈 알루미늄화된 대응부의 똑같은 양이온을 사용할 수는 없는데 그 이유는 촉매가 본 발명의 산 요구도에 부응되기 때문이다. 탈 알루미늄화의 기술에는 킬레이트화, 탈수소화 또는 산성화 등이 있는데 후자는 제올라이트를 무기산으로 처리하는 것을 포함한다. 상기와 같은 제올라이트의 탈 알루미늄화는 공지되어 있다.

제올라이트는 균일한 분자차원을 갖는 기공을 함유하는 물질이다. 동공 또는 케이지는 제올라이트내에 형성되어 있으며, 일반적으로 정의된 지름의 통로로 연결되어 있다. 본 발명의 실행에 있어서 케이지 지름은 반응을 위하여 알루미늄-실리케이트의 내부로 분자를 유입시키고, 최종 생성물을 배출시키기에 충분한 크기를 가지고 있다. 전형적으로 기공의 크기는 약 6-15Å인데 요구되는 기공의 크기는 산출되어질 생성물에 따라 매우 다양하다. 에틸 치환체는 t-부틴 또는 시클로헥실 치환체에 비하여 더작은 기공의 제올라이트로부터 제조될수 있다. 또한 단핵의 방향족 아민은 다핵방향족 아민에 비하여 더작은 기공크기의 제올라이트로부터 제조 될수 있다. 반응물이 유입되기에는 기공의 크기가 너무 작거나 완곡형일때, 저온에서의 전환은 매우 낮으며 촉매적 활성도는 표면적 촉매로서 제한을 받는다. 프로필렌 알킬화에서의 H-모르데나이트의 경우에서처럼 분자의 확산을 강화하기 위하여서는 더 높은 온도가 필요하게 된다.

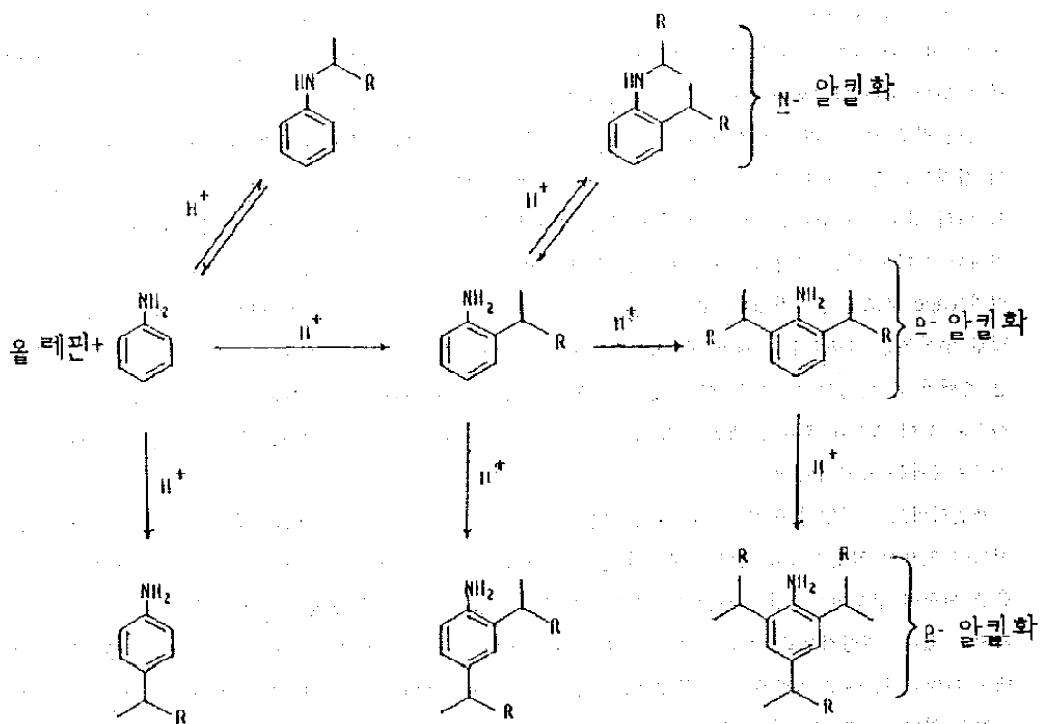
분자체는 비 제올라이트로서 정의되어져서 개발되어왔지만 몇몇 반응에서는 제올라이트성 물질과 매우 유사한 작용을 한다. 이들은 케이지 구조를 가지며 인 티탄등과 같은 그외의 성분과 더불어 전형적으로 알루미늄과 실리카를 함유한다. 대표적인 분자체는 미합중국특허 제4,440,871호와 유럽특허 제124119,121232호에 서술되어 있다. 본 발명을 위하여, 이들 분자체는 결정성 분자체와 동일하게 생각되며, 또한 그에 포함된다.

본 발명에 사용되는 그외의 비 알루미늄-실리케이트 제올라이트는 보론 함유 제올라이트인데 보로 실리케이트와 보로 게르마네이트등이 있다.

충분한 알칼리 금속이 적당한 산성 양이온과 교환되어 산성인자로 정의된 것과 같은 결정성 분자체에 산성을 준다. 이러한 인자는 암모니아 흡착/탈착 기술로 측정되는데 실온에서 암모니아를 촉매로 처리한뒤, 주위 온도에서 10°/분으로 200℃ 까지 온도는 증가시켜 열처리하여 탈착하고 200℃에서 2시간 유지한다. 200℃에서 비가역적으로 흡착된 암모니아의 양은 산성도를 나타내며 아민/산결합의 강도를 나타낸다. 200℃에서 촉매 1g에 대하여 비가역적으로 흡착된 암모니아가 0.30mmole인 산성도가 높은 촉매 산성도를 얻는데 필요하여 오르토 또는 파라 위치 모두에 반응성인 수소원자를 갖는 방향족아민의 높은 전환에서의 오르토와 파라 이성체의 비율이 높게 된다.

이론에 의해 한계를 지으려고하지는 않지만, 제올라이트의 높은 산성도는 높은 오르토-선택도에 기여한다. 방향족아민의 산-촉매화된 알킬화 세개의 활성위치인 N, O, 와 P (반응도표 1을 보시오)에 대한 경쟁 반응을 포함한다.

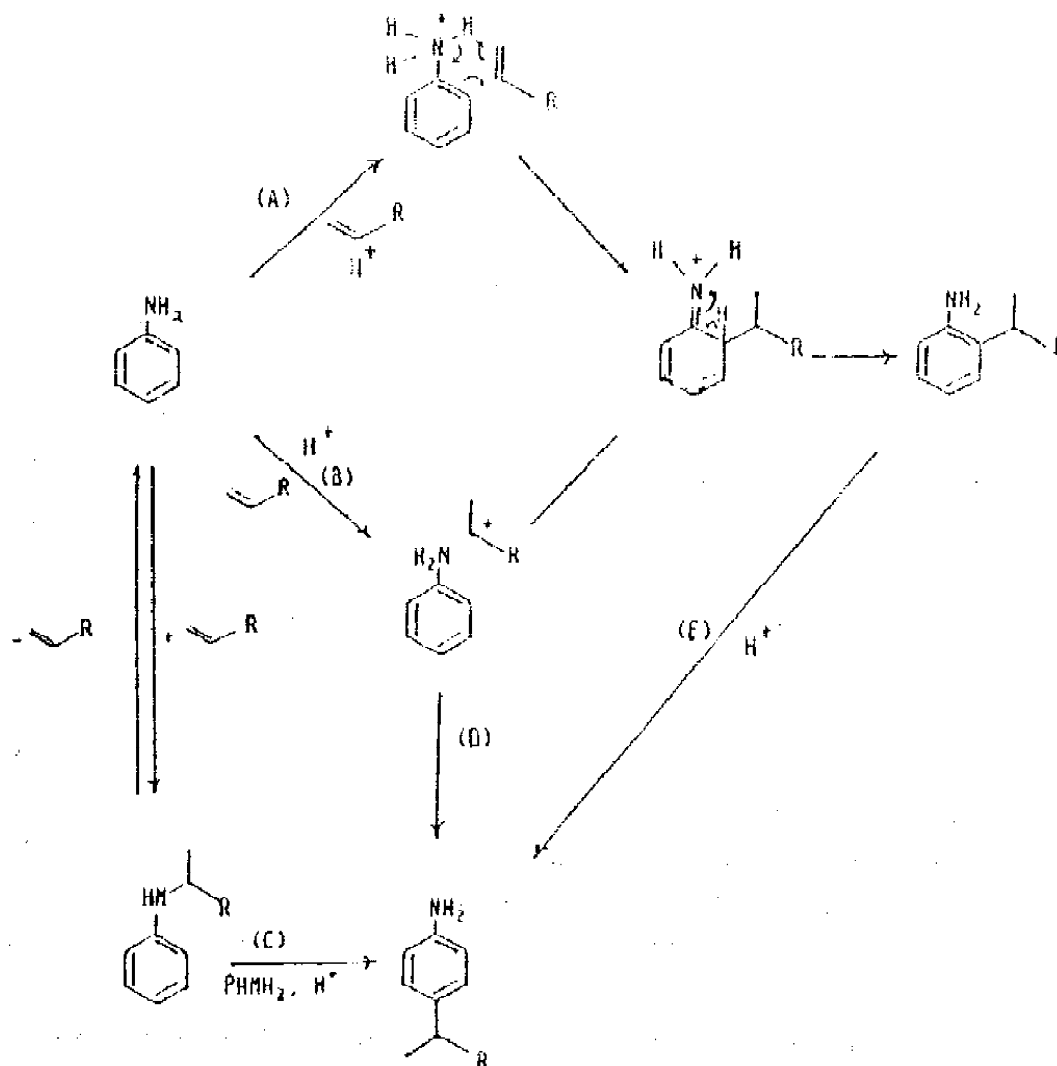
반응도표 1



N-알킬화는 저온에서 형성되며, 파라-알킬화물이 가장 안정한데 비하여 세가지 알킬화물에 대하여 열역학적으로 가장 불안정하며 고온에서 형성되려는 경향이 있다. 제올라이트의 높은 산성도는 저온에서조차 N-알킬화에 상대적으로 고리 알킬화에 높은 활성을 준다. 제올라이트는 상대적으로 저온에서 고리알킬화물 형성을 가능하게하므로, 고리 알킬화와 단계는 열역학적으로 더욱 안정한 파라-위치에서보다 오르토-위치에 높은 선택도를 준다. 적당한 중수소급의 올레핀의 실험적 사용은 반응도표 2의 경로 A에서 보여지는 바와같이 방향족 아민과 올레핀 사이에 예정된 반응을 통해 산-촉매화된 오르토-알킬화 반응이 일어나게하는 매카니즘이있음을 나타낸다. 다시 말하자면, 그러한 매카니즘이 아미노가오르토-위치로 알킬화가 일어나게하는 기능을 갖게한다. 다량의 N-알킬화물을 형성하고 고리 알킬화를 위해 고온이 필요한 촉매 즉 설리카-알루미늄과 몬모릴로 나이트등은 선택적 오르토-알킬화에 필요한 조건을 감소시키고 반응도표 2의 경로D와 C에 의한 파라-알킬화를 경쟁적으로 더많이 형성하려고 한다 비록 높은 온도에서라도 경로 I에 의해 청성되는 파라-알킬화물을 유발시킨다.

반응도표 2

올레핀에 의한 아닐린 알킬화의 매카니즘



예정된 반응(즉 경로 A, 반응도표 2)을 위한 입체적 조건에 부합되는 어려움을 갖는 올레핀은 특히 온도에 민감하다고 알려졌다. 이소부틸렌 및 시클로헥센과 같은 올레핀은 선택적 오르토-알킬화를 위한 예정된 반응에 대해 일정한 양의 입체적 저항을 갖는다. 따라서, 이들 올레핀에 의한 오르토-선택성을 얻기위하여서는 반응이 일어나는 가능한 가장 낮은 온도가 필요하다. 제 3도로부터, 제올라이트가 피외의 일반적인 헤테로성 산점 촉매에 비하여 더 낮은 온도에서 방향족 아민의 올레핀성 알킬화를 일으킴을 알 수 있다.

우리의 실험실적 결과로서 고리 알킬화에 비교하여 상대적으로 N-알킬화의 용이함도 역시 방향족 아민의 고리상의 치환체에 의함을 알 수 있다. 전자 받개기인 고리상의 방향족아민(예, 2-플루오로 아닐린)이 N-알킬화를 하려는 경향이 있는 반면 전자 주개기인 방향족아민(예, 0-톨루이딘)은 고리 알킬화를 하려는 경향이 있다. 매카니즘적 관점에서 볼때, 전자 주개기는 예정된 경로(즉 경로 A, 반응도표 2)에 대해 양전하를 안정 시키는 반면 전자 받개기는 그 반대 영향을 준다.

방향족 아민의 고리 알킬화에 영향을 주는 방향족아민의 알킬화는 고정베드 반응기내에서 진행되는 데 반응물은 반응기를 통해 하향 또는 상향공급된다. 반응은 교반된 오토클레이브내에서 진행된다. 50-425°C의 온도와 50-3000psig의 압력이 사용된다. 방향족 아민의 고리알킬화된 생성물로의 전환이 명시된 범위의 상한선의 온도에서 더 많이 되기는 하지만, 파라-위치에 대한 오르토-위치에서의 알킬화 정도는 매우 급격히 감소 되고 올레핀의 중합화가 발생한다. 고온에서 산출된 높은 전환은 파라-이성체의 농도를 높게한다. 따라서 파라-이성체에 대한 오르토-이성체의 비율이 커지는 반응 생성물을 얻기위하여 반응온도는 파라-이성체에 비하여 오르토-이성체의 비율이 높게되는 전환이 발생되도록 조절되어야 한다. 에틸렌에 있어서, 온도는 프로필렌에 있어서의 반응온도에서보다 더높기때문에 프로필렌의 온도는 이소부틸렌보다 더높을 것이다. 알킬화가 가능한 방향족 아민의 고리알킬화에 영향을 주기위하여 알칼리 금속 또는 약산성 제올라이트가 사용됐을때 가장 알맞는 전환이 성취되어지기 위한 온도는 매우 높기 때문에 실질적으로 파라 생성물만이 산출된다. 산성도 인자에 의해 측정되어진 바에서와 같이 산성 촉매의 잇점은 저온에서 매우 높은 전환이 성취되어진다는 것이며 오르토-알킬화를 위한 상기 저온은 파라-생성물과 중합체가 배제된 오트로-이성체의 높은 선택도를 갖는다.

아민에 대해 오르토와 파라의 두위치 모두에 수소가 있게되는 아민을 사용한 상기 시스템에 있어서, 반응 온도는 반응에 충분한 효과를 줄수 있을 정도이어야 하지만 에틸렌에 대해서는 375°C를, 프로필렌에 대해서는 300°C를, 이소부틸렌에 대해서는 204°C를, 시클로헥센에 대해서는 250°C를 넘어서는 안된다.

오르토 -알킬화 생성물의 선택도에 대하여 압력이 약간의 영향을 주기는 하지만 온도에 비하여서는 매우 미미하다. 공정에 사용되는 전형적인 압력은 에틸렌에 대하여서는 500-3000psig인 반면 이소부틸렌에 대하여서는 50-1500psig의 압력이 사용된다.

파라 -알킬화 생성물에 대하여 높은 선택도의 오르토 -알킬화 생성물이 산출되기 위하여서는 반응시간이 매우 중요한 인자로 작용한다. 넓게 말하자면, 반응시간은 반응용기에 대한 공급성분의 공간유속(LHSV)으로서 표현되는데 전형적인 공간 유속은 $0.05-6 \text{ hr}^{-1}$ 이다. 알킬화 반응에 상대적으로 높은 온도를 사용한다면 LHSV는 약간 증가되며, 고온에서의 장시간반응은 파라-생성물의 형성을 증가시킨다. 낮은 LHSV로는 저온에서 높은 전환이 이루어지며 저온은 오르토 -위치에서의 고리 알킬화를 발생시킨다. 따라서, 특별한 올레핀에 대하여 적당한 낮은온도와 낮은 LHSV를 사용하면 파라에 대한 오르토의 비율이 높은, 많은 전환이 성취된다.

액상 또는 증기상 조건이 본 발명의 실시예에 사용되며 공정은 뱃취 또는 연속적으로 진행된다. 뱃취 공정이 사용되었을때 방향족 아민의 양은 촉매 1부에 대하여 약 5-100중량부의 비율로 사용된다.

다음의 실시예는 발명의 다양한 예를 나타내지만 그것으로 제한을 하는 것은 아니다.

[실시예 1]

촉매의 제조방법

다양한 촉매가 제조되었으며 암모니아 흡착/탈착 기술에의해 산성도가 평가되었다. 사용된 제올라이트는 나트륨 Y(LZY-52), 나트륨 X(LINDE 13X)와 열적으로 안정된 HY(LZY-82)인데 유니온 카바이드 코오포 레이슨의 Linde Division에 의해 공급된다. Z-900H로서 시판되는 모르레나이트 촉매는 노튼 컴퍼니 제품이다.

히토류 염용액은 나트륨 Y와 X제올라이트를 히토류 금속과 부분적으로 교환시 키는데 사용되며 염용액은 몰리코오포레이슨 제품이다. 이들 히토류 염용액은 일차적으로는 히토류 염화물로서 19.4%의 라티늄, 5.25%의 세륨, 265%의 프라세오듬과 7.64%의 네오디뮴을 함유한다. 제올라이트 교환에 사용되는 그외의 히토류 염용액은 일반적으로 란타늄 트리플로라이드 하이드레이트로 구성되었는데, 알파 코오포레이슨 제품이다.

촉매 A : 히토류이온으로 종교환된 X제올라이트가 있는 용기에 150g의 나트륨 X제올라이트를 유입시켜 상술된바와같이 히토류 염화물 용액으로 슬러리화한다음 1중량부에 대해 1부의 비율로 희석시킨다. 총 900cc의 히토류 염화물 용액이 사용되었다. 슬러리화한뒤 가열하에서 2.5시간 환류한뒤 냉각, 여과하였다. 상기 처리된 제올라이트를 가열된 히토류 염화물 용액에 다시 유입시키고 약 12시간 환류한다. 여과후 약 3시간동안 환류온도에서 900cc의 용액으로 부가적인 교환을 한다. 그뒤 염화물 용액으로부터 액체가 완전히 유리될때까지 제올라이트를 수세한다. 이때 실온에서 공기 건조시킨다.

촉매 B : 50g의 나트륨 X제올라이트를 용기에 유입시키고, 46.62g의 히토류 질산염 용액으로 슬러리화하고, 750cc의 물로 희석하여(pH=3.66) 부분적 (70%) 으로 교환된 나트륨 제올라이트베타를 제조하였다. 혼합물을 교반하면서 3.5시간동안 환류온도로 가열하였다. 여과에 의해 제올라이트를 회수하고, 30분간 증류수 1l 내에서 교반하면서 3번 세척하였다. 생성된 촉매를 실온에서 공기 건조하였다.

촉매 C : 13.98g의 $\text{LaCl}_3 \times \text{H}_2\text{O}$ (32.5% H_2O)를 750cc의 물에 용해시켜 부분적(43%)으로 교환된 나트륨 X제올라이트를 제조하였다. 50.08g의 나트륨 X분말을 란타늄 클로라이드 용액에 첨가하고, 혼합물을 환류하에서 16시간동안 가열하였다. 제올라이트를 여과하고, 물로 연속적으로 세번 세척하여 염화물 이온을 유리시켰다. 그뒤 촉매를 공기 건조하였다

촉매 D : 164g의 나트륨 Y(LZY-52)제올라이트 촉매를 용기에 유입시키고, 900cc의 희석된 히토류 염화물 용액(1 : 1희석)과 교반한뒤 혼합물을 3시간동안 환류시켜 부분적 (75%)으로 교환된 히토류 Y 제올라이트를 제조하였다. 환류온도에서 하룻밤동안 900cc의 히토류 염화물을 사용하여 두번째 교환을 하였다. 여과후에 상기와 똑같은 방법을 사용하여 세번일 교환을 하였다. 이와같은 처리후, 제올라이트를 여과하고 염화물 이온이 완전히 유리될때까지 세척하였다. 실온에서 공기 건조시켰다.

촉매 E : 199.2g의 제올론 900H를 용기에 유입시키고 172.2ml의 농축(37%)된 HCl 1,317.5g의 염화암모늄과 2828ml의 증류수로 구성된 용액내에서 슬러리화시켜 부분적으로 탈 알루미늄화된 수소-모르데나이트 촉매 시스템을 제조하였다. 촉매와 용액의 혼합물을 교반하고 5.5시간동안 환류가열시켰다. 그뒤 산성 용액을 제거하고 3l의 순수 증류수를 첨가하고, 제올라이트와 함께 교반하였다. 여러날후 신선한 물에 유입시킨뒤 혼합물을 환류 가열하였다. 용액의 pH가 4.5가 될때까지 상기 공정을 총 세번 반복하였다. 그뒤 제올라이트를 3시간동안 150℃의 진공하에서 건조시켰다.

듀퐁 1090열무게 측정 분석 시스템을 사용하여 촉매 A에서 F까지의 산성도를 측정하였다. 이러한 방법에 있어서, 촉매를 실온에서 560℃로 가열하는데 1분당 3℃씩 증가시키는 비율로 하였다. 500℃에서 4시간동안 촉매를 유지시킨뒤 실온으로 냉각시켰다. 촉매 시스템상에 1분당 100cc로 헬륨을 연속 통과시켰다. 상기 간단히 설명된 바와같이, 탈착베이스라인은 주위온도로부터 200℃까지의 가열을 포함하는데 실온으로부터 1분간 10℃의 비율로 온도를 증가시키며, 200℃를 2시간 유지시켰다. 암모니아 흡착은 실온에서 일정한 중량이 얻어질때까지 촉매상에 암모니아를 통과시켜 이루어진다. 흡착이 완결되면 암모니아를 중단시키고 1분간 100cc의 비율로 헬륨을 통과시키고 상술된 탈착온도 프로그램의 프로그램이 측정되어질 등온부분의 말단에 있는 촉매 상에 남겨진 암모니아의 중량에 대하여 반복한다. 표1은 출발촉매시스템의 원소분석을 나타낸것이고, 표2는 200℃의 탈착후 남겨진 비가역적으로 흡착된 암모니아의 양을 열거한 것인데 산성도 인자의 측정치이다.

표1

제올라이트 촉매에 대한 원소분석

원 소 분 석

촉매	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	RE ₂ O ₃	Si/Al	일반식
	64.9	22.7	13.43	0	2.39	Ma ₅₆ (Al ₂ O ₃) ₂₃ (SiO ₂) ₁₃₆
	74.5	22.3	<0.31	0	2.78	H ₂₄ (NH ₄) ₁₇ (Al ₂ O ₃) _{25.5} (SiO ₂) ₁₄₁
	46.9	32.8	19.7	0	1.19	Na ₆₈ (Al ₂ O ₃) ₄₄ (SiO ₂) ₁₉₄
촉매E H-모르데나이트	88.3	10.5	<0.31	0	14.0	H _{3.2} (Al ₂ O ₃) _{1.6} (SiO ₂) _{44.8}
촉매A REX(총 전환됨)	40.1	25.3	<1.0	28.97	1.27	Na ₂₃ (RE) ₂₇ (Al ₂ O ₃) ₄₂ (SiO ₂) ₁₀₇
촉매B REX(70% 전환됨)	45.3	30.4	5.7	21.44	1.24	Na ₂₆ (RE) ₂₃ (Al ₂ O ₃) ₄₃ (SiO ₂) ₁₀₆
촉매C REX(43% 전환됨)	45.2	29.1	10.4	11.91	1.29	Na ₄₈ (RE) ₁₂ (Al ₂ O ₃) ₄₂ (SiO ₂) ₁₀₈
촉매D REX(75% 전환됨)	62.8	21.6	2.9	16.7	2.42	Na ₁₄ RE ₁₄ (Al ₂ O ₃) ₂₈ (SiO ₂) ₁₃₆

표2

제올라이트 촉매에 대하여 비가역적으로 흡착된 NH₃의 양

산성도인자(200℃)

비가역으로 흡착된 NH₃(mmol/g)

촉매	200℃
LZY52(NaY)	0.17
LZY82(HY)	1.12
NaX	0.163
촉매E H-모르데나이트(탈알루미늄화)	1.05
REX 촉매A(총 전환됨)	1.00
REX 촉매B(70% 총 전환됨)	0.76
REX 촉매C(43% 총 전환됨)	0.21
REX 촉매D(75% 총 전환됨)	1.28
H-모르데나이트(시판됨)	0.89

[실시에 2]

제올라이트 촉매를 사용한 프로필렌에 의한 아닐린의 알킬화

프로필렌에 의한 아닐린의 알킬화는 연속 유동식 반응기에 의해 영향을 받는다. 공정에 있어서, 촉매 베드는 900psig에서 아닐린으로 일단 포화된 뒤 베드상에 예정된 아닐린과 프로필렌(N/R)의 비율이 얻어지도록 프로필렌을 유입시킨다. 그 뒤 반응 온도를 예정된 온도, 전형적으로 250℃가 되도록 서서히 증가시킨다. 반응기로부터 생성물을 회수하고 분석한다. 표3은 LHSV, 아닐린과 프로필렌의 몰비율(N/R), 섭씨로 나타낸 반응 온도로서 반응결과를 나타내었다. 알킬화된 반응생성물로 전환된 아민을 기준해서 전환을 측정하고, 생성된 특이 생성물의 몰수를 산출생성물의 총몰수로 나누고 곱하기 100을 하여 선택도를 측정한다. 촉매 활성도(k_1)는 유사-1차 윗상수로서 정의되며 등식은 다음과 같은데 $\ln(1-X) \times \text{LHSV} = -k_1$ 상기에서 LHSV는 cc 아닐린/cc 촉매-시간이며 X는 기록된 아닐린의 기능적 전환을 나타낸다.

표 3

제올라이트 촉매 사에서 프로필렌에 의한 아닐린의 알킬화제에 대한 반응기 데이터

경로	촉매	LHSV	N/R	T (°C)	전환 (%)	k_1 $\times 10^4$	선 택 도		
							N-알킬레이트	O-알킬레이트	P-알킬레이트
1	REY	0.250	0.2	250	50	1.89	24	71	5
2	REY	0.350	0.5	250	47	1.73	26	70	4
3	REY	0.350	0.5	250	41	2.02	26	70	4
4	REX(충전환됨)	0.250	0.2	250	45	1.63	36	57	7
5	REX(충전환됨)	0.250	0.5	250	40	1.39	37	56	7
6	REX(충전환됨)	0.350	0.5	250	38	1.83	38	56	6
7	HY	0.350	0.2	250	77	5.61	23	69	8
8	HY	0.350	0.5	250	70	4.60	24	69	7
9	H-모르데나이트	0.250	0.5	250	32	1.05	15	84	4
10	H-모르데나이트	0.350	0.5	250	21	0.90	16	84	4
11	H-모르데나이트	0.350	0.5	330	89	8.46	15	84	1
12	NaX	0.250	0.2	250	3	0.08	31	18	3
13	NaX	0.350	0.5	250	1	0.04	49	29	4
14	NaX	0.350	0.5	330	18	0.76	41	47	11
15	REX(70% 전환됨)	0.350	0.2	250	33	1.53	53	40	7
16	REX(70% 전환됨)	0.350	0.5	250	31	1.39	55	39	6
17	NaY	0.350	0.5	250	2	0.07	45	51	4
18	REX(43% 전환됨)	0.350	0.2	250	9	0.39	61	35	4
19	REX(43% 전환됨)	0.350	0.5	250	10	0.42	61	34	4

200°C에서 비가역적으로 흡착된 NH_3 의 양으로 정의된 총산성도와 프로핀으로 알킬화한 아닐린의 활성도(k_1)의 비교는 제1도에 보여진다. 데이터에 간단한 선형 상관관계가 존재하지는 않지만 본 발명의 촉매의 활성사이에는 뚜렷한 차이가 있는데 즉, 최소한 0.3의 산성도 인자와 선공정에 사용된 촉매를 뜻한다. 일례로서 프랑스 특허 제1,406,739호의 양호한 촉매이며 산성도 인자가 0.16인 NaX와 산성도 인자가 0.21인 부분적(43%)으로 교환된 히토류X에 대하여 산성인자가 1.12인 H-Y 또는 산성도 인자가 1.05인 H-모르데나이트를 비교하였다. 250°C에서, NaX상에서의 아닐린의 전환은 단지 1-2%인데 비하여 HY에서의 전환은 60-80% 이었다. NaX에서 아닐린의 더 높은 전환을 얻기 위해서는 300 + °C의 온도가 필요하다. 330°C에서, 오르토-선택도가 매우 낮으면서(47%) 전환은 18%이다. H-Y 제올라이트는 250°C에서 오르토-알킬레이트에 대한 선택도가 79%이고 전환은 70-77%이다. H-모르데나이트는 아닐린의 고리 알킬화에 대하여 고온에서 매우 효과적이다. 200-250°C와 같은 저온에서 낮은 전환이 산출되며 이것은 케이지구조가 분자의 확산을 방해하는데 기인한다고 여겨진다.

산성도 인자가 0.21인 부분적(43%)으로 교환된 히토류 교환된 제올라이트는 더욱 산성인 촉매가 30-70%의 전환을 보이는 조건에서 단 10%의 전환만을 나타낸다. 촉매내의 나트륨에 대한 히토류 금속의 전환NaX에 대하여 약간의 개선을 주기는 하였지만 산성인자가 1.00인 촉매로서 총교환되었으며 더욱 산성인 REX 보다는 훨씬 활성이 덜하다.

제2도는 오르토-알킬화에 있어서의 산성도와 선택도사이의 상관관계를 나타낸 것이다. 제1도에는 오르토-알킬화에 대한 산성도가 로그(log)로서 나타내어졌다 강한 산성 촉매를 사용하는 것이 선공정의 염기성 촉매 물질에서보다 고리 알킬화가 더욱 활성임을 알 수 있다.

표들에 대한 경로의 분석을 하기에 열거하였다. 경로 1-3은 1.28의 산성인자를 갖는 히토류Y 제올라이트가 경로 3-6의 총 전환된 히토류X 제올라이트와 70%와 43% 히토류전환된 제올라이트(경로 15-19)에서보다 오르토-알킬화된 생성물에 더 높은 전환과 선택도를 준다는 것을 나타낸다.

가장 낮은 산성도 인자를 갖는 나트륨의 전환이 가장 낮다(경로 12-14) 또한 높은 산성도 즉 1.12의 산성도를 갖는 H-Y는 250°C에서 70-77%(경로 7-8)의 전환을 보이는데 비하여 산성도 인자가 0.17인 나트륨Y는 250°C에서 낮은 산성도를 보인다.

[실시예 3]

제올라이트상에서의 이소부틸렌에 대한 톨루엔디아민의 알킬화

교반된 배취 반응기 내에서 이소부틸렌을 톨루엔디아민과 반응시켰다. 본 공정에서 약 200g의 2,4-톨루엔디아민을 20g의 촉매와 함께 반응기에 유입시켰다. 그 뒤 반응기를 반응온도로 유지시키고 이소부틸렌을 반응기내에 펌프로 유입시켜 이소부틸렌과 톨루엔디아민의 비율을 약 2 : 10이 되게 한다 반응은 180°C의 온도에 14시간 진행시킨다.

반응 생성물은 기체크로마토그래피로 분석한다. 선택도는 실시예 2에 따라 측정한다. 표에 결과를 정리한다.

N -알킬레이트= $2N$ - t -부틸-2,4-톨루엔디아민 + $4N$ - t -부틸-2,4-톨루엔디아민.

Mixed=Mixed 고리/ N -알킬레이트= N , N' -디- t -부틸-2,4-톨루엔디아민 + $2N$ -5-디- t -부틸-톨루엔디아민.

촉매	전환	N -알킬레이트	5- t -부틸 톨루엔디아민	Mixed
HY(LZY82)	48	24	74	2
NaX	2	22	64	

산성 HY 제올라이트에 대한 뛰어난 선택도를 보이는 반면 나트륨 X 제올라이트는 반응 온도에 대하여 실질적으로 불활성이다. 고리 알킬레이트의 선택도는 약 3 : 1(고리 : N -알킬레이트)인 반면 고리 알킬레이트에 대한 선택도는 NaX와 마찬가지로 즉 1 : 1(고리 : N -알킬레이트)정도로 낮다.

[실시예 4]

H-Y 제올라이트상에서의 5-이소프로필-2,4-톨루엔디아민과 3-이소프로필-2,6-톨루엔디아민 제조방법

(A) 기계적 교반기가 장치된 1.000cc 압력의 용기에 40g부의 분말 HY-포우저사이트 촉매와 20g(1.64몰)의 2,4-톨루엔디아민을 유입시켰다. 용기를 봉하고 질소로 세정한뒤 질소 블랭킷은 214psig이 되었다. 반응기내의 내용물을 교반하면서 300℃로 가열하였다. 그뒤 30분에 걸쳐 206g 또는 4.92몰의 프로필렌을 반응기 내에 첨가하였다. 프로필렌의 첨가시에 초기 반응압력을 2,565 psig로 증가시켰다. 계속 교반하면서 반응혼합물을 24시간동안 300℃로 유지하였다. 반응도중 압력이 떨어지지만 부가적인 프로필렌의 첨가는 하지 않는다.

반응기내의 내용물을 150℃로 일단 냉각한뒤 교반을 중단하여 반응 생성물을 회수한다. 반응기내의 잔류 프로필렌을 배출시키고 촉매는 고온여과로 제거한다. 기체 크로마토그래퍼에 의한 생성물 분석으로 다음의 결과가 얻어졌다.

화합물	기체크로마토그래프 면적 백분율
2,4-톨루엔디아민	43.9
5-이소프로필-2,4-톨루엔디아민	54.11
3,5-디이소프로필-2,4-톨루엔디아민	20.16
그외의 알킬화 생성물	21.34

(B) 2,6-톨루엔디아민을 2,4-톨루엔디아민 반응물로 치환하는 것을 제외하고는 (A)의 방법을 반복하였다. 프로필렌 첨가시 초기 반응 압력은 2,934psig이었다. 분리후 반응생성물에 대한 분석은 다음과 같다:

화합물	기체크로마토그래프 면적 백분율
2,6-톨루엔디아민	4.64
3-이소프로필-2,6-톨루엔디아민	45.17
3,5-디이소프로필-2,6-톨루엔디아민	30.70
그외의 알킬화 생성물	19.49

상기 실시예에서 H-Y 제올라이트가 톨루엔디아민의 고리 프로필화에 뛰어난 활성을 보임을 알수 있다. 고리 알킬화 생성물의 높은 전환에는 이소부틸렌을 사용한 톨루엔디아민의 고리 알킬화에 비하여 고온이 요구된다. 미합중국 특허 제3,275,690호에 서술되어진 것과같은 아닐린과 트리에틸 알루미늄을 사용한 균일한 촉매시스템에 의하면 전환시 더욱 나쁜결과가 산출된다.

[실시예 5]

H-Y 제올라이트상에서 이소부틸렌에 의한 80 : 20 혼합물의 알킬화

기계적 교반기가 장치된 1000cc Hastalloy C 압력 용기에 가공크기가 7.4Å인 15.00g부의 H-Y 제올라이트(분말), 120.0g (0.98몰)의 2,4-톨루엔디아민과 30.0g (0.25몰)의 2,6-톨루엔디아민을 유입시켰다. 용기를 봉하고 질소로 세정한뒤 질소 블랭킷은 217psig이었다. 내용물을 교반하면서 180℃로 가열하였다. 이소부틸렌(280g, 4.98몰)을 15분간에 걸쳐 첨가하고, 초기 반응 압력은 1271psig가 되게 하였다. 반응혼합물을 교반하면서 18시간동안 180℃로 유지한뒤 150℃로 냉각하였다. 교반을 끝낸뒤 잔류 압력을 배출시켰다. 고온여과에 의해 촉매를 제거하여 다음 조성의 혼합물을 산출하였다:

물%	H-Y
2,4-톨루엔디아민	19.09
2,6-톨루엔디아민	6.3
2-(t -부틸아미노)-4아미노톨루엔	2.03
2-아미노-4-(t -부틸아미노)톨루엔	8.11

5- <u>t</u> -부틸-2,4-톨루엔디아민	48.79
3- <u>t</u> -부틸-2,6-톨루엔디아민	12.74
2-(<u>t</u> -부틸아미노)-5- <u>t</u> -부틸-4-톨루엔디아민	1.60
2-아미노-5- <u>t</u> -부틸-4-(<u>t</u> -부틸아미노)톨루엔	0.55
2-(<u>t</u> -부틸아미노)-5- <u>t</u> -부틸-6-아미노톨루엔	약간
3,5-디- <u>t</u> -부틸-2,6-톨루엔디아민	0.81

상기 결과에 의해 모노-t-부틸화 톨루엔디아민의 생성에 고산성도의 H-Y 제올라이트가 매우 효과적임을 알 수 있다. 소량의 N-부틸화 톨루엔디아민이 생성되기는 하지만 본 생성물은 재순환되어 고리알킬화 생성물로 전환된다. 전환이 약 70%인데 비하여 극소량 즉 약 3% 정도의 디-t-부틸 톨루엔디아민 생성물(고리와 N-알킬레이트 포함)이 제조된다.

[실시예 6]

H-Y 제올라이트상에서 5-t-부틸-2,4-톨루엔디아민의 제조

기계적 교반기가 장치된 1000cc Hastalloy C 압력 용기에 기공크기가 약 7.4 Å인 15.0g부의 분말 H-Y 제올라이트, 150.0g(1.23몰)의 2,4-톨루엔디아민을 유입시켰다. 용기를 봉하고 질소로 세정한 뒤 질소 블랭킷은 225psig이었다. 용기의 내용물을 500rpm으로 교반하면서 180℃로 가열하였다. 2시간에 걸쳐 이소부틸렌(279.0g, 4.98몰)을 첨가하여 용기의 압력을 1225psig가 되게 하였다. 4.05 이소부틸렌과 1몰 톨루엔디아민의 몰비율이 산출됐다. 반응혼합물을 계속 교반하면서 16시간동안 180℃로 유지하였다. 내용물을 150℃로 냉각한 뒤 교반을 멈추고 잔류압력을 배출시켰다. 고온 여과에 의해 촉매를 제거하여 다음의 혼합물을 산출하였다.

몰%

2,4-톨루엔디아민	15.59
2-(<u>t</u> -부틸아미노)-4아미노톨루엔	1.66
2-아미노-4-(<u>t</u> -부틸아미노)톨루엔	8.02
5- <u>t</u> -부틸-2,4-톨루엔디아민	71.60
2,4-디-(<u>t</u> -부틸아미노)톨루엔	0.20
2- <u>t</u> -부틸아미노-5- <u>t</u> -부틸-4-아미노-톨루엔	1.38
2-아미노-5- <u>t</u> -부틸-4-(<u>t</u> -부틸아미노)톨루엔	0.55

상기 결과에 의해 고산성의 H-Y 제올라이트가 모노-고리-t-부틸-톨루엔디아민이 성체에 대하여 높은 선택도를 가지며 N-t-부틸톨루엔디아민 유도체에 대하여 가장 큰 선택도로써 t-부틸화 톨루엔디아민을 산출하는데 효과적임을 알 수 있다. 더 적은양의 디-t-부틸화 생성물은 약간 낮은온도의 공정에 의해 산출되며 따라서 약간 낮은 전환을 한다. 80% 이상의 전환에서 4% 이하의 디-t-생성물에 산출된다.

[실시예 7]

H-Y 제올라이트상에서의 3-t-부틸-2,6-톨루엔디아민의 제조방법

실시예 2에서와 마찬가지로, 기계적 교반기가 장치된 1000cc Haxtalloy C 압력 용기에 15.0g부의 분말 H-Y 제올라이트 촉매와 140.0g(1.15몰)의 2,6-톨루엔디아민을 유입시켰다. 용기를 봉하고 질소로 세정 한 뒤 실온에서의 잔류 질소 블랭킷은 200psig이었다. 내용물을 180℃로 가열하면서 교반하였다. 20분에 걸쳐 이소부틸렌(267g, 4.76몰)을 첨가하고 초기압력이 1100psig가 되게하였다. 이소부틸렌과 톨루엔디아민의 비율은 4.1 : 1이 되었다. 교반하면◎ 반응혼합물의 온도를 39시간동안 180℃로 유지하였다. 실시예 6에서와 같이 압력에 의하여 다음으로 구성된 반응 생성물을 분리하였다.

몰%

2,6-톨루엔디아민	30.48
2-(<u>t</u> -부틸아미노)-6-아미노톨루엔	9.79
3- <u>t</u> -부틸-2,6-톨루엔디아민	56.13
2-(<u>t</u> -부틸아미노)-5- <u>t</u> -부틸-6-아미노톨루엔	1.19
3,5-디- <u>t</u> -부틸-2,6-톨루엔디아민	1.28

100.00%

전환과 선택도로 나타낸 결과는 실시예 2의 2,4-이성체의 전환에서 얻어진 결과와 유사하다. 약간 낮은 전환에 의해 약간 소량의 디-t-부틸화 생성물이 산출된다. 전환은 70%의 다량이며 디-t-부틸 이성체의 선택도는 4% 미만이다.

[실시예 8]

실리카-알루미나상에서의 3-t-부틸-2,6-톨루엔디아민의 합성

상술된 오르토-t-부틸톨루엔디아민의 합성은 기계적 교반기가 장치된 1갤론 스테인레스 스틸 압력 용기 내에서 진행된다. 용기내에 13%의 알루미늄을 함유하는 1509부의, 시판되는 실리카-알루미나 촉매와 1500g(12.24몰)의 2,6-클루엔디아민을 유입시킨다. 오토 클레이브를 봉하고 질소로 세정한다. 잔류블랭킷을 오토클레이브상에 남겨두는데 잔류압력은 16psig이다. 반응기내의 내용물을 계속 교반하면서 200℃로 가열하였다. 그뒤 반응기내에 30분에 걸쳐 870g 또는 15.5몰의 이소부틸렌을 첨가하여 반응기의 압력을 970psig로 하였다. 이소부틸렌과 톨루엔디아민의 몰비율은 1.26:1이 되었다.

45분간의 반응종료후 교반을 끝내고 반응물을 약 150℃로 냉각하였다. 반응기를 배출시키고 내용물을 제거 하였다. 여과에 의해 반응혼합물로부터 촉매를 제거하였다.

반응 생성물을 기체크로마토그래피에 의하여 분석하니 다음과 같은 결과가 산출되었다.

몰%

2,6-톨루엔디아민	43.34
2-(t-부틸아미노)-6-아미노톨루엔	3.30
3-t-부틸-2,6-톨루엔디아민	42.36
3,5-디-t-부틸-2,6-톨루엔디아민	8.6
2-(t-부틸아미노)-5-t-부틸-6-아미노톨루엔	1.82

모노와 디-t-부틸톨루엔 디아민 생성물 모두가 산출되었다. 실시예 7의 X-Y 에 의해 산출된 것에 비하여 전환은 약간 적었다.

[실시예 9]

HCl 상에서 5-t-부틸-2,4-톨루엔디아민의 합성

기계적 교반기가 장치된 300cc Hastalloy C 압력용기를 사용하여 t-부틸톨루엔디아민을 제조 하였다. 약 100g 또는 0.819몰의 2,4-톨루엔디아민을 5g의 36% 염화수소산 수용액과 함께 용기에 유 입시켰다. 용기를 봉하고, 질소 세정한뒤 질소 블랭킷은 33psig였다. 교반하면서 용기내에 내용물을 180℃로 가열하였다. 그뒤 53.4g 또는 0.96몰의 이소부틸렌을 15분에 걸쳐 용기내에 첨가하였다. 이 소부틸렌의 첨가에 의하여 반응기의 압력은 766psig로 증가되었다. 교반을 계속하면서, 반응혼합물 을 24시간동안 180℃로 유지하였다. 그뒤 교반을 끝내고, 내용물을 160℃로 냉각하였다. 반응기를 배출시키고, 반응혼합물을 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

몰%

2,4-톨루엔디아민	50.70
2-(t-부틸아미노)-4-아미노톨루엔	1.84
2-아미노-4-(t-부틸아미노)톨루엔	12.71
5-t-부틸-2,4-톨루엔디아민	26.71
2,4-디(t-부틸아미노)톨루엔	1.31
2-(t-부틸아미노)-5-t-부틸-4-아미노톨루엔	5.28
2-아미노-5-t-부틸-4-(t-부틸-아미노)톨루엔	1.45

전환은 실시예 6에서보다 낮았다.

[실시예 10]

몬모릴로나이트상에서 5-t-부틸-2,4-톨루엔디아민의 합성

실리카-알루미나 촉매대신 15g의 분말 몬모릴로나이트 클레이를 사용하고 2,6-이성체에 대응되도록 2,4-톨루엔디아민 이성체를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 6의 방법을 사용하여 상술된 t-부틸 톨루엔디아민 을 합성한다. 실시예 6에 있어서, 반응기 내용물을 질소로 세정한뒤 교반하면서 180℃ 로 가열한다. 그뒤 20분에 걸쳐 약 278g 또는 4.95몰의 이소부틸렌을 첨가한다. 초기의 반응 압력은 1210psig로 증가되며 내용물을 23시간동안 180℃로 유지시킨다. 그후 내용물을 150℃로 냉각하고 반 응기를 배출시킨다. 그뒤 촉매를 고온여과에 의하여 제거한다. 반응 생성물을 분석하니 다음과 같은 조성으로 되어있었다 :

몰%

2,4-톨루엔디아민	57.82
2-(t-부틸아미노)-4-아미노톨루엔	5.49
2-아미노-4-(t-부틸아미노)톨루엔	18.27
5-t-부틸-2,4-톨루엔디아민	16.85
2,4-디(t-부틸아미노)톨루엔	0.42
2-(t-부틸아미노)-5-t-부틸-4-아미노톨루엔	0.47

2-아미노-5- t -부틸-4-(t -부틸-아미노)톨루엔 0.27

H-Y 제올라이트가 사용됐을때 톨루엔디아민의 전환은 실시예 6에 비하여 적었다.

[실시예 11]

2-메틸-6-이소프로필 아닐린

아닐린과 프로필렌의 축합을 위하여 H-Y제올라이트 촉매를 사용한 실시예 2의 방법에 따라 2-메틸-6-이소프로필 아닐린을 제조하였다. 1 : 5몰 비율로 오르토-톨루이딘과 프로필렌을 반응기에 공급하였는데, 0-톨루이딘에 대한 LHSV는 0.25로 하였다. 반응은 250℃와 861psig에서 행하였다. 기체크로마토그래피에 의하여 생성물 유출류를 분석하였다. 0-톨루이딘의 전환은 81.5%이었다.

중량

%	
오르토-톨루이딘	19.55
N-이소프로필-2-메틸 아닐린	14.96
6-이소프로필-2-메틸 아닐린	57.10
4-이소프로필-2-메틸 아닐린	3.10
그외의 알킬화 생성물	10.58
	105.2

9

상기 실시예에서 고산성도 촉매가 알킬치환된 방향족 아민이 영향을 주는것을 알수 있다. 오르토-알킬화된 방향족 아민에 대한 높은 선택도가 성취되며, 고리 알킬레이트와 N-알킬레이트의 비율은 4:1 정도로 높았다.

[실시예 12]

2-플루오로-6-이소프로필아닐린

2-아닐린과 프로필렌의 축합을 위하여 H-Y 제올라이트 촉매를 사용한 실시예 2의 방법에 따라 2-플루오로-6-이소프로필 아닐린을 제조하였다. 본 반응에서 2-플루오로 아닐린과 프로필렌은 1 : 5몰비율로 반응기에 유입되었으며, 2-플루오로 아닐린에 대한 LHSV는 0.25이었다. 반응은 255℃와 879psig에서 행하였다. 생성물 유출류는 기체크로마토그래피로 분석하였다. 2-플루오로 아닐린의 전환은 71.2%이었다.

중량%

2-플루오로 아닐린	28.80
N-이소프로필-2-플루오로 아닐린	31.36
2-플루오로-6-이소프로필 아닐린	26.12
2-플루오로-4-이소프로필 아닐린	5.66
그외의 알킬화 생성물	6.80
	98.74

실시예 11에서와 같이 치환된 방향족 조성물의 알킬화에 효과적인데 알킬기대신 할로겐원자로 치환된 것에는 그렇지 못하며 상대적인 수율은 높다. 오르토-알킬화 아닐린 유도체에 대하여 좋은 선택성을 갖는다. 불소원자의 전자 끌기 특성때문에 높은 고리전환을 산출하고 N-알킬화를 감소시키기 위하여 약간 높은 온도가 필요하다.

[실시예 13]

2-클로로-6-이소프로필 아닐린

아닐린과 프로필렌의 축합을 위하여 H-Y 제올라이트 촉매를 사용한 실시예 2의 방법에 따라 2-클로로-6-이소프로필 아닐린을 제조하였다. 2-클로로 아닐린과 프로필렌을 1:5몰비율로 반응기에 공급하는데 2-클로로 아닐린에 대한 LHSV는 0.25이었다. 반응은 250℃와 1343psig하에서 진행시켰다. 생성물 유출류는 기체 크로마토그래피로 분석하였다. 2-클로로 아닐린의 전환은 72%이었다.

중량%

2-클로로 아닐린	18.08
N-이소프로필-2-클로로 아닐린	38.11
2-클로로-6-이소프로필 아닐린	18.59
2-클로로-4-이소프로필 아닐린	5.88
그외의 알킬화 생성물	22.16
	102.82

염소의 전자 끌게 특성으로 인하여 N/고리의 비율이 보통때에 비하여 높게 형성되기는 하지만 실시예 12에서와 같이, 높은 수율의 알킬화 방향족 아민이 형성된다. 약 275℃ 정도의 고온이라면 N-알킬화가 감소될 수도 있을 것이다.

[실시예 14]

H-Y 제올라이트 촉매상에서 플로필렌으로 오르토-페닐렌

디아민의 알킬화

기계적 교반기가 장치된 1000cc압력 용기에 100.0g(0.92몰)부의 오르토-페닐렌 디아민과 20.0g의 H-Y 제올라이트를 유입시켰다. 용기를 봉하고 질소로 세정한뒤 불랭킷은 212psig이었다. 용기 내용물을 교반하면서 277℃로 가열하였다. 그의 15분에 걸쳐 플로필렌(155g, 3.70몰)을 첨가하여 초기 반응압력이 1990psig가 되게 하였으며, 혼합물은 연속적으로 교반하면서 21시간동안 277℃로 유지한뒤 압력을 1514psig로 낮추었다. 내용물을 150℃로 냉각하고 고온 여과에 의해 촉매가 유리된 샘플을 산출하였다. 샘플을 기체 크로마토그래피 하여 다음의 올레핀 유리된 분석을 산출하였다 :

조성물

기체 크로마토그래프면적

1,2-벤젠 디아민	0.68
2N-이소프로필-1,2-벤젠 디아민	0.63
6-이소프로필-1,2-벤젠 디아민	20.90
5-이소프로필 1,2-벤젠 디아민	0.53
2N-이소프로필-6-이소필-1,2-벤젠 디아민	6.21
3,6-디이소프로필-1,2-벤젠 디아민	31.80
3,5-디이소프로필-1,2-벤젠 디아민	9.21
그외의 알킬화 생성물	3.04
	100%

[실시예 15]

올레핀에 의한 아닐린의 알킬화

아민기에 대하여 오르토-와 파라-위치 모두에 활성면을 가지고 있는 아닐린을 모델 샘플로 한 일련의 알킬화 반응을 실행하였다. 반응은 고정베드 촉매 반응기에서 진행하였는데, 상기 반응기는 단일-인자 가열기로 재킷된 0.5인치 ID, 304스테인 레스강철 튜브로 구성되어 있다. 반응물이 스테인 레스 강철 튜브 재킷 반응기를 하향통과 해감에 따라 이들 반응물을 증발시키기 위해 5cc Vicor 예열 베드를 사용하였다. 반응기는 약 12-25cm의 고체상 촉매 시스템을 수용하기에 충분한 길이로 되어 있다.

반응물을 예열기에 유입시키고, 증발시킨뒤 촉매의 존재하에서 반응시킨다. 반응 생성물을 채집하고 부산물인 올레핀을 증발시켜 제거한다. 기체 크로마토그래피에 의하여 반응생성물(올레핀이 배제됨)을 분석한다.

하기표 4-24는 오르토-파라 이성체 비율(O-P), 전환, 방향족 아민의 몰(N), 올레핀의 몰(R), 촉매, LHSV, psig(압력), °C(온도)등의 공정조건, 반응물 등을 열거한 알킬화 경로의 결과를 열거한 것이다. OBS는 표에 대한 결과를 빠르게 알아보기 위한 각표의 라인의 차례이다 오르토와 파라의 비율은 생성물 2의 혼합된 중량비와 4 ; 2,4-; 와 2,4,6-이성체의 혼합된 중량%에 나누어진 2,6-이성체와의 비율이다. 경로는 임의의 경로수이며 다른표의 결과와의 다른 비교를 위하여 제공되었는데, 가압, 가온 또는 증가되는 오르토-파라비율과 같은 결과를 분리하였다. 결과의 다양한 분리는 특이한 올레핀 반응물에 있어서 알킬화의 오르토-파라선택도, 전환, LHSV, 압력, 온도 등의 영향에 대한 측정을 관찰할수 있도록 한다.

하기표의 된적성 성분에 있어서, 다음의 생성물에 대하여 다음의 대응되는 약자를 사용하였다.

N-IPA는 N-이소프로필 아닐린.

2-IPA는 2-이소프로필 아닐린 또는 오르토-이소프로필 아닐린.

4-IPA는 4-이소프로필 아닐린 또는 파라-이소프로필 아닐린.

N,2-DIPA는 N,2-디이소프로필 아닐린

2,4-DIPA는 2,4-디이소프로필 아닐린.

2,6-DIPA는 2,6-디이소프로필 아닐린 ; 2,4,6-TIPA는 2,4,6-트리이소프로필 아닐린.

N-t-butyl aniline은 N-t-부틸 아닐린.

O-t-butyl aniline은 오르토-t-부틸 아닐린.

P-t-butyl aniline은 파라-t-부틸 아닐린.

N,2-butyl aniline은 N,2-디-t-부틸 아닐린.

2,4-butyl aniline은 2,4-디-t-부틸 아닐린.

N-cyclohexaniline은 N-시클로헥실-아닐린.

O-cyclohexaniline은 오르토-시클로헥실-아닐린.

P-cyclohexaniline은 파라-시클로헥실-아닐린.

N,2-dihexaniline은 N,2-시클로헥실-아닐린.

2,4-dihexaniline은 2,4-시클로헥실-아닐린.

2,6-dihexaniline은 2,6-시클로헥실-아닐린.

표 4

아닐린/프로필렌/제올라이트, 온도로 분류

OBS	샘플 ID	경로	온도	압력	N	R	측매	LHSV	전환	O-P
1	7171-41-03	1	154	930	1.00	10.00	H-MORDENITE	0.25	2.46	·
2	7644-96-13	2	201	769	1.00	1.00	H-MORDENITE	0.13	0.61	·
3	7171-41-06	3	201	950	1.00	10.00	H-MORDENITE	0.25	4.40	·
4	7644-96-14	4	202	927	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	0.63	·
5	7644-53-03	5	204	840	1.00	1.00	H-MORDENITE	0.13	4.73	·
6	7723-54-19	6	208	967	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	0.31	·
7	7723-54-20	7	208	963	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	0.21	·
8	7644-96-15	8	227	917	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	2.83	24.29
9	7171-43-09	9	227	949	1.00	10.00	H-MORDENITE	0.25	5.07	·
10	7723-56-24	10	228	985	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	6.62	·
11	7723-56-25	11	228	978	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	7.10	·
12	7723-49-04	12	228	957	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	3.10	·
13	7723-49-05	13	228	990	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	2.68	·
14	7171-43-17	14	228	956	1.00	10.00	H-MORDENITE	0.25	2.61	·
15	7723-57-26	15	247	990	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	6.98	·
16	7644-97-16	16	252	919	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	9.65	20.40
17	7644-97-17	17	252	914	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	9.90	20.38
18	7644-54-04	18	252	836	1.00	1.00	H-MORDENITE	0.13	7.92	·
19	7644-54-05	19	252	834	1.00	1.00	H-MORDENITE	0.13	9.79	15.08
20	7644-54-06	20	252	847	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	9.78	15.00
21	7644-55-07	21	252	840	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	12.84	15.51
22	7171-43-11	22	252	956	1.00	10.00	H-MORDENITE	0.25	9.00	·
23	7723-62-45	23	261	1008	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	12.05	15.22
24	7723-62-46	24	261	1006	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	14.18	14.92
25	7723-64-51	25	262	910	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.03	47.35	14.57
26	7723-64-53	26	262	1000	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.03	45.95	14.51
27	7723-65-56	27	262	1002	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.03	48.15	14.51
28	7723-57-28	28	271	1000	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	23.38	14.14

29	7723-57-30	29	271	1005	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	25.95	14.85
30	7723-58-34	30	271	1000	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	44.47	12.26
31	7723-58-36	31	271	1004	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	47.80	12.38
32	7723-59-37	32	271	1004	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	46.04	12.12
33	7723-59-38	33	271	1000	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	48.61	12.17
34	7644-74-10	34	274	834	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.06	32.32	9.76
35	7723-66-61	35	275	997	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.03	58.95	12.12
36	7723-66-62	36	275	927	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.03	56.41	12.05
37	7723-67-67	37	276	1020	1.00	10.00	H-MORDENITE	0.12	19.80	12.50
38	7723-67-69	38	276	1020	1.00	10.00	H-MORDENITE	0.12	19.09	12.70
39	7723-68-74	39	276	1013	1.00	10.00	H-MORDENITE	0.03	62.56	10.52
40	7723-69-77	40	276	1015	1.00	10.00	H-MORDENITE	0.03	52.60	11.46
41	7723-69-78	41	276	1011	1.00	10.00	H-MORDENITE	0.03	53.99	11.86
42	7644-97-18	42	277	920	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	18.08	13.75
43	7171-43-14	43	277	956	1.00	10.00	H-MORDENITE	0.25	16.85	12.92
44	7644-97-19	44	301	918	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	25.10	9.44
45	7644-98-20	45	301	915	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.06	33.15	13.58
46	7432-08-05	46	150	883	1.00	1.00	H-Y	0.13	9.89	
47	7432-09-06	47	150	883	1.00	1.00	H-Y	0.13	6.07	
48	7171-37-02	48	154	960	1.00	11.80	H-Y	0.25	1.56	
49	7171-37-03	49	154	962	1.00	10.00	H-Y	0.25	1.65	
50	7432-11-11	50	167	910	1.00	2.00	H-Y	0.06	19.08	
51	7432-11-12	51	167	910	1.00	2.00	H-Y	0.06	17.97	
52	7432-12-12	52	167	913	1.00	1.00	H-Y	0.06	18.03	
53	7432-12-13	53	167	911	1.00	1.00	H-Y	0.06	18.00	
54	7432-10-09	54	182	911	1.00	2.00	H-Y	0.13	22.46	34.17
55	7432-10-10	55	182	918	1.00	2.00	H-Y	0.13	21.39	
56	7171-38-05	56	202	972	1.00	10.00	H-Y	0.25	24.12	17.11
57	7171-38-16	57	202	972	1.00	10.00	H-Y	0.25	24.85	17.35
58	7432-09-07	58	203	907	1.00	10.00	H-Y	0.25	29.58	22.57
59	7432-09-08	59	203	910	1.00	10.00	H-Y	0.25	29.21	28.91
60	7432-15-19	60	226	918	2.00	1.00	H-Y	0.06	50.12	10.51
61	7432-15-20	61	226	918	2.00	1.00	H-Y	0.06	51.76	10.34
62	7432-23-22	62	226	928	4.00	1.00	H-Y	0.06	18.19	14.42
63	7432-14-16	63	227	928	1.00	1.00	H-Y	0.06	53.55	9.54
64	7432-14-18	64	227	930	1.00	1.00	H-Y	0.06	50.67	9.40
65	7432-23-23	65	227	931	4.00	1.00	H-Y	0.06	20.78	13.59
66	7171-38-18	66	228	990	1.00	10.00	H-Y	0.25	48.76	10.80
67	7171-39-09	67	228	985	1.00	10.00	H-Y	0.25	49.47	10.80
68	7171-40-17	68	228	913	1.00	10.00	H-Y	0.25	44.31	11.34
69	7171-40-18	69	228	913	1.00	10.00	H-Y	0.25	44.20	11.31
70	7723-19-33	70	228	1021	1.00	10.00	H-Y	0.06	80.68	11.21
71	7723-19-34	71	228	1024	1.00	10.00	H-Y	0.06	81.03	11.15
72	7171-39-11	72	253	988	1.00	10.00	H-Y	0.25	78.53	5.62
73	7171-39-12	73	253	988	1.00	10.00	H-Y	0.25	79.72	5.55
74	7171-39-14	74	277	985	1.00	10.00	H-Y	0.25	100.00	0.78
75	7171-39-15	75	277	986	1.00	10.00	H-Y	0.25	100.00	0.76

표 5

아닐린/프로필렌/제올라이트, 온도로 분류

OBS	경로	A N LINE 물%	N-IPA 물%	2-IPA 물%	4-IPA 물%	N,2- DIPA 물%	2,4- DIPA 물%	2,6- DIPA 물%	2,4,6- TIPA 물%	전환	O-P
1	1	96.65	0.88	1.45	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.46	.
2	2	99.39	0.00	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.61	.
3	3	94.37	1.23	2.77	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.40	.
4	4	99.24	0.13	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.63	.
5	5	95.27	0.00	0.42	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.73	.
6	6	99.69	0.00	1.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.31	.
7	7	99.79	0.00	1.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21	.
8	8	96.22	0.95	2.39	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	2.83	24.29
9	9	92.71	2.22	5.53	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5.07	.
10	10	92.04	1.33	4.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.62	.
11	11	91.42	1.48	4.52	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	7.10	.
12	12	94.09	2.82	2.77	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.10	.
13	13	95.80	1.52	2.68	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.68	.
14	14	95.94	1.45	3.66	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.61	.
15	15	91.64	1.38	4.27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.98	.
16	16	87.11	3.25	8.44	0.43	0.09	0.00	0.14	0.00	9.65	20.40
17	17	86.75	3.35	8.73	0.44	0.10	0.00	0.15	0.00	9.90	20.38
18	18	90.27	1.81	5.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	7.92	.
19	19	86.82	3.40	9.54	0.63	0.00	0.00	0.00	0.00	9.79	15.08
20	20	87.84	2.38	6.79	0.45	0.00	0.00	0.00	0.00	9.78	15.00
21	21	83.83	3.33	9.80	0.65	0.00	0.00	0.25	0.00	12.84	15.51
22	22	87.04	3.96	10.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	9.00	.
23	23	84.47	3.48	10.79	0.68	0.11	0.05	0.15	0.00	12.05	15.22
24	24	81.91	3.91	12.38	0.77	0.17	0.09	0.25	0.00	14.18	14.92

25	25	42.53	10.12	38.30	1.93	2.02	0.96	2.91	0.08	47.35	14.57
26	26	44.14	9.91	37.44	1.91	1.86	0.91	2.72	0.08	45.95	14.51
27	27	41.66	10.19	38.88	1.96	2.07	0.99	3.02	0.08	48.15	14.51
28	28	70.77	5.85	19.62	1.43	0.00	0.00	0.65	0.00	23.38	14.14
29	29	67.77	6.29	22.05	1.53	0.00	0.00	0.70	0.00	25.95	14.85
30	30	46.53	9.00	36.93	2.17	0.00	1.06	2.77	0.00	44.47	12.26
31	31	42.64	9.56	39.78	2.26	0.00	1.21	3.20	0.00	47.80	12.38
32	32	44.94	9.02	37.57	2.21	0.00	1.14	2.96	0.00	46.04	12.12
33	33	41.81	9.58	40.18	2.32	0.00	1.25	3.20	0.00	48.61	12.17
34	34	60.21	7.47	25.88	1.50	0.00	1.16	4.30	0.44	32.32	9.76
35	35	31.96	9.09	44.42	2.19	3.55	1.94	5.90	0.32	58.95	12.12
36	36	34.88	8.71	42.30	2.14	3.22	1.79	5.46	0.30	56.41	12.05
37	37	75.59	4.60	16.80	1.13	0.41	0.28	0.74	0.02	19.80	12.50
38	38	76.39	4.52	16.42	1.12	0.35	0.25	0.60	0.00	19.09	12.70
39	39	29.07	8.36	41.80	1.65	4.57	2.46	9.86	1.24	62.56	10.52
40	40	39.17	8.23	38.06	1.75	3.05	1.78	6.14	0.59	52.60	11.46
41	41	37.21	8.80	40.10	1.83	3.08	1.84	5.95	0.47	53.99	11.86
42	42	76.73	5.19	15.18	0.82	0.46	0.35	1.01	0.04	18.08	13.75
43	43	77.11	6.04	17.01	1.11	0.51	0.32	1.03	0.00	16.85	12.92
44	44	69.03	5.87	18.44	1.29	1.00	0.80	2.19	0.20	25.10	9.44
45	45	60.19	6.66	22.30	1.52	1.64	0.00	3.98	0.54	33.15	13.58
46	46	88.76	1.35	2.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	9.89	.
47	47	92.55	1.38	2.97	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.07	.
48	48	97.46	0.98	1.56	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.56	.
49	49	97.32	1.03	1.65	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.65	.
50	50	74.75	6.17	13.73	0.00	0.00	0.00	0.64	0.00	19.08	.
51	51	75.69	6.34	13.95	0.00	0.00	0.00	0.64	0.00	17.97	.
52	52	75.82	6.15	13.80	0.00	0.00	0.00	0.65	0.00	18.03	.
53	53	75.86	6.14	13.75	0.00	0.00	0.00	0.63	0.00	18.00	.
54	54	70.69	6.85	16.65	0.54	0.52	0.00	1.31	0.00	22.46	34.17
55	55	71.62	6.99	16.66	0.00	0.51	0.00	1.22	0.00	21.39	.
56	56	66.95	8.93	18.68	1.18	0.44	0.00	1.05	0.00	24.12	17.11
57	57	66.18	8.97	19.00	1.17	0.26	0.00	1.06	0.00	24.85	17.35
58	58	62.16	8.26	22.57	1.16	0.90	0.00	2.80	0.00	29.58	22.57
59	59	62.37	8.42	22.96	0.93	0.90	0.00	2.90	0.00	29.21	28.91
60	60	39.05	10.83	29.68	1.71	2.73	2.03	15.38	0.80	50.12	10.51
61	61	37.39	10.86	33.64	1.82	2.74	2.50	15.65	0.70	51.78	10.34
62	62	78.98	2.84	11.66	0.84	0.00	0.00	0.49	0.00	18.19	14.42

63	63	35.03	11.42	28.13	1.63	3.23	2.46	20.27	1.32	53.55	9.54
64	64	37.86	11.47	29.16	1.65	2.83	2.46	17.89	1.20	50.67	9.40
65	65	76.10	3.12	12.97	1.00	0.00	0.00	0.58	0.00	20.78	13.59
66	66	35.13	16.11	34.45	2.31	3.93	2.09	9.20	0.00	48.76	10.80
67	67	34.12	16.41	35.09	2.35	4.00	2.15	9.51	0.00	49.47	10.80
68	68	40.26	15.43	32.69	2.18	2.77	1.55	6.92	0.01	44.31	11.34
69	69	40.36	15.45	32.77	2.22	2.78	1.53	6.82	0.01	44.20	11.31
70	70	6.78	12.54	15.14	0.00	13.14	2.64	41.32	3.57	80.68	11.21
71	71	6.46	12.50	14.70	0.00	13.30	2.58	41.95	3.69	81.03	11.15
72	72	8.12	13.34	24.42	1.22	13.49	6.12	36.28	5.87	78.53	5.62
73	73	7.31	12.98	23.09	1.14	13.28	5.98	35.78	5.87	79.72	5.55
74	74	0.00	0.00	3.98	0.00	2.91	8.12	37.70	49.39	100.00	0.78
75	75	0.00	0.00	3.60	0.00	2.86	8.06	37.90	50.55	100.00	0.76

표 6

아닐린/프로필렌/제올라이트, 압력으로 분류

OBS	샘플 ID	경로	온도	압력	N	R	측매	LHSV	전환	O-P
1	7644-96-13	2	201	769	1.00	1.00	H-MORDENITE	0.13	0.61	.
2	7644-54-05	19	252	834	1.00	1.00	H-MORDENITE	0.13	9.79	15.08
3	7644-74-10	34	274	834	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.06	32.32	9.76
4	7644-54-04	18	252	836	1.00	1.00	H-MORDENITE	0.13	7.92	.
5	7644-53-03	5	204	840	1.00	1.00	H-MORDENITE	0.13	4.73	.
6	7644-55-07	21	252	840	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	12.84	15.51
7	7644-54-06	20	252	847	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	9.78	15.00
8	7723-64-51	25	262	910	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.03	47.35	14.57
9	7644-97-17	17	252	914	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	9.90	20.38
10	7644-98-20	45	301	915	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.06	33.15	13.58
11	7644-96-15	8	227	917	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	2.83	24.29
12	7644-97-19	44	301	918	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	25.10	9.44
13	7644-97-16	16	252	919	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	9.65	20.40
14	7644-97-18	42	277	920	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	18.08	13.75
15	7644-96-14	4	202	927	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	0.63	.
16	7723-66-62	36	275	927	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.03	56.41	12.05
17	7171-41-03	1	154	930	1.00	10.00	H-MORDENITE	0.25	2.46	.
18	7171-43-09	9	227	949	1.00	10.00	H-MORDENITE	0.25	5.07	.
19	7171-41-06	3	201	950	1.00	10.00	H-MORDENITE	0.25	4.40	.
20	7171-43-17	14	228	956	1.00	10.00	H-MORDENITE	0.25	2.61	.
21	7171-43-11	22	252	956	1.00	10.00	H-MORDENITE	0.25	9.00	.

22	7171	43	14	43	277	956	1.00	10.00	H - MORDENITE	0.25	16.85	12.92
23	7723	49-04		12	238	957	1.00	2.00	II - MORDENITE	0.13	3.10	.
24	7723-54-20			7	208	963	1.00	2.00	H - MORDENITE	0.13	0.21	.
25	7723-54-19			6	208	967	1.00	2.00	II - MORDENITE	0.13	0.31	.
26	7723-56-25			11	228	978	1.00	2.00	H - MORDENITE	0.13	7.10	.
27	7723-56-24			10	228	985	1.00	2.00	II - MORDENITE	0.13	6.62	.
28	7723-49-05			13	228	990	1.00	2.00	H - MORDENITE	0.13	2.68	.
29	7723-57-26			15	247	990	1.00	2.00	II - MORDENITE	0.13	6.98	.
30	7723-66-61			35	275	997	1.00	2.00	H - MORDENITE	0.03	58.95	12.12
31	7723-57-28			28	271	1000	1.00	2.00	H - MORDENITE	0.13	23.38	14.14
32	7723-58-34			30	271	1000	1.00	2.00	II - MORDENITE	0.13	44.47	12.26
33	7723-64-53			26	262	1000	1.00	2.00	II - MORDENITE	0.03	45.95	14.51
34	7723-59-38			33	271	1000	1.00	2.00	H - MORDENITE	0.13	48.61	12.17
35	7723-65-56			27	262	1002	1.00	2.00	II - MORDENITE	0.03	48.15	14.51
36	7723-59-37			32	271	1004	1.00	2.00	H - MORDENITE	0.13	46.04	12.12
37	7723-58-36			31	271	1004	1.00	2.00	H - MORDENITE	0.13	47.80	12.38
38	7723-57-30			29	271	1005	1.00	2.00	H - MORDENITE	0.13	25.95	14.85
39	7723-62-46			24	261	1006	1.00	2.00	II - MORDENITE	0.13	14.18	14.92
40	7723-62-45			23	261	1008	1.00	2.00	H - MORDENITE	0.13	12.05	15.22
41	7723-69-78			41	276	1011	1.00	10.00	H - MORDENITE	0.03	53.99	11.86
42	7723-68-74			39	276	1013	1.00	10.00	H - MORDENITE	0.03	62.56	10.52
43	7723-69-77			40	276	1015	1.00	10.00	H - MORDENITE	0.03	52.60	11.46
44	7723-67-69			38	276	1020	1.00	10.00	H - MORDENITE	0.12	19.09	12.70
45	7723-67-67			37	276	1020	1.00	10.00	H - MORDENITE	0.12	19.80	12.50
46	7432-09-06			47	150	883	1.00	1.00	H - Y	0.13	6.07	.
47	7432-08-05			46	150	883	1.00	1.00	II - Y	0.13	9.89	.
48	7432-09-07			58	203	907	1.00	10.00	II - Y	0.25	29.58	22.57
49	7432-11-12			51	167	910	1.00	2.00	H - Y	0.06	17.97	.
50	7432-11-11			50	167	910	1.00	2.00	H - Y	0.06	19.08	.
51	7432-09-08			59	203	910	1.00	10.00	II - Y	0.25	29.21	28.91
52	7432-12-13			53	167	911	1.00	1.00	H - Y	0.06	18.00	.
53	7432-10-09			54	182	911	1.00	2.00	H - Y	0.13	22.46	34.17
54	7432-12-12			52	167	913	1.00	1.00	H - Y	0.06	18.03	.
55	7171-40-18			69	228	913	1.00	10.00	H - Y	0.25	44.20	11.31
56	7171-40-17			68	228	913	1.00	10.00	H - Y	0.25	44.31	11.34
57	7432-10-10			55	182	918	1.00	2.00	II - Y	0.13	21.39	.
58	7432-15-19			60	226	918	2.00	1.00	H - Y	0.06	50.12	10.51
59	7432-15-20			61	226	918	2.00	1.00	H - Y	0.06	51.76	10.34

60	7432-23-22	62	226	928	4.00	1.00	H-Y	0.06	18.19	14.42
61	7432-14-16	63	227	928	1.00	1.00	H-Y	0.06	53.65	9.54
62	7432-14-18	64	227	930	1.00	1.00	H-Y	0.06	50.67	9.40
63	7432-23-23	65	227	931	4.00	1.00	H-Y	0.06	20.78	13.59
64	7171-37-02	48	154	960	1.00	11.80	H-Y	0.25	1.56	
65	7171-37-03	49	154	962	1.00	10.00	H-Y	0.25	1.65	
66	7171-38-05	56	202	972	1.00	10.00	H-Y	0.25	24.12	17.11
67	7171-38-16	57	202	972	1.00	10.00	H-Y	0.25	24.85	17.35
68	7171-39-09	67	228	985	1.00	10.00	H-Y	0.25	49.47	10.80
69	7171-39-14	74	277	985	1.00	10.00	H-Y	0.25	100.00	0.78
70	7171-39-15	75	277	986	1.00	10.00	H-Y	0.25	100.00	0.76
71	7171-39-11	72	253	988	1.00	10.00	H-Y	0.25	78.53	5.62
72	7171-39-12	73	253	988	1.00	10.00	H-Y	0.25	79.72	5.55
73	7171-38-18	66	228	990	1.00	10.00	H-Y	0.25	48.76	10.80
74	7723-19-33	70	228	1021	1.00	10.00	H-Y	0.06	80.68	11.21
75	7723-19-34	71	228	1024	1.00	10.00	H-Y	0.06	81.03	11.15

표 7

아닐린/프로필렌/제올라이트, 압력으로 분류

OBS	경로	A N LINE 물%	N-IPA 물%	2-IPA 물%	4-IPA 물%	N, 2- DIPA 물%	2, 4- DIPA 물%	2, 6- DIPA 물%	2, 4, 6- TIPA 물%	전환	O-P
1	2	99.39	0.00	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.61	
2	19	86.82	3.40	9.54	0.63	0.00	0.00	0.00	0.00	9.79	15.08
3	34	60.21	7.47	25.88	1.50	0.00	1.16	4.30	0.44	32.32	9.76
4	18	90.27	1.81	5.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	7.92	
5	5	95.27	0.00	0.42	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.73	
6	21	83.83	3.33	9.80	0.65	0.00	0.00	0.25	0.00	12.84	15.51
7	20	87.84	2.38	6.79	0.45	0.00	0.00	0.00	0.00	9.78	15.00
8	25	42.53	10.12	38.30	1.93	2.02	0.96	2.91	0.08	47.35	14.57
9	17	86.75	3.35	8.73	0.44	0.10	0.00	0.15	0.00	9.90	20.38
10	45	60.19	6.66	22.30	1.52	1.64	0.00	3.98	0.54	33.15	13.58
11	8	96.22	0.95	2.39	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	2.83	24.29
12	44	69.03	5.87	18.44	1.29	1.00	0.80	2.19	0.20	25.10	9.44
13	16	87.11	3.25	8.44	0.43	0.09	0.00	0.14	0.00	9.65	20.40
14	42	76.73	5.19	15.18	0.82	0.46	0.35	1.01	0.04	18.08	13.75
15	4	99.24	0.13	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.63	
16	36	34.88	8.71	42.30	2.14	3.22	1.79	5.46	0.30	56.41	12.05
17	1	96.65	0.88	1.45	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.46	

18	9	92.71	2.22	5.53	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5.07	-
19	3	94.37	1.23	2.77	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.40	-
20	14	95.94	1.45	3.66	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.61	-
21	22	87.04	3.96	10.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	9.00	-
22	43	77.11	6.04	17.01	1.11	0.51	0.32	1.03	0.00	16.85	12.92
23	12	94.09	2.82	2.77	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.10	-
24	7	99.79	0.00	1.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21	-
25	6	99.69	0.00	1.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.31	-
26	11	91.42	1.48	4.52	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	7.10	-
27	10	92.04	1.33	4.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.62	-
28	13	95.80	1.52	2.68	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.68	-
29	15	91.64	1.38	4.27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.98	-
30	35	31.96	9.09	44.42	2.19	3.55	1.94	5.90	0.32	58.95	12.12
31	28	70.77	5.85	19.62	1.43	0.00	0.00	0.65	0.00	23.38	14.14
32	30	46.53	9.00	36.93	2.17	0.00	1.06	2.77	0.00	44.47	12.26
33	26	44.14	9.91	37.44	1.91	1.86	0.91	2.72	0.08	45.95	14.51
34	33	41.81	9.58	40.18	2.32	0.00	1.25	3.20	0.00	48.61	12.17
35	27	41.66	10.19	38.88	1.96	2.07	0.99	3.02	0.08	48.15	14.51
36	32	44.94	9.02	37.57	2.21	0.00	1.14	2.96	0.00	46.04	12.12
37	31	42.64	9.56	39.78	2.26	0.00	1.21	3.20	0.00	47.80	12.38
38	29	67.77	6.29	22.05	1.53	0.00	0.00	0.70	0.00	25.95	14.85
39	24	81.91	3.91	12.38	0.77	0.17	0.09	0.25	0.00	14.18	14.92
40	23	84.47	3.48	10.79	0.68	0.11	0.05	0.15	0.00	12.05	15.22
41	41	37.21	8.80	40.10	1.83	3.08	1.84	5.95	0.47	53.99	11.86
42	39	29.07	8.36	41.80	1.65	4.57	2.46	9.86	1.24	62.56	10.52
43	40	39.17	8.23	38.06	1.75	3.05	1.78	6.14	0.59	52.60	11.46
44	38	76.39	4.52	16.42	1.12	0.35	0.25	0.60	0.00	19.09	12.70
45	37	75.59	4.60	16.80	1.13	0.41	0.28	0.74	0.02	19.80	12.50
46	47	92.55	1.38	2.97	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.07	-
47	46	88.76	1.35	2.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	9.89	-
48	58	62.16	8.26	22.57	1.16	0.90	0.00	2.80	0.00	29.58	22.57
49	51	75.69	6.34	13.95	0.00	0.00	0.00	0.64	0.00	17.97	-
50	50	74.75	6.17	13.73	0.00	0.00	0.00	0.64	0.00	19.08	-
51	59	62.37	8.42	22.98	0.93	0.90	0.00	2.90	0.00	29.21	28.91
52	53	75.86	6.14	13.75	0.00	0.00	0.00	0.63	0.00	18.00	-
53	54	70.69	6.85	16.65	0.54	0.52	0.00	1.31	0.00	22.46	34.17
54	52	75.82	6.15	13.80	0.00	0.00	0.00	0.65	0.00	18.03	-
55	69	40.36	15.45	32.77	2.22	2.78	1.53	6.82	0.01	44.20	11.31

56	68	40.26	15.43	32.69	2.18	2.77	1.55	6.92	0.01	44.31	11.34
57	55	71.62	6.99	16.66	0.00	0.51	0.00	1.22	0.00	21.39	.
58	60	39.05	10.83	29.68	1.71	2.73	2.03	15.38	0.80	50.12	10.51
59	61	37.39	10.86	33.64	1.82	2.74	2.50	15.65	0.70	51.76	10.34
60	62	78.98	2.84	11.66	0.84	0.00	0.00	0.49	0.00	18.19	14.42
61	63	35.03	11.42	28.13	1.63	3.23	2.46	20.27	1.32	53.55	9.54
62	64	37.86	11.47	29.16	1.65	2.83	2.46	17.89	1.20	50.67	9.40
63	65	76.10	3.12	12.97	1.00	0.00	0.00	0.58	0.00	20.78	13.59
64	48	97.46	0.98	1.56	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.56	.
65	49	97.32	1.03	11.65	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.65	.
66	56	66.95	8.93	18.68	1.18	0.44	0.00	1.05	0.00	24.12	17.11
67	57	66.18	8.97	19.00	1.17	0.25	0.00	1.06	0.00	24.85	17.35
68	67	34.12	16.41	35.09	2.35	4.00	2.15	9.51	0.00	49.47	10.80
69	74	0.00	0.00	3.98	0.00	2.91	8.12	37.70	49.39	100.00	0.78
70	75	0.00	0.00	3.60	0.00	2.86	8.06	37.90	50.55	100.00	0.76
71	72	8.12	13.34	24.42	1.22	13.49	6.12	36.28	5.87	78.53	5.62
72	73	7.31	12.98	23.09	1.14	13.28	5.98	35.78	5.87	79.72	5.55
73	66	35.13	16.11	34.45	2.31	3.93	2.09	9.20	0.00	48.76	10.80
74	70	6.78	12.54	15.14	0.00	13.14	2.64	41.32	3.57	80.68	11.21
75	71	6.46	12.50	14.70	0.00	13.30	2.58	41.95	3.69	81.03	11.15

표 8

아닐린/프로필렌/제올라이트, 전환을 분류

OBS	샘플 ID	경로	온도	압력	N	R	촉매	LHSV	전환	O-P
1	7723-54-20	7	208	963	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	0.21	.
2	7723-53-19	6	208	967	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	0.31	.
3	7644-96-13	2	201	769	1.00	1.00	H-MORDENITE	0.13	0.61	.
4	7644-96-14	4	202	927	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	0.63	.
5	7171-41-03	1	154	930	1.00	10.00	H-MORDENITE	0.25	2.46	.
6	7171-43-17	14	228	956	1.00	10.00	H-MORDENITE	0.25	2.61	.
7	7723-49-05	13	228	990	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	2.68	.
8	7644-96-15	8	227	917	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	2.83	24.29
9	7723-49-04	12	228	957	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	3.10	.
10	7171-41-06	3	201	950	1.00	10.00	H-MORDENITE	0.25	4.40	.
11	7644-53-03	5	204	840	1.00	1.00	H-MORDENITE	0.13	4.73	.
12	7171-43-09	9	227	949	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	5.07	.
13	7723-56-24	10	228	985	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	6.62	.
14	7723-57-26	15	247	990	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	6.98	.

15	7723-56-25	11	228	978	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	7.10	.
16	7644-54-04	18	252	836	1.00	1.00	H-MORDENITE	0.13	7.92	.
17	7171-43-11	22	252	956	1.00	10.00	H-MORDENITE	0.25	9.00	.
18	7644-97-16	16	252	919	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	9.65	20.40
19	7644-54-06	20	252	847	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	9.78	15.00
20	7644-54-05	19	252	834	1.00	1.00	H-MORDENITE	0.13	9.79	15.08
21	7644-97-17	17	252	914	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	9.90	20.38
22	7723-62-45	23	261	1008	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	12.05	15.22
23	7644-55-07	21	252	840	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	12.84	15.51
24	7723-62-46	24	261	1006	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	14.18	14.92
25	7171-43-14	43	277	956	1.00	10.00	H-MORDENITE	0.25	16.85	12.92
26	7644-97-18	42	277	920	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	18.08	13.75
27	7723-67-69	38	276	1020	1.00	10.00	H-MORDENITE	0.12	19.09	12.70
28	7723-67-67	37	276	1020	1.00	10.00	H-MORDENITE	0.12	19.80	12.50
29	7723-57-28	28	271	1000	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	23.38	14.14
30	7644-97-19	44	301	918	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	25.10	9.44
31	7723-57-30	29	271	1005	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	25.95	14.85
32	7644-74-10	34	274	834	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.06	32.32	9.76
33	7644-98-20	45	301	915	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.06	33.15	13.58
34	7723-58-34	30	271	1000	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	44.47	12.26
35	7723-64-53	26	262	1000	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.03	45.59	14.51
36	7723-59-37	32	271	1004	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	46.04	12.12
37	7723-64-51	25	262	910	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.03	47.35	14.57
38	7723-58-36	31	262	1004	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	47.80	12.38
39	7723-65-56	27	262	1002	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.03	48.15	14.51
40	7723-59-38	33	271	1000	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.13	48.61	12.17
41	7723-69-77	40	276	1015	1.00	10.00	H-MORDENITE	0.03	52.60	11.46
42	7723-69-78	41	276	1011	1.00	10.00	H-MORDENITE	0.03	53.99	11.86
43	7723-66-62	36	275	927	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.03	56.41	12.05
44	7723-66-61	35	275	997	1.00	2.00	H-MORDENITE	0.03	58.95	12.12
45	7723-68-74	39	276	1013	1.00	10.00	H-MORDENITE	0.03	62.56	10.52
46	7171-37-02	48	154	960	1.00	11.80	H-Y	0.25	1.56	.
47	7171-37-03	49	154	962	1.00	10.00	H-Y	0.25	1.65	.
48	7432-09-06	47	150	883	1.00	1.00	H-Y	0.13	6.07	.
49	7432-08-05	46	150	883	1.00	1.00	H-Y	0.13	9.89	.
50	7432-11-12	51	167	910	1.00	2.00	H-Y	0.06	17.97	.
51	7432-12-13	53	167	911	1.00	1.00	H-Y	0.06	18.00	.
52	7432-12-12	52	167	913	1.00	1.00	H-Y	0.06	18.03	.

53	7432-23-22	62	226	928	4.00	1.00	H-Y	0.06	18.19	14.42
54	7432-11-11	50	167	910	1.00	2.00	H-Y	0.06	19.08	.
55	7432-23-23	65	227	931	4.00	1.00	H-Y	0.06	20.78	13.59
56	7432-10-10	55	182	918	1.00	2.00	H-Y	0.13	21.39	.
57	7432-10-09	54	182	911	1.00	2.00	H-Y	0.13	22.46	34.17
58	7171-38-05	56	202	972	1.00	10.00	H-Y	0.25	24.12	17.11
59	7171-38-16	57	202	972	1.00	10.00	H-Y	0.25	24.85	17.35
60	7432-09-08	59	203	910	1.00	10.00	H-Y	0.25	29.21	28.91
61	7432-09-07	58	203	907	1.00	10.00	H-Y	0.25	29.58	22.57
62	7171-40-18	69	228	913	1.00	10.00	H-Y	0.25	44.20	11.31
63	7171-40-17	68	228	913	1.00	10.00	H-Y	0.25	44.31	11.34
64	7171-38-18	66	228	990	1.00	10.00	H-Y	0.25	48.76	10.80
65	7171-39-09	67	228	985	1.00	10.00	H-Y	0.25	49.47	10.80
66	7432-15-19	60	226	918	2.00	1.00	H-Y	0.06	50.12	10.51
67	7432-14-18	64	227	930	1.00	1.00	H-Y	0.06	50.67	9.40
68	7432-15-20	61	226	918	2.00	1.00	H-Y	0.06	51.76	10.34
69	7432-14-16	63	227	928	1.00	1.00	H-Y	0.06	53.55	9.54
70	7171-39-11	72	253	988	1.00	10.00	H-Y	0.25	78.53	5.62
71	7171-39-12	73	253	988	1.00	10.00	H-Y	0.25	79.72	5.55
72	7723-19-33	70	228	1021	1.00	10.00	H-Y	0.06	80.68	11.21
73	7723-19-34	71	228	1024	1.00	10.00	H-Y	0.06	81.03	11.15
74	7171-39-15	75	277	986	1.00	10.00	H-Y	0.25	100.00	0.76
75	7171-39-14	74	277	985	1.00	10.00	H-Y	0.25	100.00	0.78

표 9

아닐린/프로필렌/제올라이트, 전환으로 분류

OBS	정르	A N I LINE 물%	N-IPA 물%	2-IPA 물%	4-IPA 물%	N,2- DIPA 물%	2,4- DIPA 물%	2,6- DIPA 물%	2,4,6- TIPA 물%	전환	O-P
1	7	99.79	0.00	1.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21	.
2	6	99.69	0.00	1.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.31	.
3	2	99.39	0.00	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.61	.
4	4	99.24	0.13	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.63	.
5	1	96.65	0.88	1.45	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.46	.
6	14	95.94	1.45	3.66	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.61	.
7	13	95.80	1.52	2.68	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.68	.
8	8	96.22	0.95	2.39	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	2.83	24.29
9	12	94.09	2.82	2.77	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.10	.
10	3	94.37	1.23	2.77	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.40	.

11	5	95.27	0.00	0.42	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.73	*
12	9	92.71	2.22	5.53	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5.07	*
13	10	92.04	1.33	4.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.62	*
14	15	91.64	1.38	4.27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.98	*
15	11	91.42	1.48	4.52	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	7.10	*
16	18	90.27	1.81	5.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	7.92	*
17	22	87.04	3.96	10.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	9.00	*
18	16	87.11	3.25	8.44	0.43	0.09	0.00	0.14	0.00	0.00	9.65	20.40
19	20	87.84	2.38	6.79	0.45	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	9.78	15.00
20	19	86.82	3.40	9.54	0.63	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	9.79	15.08
21	17	86.75	3.35	8.73	0.44	0.10	0.00	0.15	0.00	0.00	9.90	20.38
22	23	84.47	3.48	10.79	0.68	0.11	0.05	0.15	0.00	0.00	12.05	15.22
23	21	83.83	3.33	9.80	0.65	0.00	0.00	0.25	0.00	0.00	12.84	15.51
24	24	81.91	3.91	12.38	0.77	0.17	0.09	0.25	0.00	0.00	14.18	14.92
25	43	77.11	6.04	17.01	1.11	0.51	0.32	1.03	0.00	0.00	16.85	12.92
26	42	75.73	5.19	15.18	0.82	0.46	0.35	1.01	0.04	0.04	18.08	13.75
27	38	75.39	4.52	16.42	1.12	0.35	0.25	0.60	0.00	0.00	19.09	12.70
28	37	75.59	4.60	16.80	1.13	0.41	0.28	0.74	0.02	0.02	19.80	12.50
29	28	70.77	5.85	19.62	1.43	0.00	0.00	0.65	0.00	0.00	23.38	14.14
30	44	69.03	5.87	18.44	1.29	1.00	0.80	2.19	0.20	0.20	25.10	9.44
31	29	67.77	6.29	22.05	1.53	0.00	0.00	0.70	0.00	0.00	25.95	14.85
32	34	60.21	7.47	25.88	1.50	0.00	1.16	4.30	0.44	0.44	32.32	9.76
33	45	60.19	6.66	22.30	1.52	1.64	0.00	3.98	0.54	0.54	33.15	13.58
34	30	46.53	9.00	6.93	2.17	0.00	1.06	2.77	0.00	0.00	44.47	12.26
35	26	44.14	9.91	7.44	1.91	1.86	0.91	2.72	0.08	0.08	45.95	14.51
36	32	44.94	9.02	37.57	2.21	0.00	1.14	2.96	0.00	0.00	46.04	12.12
37	25	42.53	10.12	38.30	1.93	2.02	0.96	2.91	0.08	0.08	47.35	14.57
38	31	42.64	9.56	39.78	2.26	0.00	1.21	3.20	0.00	0.00	47.80	12.38
39	27	41.66	10.19	38.88	1.96	2.07	0.99	3.02	0.08	0.08	48.15	14.51
40	33	41.81	9.58	40.18	2.32	0.00	1.25	3.20	0.00	0.00	48.61	12.17
41	40	39.17	8.23	38.06	1.75	3.05	1.78	6.14	0.59	0.59	52.60	11.46
42	41	37.21	8.80	40.10	1.83	3.08	1.84	5.95	0.47	0.47	53.99	11.86
43	36	34.88	8.71	42.30	2.14	3.22	1.79	5.46	0.30	0.30	56.41	12.05
44	35	31.96	9.09	44.42	2.19	3.55	1.94	5.90	0.32	0.32	58.95	12.12
45	39	29.07	8.96	41.80	1.65	4.57	2.46	9.86	1.24	1.24	62.56	10.52
46	48	97.46	0.98	1.56	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.56	*
47	49	97.32	1.03	1.65	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.65	*
48	47	92.55	1.38	2.97	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.07	*

49	46	88.76	1.35	2.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	9.89	.
50	51	75.69	6.34	13.95	0.00	0.00	0.00	0.64	0.00	17.97	.
51	53	75.86	6.14	13.75	0.00	0.00	0.00	0.63	0.00	18.00	.
52	52	75.82	6.15	13.80	0.00	0.00	0.00	0.65	0.00	18.03	.
53	62	78.98	2.84	11.66	0.84	0.00	0.00	0.49	0.00	18.19	14.42
54	50	74.75	6.17	13.73	0.00	0.00	0.00	0.64	0.00	19.08	.
55	55	75.10	3.12	12.97	1.00	0.00	0.00	0.58	0.00	20.78	13.59
56	55	71.62	6.99	16.66	0.00	0.51	0.00	1.22	0.00	21.39	.
57	54	70.69	6.85	16.65	0.54	0.52	0.00	1.31	0.00	22.46	34.17
58	56	66.95	8.93	18.68	1.18	0.44	0.00	1.05	0.00	24.12	17.11
59	57	66.18	8.97	19.00	1.17	0.26	0.00	1.06	0.00	24.85	17.35
60	59	62.37	8.42	22.98	0.93	0.99	0.00	2.90	0.00	29.21	28.91
61	58	62.16	8.26	22.57	1.16	0.90	0.00	2.80	0.00	29.58	22.57
62	69	40.36	15.45	32.77	2.22	2.78	1.53	6.82	0.01	44.20	11.31
63	68	40.26	15.43	32.69	2.18	2.77	1.55	6.92	0.01	44.31	11.34
64	66	35.13	16.11	34.45	2.31	3.93	2.09	9.20	0.00	48.76	10.80
65	67	34.12	16.41	35.09	2.35	4.00	2.15	9.51	0.00	49.47	10.80
66	60	39.05	10.83	29.68	1.71	2.73	2.03	15.38	0.80	50.12	10.51
67	64	37.86	11.47	29.16	1.65	2.83	2.46	17.89	1.20	50.67	9.40
68	61	37.39	10.86	33.64	1.82	2.74	2.50	15.65	0.70	51.76	10.34
69	63	35.03	11.42	28.13	1.63	3.23	2.46	20.27	1.32	53.55	9.54
70	72	8.12	13.34	24.42	1.22	13.49	6.12	36.28	5.87	78.53	5.62
71	73	7.31	12.98	23.09	1.14	13.28	5.98	35.78	5.87	79.72	5.55
72	70	6.78	12.54	15.14	0.00	13.14	2.64	41.32	3.57	80.68	11.21
73	71	6.46	12.50	14.70	0.00	13.30	2.58	41.95	3.69	81.03	11.15
74	75	0.00	0.00	3.60	0.00	2.86	8.06	37.90	50.55	100.00	0.76
75	74	0.00	0.00	3.98	0.00	2.91	8.12	37.70	49.39	100.00	0.78

표 10

아닐린/프로필렌/제올라이트, O-P로 분류

OBS	샘플 ID	경로	온도	압력	N	R	추매	LHSV	전환	O-P
1	7171-41-03	1	154	930	1.00	10.00	H-MOROENITE	0.25	2.46	.
2	7644-96-13	2	201	769	1.00	1.00	H-MOROENITE	0.13	0.61	.
3	7171-41-06	3	201	950	1.00	10.00	H-MOROENITE	0.25	4.40	.
4	7644-96-14	4	202	927	1.00	2.00	H-MOROENITE	0.13	0.63	.
5	7644-53-03	5	204	840	1.00	1.00	H-MOROENITE	0.13	4.73	.
6	7723-54-19	6	208	967	1.00	2.00	H-MOROENITE	0.13	0.31	.
7	7723-54-20	7	208	963	1.00	2.00	H-MOROENITE	0.13	0.21	.

8	7171-43-09	9	227	949	1.00	10.00	H - MOROENITE	0.25	5.07	.
9	7723-56-24	10	228	985	1.00	2.00	H - MOROENITE	0.13	6.62	.
10	7723-56-25	11	228	978	1.00	2.00	H - MOROENITE	0.13	7.10	.
11	7723-49-04	12	228	957	1.00	2.00	H - MOROENITE	0.13	3.10	.
12	7723-49-05	13	228	990	1.00	2.00	H - MOROENITE	0.13	2.68	.
13	7171-43-17	14	228	956	1.00	10.00	H - MOROENITE	0.25	2.61	.
14	7723-57-26	15	247	990	1.00	2.00	H - MOROENITE	0.13	6.98	.
15	7644-54-04	18	252	836	1.00	1.00	H - MOROENITE	0.13	7.92	.
16	7171-43-11	22	252	956	1.00	10.00	H - MOROENITE	0.25	9.00	.
17	7644-97-19	44	301	918	1.00	2.00	H - MOROENITE	0.13	25.10	9.44
18	7644-74-10	34	274	834	1.00	2.00	H - MOROENITE	0.06	32.32	9.76
19	7723-68-74	39	276	1013	1.00	10.00	H - MOROENITE	0.03	62.56	10.52
20	7723-69-77	40	276	1015	1.00	10.00	H - MOROENITE	0.03	52.60	11.46
21	7723-69-78	41	276	1011	1.00	10.00	H - MOROENITE	0.03	53.99	11.86
22	7723-66-62	36	275	927	1.00	2.00	H - MOROENITE	0.03	56.41	12.05
23	7723-66-61	35	275	997	1.00	2.00	H - MOROENITE	0.03	58.95	12.12
24	7723-59-37	32	271	1004	1.00	2.00	H - MOROENITE	0.13	46.04	12.12
25	7723-59-38	33	271	1000	1.00	2.00	H - MOROENITE	0.13	48.61	12.17
26	7723-58-34	30	271	1000	1.00	2.00	H - MOROENITE	0.13	44.47	12.26
27	7723-58-36	31	271	1004	1.00	2.00	H - MOROENITE	0.13	47.80	12.38
28	7723-67-67	37	276	1020	1.00	10.00	H - MOROENITE	0.12	19.80	12.50
29	7723-67-69	38	276	1020	1.00	10.00	H - MOROENITE	0.12	19.09	12.70
30	7171-43-14	43	277	956	1.00	10.00	H - MOROENITE	0.25	16.85	12.92
31	7644-98-20	45	301	915	1.00	2.00	H - MOROENITE	0.06	33.15	13.58
32	7644-97-18	42	277	920	1.00	2.00	H - MOROENITE	0.13	18.08	13.75
33	7723-57-28	28	271	1000	1.00	2.00	H - MOROENITE	0.13	23.38	14.14
34	7723-65-56	27	262	1002	1.00	2.00	H - MOROENITE	0.03	48.15	14.51
35	7723-64-53	26	262	1000	1.00	2.00	H - MOROENITE	0.03	45.95	14.51
36	7723-64-51	25	262	910	1.00	2.00	H - MOROENITE	0.03	47.35	14.57
37	7723-57-30	29	271	1005	1.00	2.00	H - MOROENITE	0.13	25.95	14.85
38	7723-62-46	24	251	1006	1.00	2.00	H - MOROENITE	0.13	14.18	14.92
39	7644-54-06	20	252	847	1.00	2.00	H - MOROENITE	0.13	9.78	15.00
40	7644-54-05	19	252	834	1.00	1.00	H - MOROENITE	0.13	9.79	15.08
41	7723-62-45	23	261	1008	1.00	2.00	H - MOROENITE	0.13	12.05	15.22
42	7644-55-07	21	252	840	1.00	2.00	H - MOROENITE	0.13	12.84	15.51
43	7644-97-17	17	252	914	1.00	2.00	H - MOROENITE	0.13	9.90	20.38
44	7644-97-16	16	252	919	1.00	2.00	H - MOROENITE	0.13	9.65	20.40
45	7644-96-15	8	227	917	1.00	2.00	H - MOROENITE	0.13	2.83	24.29

46	7432-08-05	46	150	883	1.00	1.00	H-Y	0.13	9.89	.
47	7432-09-06	47	150	883	1.00	1.00	H-Y	0.13	6.07	.
48	7171-37-02	48	154	960	1.00	11.80	H-Y	0.25	1.56	.
49	7171-37-03	49	154	962	1.00	10.00	H-Y	0.25	1.65	.
50	7432-11-11	50	167	910	1.00	2.00	H-Y	0.06	19.08	.
51	7432-11-12	51	167	910	1.00	2.00	H-Y	0.06	17.97	.
52	7432-12-12	52	167	913	1.00	1.00	H-Y	0.06	18.03	.
53	7432-12-13	53	167	911	1.00	1.00	H-Y	0.06	18.00	.
54	7432-10-10	55	182	918	1.00	2.00	H-Y	0.13	21.39	.
55	7171-39-15	75	277	986	1.00	10.00	H-Y	0.25	100.00	0.76
56	7171-39-14	74	277	985	1.00	10.00	H-Y	0.25	100.00	0.78
57	7171-39-12	73	253	988	1.00	10.00	H-Y	0.25	79.72	5.55
58	7171-39-11	72	253	988	1.00	10.00	H-Y	0.25	78.53	5.62
59	7432-14-18	64	227	930	1.00	1.00	H-Y	0.06	50.67	9.40
60	7432-14-16	63	227	928	1.00	1.00	H-Y	0.06	53.55	9.54
61	7432-15-20	61	226	918	2.00	1.00	H-Y	0.06	51.76	10.34
62	7432-15-19	60	226	918	2.00	1.00	H-Y	0.06	50.12	10.51
63	7171-38-18	66	228	990	1.00	10.00	H-Y	0.25	48.76	10.80
64	7171-39-09	67	228	985	1.00	10.00	H-Y	0.25	49.47	10.80
65	7723-19-34	71	228	1024	1.00	10.00	H-Y	0.06	81.03	11.15
66	7723-19-33	70	228	1021	1.00	10.00	H-Y	0.06	80.68	11.21
67	7171-40-18	69	228	913	1.00	10.00	H-Y	0.25	44.20	11.31
68	7171-40-17	68	228	913	1.00	10.00	H-Y	0.25	44.31	11.34
69	7432-23-23	65	227	931	4.00	1.00	H-Y	0.06	20.78	13.59
70	7432-23-22	62	226	928	4.00	1.00	H-Y	0.06	18.19	14.42
71	7171-38-05	56	202	972	1.00	10.00	H-Y	0.25	24.12	17.11
72	7171-38-16	57	202	972	1.00	10.00	H-Y	0.25	24.85	17.35
73	7432-09-07	58	203	907	1.00	10.00	H-Y	0.25	29.58	22.57
74	7432-09-08	59	203	910	1.00	10.00	H-Y	0.25	29.21	28.91
75	7432-10-19	54	182	911	1.00	2.00	H-Y	0.13	22.46	34.17

표 11

아닐린/프로필렌/제올라이트, O-P로 분류

OBS	경로	ANILINE 몰%	N-PIA 몰%	2-PIA 몰%	4-IPA 몰%	N-2- DIPA 몰%	2,4- DIPA 몰%	2,6- DIPA 몰%	2,4,6- TIPA 몰%	전환	O-P
1	1	96.65	0.88	1.45	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.46	.
2	2	99.39	0.00	0.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.61	.

3	3	94.37	1.23	2.77	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.40	-
4	4	99.24	0.13	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.63	-
5	5	95.27	0.00	0.42	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.73	-
6	6	99.69	0.00	1.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.31	-
7	7	99.79	0.00	1.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.21	-
8	9	92.71	2.22	5.53	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	5.07	-
9	10	92.04	1.33	4.13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.62	-
10	11	91.42	1.48	4.52	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	7.10	-
11	12	94.09	2.82	2.77	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.10	-
12	13	95.80	1.52	2.68	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.68	-
13	14	95.94	1.45	3.66	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.61	-
14	15	91.64	1.38	4.27	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.98	-
15	18	90.27	1.81	5.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	7.92	-
16	22	87.04	3.95	10.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	9.00	-
17	44	69.03	5.87	18.44	1.29	1.00	0.80	2.19	0.20	25.10	9.44
18	34	60.21	7.47	25.88	1.50	0.00	1.16	4.30	0.44	32.32	9.76
19	39	29.07	8.36	41.80	1.65	4.57	2.46	9.86	1.24	62.56	10.52
20	40	39.17	8.23	38.06	1.75	3.05	1.78	6.14	0.59	52.60	11.46
21	41	37.21	8.80	40.10	1.83	3.08	1.84	5.95	0.47	53.99	11.86
22	36	34.88	8.71	42.30	2.14	3.22	1.79	5.46	0.30	56.41	12.05
23	35	31.96	9.09	44.42	2.19	3.55	1.94	5.90	0.32	58.95	12.12
24	32	44.94	9.02	37.57	2.21	0.00	1.14	2.96	0.00	46.04	12.12
25	33	41.81	9.58	40.18	2.32	0.00	1.25	3.20	0.00	48.61	12.17
26	30	46.53	9.00	36.93	2.17	0.00	1.06	2.77	0.00	44.47	12.26
27	31	42.64	9.56	39.78	2.26	0.00	1.21	3.20	0.00	47.80	12.38
28	37	75.59	4.60	16.80	1.13	0.41	0.26	0.74	0.02	19.80	12.50
29	38	76.39	4.52	16.42	1.12	0.35	0.25	0.60	0.00	19.09	12.70
30	43	77.11	6.04	17.01	1.11	0.51	0.32	1.03	0.00	16.85	12.92
31	45	60.19	6.66	22.30	1.52	1.64	0.00	3.98	0.54	33.15	13.58
32	42	76.73	5.19	15.18	0.82	0.46	0.35	1.01	0.04	18.08	13.75
33	28	70.77	5.85	19.62	1.43	0.00	0.00	0.65	0.00	23.38	14.14
34	27	41.66	10.19	38.88	1.96	2.07	0.99	3.02	0.08	48.15	14.51
35	26	44.14	9.91	37.44	1.91	1.86	0.91	2.72	0.08	45.95	14.51
36	25	42.53	10.12	38.30	1.93	2.02	0.96	2.91	0.08	47.35	14.57
37	29	67.77	6.29	22.05	1.53	0.00	0.00	0.70	0.00	25.95	14.85
38	24	81.91	3.91	12.38	0.77	0.17	0.09	0.25	0.00	14.18	14.92
39	20	87.84	2.38	6.79	0.45	0.00	0.00	0.00	0.00	9.78	15.00
40	19	86.82	3.40	9.54	0.63	0.00	0.00	0.00	0.00	9.79	15.08

41	23	84.47	3.48	10.79	0.68	0.11	0.05	0.15	0.00	12.05	15.22
42	21	83.83	3.33	9.80	0.65	0.00	0.00	0.25	0.00	12.84	15.51
43	17	86.75	3.35	8.73	0.44	0.10	0.00	0.15	0.00	9.90	20.38
44	16	87.11	3.25	8.44	0.43	0.09	0.00	0.14	0.00	9.65	20.40
45	8	96.22	0.95	2.39	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	2.83	24.29
46	46	88.76	1.35	2.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	9.89	.
47	47	92.55	1.38	2.97	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.07	.
48	48	97.46	0.98	1.56	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.56	.
49	49	97.32	1.03	1.65	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.65	.
50	50	74.75	6.17	13.73	0.00	0.00	0.00	0.64	0.00	19.08	.
51	51	75.69	6.34	13.95	0.00	0.00	0.00	0.64	0.00	17.79	.
52	52	75.82	6.15	13.80	0.00	0.00	0.00	0.65	0.00	18.03	.
53	53	5.86	6.14	13.75	0.00	0.00	0.00	0.63	0.00	18.00	.
54	55	71.62	6.99	16.66	0.00	0.51	0.00	1.22	0.00	21.39	.
55	75	0.00	0.00	3.60	0.00	2.86	8.06	37.90	50.55	100.00	0.76
56	74	0.00	0.00	3.98	0.00	2.91	8.12	37.70	49.39	100.00	0.78
57	73	7.31	12.98	23.09	1.14	13.28	5.98	35.78	5.87	79.72	5.55
58	72	8.12	13.34	24.42	1.22	13.49	6.12	36.28	5.87	78.53	5.62
59	64	37.86	11.47	29.16	1.65	2.83	2.46	17.89	1.20	50.67	9.40
60	63	35.03	11.42	28.13	1.63	3.23	2.46	20.27	1.32	53.55	9.54
61	61	37.39	10.86	33.64	1.82	2.74	2.50	15.65	0.70	51.76	10.34
62	60	39.05	10.83	29.68	1.71	2.73	2.03	15.38	0.80	50.12	10.51
63	66	35.13	16.11	34.45	2.31	3.39	2.09	9.20	0.00	48.76	10.80
64	67	34.12	16.41	35.09	2.35	4.00	2.15	9.51	0.00	49.47	10.80
65	71	6.46	12.50	14.70	0.00	13.30	2.58	41.95	3.69	81.03	11.15
66	70	6.78	12.54	15.14	0.00	13.14	2.64	41.32	3.57	80.68	11.21
67	69	40.36	15.45	32.77	2.22	2.78	1.53	6.82	0.01	44.20	11.31
68	68	40.26	15.43	32.69	2.18	2.77	1.55	6.92	0.01	44.31	11.34
69	65	76.10	3.12	12.97	1.00	0.00	0.00	0.58	0.00	20.78	13.59
70	62	78.98	2.84	11.66	0.84	0.00	0.00	0.49	0.00	18.19	14.42
71	56	56.95	8.93	18.68	1.18	0.44	0.00	1.05	0.00	24.12	17.11
72	57	56.18	8.97	19.00	1.17	0.25	0.00	1.06	0.00	24.85	17.35
73	58	62.16	8.26	22.57	1.16	0.90	0.00	2.80	0.00	29.58	22.57
74	59	62.37	8.42	22.98	0.93	0.90	0.00	2.90	0.00	29.21	58.91
75	54	70.69	6.85	16.65	0.54	0.52	0.00	1.31	0.00	22.46	34.17

표의 결과를 참조해 볼때, 경로 각각보다는 표전체의 경향하에 대해 주의를 해야하는데, 대부분의 반응의 경우에 있어서 예외가 있기 때문이다. 표 9와 10 그리고 표 10과 11은 전환을 증가시켜 즉 오르토-와 파라-각각에 대하여 전환이 증가된 순서로 정리하였는데, 이들표는 압력, 온도 그리고 LHSV대한 관찰과 함께 사용될 수 있다. 표 4와 5에서 알수있듯이 전환은 증가되는 온도, 일정한 LHSV, 일정한N/R비율에서 증가된다. 그 결과로서 H-모르데나이트와 존재하에서, H-Y제올라이트에서와 마찬가지로 오르토-파라의 비율로 생각해 볼때 아닐린의 프로필렌 알킬화는 온도에 그렇게 민감하지 않다. 250℃에서, 압력을 비교해 볼때 전환은 약 9-15%인데 H-Y에서의 전환은 약 80%이다. 또한 250℃정도에서 오르토-파라의 비율은 H-모르데나이트로는 약 14, H-Y에서는 약 5%정도 감소한다. 비록 온도가 H-모르데나이트에 의한 전환을 증가시키지만(경로 35,36,38-40), 유사한 온도와 높은 LHSV에서 더 낮은 전환이 발생한다(경로 42).

실시에 2에 대조하여, H-모르데나이트보다 더 큰 기공크기의 H-모르데나이트를 사용한 경우 전환은 더 많아지고 선택도도 더 커진다. 실시에 2의 H-모르데나이트와 비교해볼때 H-모르데나이트와 H-Y의 가장 큰 차이는 작은 기공크기의 H-모르데나이트에 의한 분자 확산저항이다.

결과에 의하면 H-Y제올라이트(즉 경로 66-71, OBS66-71)에 있어서 프로필렌 알킬레이트에서 많은 전

환이 이루어지며 약 215-230℃의 온도와 0.06-0.25hr⁻¹의 LHSV에서 오르토-파라 비율이 큰 반면에 250℃ 정도의 높은 온도에서 오르토-파라의 비율이 2의인자 정도로 낮아진다(경로 72와 73, obs 72,73).

더 높은 LHSV가 사용된 경우 250℃에서 좋은 선택도가 산출되며 더 작은 2,4,6-트리알킬레이트 생성물이 산출된다. 산성도가 높은 제올라이트가 사용되었을 때, 하나의 중요한 점은 비록 낮은 전환에서라도 N-알킬화에 비하여 고리 알킬화가 항상 2보다 크다는 것이다.

표 12

아닐린/이소부틸렌, 온도로 분류

OBS	샘플ID	경로	온도	압력	N	R	축매	LHSV	전환	O-P
14	7432-81-01	14	103	887	1.00	4.00	H-Y	0.13	12.76	9.28
15	7432-82-06	15	127	907	1.00	1.00	H-Y	0.06	50.77	6.51
16	7432-81-02	16	128	894	1.00	4.00	H-Y	0.13	42.69	7.00
17	7432-81-03	17	128	898	1.00	4.00	H-Y	0.13	43.40	7.04
18	7432-82-04	18	128	899	1.00	4.00	H-Y	0.06	59.42	6.78
19	7432-82-05	19	128	900	1.00	4.00	H-Y	0.06	57.43	6.72
20	7432-82-07	20	129	886	1.00	1.00	H-Y	0.06	12.05	7.35
21	7432-84-14	21	152	888	1.00	1.00	H-Y	0.06	64.39	4.86
22	7432-84-15	22	152	896	1.00	1.00	H-Y	0.06	65.49	4.83
23	7432-86-19	23	178	898	1.00	1.00	H-Y	0.06	73.07	0.99

표 13

아닐린/이소부틸렌, 온도로 분류

OBS	경로	아닐린 몰%	N-T-BUTYL 아닐린몰%	O-T-BUTYL 아닐린몰%	P-T-BUTYL 아닐린몰%	N,2-DIBUT 아닐린몰%	2,4-DIBUT 아닐린몰%	DIPHENYL 아닐린몰%	전환	O-P
14	14	87.24	6.10	5.21	0.56	0.00	0.00	0.00	12.76	9.28
15	15	49.23	25.30	20.09	2.69	0.08	0.40	0.00	50.77	6.51
16	16	57.31	23.01	16.14	2.19	0.00	0.11	0.00	42.69	7.00
17	17	56.60	23.50	16.73	2.26	0.00	0.12	0.00	43.40	7.04
18	18	40.58	29.76	22.00	2.95	0.06	0.31	0.00	59.42	6.78
19	19	42.57	30.31	22.78	3.08	0.06	0.32	0.00	57.43	6.72
20	20	87.95	5.40	5.53	0.75	0.00	0.00	0.00	12.05	7.35
21	21	35.61	18.39	36.71	6.92	0.34	1.60	0.00	64.39	4.86
22	22	34.51	18.25	36.51	5.96	0.37	1.68	0.00	65.49	4.83
23	23	26.93	2.18	33.33	26.89	1.43	14.24	0.00	73.07	0.99

표 14

아닐린/이소부틸렌, 압력으로 보정

OBS	샘플ID	경로	온도	압력	N	R	축매	LHSV	전환	O-P
14	7432-82-07	20	129	886	1.00	1.00	H-Y	0.06	12.05	7.35
15	7432-81-01	14	103	887	1.00	4.00	H-Y	0.13	12.76	9.28
16	7432-84-14	21	152	888	1.00	1.00	H-Y	0.06	64.39	4.86
17	7432-81-02	16	128	894	1.00	4.00	H-Y	0.13	42.69	7.00
18	7432-84-15	22	152	896	1.00	1.00	H-Y	0.06	65.49	4.83
19	7432-81-03	17	128	898	1.00	4.00	H-Y	0.13	43.40	7.04
20	7432-86-19	23	178	898	1.00	1.00	H-Y	0.06	73.07	0.99
21	7432-82-04	18	128	899	1.00	4.00	H-Y	0.06	59.42	6.78
22	7432-82-05	19	128	900	1.00	4.00	H-Y	0.06	57.43	6.72
23	7432-82-06	15	127	907	1.00	1.00	H-Y	0.06	50.77	6.51

표 15

아닐린/이소부틸렌, 압력으로 보정

OBS	경로	아닐로 몰%	N-T- BUTYL 아닐린몰%	O-T- BUTYL 아닐린몰%	P-T- BUTYL 아닐린몰%	N,2- DIBUT 아닐린몰%	2,4- DIBUT 아닐린몰%	DIPHENYL 아닐린몰%	전환	O-P
14	20	87.95	5.40	5.53	0.75	0.00	0.00	0.00	12.05	7.35
15	14	87.24	6.10	5.21	0.56	0.00	0.00	0.00	12.76	9.28
16	21	35.61	18.39	36.71	6.02	0.34	1.60	0.00	64.39	4.86
17	16	57.31	23.01	16.14	2.19	0.00	0.11	0.00	42.69	7.00
18	22	34.51	18.25	36.51	5.96	0.37	1.68	0.00	65.49	4.83
19	17	56.60	23.50	16.73	2.26	0.00	0.12	0.00	43.40	7.04
20	23	26.93	2.18	33.33	20.89	1.43	14.24	0.00	73.07	0.99
21	18	40.58	29.76	22.00	2.95	0.06	0.31	0.00	59.42	6.78
22	19	42.57	30.31	22.78	3.08	0.06	0.32	0.00	57.43	6.72
23	15	49.23	25.30	20.09	2.69	0.80	0.40	0.00	50.77	6.51

표 16

아닐린/이소부틸렌, 전환으로 분류

OBS	샘플ID	경로	온도	압력	N	R	축매	LHSV	전환	O-P
14	7432-82-07	20	129	886	1.00	1.00	H-Y	0.06	12.05	7.35
15	7432-81-01	14	103	887	1.00	4.00	H-Y	0.13	12.76	9.28
16	7432-81-02	16	128	894	1.00	4.00	H-Y	0.13	42.69	7.00
17	7432-81-03	17	128	898	1.00	4.00	H-Y	0.13	43.40	7.04
18	7432-82-06	15	127	907	1.00	1.00	H-Y	0.06	50.77	6.51
19	7432-82-05	19	128	900	1.00	4.00	H-Y	0.06	57.43	6.72
20	7432-82-04	28	128	899	1.00	4.00	H-Y	0.06	59.42	6.78
21	7432-84-14	21	152	888	1.00	1.00	H-Y	0.06	64.39	4.86
22	7432-84-15	22	152	896	1.00	1.00	H-Y	0.06	65.49	4.83
23	7432-86-19	23	178	898	1.00	1.00	H-Y	0.06	73.07	0.99

표 17

아닐린/이소부틸렌, 전환으로 분류

OBS	경로	아닐로 몰%	N-T- BUTYL 아닐린몰%	O-T- BUTYL 아닐린몰%	P-T- BUTYL 아닐린몰%	N,2- DIBUT 아닐린몰%	2,4- DIBUT 아닐린몰%	DIPHENYL 아닐린몰%	전환	O-P
14	20	87.95	5.40	5.53	0.75	0.00	0.00	0.00	12.05	7.35
15	14	87.24	6.10	5.21	0.56	0.00	0.00	0.00	12.76	9.28
16	16	57.31	23.01	16.14	2.19	0.00	0.11	0.00	42.69	7.00
17	17	56.60	23.50	16.73	2.26	0.00	0.12	0.00	43.40	7.04
18	15	49.23	25.30	20.09	2.69	0.08	0.40	0.00	50.77	6.51
19	19	42.57	30.31	22.78	3.08	0.06	0.32	0.00	57.43	6.72
20	18	40.58	29.76	22.00	2.95	0.34	0.31	0.00	59.42	6.78
21	21	35.61	18.39	36.71	6.02	0.34	1.60	0.00	64.39	4.86
22	22	34.51	18.25	36.51	5.96	0.37	1.68	0.00	65.49	4.83
23	23	26.93	2.18	33.33	20.89	1.43	14.24	0.00	73.07	0.99

표 18

아닐린/이소부틸렌, 0-P로 분류

OBS	샘플ID	경로	온도	압력	N	R	측매	LHSV	전환	O-P
14	7432-86-19	23	178	898	1.00	1.00	H-Y	0.06	73.07	0.99
15	7432-84-15	22	152	896	1.00	1.00	H-Y	0.06	65.49	4.83
16	7432-84-14	21	152	888	1.00	1.00	H-Y	0.06	64.39	4.86
17	7432-82-06	15	127	907	1.00	1.00	H-Y	0.06	50.77	6.51
18	7432-82-05	19	128	900	1.00	4.00	H-Y	0.06	57.43	6.72
19	7432-82-04	18	128	899	1.00	4.00	H-Y	0.06	59.42	6.78
20	7432-81-02	16	128	894	1.00	4.00	H-Y	0.13	42.69	7.00
21	7432-81-03	17	128	898	1.00	4.00	H-Y	0.13	43.40	7.04
22	7432-82-07	20	129	886	1.00	1.00	H-Y	0.06	12.05	7.35
23	7432-81-01	14	103	887	1.00	4.00	H-Y	0.13	12.06	9.28

표 19

아닐린/이소부틸렌, 0-P로 분류

OBS	경로	아닐린 몰%	N-T- BUTYL 아닐린몰%	O-T- BUTYL 아닐린몰%	P-T- BUTYL 아닐린몰%	N,2- DIBUT 아닐린몰%	2,4- DIBUT 아닐린몰%	DIPHENYL 아닐린몰%	전환	O-P
14	23	26.93	2.18	33.33	20.89	1.43	14.24	0.00	73.07	0.99
15	22	34.51	28.25	36.51	5.96	0.37	1.68	0.00	65.49	4.83
16	21	35.61	18.39	36.71	6.02	0.34	1.60	0.00	64.39	4.86
17	15	49.23	25.30	20.09	2.69	0.08	0.40	0.00	50.77	6.51
18	19	42.57	30.31	22.78	3.08	0.06	0.32	0.00	57.43	6.72
19	18	40.58	29.76	22.00	2.95	0.06	0.31	0.00	59.42	6.78
20	16	57.31	23.01	16.14	2.19	0.00	0.11	0.00	42.69	7.00
21	17	56.60	23.50	16.73	2.26	0.00	0.12	0.00	43.40	7.04
22	20	87.95	5.40	5.53	0.75	0.00	0.00	0.00	12.05	7.35
23	14	87.24	6.10	5.21	0.56	0.00	0.00	0.00	12.76	9.28

표 12-19의 결과에서, 이소부틸렌에 의한 아닐린의 알킬화가 프로필렌에 의한 아닐린의 알킬화에 비하여 온도에 매우 민감함을 알 수 있다. 일례로서 125-130℃의 온도에서 전환은 42-60%이고, 오르토-파라의 비율은 6-7이다. 온도가 150℃로 증가하면 N/R의 비율이 1:1 이라도 오르토-파라의 비율은 약 5로 감소한다. 180℃의 온도에서 오르토-파라의 비율은 1이하로 감소한다.

표 20

아닐린/시클로헥센/산성 촉매온도로 분류

OBS	샘플ID	경로	온도	압력	N	R	촉매	LHSV	전환	O-P
1	7893-34-24	1	150	922	1.00	3.00	H-Y	0.13	1.02	.
2	7893-34-25	2	150	920	1.00	3.00	H-Y	0.13	1.06	.
3	7893-35-26	3	174	934	1.00	3.00	H-Y	0.13	5.59	7.80
4	7893-35-28	4	274	934	1.00	3.00	H-Y	0.13	5.29	8.09
5	7893-35-30	5	200	940	1.00	3.00	H-Y	0.13	36.25	7.17
6	7893-36-31	6	200	940	1.00	3.00	H-Y	0.13	38.37	1.05
7	7893-48-41	7	224	940	1.00	3.00	H-Y	0.13	75.05	5.19
8	7893-48-42	8	224	948	1.00	3.00	H-Y	0.13	75.19	5.26
9	7893-49-44	9	224	936	1.00	3.00	H-Y	0.06	78.38	5.21
10	7893-49-45	10	224	933	1.00	3.00	H-Y	0.06	89.43	5.18
11	7893-36-32	11	225	940	1.00	3.00	H-Y	0.13	80.36	5.28
12	7893-37-34	12	225	937	1.00	3.00	H-Y	0.13	84.42	5.26
13	7893-38-36	13	250	950	1.00	3.00	H-Y	0.13	95.15	3.74
14	7893-38-33	14	250	955	1.00	3.00	H-Y	0.13	96.26	3.63

표 21

아닐린/시클로헥센/산성 촉매, 온도로 분류

OBS	경로	ANILINE 아닐린 물%	N- CYCLOHEX 아닐린 물%	O- CYCLOHEX 아닐린 물%	P- CYCLOHEX 아닐린 물%	N,2- DIHEX 아닐린 물%	2,4- DIHEX 아닐린 물%	2,6- DIHEX 아닐린 물%	전환	O-P
1	1	98.98	0.09	0.20	0.00	0.10	0.00	0.00	1.02	.
2	2	98.94	0.13	0.28	0.00	0.08	0.00	0.00	1.06	.
3	3	94.41	1.69	3.29	0.44	0.10	0.00	0.00	5.59	7.80
4	4	94.71	1.77	3.63	0.46	0.09	0.00	0.00	5.29	8.09
5	5	63.75	12.73	21.34	2.95	0.28	0.08	0.09	36.25	7.17
6	6	61.67	13.10	21.90	3.08	0.29	0.08	0.09	38.33	7.05
7	7	24.95	25.79	38.27	7.08	2.03	1.04	1.84	75.05	5.19
8	8	24.81	25.88	37.82	6.96	1.86	0.89	1.58	75.19	5.26
9	9	12.62	27.03	41.63	7.45	4.62	2.19	3.99	87.38	5.21
10	10	10.57	25.50	43.13	7.66	5.76	2.75	5.05	89.43	5.18
11	11	19.64	26.76	39.63	7.13	3.23	1.53	2.83	80.36	5.28
12	12	16.58	27.12	40.55	7.25	3.98	1.89	3.50	84.42	5.26
13	13	4.85	9.28	39.55	7.31	11.56	11.08	17.75	95.15	3.74
14	14	3.74	7.23	37.72	6.79	12.13	12.42	19.92	96.26	3.63

표 22

아닐린/시클로헥센, 압력으로 분류

OBS	샘플ID	경로	온도	압력	N	R	축대	LHSV	전환	O-P
1	7893-34-25	2	150	920	1.00	3.00	H-Y	0.13	1.06	.
2	7893-34-24	1	150	922	1.00	3.00	H-Y	0.13	1.02	.
3	7893-49-45	10	224	933	1.00	3.00	H-Y	0.06	89.43	5.18
4	7893-35-28	4	174	934	1.00	3.00	H-Y	0.13	5.29	8.09
5	7893-35-26	3	174	934	1.00	3.00	H-Y	0.13	5.59	7.80
6	7893-49-44	9	224	936	1.00	3.00	H-Y	0.06	87.38	5.21
7	7893-37-34	12	225	937	1.00	3.00	H-Y	0.13	84.42	5.26
8	7893-35-30	5	200	940	1.00	3.00	H-Y	0.13	36.25	7.17
9	7893-36-31	6	200	940	1.00	3.00	H-Y	0.13	38.33	7.05
10	7893-48-41	7	224	940	1.00	3.00	H-Y	0.13	75.05	5.19
11	7893-36-32	11	225	940	1.00	3.00	H-Y	0.13	80.36	5.28
12	7893-48-42	8	224	948	1.00	3.00	H-Y	0.13	75.19	5.26
13	7893-38-36	13	250	950	1.00	3.00	H-Y	0.13	95.15	3.74
14	7893-38-33	14	250	955	1.00	3.00	H-Y	0.13	96.26	3.63

표 23

아닐린/시클로헥센, 압력으로 분류

OBS	경로	ANILINE 아닐린 몰%	N- CYCLOHEX 아닐린 몰%	O- CYCLOHEX 아닐린 몰%	P- CYCLOHEX 아닐린 몰%	N,2- DIHEX 아닐린 몰%	2,4- DIHEX 아닐린 몰%	2,6- DIHEX 아닐린 몰%	전환	O-P
1	2	98.94	0.13	0.28	0.00	0.08	0.00	0.00	1.06	.
2	1	98.98	0.09	0.20	0.00	0.10	0.00	0.00	1.02	.
3	10	10.57	27.50	43.13	7.66	5.76	2.75	5.05	89.43	5.18
4	4	94.71	1.77	3.63	0.46	0.09	0.00	0.00	5.29	8.09
5	3	94.41	1.69	3.29	0.44	0.10	0.00	0.00	5.59	7.80
6	9	12.62	27.03	41.63	7.45	4.62	2.19	3.99	87.38	5.21
7	12	15.58	27.12	40.55	7.25	3.98	1.89	3.50	84.42	5.26
8	5	63.75	12.73	21.34	2.95	0.28	0.08	0.09	36.25	7.17
9	6	61.67	13.10	21.90	3.08	0.29	0.08	0.09	38.33	7.05
10	7	24.95	25.79	38.27	7.08	2.03	1.04	1.84	75.05	5.19
11	11	19.64	26.76	39.63	7.13	3.23	1.53	2.83	80.36	5.28
12	8	24.81	25.88	37.82	6.96	1.86	0.89	1.58	75.19	5.26
13	13	4.85	9.28	39.55	7.31	11.56	11.08	17.75	95.15	3.74
14	14	3.74	7.23	37.72	6.79	12.13	12.42	19.92	96.26	3.63

표 24

아닐린/시클로헥산, 전환으로 분류

OBS	샘플 ID	경로	온도	압력	N	R	측매	LHSV	전환	O-P
1	7893-34-24	1	150	922	1.00	3.00	H-Y	0.13	1.02	.
2	7893-34-25	2	150	920	1.00	3.00	H-Y	0.13	1.06	.
3	7893-35-28	4	174	934	1.00	3.00	H-Y	0.13	5.29	8.09
4	7893-35-26	3	174	934	1.00	3.00	H-Y	0.13	5.59	7.80
5	7893-35-30	5	200	940	1.00	3.00	H-Y	0.06	36.25	7.17
6	7893-36-31	6	200	940	1.00	3.00	H-Y	0.13	38.33	7.05
7	7893-48-41	7	224	940	1.00	3.00	H-Y	0.06	75.05	5.19
8	7893-48-42	8	224	948	1.00	3.00	H-Y	0.13	75.19	5.26
9	7893-36-32	11	225	940	1.00	3.00	H-Y	0.13	80.36	5.28
10	7893-37-34	12	225	937	1.00	3.00	H-Y	0.13	84.42	5.26
11	7893-49-44	9	224	936	1.00	3.00	H-Y	0.06	87.38	5.21
12	7893-49-45	10	224	933	1.00	3.00	H-Y	0.06	89.43	5.18
13	7893-38-36	13	250	950	1.00	3.00	H-Y	0.13	95.15	3.74
14	7893-38-33	14	250	955	1.00	3.00	H-Y	0.13	96.26	3.63

표 25

아닐린/시클로헥센/산성 촉매, 전환으로 분류

OBS	경로	아닐린 몰%	N-CYCLO- HEX 아닐린 몰%	O-CYCLO- HEX 아닐린 몰%	P-CYCLO- HEX 아닐린 몰%	N, 2-DIHEX 아닐린 몰%	2, 4-DIHEX 아닐린 몰%	2, 6-DIHEX 아닐린 몰%	전환	O-P
1	1	98.98	0.09	0.20	0.00	0.10	0.00	0.00	1.02	.
2	2	98.94	0.13	0.28	0.00	0.08	0.00	0.00	1.06	.
3	4	94.71	1.77	3.63	0.46	0.09	0.00	0.00	5.29	8.09
4	3	94.41	1.69	3.29	0.44	0.10	0.00	0.00	5.59	7.80
5	5	63.75	12.73	21.34	2.95	0.28	0.08	0.09	36.25	7.17
6	6	61.67	13.10	21.90	3.08	0.29	0.08	0.09	38.33	7.05
7	7	24.95	25.79	38.27	7.08	2.03	1.04	1.84	75.05	5.19
8	8	24.81	25.88	37.82	6.96	1.86	0.89	1.58	75.19	5.26
9	11	19.64	26.76	39.63	7.13	3.23	1.53	2.83	80.36	5.28
10	12	15.58	27.12	40.55	7.25	3.98	1.89	3.50	84.42	5.26
11	9	12.62	27.03	41.63	7.45	4.62	2.19	3.99	87.38	5.21
12	10	10.57	27.50	43.13	7.66	5.76	2.75	5.05	89.43	5.18
13	13	4.85	9.28	39.55	7.31	11.56	11.08	17.75	95.15	3.74
14	14	3.47	7.23	37.72	6.79	12.13	12.42	19.92	96.26	3.63

표 26

아닐린/시클로헥산, O-P로 분류

OBS	샘플 ID	경로	온도	압력	N	R	촉매	LHSV	전환	O-P
1	7893-34-24	1	150	922	1.00	3.00	H-Y	0.13	1.02	.
2	7893-34-25	2	150	920	1.00	3.00	H-Y	0.13	1.06	.
3	7893-38-38	14	250	955	1.00	3.00	H-Y	0.13	96.26	3.63
4	7893-38-36	13	250	950	1.00	3.00	H-Y	0.13	95.15	3.74
5	7893-49-42	10	224	933	1.00	3.00	H-Y	0.06	89.43	5.18
6	7893-48-41	7	224	940	1.00	3.00	H-Y	0.13	75.05	5.19
7	7893-49-44	9	224	936	1.00	3.00	H-Y	0.06	87.38	5.21
8	7893-48-42	8	224	948	1.00	3.00	H-Y	0.13	75.19	5.26
9	7893-37-34	12	225	937	1.00	3.00	H-Y	0.13	84.42	5.26
10	7893-36-32	11	225	940	1.00	3.00	H-Y	0.13	80.36	5.28
11	7893-36-31	6	200	940	1.00	3.00	H-Y	0.13	38.33	7.05
12	7893-35-30	5	200	940	1.00	3.00	H-Y	0.13	36.25	7.17
13	7893-35-26	3	174	934	1.00	3.00	H-Y	0.13	5.59	7.80
14	7893-35-20	4	174	934	1.00	3.00	H-Y	0.13	5.29	8.09

표 27

아닐린/시클로헥산/O-P로 분류

OBS	경로	아닐린 몰%	N-CYCLO HEX 아닐린 몰%	O-CYCLO HEX 아닐린 몰%	P-CYCLO HEX 아닐린 몰%	N, 2-DIHEX 아닐린 몰%	2, 4-DIHEX 아닐린 몰%	2, 6-DIHEX 아닐린 몰%	전환	O-P
1	1	98.98	0.09	0.20	0.00	0.10	0.00	0.00	1.02	.
2	2	98.94	0.13	0.28	0.00	0.08	0.00	0.00	1.06	.
3	14	3.74	7.23	37.72	6.79	12.13	12.42	19.92	96.26	3.63
4	13	4.85	9.28	39.55	7.31	11.56	11.08	17.75	95.15	3.74
5	10	10.57	27.50	43.13	7.66	5.76	2.75	5.05	89.43	5.18
6	7	24.95	25.79	38.27	7.08	2.03	1.04	1.84	75.05	5.19
7	9	12.62	27.03	41.63	7.45	4.62	2.19	3.99	87.38	5.21
8	8	24.81	25.88	37.82	6.96	1.86	0.89	1.58	75.19	5.26
9	12	15.58	27.12	40.55	7.25	3.98	1.89	3.50	84.42	5.26
10	11	19.62	26.76	39.64	7.13	3.23	1.53	2.83	80.36	5.28
11	6	61.67	13.10	21.90	3.08	0.29	0.08	0.09	38.33	7.05
12	5	63.75	12.73	21.34	2.95	0.28	0.08	0.09	36.25	7.17
13	3	94.41	1.69	3.29	0.44	0.10	0.00	0.00	5.59	7.80
14	4	94.71	1.77	3.63	0.46	0.09	0.00	0.00	5.29	8.09

표 20-27에서는 시클로헥산에 의한 아닐린의 알킬화를 나타내었다. 결과에서 알 수 있듯이, 시클로헥산에 의한 아닐린의 알킬화는 프로필렌보다는 민감하지만 이소부틸렌보다는 덜하다. 약 200-225℃의 온도에서 전환은 75%이상이고 오르토-파라의 비율은 5 및 그 이상이다.

[실시예 16]

N-이소프로필아닐린의 알킬화

일련의 알킬화를 고정베드 촉매 반응기에서 행하였는데, 반응기는 단일-인자 가열기로 재킷트된 0.5" ID, 304 스테인레스 강철 튜브로 구성되었다. 재킷트된 반응기의 스테인레스 강철 튜브를 따라 하향통과 하는 반응물을 증발시키는데 5cc Vicor 예열기 베드를 사용하였다. 반응기는 입자크기가 약 12-18메쉬(미합중국 표준크기)인 12-25cm의 고체상 촉매 시스템에 충분한 길이로 되어 있다. 약 100-400℃의 온도, 약 50-1000psig의 압력, 증발기에 대한 총 방향족 아민액체 공급물을 기준하여 0.05-4.0hr⁻¹의 LHSV의 조건으로 반응을 진행시켰다.

반응 생성물을 채집하고 부산물인 올레핀을 중발제거 시켰다. 그뒤 반응 생성물(올레핀이 배제된)을 기체 크로마토그래피에 의하여 분석하였다. 결과는 표 28-31에 정리하였다.

온도, 압력, 촉매, 몰, 올레핀과 아민 반응물, 그외의 다양한 특성을 표 28과 30에 열거하였다. 표 29와 31은 표 28과 30 각각에 서술된 각 경로의 반응 조건에 따른 분석학적 결과를 나타낸다. 표 28과 30에서는 OBS는 명시된 표(약간의 빼먹음은 있음)의 연속적 라인을 나타낸다. 경로는 다른 표에 열거된 결과액의 빠른 식별을 위해 부친 잉의 경로 번호이다. 온도는 °C 압력은 psig, G-Al₂O₃는 감마-알루미나, H-Y는 수소 교환된 Y제올라이트, 13% Al₂O₃/SiO₂는 13중량%의 Al₂O₃를 함유하는 실리카-알루미나 촉매, N은 방향족 아민 즉 아닐린, R은 올레핀 즉 프로필렌, X는 N-알킬레이트 즉 N-이소프로필 아닐린 전환은 %로 나타내었는데 방향족 아민과 N-알킬레이트화 아민 공급물로 고리알킬화핀 생성물의 총몰을 나눈 뒤 곱하기 100를 한 값 ; O-P는 오르토-파라의 비율인데 2와 2,6-이성체의 몰을 4-이성체, 2,4-이성체 및 2,4,6-이성체 의 몰수로 나눈 값이다.

몇몇 경우에 있어서, 오르토와 파라의 비율이 >40으로 보여진 것은 0으로 나누어진 것을 뜻한다. 표 28과 29에서 전환은 증가되게 쓰여있다. 표 30과 31은 표 28과 29를 오르토-파라 비율이 증가하는 차례로 배치한 것이다.

표 28-31은 전환에 따른 촉매 활성등을 포함한 다양한 공정 계수의 효과를 나타낸 것이다. 아닐린과 U-알킬레이트의 몰비율 뿐만 아니라 올레핀과 총방향족 아민의 몰비율과 같은 그외의 변형을 나타내었다. 반응 인자에 따른 O-P비율과 전환의 비율등의 조합도 사용되었다. 어느 하나의 값이 전체를 조절한다고 생각되지 않지만 그외의 값들과 혼합된 상태는 고려되어야 한다. 표에 있어서 야자는 다음과 같다.

표 28

촉매에 의해 증가되는 전환의 서로 배열된 N-이소프로필 아닐린의 전환

공급원의 몰비율

OBS	샘플 ID	경로	온도	압력	N	R	X	촉매	LHSV	전환	O-P
1	7893-73-86	5	348	900	0.50	0.00	0.50	G-Al ₂ O ₃	0.13	6.97	>40
2	7893-73-87	20	349	905	0.50	0.00	0.50	G-Al ₂ O ₃	0.13	7.09	>40
3	7893-75-93	22	349	910	0.75	2.00	0.25	G-Al ₂ O ₃	0.13	9.66	14.55
4	7893-75-92	9	348	900	0.75	2.00	0.25	G-Al ₂ O ₃	0.13	12.38	14.27
5	7893-75-94	23	349	910	0.75	2.00	0.25	G-Al ₂ O ₃	0.13	12.61	>40
6	7893-73-88	6	348	30	0.50	0.00	0.50	G-Al ₂ O ₃	0.13	13.92	8.13
7	7893-73-89	7	348	30	0.50	0.00	0.50	G-Al ₂ O ₃	0.13	14.38	7.93
8	7893-74-90	21	349	930	0.50	2.00	0.50	G-Al ₂ O ₃	0.13	19.52	35.08
9	7893-72-83	2	348	30	0.00	0.00	1.00	G-Al ₂ O ₃	0.13	23.58	6.40
10	7893-72-82	1	348	30	0.00	0.00	1.00	G-Al ₂ O ₃	0.13	24.16	6.37
11	7893-72-84	3	348	955	0.00	2.00	1.00	G-Al ₂ O ₃	0.13	28.76	24.83
12	7893-71-79	18	389	960	0.00	0.00	1.00	G-Al ₂ O ₃	0.13	30.29	8.29
13	7893-71-80	19	349	960	0.00	0.00	1.00	G-Al ₂ O ₃	0.13	30.70	8.61
14	7893-74-91	18	349	925	0.50	2.00	0.50	G-Al ₂ O ₃	0.13	32.98	31.82
15	7893-72-85	4	348	960	0.00	2.00	1.00	G-Al ₂ O ₃	0.13	40.66	19.45
20	7893-53-50	10	348	980	0.00	6.90	1.00	G-Al ₂ O ₃	0.18	62.28	14.19
21	7893-58-52	11	348	860	0.00	10.00	1.00	G-Al ₂ O ₃	0.13	76.80	13.74
22	7893-59-54	12	348	990	0.00	10.00	1.00	G-Al ₂ O ₃	0.13	77.63	14.35
23	7893-59-56	13	348	990	0.00	10.00	1.00	G-Al ₂ O ₃	0.13	78.01	15.82
24	7893-60-61	15	348	980	0.40	10.00	0.60	G-Al ₂ O ₃	0.13	80.42	19.35
25	7893-60-59	14	348	990	0.40	10.00	0.60	G-Al ₂ O ₃	0.13	81.81	15.39
26	7893-61-65	17	348	1000	0.40	10.00	0.60	G-Al ₂ O ₃	0.13	83.85	14.57

27	7893-61-63	16	348	1000	0.40	10.00	0.60	G-AL ₂ O ₃	0.13	81.02	14.47
28	7723-31-60	38	247	1073	0.00	2.00	1.00	H-Y	0.50	4.48	>40
29	7723-31-59	37	247	1076	0.00	2.00	1.00	H-Y	0.50	4.57	>40
30	7723-31-58	36	247	7071	0.00	2.00	1.00	H-Y	0.50	4.91	747
31	7723-32-64	48	247	1014	0.50	2.00	0.50	H-Y	0.83	5.01	3.43
32	7723-38-89	35	247	1013	0.00	0.00	1.00	H-Y	0.18	5.95	3.10
33	7723-38-88	34	247	1014	0.00	0.00	1.00	H-Y	0.18	8.22	4.87
34	7723-29-52	30	247	1067	0.50	0.00	0.50	H-Y	0.18	8.40	1.66
35	7723-30-54	32	247	50	0.00	0.00	1.00	H-Y	0.18	8.76	2.72
36	7723-32-65	49	249	1015	0.50	2.00	0.50	H-Y	0.83	8.97	7.36
37	7723-29-50	28	247	40	0.50	0.00	0.50	H-Y	0.18	9.44	1.08
38	7723-29-51	29	247	40	0.50	0.00	0.50	H-Y	0.18	9.51	1.15
39	7723-30-53	31	247	1068	0.50	0.00	1.50	H-Y	0.18	9.60	1.82
40	7723-30-56	33	247	50	0.00	0.00	1.00	H-Y	0.18	10.01	3.49
41	7723-34-74	43	248	999	0.75	2.00	0.25	H-Y	0.75	10.40	9.43
42	7723-33-70	40	248	999	0.50	2.00	0.50	H-Y	0.75	12.16	7.36
43	7723-32-66	39	248	1038	0.50	2.00	0.50	H-Y	1.83	13.22	9.09
44	7723-34-71	41	248	997	0.50	2.00	0.60	H-Y	0.75	19.50	8.29
45	7723-64-72	42	248	994	0.50	2.00	0.50	H-Y	0.75	21.23	8.58
46	7723-34-75	52	249	1003	0.75	2.00	0.25	H-Y	0.75	22.19	8.88
47	7723-36-81	45	248	1035	0.50	2.00	0.50	H-Y	0.25	25.98	8.84
48	7723-36-79	44	248	1033	0.50	2.00	0.50	H-Y	0.25	27.49	7.53
49	7723-33-67	50	249	1060	0.00	2.00	1.00	H-Y	0.75	31.75	12.27
50	7723-33-68	51	249	1064	0.00	2.00	1.00	H-Y	0.75	32.77	12.34
51	7723-37-85	46	248	1013	0.75	2.00	0.25	H-Y	0.25	34.81	7.31
52	7723-37-87	47	248	1026	0.75	2.00	0.25	H-Y	0.25	55.48	7.41
53	7893-85-12	62	288	30	0.50	0.00	1.50	13%AL ₂ O ₃ /SiO ₂	0.18	15.53	2.63
54	7893-93-15	67	290	930	0.75	2.00	0.25	13%AL ₂ O ₃ /SiO ₂	2.20	16.97	13.39
55	7893-85-11	54	287	30	0.50	0.00	0.50	13%AL ₂ O ₃ /SiO ₂	0.18	17.16	2.63
57	7893-93-16	68	290	930	0.75	2.00	0.25	13%AL ₂ O ₃ /SiO ₂	2.20	18.73	9.12
59	7893-83-06	53	287	30	0.00	0.00	1.00	13%AL ₂ O ₃ /SiO ₂	0.18	25.08	2.34
60	7893-85-13	63	288	890	0.50	2.00	0.50	13%AL ₂ O ₃ /SiO ₂	0.17	26.69	9.26
61	7893-83-05	57	288	30	0.00	0.00	1.00	13%AL ₂ O ₃ /SiO ₂	0.18	27.87	2.30
62	7893-85-14	64	289	890	0.50	2.00	0.50	13%AL ₂ O ₃ /SiO ₂	1.17	28.99	9.17
63	7893-93-17	65	289	930	0.75	2.00	0.25	13%AL ₂ O ₃ /SiO ₂	1.10	32.45	8.44
64	7893-93-18	66	289	930	0.75	2.00	0.25	13%AL ₂ O ₃ /SiO ₂	1.10	33.83	8.28
65	7893-82-04	56	288	975	0.00	0.00	1.00	13%AL ₂ O ₃ /SiO ₂	0.18	50.67	3.83
66	7893-82-03	55	288	970	0.00	0.00	1.00	13%AL ₂ O ₃ /SiO ₂	0.18	52.45	3.64

N-이소프로필 아닐린의 전환

RS	경로	아닐린 몰%	N-IPA 아닐린 몰%	2-IPA 아닐린 몰%	4-IPA 아닐린 몰%	N, 2-DIPA 아닐린 몰%	2, 4-DIPA 아닐린 몰%	2, 6-DIPA 아닐린 몰%	2, 4, 6-TIPA 아닐린 몰%	2, 4, 6-TIPA 아닐린 몰%	전환
O-P											
1	5	56.66	36.36	3.78	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.97	>40
2	20	57.32	35.59	3.42	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	7.09	>40
3	22	72.59	17.75	7.42	0.51	0.00	0.00	0.00	0.00	9.66	14.55
4	9	72.33	15.29	10.08	0.71	0.00	0.00	0.00	0.00	12.38	14.27
5	23	69.12	18.27	10.10	0.00	0.42	0.00	0.54	0.00	12.61	>40
6	6	83.98	2.10	9.21	1.13	0.00	0.00	0.00	0.00	13.92	8.13
7	7	84.89	0.72	9.06	1.14	0.00	0.00	0.00	0.00	14.38	7.93
8	21	53.39	27.10	13.61	0.00	1.10	0.46	1.43	0.00	19.52	35.08
9	2	74.80	1.62	13.78	1.67	0.00	0.55	0.45	0.00	23.58	6.40
10	1	72.91	2.93	14.07	1.69	0.00	0.60	0.51	0.00	24.16	6.37
11	3	41.85	29.38	18.16	0.00	2.52	0.99	3.87	0.00	28.76	24.83
12	18	53.34	16.37	20.75	1.66	1.78	1.23	1.47	0.00	30.29	8.29
13	19	53.72	15.58	24.45	1.69	1.75	1.17	1.42	0.00	30.70	8.61
14	8	47.84	19.18	23.67	0.00	2.36	0.98	5.23	0.00	32.98	31.82
15	4	40.71	18.62	26.44	0.00	3.67	1.50	7.96	0.45	40.66	9.45
20	10	29.42	8.30	39.30	0.73	3.60	2.02	14.30	1.28	62.28	14.19
21	11	17.81	5.39	43.65	1.20	4.08	2.16	19.66	1.54	76.80	13.74
22	12	16.97	5.39	48.76	1.17	4.68	2.20	18.99	1.68	77.63	14.35
23	13	16.68	5.31	48.24	1.07	4.88	2.15	18.78	1.32	78.01	15.82
24	15	14.89	4.69	51.33	1.16	5.15	1.27	20.54	1.56	80.42	19.35
25	14	13.79	4.40	50.27	1.20	5.08	2.18	21.78	1.63	81.81	15.39
26	17	12.25	3.90	50.03	1.28	5.16	2.31	23.94	1.84	83.85	14.57
27	16	12.11	3.88	49.54	1.30	5.11	2.29	24.18	1.87	84.02	14.47
28	38	40.17	55.34	1.80	0.00	1.53	0.00	0.00	0.00	4.48	>40
29	37	40.23	55.20	1.75	0.00	1.60	0.00	0.00	0.00	4.57	>40
30	36	38.39	56.70	1.80	0.48	1.79	0.00	0.00	0.00	4.91	7.47
31	48	73.31	21.68	1.82	0.64	0.39	0.00	0.00	0.00	5.01	3.43
32	35	62.97	31.08	2.70	1.19	0.57	0.00	0.41	0.00	5.95	3.10
33	34	61.14	30.63	3.57	1.15	1.03	0.00	0.99	0.00	8.22	4.87
34	30	52.21	39.39	2.97	2.32	0.88	0.00	0.00	0.00	8.40	1.66
35	32	31.18	60.06	2.80	1.40	1.63	0.42	0.54	0.00	8.76	2.72
36	49	68.30	22.72	5.50	0.90	1.15	0.00	0.00	0.00	8.97	7.36

37	28	63.97	26.59	2.77	3.21	0.56	0.16	0.30	0.00	9.44	1.08
38	29	62.85	27.64	2.91	3.30	0.56	0.00	0.33	0.00	9.51	1.15
39	31	53.29	37.12	3.63	2.72	1.00	0.00	0.32	0.00	9.60	1.82
40	33	30.02	59.97	3.48	1.44	2.27	0.37	0.57	0.00	10.01	3.49
41	43	76.47	13.13	6.68	0.81	0.60	0.00	0.34	0.00	10.40	9.43
42	40	66.21	21.64	7.20	1.23	1.49	0.00	0.38	0.00	12.16	7.36
43	39	63.70	23.09	7.96	1.11	1.75	0.00	0.38	0.00	13.22	9.09
44	41	57.77	22.74	13.02	1.65	2.53	0.35	1.04	0.00	19.50	8.29
45	42	55.54	23.23	14.47	1.76	2.94	0.41	1.25	0.00	21.23	8.58
46	52	62.87	14.94	14.48	1.51	2.16	0.62	2.33	0.00	22.19	8.88
47	45	51.09	22.93	14.94	1.64	3.79	0.91	3.84	0.00	25.98	8.84
48	44	50.34	22.18	18.56	2.41	3.66	0.85	2.33	0.00	27.49	7.53
49	50	31.37	36.88	16.46	1.44	8.87	0.97	4.22	0.00	31.75	12.27
50	51	30.32	36.91	16.18	1.46	10.00	1.03	4.49	0.00	32.77	12.34
51	46	49.36	15.83	19.23	1.99	3.78	1.67	6.88	0.42	34.81	7.31
52	47	25.90	18.62	28.29	2.62	7.13	3.21	13.11	0.73	55.48	7.41
53	62	76.44	8.03	11.61	3.30	0.63	1.72	0.97	0.00	15.53	2.63
54	67	63.67	19.35	11.48	1.16	3.04	0.00	1.00	0.00	16.97	13.39
55	54	76.09	6.75	12.67	3.51	0.61	1.96	1.12	0.00	17.16	2.63
57	68	61.67	19.61	12.21	1.23	3.29	0.60	1.18	0.00	18.73	9.12
59	53	60.45	14.47	14.47	3.86	2.00	3.39	2.15	0.71	25.08	2.34
60	63	42.05	31.26	11.34	1.22	6.76	0.93	1.80	0.00	26.69	9.26
61	57	58.88	13.25	14.40	3.73	1.95	3.57	2.29	0.80	27.87	2.30
62	64	40.48	30.52	13.14	1.38	7.61	1.13	2.21	0.00	28.99	9.17
63	65	48.47	19.08	19.44	1.58	5.41	1.53	3.56	0.26	32.45	8.44
64	66	46.95	19.22	19.74	1.56	5.74	1.68	3.81	0.29	33.83	8.28
65	56	33.23	16.05	24.31	2.95	7.35	5.49	6.86	1.63	50.67	3.83
66	55	33.23	14.33	24.96	2.80	6.47	5.92	7.15	1.88	52.45	3.64

표 30

촉매형에 의해 증가되는 오르토-파라의 비율로서 배열된 N-이소프로필아닐린의 전환
공급원의 몰비율

OBS	샘플 ID	경로	온도	압력	N	R	X	촉매	LHSV	전환	O-P
1	7893-73-86	5	348	900	0.50	0.00	0.50	G-AL ₂ O ₃	0.13	6.97	>40
2	7893-73-87	20	349	905	0.50	0.00	0.50	G-AL ₂ O ₃	0.13	7.09	>40
3	7893-75-94	23	349	910	0.75	2.00	0.25	G-AL ₂ O ₃	0.13	12.61	>40
4	7893-72-82	1	348	30	0.00	0.00	1.00	G-AL ₂ O ₃	0.13	24.16	6.37
5	7893-73-83	2	348	30	0.00	0.00	1.00	G-AL ₂ O ₃	0.13	23.58	6.40

8	7893-73-89	7	348	30	0.50	0.00	0.50	G-AL ₂ O ₃	0.13	14.38	7.93
9	7893-73-88	6	348	30	0.50	0.00	0.50	G-AL ₂ O ₃	0.13	13.92	8.13
10	7893-71-79	18	349	960	0.00	0.00	1.00	G-AL ₂ O ₃	0.13	30.29	8.29
12	7893-71-80	19	349	960	0.00	0.00	1.00	G-AL ₂ O ₃	0.13	30.70	8.61
14	7893-58-52	11	348	860	0.00	10.00	1.00	G-AL ₂ O ₃	0.13	76.80	13.74
15	7893-53-50	10	348	980	0.00	6.90	1.00	G-AL ₂ O ₃	0.18	62.28	14.19
16	7893-75-92	9	348	900	0.75	2.00	0.25	G-AL ₂ O ₃	0.13	12.38	14.27
17	7893-59-54	12	348	990	0.00	10.00	1.00	G-AL ₂ O ₃	0.13	77.63	14.35
18	7893-61-63	16	348	1000	0.40	10.00	0.60	G-AL ₂ O ₃	0.13	84.02	14.47
19	7893-75-93	22	349	910	0.75	2.00	0.25	G-AL ₂ O ₃	0.13	9.66	14.55
20	7893-61-65	17	348	1000	0.40	10.00	0.60	G-AL ₂ O ₃	0.13	83.85	14.57
21	7893-60-59	14	348	990	0.40	10.00	0.60	G-AL ₂ O ₃	0.13	81.81	15.39
22	7893-59-56	13	348	990	0.00	10.00	1.00	G-AL ₂ O ₃	0.13	78.01	15.82
23	7893-60-61	15	348	980	0.40	10.00	0.60	G-AL ₂ O ₃	0.13	80.42	19.35
24	7893-72-85	4	348	960	0.00	2.00	1.00	G-AL ₂ O ₃	0.13	40.68	19.45
25	7893-72-84	3	348	955	0.00	2.00	1.00	G-AL ₂ O ₃	0.13	28.76	24.83
26	7893-74-91	8	348	925	0.50	2.00	0.50	G-AL ₂ O ₃	0.13	32.98	31.82
27	7893-74-90	21	349	930	0.50	2.00	0.50	G-AL ₂ O ₃	0.13	19.52	35.08
28	7723-31-59	37	248	1076	0.00	2.00	1.00	H-Y	1.50	4.57	>40
29	7723-31-60	38	248	1073	0.00	2.00	1.00	H-Y	1.50	4.48	>40
30	7723-29-50	28	247	40	0.50	0.00	0.50	H-Y	0.18	9.44	1.08
31	7723-29-51	29	247	40	0.50	0.00	0.50	H-Y	0.18	9.51	1.15
32	7723-29-52	30	247	1067	0.50	0.00	0.50	H-Y	0.18	8.40	1.66
33	7723-30-53	31	247	1068	0.50	0.00	0.50	H-Y	0.18	9.60	1.82
34	7723-30-54	32	247	50	0.00	0.00	1.00	H-Y	0.18	8.76	2.72
35	7723-38-89	35	247	1013	0.00	0.00	1.00	H-Y	0.18	5.95	3.10
36	7723-32-64	48	249	1014	0.50	2.00	0.50	H-Y	1.83	5.01	3.43
37	7723-30-56	33	247	50	0.00	0.00	1.00	H-Y	0.18	10.01	3.40
38	7723-38-88	34	247	1014	0.00	0.00	1.00	H-Y	0.18	8.22	3.87
39	7723-37-85	46	248	1013	0.75	2.00	0.25	H-Y	0.25	34.81	7.31
40	7723-33-70	40	248	999	0.50	2.00	0.50	H-Y	0.75	12.16	7.36
41	7723-32-65	49	249	1015	0.50	2.00	0.50	H-Y	1.83	8.97	7.36
42	7723-37-87	47	248	1026	0.75	2.00	0.25	H-Y	0.25	55.48	7.41
43	7723-31-58	36	248	1071	0.00	2.00	1.00	H-Y	1.50	4.91	7.47
44	7723-36-79	44	248	1033	0.50	2.00	0.50	H-Y	0.25	27.49	7.53
45	7723-34-71	41	248	997	0.50	2.00	0.50	H-Y	0.75	19.50	8.29
46	7723-34-72	42	248	994	0.50	2.00	0.50	H-Y	0.75	21.23	8.58
47	7723-36-81	45	248	1035	0.50	2.00	0.50	H-Y	0.25	25.98	8.84

48	7723-34-75	52	249	1003	0.75	2.00	0.25	H-Y	0.75	22.19	8.88
49	7723-32-66	39	248	1038	0.50	2.00	0.50	H-Y	1.83	13.22	9.09
50	7723-34-74	43	248	999	0.75	2.00	0.25	H-Y	0.75	10.40	9.43
51	7723-33-67	50	249	1060	0.00	2.00	1.00	H-Y	0.75	31.75	12.27
52	7723-33-68	51	249	1054	0.00	2.00	1.00	H-Y	0.75	32.77	12.34
53	7893-83-05	57	288	30	0.00	0.00	1.00	13%AL ₂ O ₃ /SiO ₂	0.18	27.87	2.30
54	7893-83-06	53	287	30	0.00	0.00	1.00	13%AL ₂ O ₃ /SiO ₂	0.18	25.08	2.34
55	7893-85-12	62	288	30	0.50	0.00	0.50	13%AL ₂ O ₃ /SiO ₂	0.18	15.53	2.63
56	7893-85-11	54	287	30	0.50	0.00	0.50	13%AL ₂ O ₃ /SiO ₂	0.18	17.16	2.63
57	7893-82-03	55	288	970	0.00	0.00	1.00	13%AL ₂ O ₃ /SiO ₂	0.18	52.45	3.64
58	7893-82-04	56	288	975	0.00	0.00	1.00	13%AL ₂ O ₃ /SiO ₂	0.18	50.67	3.83
63	7893-93-18	66	289	930	0.75	2.00	0.25	13%AL ₂ O ₃ /SiO ₂	1.10	33.83	8.28
64	7893-93-17	65	289	930	0.75	2.00	0.25	13%AL ₂ O ₃ /SiO ₂	1.10	32.45	8.44
65	7893-93-16	68	290	930	0.75	2.00	0.25	13%AL ₂ O ₃ /SiO ₂	2.20	18.73	9.12
66	7893-85-14	64	289	890	0.50	2.00	0.50	13%AL ₂ O ₃ /SiO ₂	1.17	28.99	9.17
67	7893-85-13	63	288	890	0.50	2.00	0.50	13%AL ₂ O ₃ /SiO ₂	1.17	26.69	9.26
68	7893-93-15	67	290	930	0.75	2.00	0.25	13%AL ₂ O ₃ /SiO ₂	2.20	16.97	13.39

표 31

N-이소프로필 아닐린의 전환

BS	경로	아닐린 몰%	N-IPA 아닐린 몰%	2-IPA 아닐린 몰%	4-IPA 아닐린 몰%	N, 2-DIPA 아닐린 몰%	2, 4-DIPA 아닐린 몰%	2, 6-DIPA 아닐린 몰%	2, 4, 6-TIPA 아닐린 몰%	2, 4, 6-TIPA 아닐린 몰%	전환
O-P											
1	5	56.65	36.36	3.78	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	6.97	>40
2	20	57.32	35.59	3.42	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	7.09	>40
3	23	69.12	18.27	10.10	0.00	0.42	0.00	0.54	0.00	12.61	>61
4	1	72.91	2.93	14.07	1.69	0.00	0.60	0.51	0.00	24.16	6.37
5	2	74.80	1.62	13.78	1.67	0.00	0.55	0.45	0.00	23.58	6.40
8	7	84.89	0.72	9.06	1.14	0.00	0.00	0.00	0.00	14.38	7.93
9	6	83.98	2.10	9.21	1.13	0.00	0.00	0.00	0.00	13.92	8.13
10	18	53.34	16.37	20.75	1.66	1.78	1.23	1.47	0.00	30.29	8.29
12	19	53.72	15.58	21.45	1.69	1.75	1.17	1.42	0.00	30.70	8.61
14	11	17.81	5.39	43.65	1.20	4.08	2.16	19.66	1.54	76.80	13.74
15	10	29.42	8.30	39.30	0.73	3.60	2.02	14.30	1.28	62.28	14.19
16	9	72.33	15.29	10.08	0.71	0.00	0.00	0.00	0.00	12.38	14.27
17	12	16.97	5.39	48.76	1.17	4.68	2.20	18.99	1.68	77.63	14.35
18	16	12.11	3.88	48.54	1.30	5.11	2.29	24.18	1.87	84.02	14.47
19	22	72.59	17.75	7.42	0.51	0.00	0.00	0.00	0.00	9.66	14.55

20	17	12.25	3.90	50.03	1.28	5.16	2.31	23.94	1.84	83.85	14.57
21	14	13.79	4.40	50.27	1.20	5.08	2.18	21.78	1.63	81.81	15.39
22	13	16.68	5.31	48.24	1.07	4.88	2.15	18.78	1.32	78.01	15.82
23	15	14.89	4.69	51.33	1.16	5.15	1.27	20.54	1.56	80.42	19.35
24	4	40.71	18.62	26.44	0.00	3.67	1.50	7.96	0.45	40.66	19.45
25	3	41.85	29.38	18.16	0.00	2.52	0.99	3.87	0.00	28.76	24.83
26	8	47.84	19.18	23.67	0.00	2.36	0.98	5.23	0.00	32.98	31.82
27	21	53.39	27.10	13.61	0.00	1.10	0.46	1.43	0.00	19.52	35.08
28	37	40.23	55.20	1.75	0.00	1.60	0.00	0.00	0.00	4.57	>40
29	38	40.17	55.34	1.80	0.00	1.53	0.00	0.00	0.00	4.48	>40
30	28	63.97	26.69	2.77	3.21	0.56	0.16	0.30	0.00	9.44	1.08
31	29	62.85	27.64	2.91	3.30	0.56	0.06	0.33	0.00	9.51	1.15
32	30	52.21	39.39	2.97	2.32	0.88	0.00	0.00	0.00	8.40	1.66
33	31	53.29	37.12	3.63	2.72	1.00	0.00	0.32	0.00	9.60	1.82
34	32	31.18	60.06	2.80	1.40	1.63	0.42	0.54	0.00	8.76	2.72
35	35	62.97	31.08	2.70	1.19	0.57	0.00	0.41	0.00	5.95	3.10
36	48	73.31	21.68	1.82	0.64	0.39	0.00	0.00	0.00	5.01	3.43
37	33	30.02	59.97	3.48	1.44	2.27	0.37	0.57	0.00	10.01	3.49
38	34	61.14	30.63	3.67	1.15	1.03	0.00	0.99	0.00	8.22	4.87
39	46	49.36	15.83	19.23	1.99	3.78	1.67	6.88	0.42	34.81	7.31
40	40	66.21	21.64	7.20	1.23	1.49	0.00	0.38	0.00	12.16	7.36
41	49	68.30	22.72	5.50	0.90	1.15	0.00	0.00	0.00	8.97	7.36
42	47	25.90	18.62	28.29	2.62	7.13	3.21	13.11	0.73	55.48	7.41
43	36	38.39	56.70	1.80	0.48	1.79	0.00	0.00	0.00	4.91	7.47
44	44	50.34	22.18	18.58	2.41	3.66	0.85	2.33	0.06	27.49	7.53
45	41	57.77	22.74	13.02	1.05	2.53	0.35	1.04	0.00	19.50	8.29
46	42	55.54	23.23	14.47	1.76	2.94	0.41	1.25	0.00	21.23	8.58
47	45	51.09	22.93	14.94	1.64	3.79	0.91	3.84	0.00	25.98	8.84
48	52	62.87	14.94	14.48	1.51	2.16	0.62	2.33	0.00	22.19	8.88
49	39	63.70	23.09	7.96	1.11	1.75	0.00	0.38	0.00	13.22	9.09
50	43	76.47	13.13	6.68	0.81	0.60	0.00	0.34	0.00	10.40	9.43
51	50	31.37	36.88	16.46	1.44	8.87	0.97	4.22	0.00	31.75	12.27
52	51	30.32	36.91	16.18	1.46	10.00	1.03	4.49	0.00	32.77	12.34
53	57	58.88	13.25	14.40	3.73	1.95	3.57	2.29	0.80	27.87	2.30
54	53	60.45	14.47	11.47	3.86	2.00	3.39	2.15	0.71	25.08	2.34
55	62	76.44	8.03	11.61	3.30	0.63	1.72	0.97	0.00	15.53	2.63
56	54	76.09	6.75	12.67	3.51	0.61	1.96	1.12	0.00	17.16	2.63
57	55	33.23	14.33	24.96	2.80	6.47	5.92	7.15	1.88	52.45	3.64
58	56	33.28	16.05	24.31	2.95	7.35	5.49	6.86	1.63	50.67	3.83
63	66	46.95	19.22	19.74	1.56	5.74	1.68	3.81	0.29	33.83	8.28
64	65	48.47	19.08	19.44	1.58	5.41	1.53	3.56	0.26	32.45	8.44
65	68	61.67	19.61	12.21	1.23	3.29	0.60	1.18	0.00	18.73	9.12
66	64	40.48	30.52	13.14	1.38	7.61	1.13	2.21	0.00	28.99	9.17
67	63	42.05	31.26	11.34	1.22	6.76	0.93	1.80	0.00	26.69	9.26
68	67	63.67	19.35	11.48	1.16	3.04	0.00	1.00	0.00	16.97	13.39

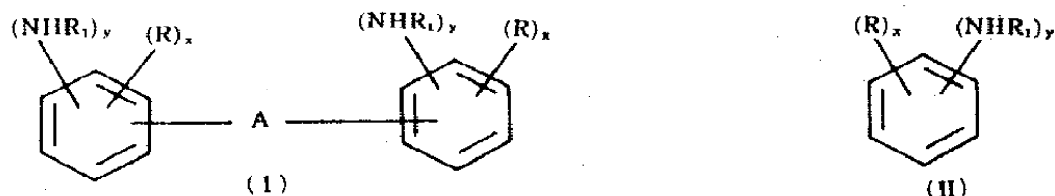
상기표에서, N-알킬레이트를 오르토-알킬레이트로 전환시키는 것에 대해서 H-Y제올라이트가 뛰어난

활성을 가짐을 알 수 있다. 다른 촉매에 비하여 저온에서 높은 전환이 산출된다. H-Y촉매는 N-알킬레이트의 전환에 있어서의 LHSV의 영향을 받는다. 체류시간에 따른 전환의 정도로 용이하게 알 수 있다. 더 긴 체류시간 즉 낮은 LHSV에서 N-알킬레이트의 높은 전환이 얻어진다. 경로 51과 36(OBS 46과 50)을 비교 하시오. 상기 표에서 온도와 공간 속도에 따라 비교해 보면 H-Y에서가 감마-알루미나 및 실리카-알루미나에 의하여 산출된 것보다 더 높은 전환이 산출됨을 알 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

하기식(I) 또는 (II)의 알킬화가 가능한 방향족 아민을 산성도가 적어도 0.3인 산성과 결정성 분자체의 존재하에서 지방족 아시클릭 또는 시클릭 모노올레핀을 방향족 아민과 접촉시키는 것으로 구성된 방향족 아민의 알킬화 공정.



상기식에서 R은 수소, C₁₋₁₀ 알킬, 할로겐, 페닐, 알콕시, 에스테르 또는 니트릴 ; R₁은 수소 또는 C₁₋₁₀ 알킬, X는 0, 1 또는 2; A는 C₀₋₄ 알킬렌 또는 NH, Y는 하나의 Y가 식(I)에서 0인 경우를 제외하고는 1 또는 2.

청구항 2

제1항에 있어서, 산성의 분자체가 교환 가능한 면을 가지며 상기면이 실질적으로 수소 이온 또는 희토류 금속 양이온에 의해 밀집되어지는 알킬화 공정.

청구항 3

제2항에 있어서, 산성의 결정성 분자체가 산성의 결정성 알루미늄-실리케이트인 알킬화 공정.

청구항 4

제3항에 있어서, 올레핀이 C₂-C₁₂지방족 아시클릭 또는 클릭 올레핀인 알킬화 공정.

청구항 5

제4항에 있어서, 반응온도가 50-425℃인 알킬화 공정.

청구항 6

제5항에 있어서, 반응을 50-3000psig의 압력하에서 진행시키는 알킬화 공정.

청구항 7

제6항에 있어서, 올레핀과 방향족 아민의 비율이 약 1-10 : 1인 알킬화 공정.

청구항 8

제7항에 있어서, R이 C₁이고 X가 1 또는 2인 알킬화 공정.

청구항 9

제 8항에 있어서, R₁인 수소인 알킬화 공정.

청구항 10

제1항에 있어서, 식(I)과 (II)의 Y가 1 또는 2인 알킬화 공정.

청구항 11

제6항에 있어서, 반응온도가 300℃를 넘지 않고 촉매의 산성도가 최소한 1인 알킬화 공정.

청구항 12

제11항에 있어서, 올레핀이 C₄-C₆올레핀인 알킬화 공정.

청구항 13

제8항에 있어서, 올레핀이 이소부티렌, 이소아밀렌, 시클로헥센으로 구성된 군에서 선택되어지는 알킬화 공정.

청구항 14

제13항에 있어서, 결정성 알루미늄-실리케이트가 모데나이트, 오프레타이트, 제올라이트 X, Y와 K로

구성된 군에서 선택되어지는 알킬화 공정.

청구항 15

제14항에 있어서, 방향족 아민이 식(II)의 화합물인 알킬화 공정.

청구항 16

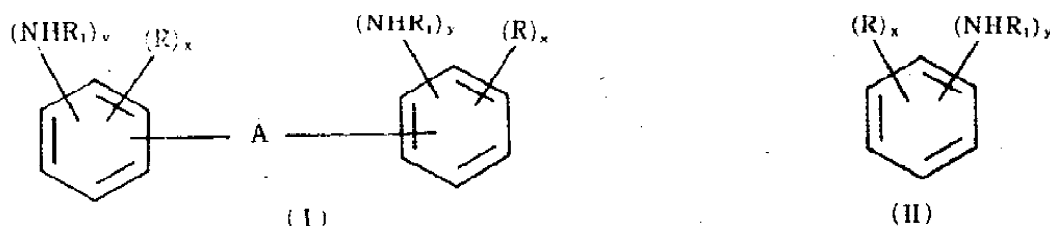
제15항에 있어서, 방향족 아민이 톨루엔 디아민, 톨루이딘, 아닐린 또는 상기 방향족 아민의 할로겐화 유도체인 알킬화 공정.

청구항 17

제16항에 있어서, 촉매가 H-Y제올라이트인 알킬화 공정.

청구항 18

하기식(I)과(II)로 나타내어지는, 방향족 아민상의 아민기에 대해 오르토와 파라위치 모두에 활성 수소원자를 갖는 방향족 아민을 200℃에서 1g의 분자체에 비가역적으로 흡착된 암모니아의 양으로 측정했을때, 산성도 인자가 과소한 0.3인 산성의 결정성 분자체의 존재하에서 C₂-C₁₂ 모노올레핀과 반응시키는 것으로 구성되었으며, 아민의 알킬화 방향족 아민으로의 전환이 매우 높으며, 오르토 알킬화된 방향족 아민의 선택이 매우 높은, 촉매시스템의 존재하에서 방향족 아민과 올레핀을 접촉시켜 방향족 아민을 알킬화하는 공정.



상기식에서 R은 수소, C₁₋₆ 알킬, R₁은 수소 또는 C₁₋₈알킬 ; X는 0, 1 또는 2 ; Y는 1, A는 C₀₋₄알킬렌 또는 NH.

청구항 19

제18항에 있어서, 결정성 분자체가 수소 또는 회토류 금속 이온과 교환 가능한 알킬화 공정.

청구항 20

제19항에 있어서, 올레핀과 방향족 아민의 몰 비율이 1-10 : 1이고, 방향족 아민이 식(II)의 화합물이며 R₁이 수소, R이 수소 또는 C₁인 알킬화 공정.

청구항 21

제20항에 있어서, 방향족 아민이 아닐린이고, 올레핀이 에틸렌, 프로필렌, 이소부틸렌 또는 시클로헥센인 알킬화 공정.

청구항 22

제21항에 있어서, 올레핀이 이소부틸렌이고, 반응온도가 75-240℃인 알킬화 공정.

청구항 23

제21항에 있어서, 올레핀이 시클로헥센이고 반응온도가 125-250℃인 알킬화 공정.

청구항 24

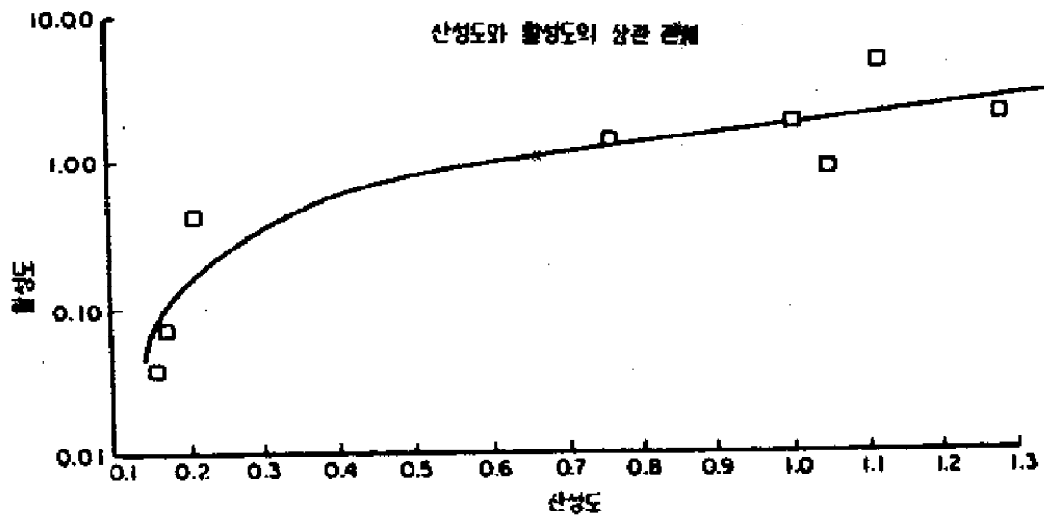
제21항에 있어서, 올레핀이 에틸렌이고 반응온도가 250-300℃인 알킬화 공정.

청구항 25

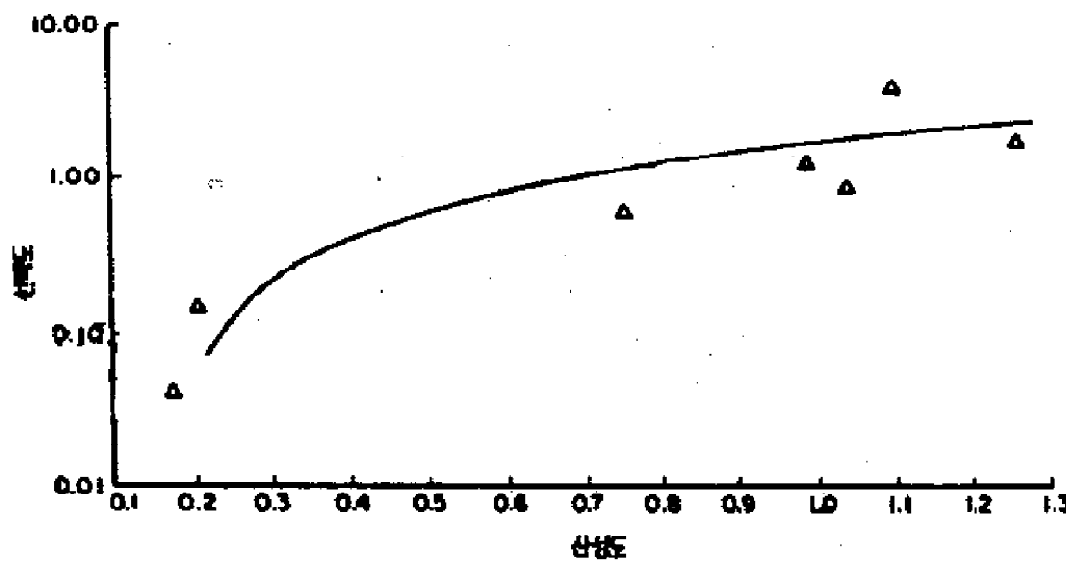
제21항에 있어서, 올레핀이 에틸렌이고 반응온도가 250-425℃인 알킬화 공정.

도면

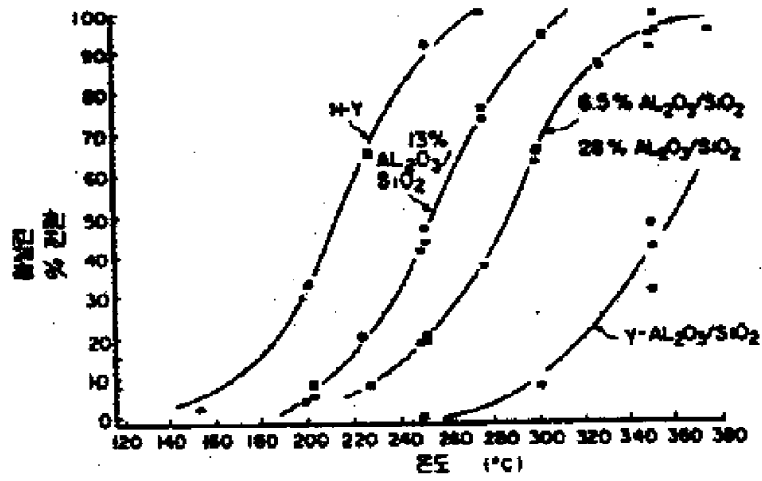
도면1



도면2



도면3



압력 = 800 - 900 PSIG
 LHSV (하일린) = 0.250 HR⁻¹
 하일린 / 프탈산 또는 공극 = 1 : 10