(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl. [7]
C07D 487/08

(11) 공개번호 특2002-0046226
(43) 공개일자 2002년06월20일

(21) 출원번호 10-2001-0078510
(22) 출원일자 2001년12월12일

(30) 우선권주장 10061863.4 2000년12월12일 독일(DE)

(71) 출원인 바스프 악티엔게젤샤프트
스타르크, 카르크
독일 데-67056 루드빅샤펜 칼-보쉬-스트라쎄 38

(72) 발명자 프라우엔크론,마티아스
독일67061루드빅샤펜자를란트스트라쎄127
슈타인,베른트
독일64342제하임-유겐하임임그룬트9아

(74) 대리인 주성민
김영

심사청구 : 없음

(54) 트리에틸렌디아민 (TEDA)의 제조 방법

요약

본 발명은 제올라이트 촉매의 존재하에 에틸렌디아민 (EDA)을 반응시킴으로써 트리에틸렌디아민 (TEDA)을 제조하는 방법으로써, 제올라이트 촉매가 산화물로서 산화 상태 II, III 또는 IV의 1종 이상의 금속 M을 포함하고, M이 Al인 경우에는 SiO_2/M_2O_3의 몰비가 1400:1보다 크고, M이 산화 상태 II의 금속이거나 또는 M이 산화 상태 II의 2종 이상의 금속인 경우에는 SiO_2/MO의 몰비가 100:1보다 크고, M이 산화 상태 III의 금속이거나 또는 M이 산화 상태 III의 2종 이상의 금속인 경우에는 SiO_2/M_2O_3의 몰비가 100:1보다 크고, M이 산화 상태 IV의 금속이거나 또는 M이 산화 상태 IV의 2종 이상의 금속인 경우에는 SiO_2/MO_2의 몰비가 10:1보다 크며, 반응 온도가 250 내지 500℃인 TEDA의 제조 방법에 관한 것이다.

색인어
제올라이트, 에틸렌디아민, 트리에틸렌디아민

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 제올라이트 촉매의 존재하에 에틸렌디아민 (EDA)을 반응시킴으로써 트리에틸렌디아민 (TEDA)을 제조하는 방법에 관한 것이다.

트리에틸렌디아민 (TEDA = DABCO (등록상표) = 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄)은 중요한 염기성 화학물질이며, 그 중에서도 약제 및 플라스틱의 제조에 이용되고, 특히 폴리우레탄 제조에 있어서 촉매로 이용된다.

TEDA의 공지된 제조 방법은 출발 물질 및 촉매의 특성에 따라 본질적으로 다르다. 기본적으로 사용된 출발 물질이 바람직한 염기성 화학물질, 예를 들어 모노에탄올아민 (MEOA) 또는 에틸렌디아민 (1,2-디아미노에탄, EDA)인 것이 유리하다. 그러나, 통상적인 방법은 특히 출발 물질 EDA에 대한 매우 낮은 선택성을 갖는 것으로 입증되었다. 또한, 환형화 반응 동안에 형성된 불순물을 제거하기가 어려우며, 결과적으로 이들 방법은 산업적으로 정립되지 못했다.

US 3,285,920호 (H.G. Muhlbauer 등, Jefferson Chemical Co.)에 기재된 TEDA 및 피페라진 (이후 PIP라 칭함)의 동시 제조 방법은 2단계 반응으로서, 먼저 EDA, 에탄올아민 및(또는) 그들의 올리고머를 암모니아 및 수소의 존재하에 금속-산화물 수소첨가반응 촉매를 이용한 환원성 아민화 방법으로 반응시켜 피페라진과 N-(베타-아미노에틸)피페라진의 혼합물을 수득하고, 그 다음으로 피페라진을 제거한 후에 잔류물을 포스페이트염 및 알루미노실리케이트와 같은 환형화 촉매의 존재하에 환형화시킨다. TEDA의 수율은 약 25%이고, PIP의 수율은 약 12%이다.

US-A-2,937,176호 (Houdry Process Corp.)는 실리카-알루미나와 같은 고체 산성 촉매의 존재하에 300 내지 500℃의 온도에서 알킬렌폴리아민 또는 알칸올아민의 기체 상 반응에 의해 TEDA를 제조하는 방법에 관한 것이다. 탄화수소, 바람직하게는 펜탄으로부터 결정화시킴으로써 TEDA를 정제한다.

DE-A-24 34 913호 (Shunan Petrochemicals) (대응 특허: US-A-3,956,329호)에는, 화학식 $a(M_{2/n}O)(Al_2O_3)\,m(SiO_2)$ (여기서, M은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 아연족 원소, H^+ 또는 NH_4^+ 이고, n은 양이온가이고, a는 1.0 ±0.5이고, m은 2 내지 12임)의 유형 A, X 및 Y의 제올라이트 상에서 반응시킴으로써 아민, 예컨대 N-아미노에틸피페라진, PIP 또는 EDA로부터 TEDA를 합성하는데 펜타실 제올라이트를 사용하는 것이 기재되어 있다. 목적하는 형태로 전환시키기 위해, 수소 양이온과의 이온 교환을 위해서는 염산 수용액으로 제올라이트를 처리하거나 또는 목적하는 금속 양이온과의 이온 교환을 위해서는 금속 할로겐화물로 제올라이트를 처리한다.

EP-A-158 319호 (Union Carbide Corp.)는 '고-실리카-제올라이트' 촉매의 존재하에 비환형 또는 헤테로시클릭 아민으로부터 1-아자비시클로[2.2.2]옥탄 및 1,4-디아자비시클로[2.2.2]옥탄을 제조하는 것에 관한 것이다.

EP-A-313-753호 (대응 출원: DE-A1-37 35 212호) 및 EP-A-312 734호 (대응 출원: DE-A1-37 35 214호) (둘다 Huels AG)에는 펜타실 유형의 제올라이트의 존재하에 에탄올아민 및(또는) 에틸렌디아민을 반응시킴으로써 PIP/TEDA 혼합물을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 이 방법에 따르면, 280 내지 380℃의 온도, 0.1 내지 10 h^{-1} 의 LHSV (액체 시간당 공간속도) 및 0.1 내지 10 bar의 절대 압력에서 반응 혼합물을 기체 형태로 고정층 촉매 상을 통과시킨다. 또한, 출발 물질을 희석제, 예를 들어 물과 함께 이용하는 것도 제안되었다. 최대 46%의 TEDA 선택률이 달성되었다.

EP-A-382 055호 (대응 출원: DE-A-39 03 622호, BASF AG)에 따르면, 액체 상 반응의 경우에는 100 내지 300℃의 반응 온도, 1 내지 5 bar의 압력 및 1 내지 10 h^{-1} 의 WHSV의 바람직한 반응 조건하에, 1,2-디아미노에탄 (EDA)과 0 내지 200 몰%의 피페라진을 알루미늄, 붕소, 갈륨 및(또는) 철 실리케이트 제올라이트 상에서 TEDA로 전환시킨다. 200 내지 400℃의 반응 온도, 0.5 내지 5 bar의 압력 및 1 내지 10 h^{-1} 의 WHSV하에 기체 상으로 반응을 수행하는 것이 바람직하다. 물과 같은 용매 또는 희석제를 첨가할 수도 있다. 바람직한 기체 상 방법에서는, TEDA의 수율이 70%까지 얻어진다. 특별한 제조 방법으로서, 제올라이트를 성형한 후 수성 염산으로 처리하고, 이어서 400 내지 500℃에서 하소시키는 것이 기재되어 있다.

EP-A-423 526호 (대응 출원: DE-A-39 34 459호, Bayer AG)에는 산성이 감소된 펜타실 유형의 제올라이트 상에서 EDA를 반응시킴으로써 TEDA 및 PIP를 제조하는 방법이 기재되어 있다. 이 출원에 따르면, 이러한 유형의 제올라이트는 모든 교환가능한 양이온의 50% 이상을 알칼리 금속 양이온으로 교환시킴으로써 수득할 수 있고, 이들은 제올라이트 구조에서 알루미늄을 구조적으로 동일하게 철로 교체한 것이다. 이 출원에 따르면, 이 방법에 의해 처리되지 않은 ZSM-5 촉매는 덜 안정한 것으로 입증되었다. 300 내지 400℃의 온도 및 0.03 내지 2.0 kg (EDA)/kg (제올라이트)/h의 WHSV에서 EDA 1 몰 당 2 내지 25 몰, 바람직하게는 5 내지 15 몰의 물을 포함하는 EDA/물 혼합물을 이용하여 반응을 수행한다. TEDA에 대한 선택률이 65%까지 달성되었다.

US-A-4,966,969호 (Idemitsu Kosan)에는 SiO_2/Al_2O_3의 비가 12보다 크고 공기하에 400 내지 600℃에서 하소된 펜타실 유형의 금속 실리케이트 상에서 100 내지 500℃의 반응 온도 및 3 bar의 압력에서 아민-함유 화합물, 예를 들어 모노에탄올아민, 에틸렌디아민, 피페라진 또는 피페라진 유도체로부터 TEDA를 제조하는 방법이 기재되어 있다.

US-A-5,041,548호 (Idemitsu Kosan Ltd)에는 특히 테트라알킬암모늄 화합물과 같은 유기 템플레이트의 존재하에 제조된 펜타실 제올라이트 (SiO_2/M_2O_3: 예를 들어 H-ZSM5, SiO_2/Al_2O_3 = 45 내지 90)를 이용하여 아민-함유 화합물, 예를 들어 모노에탄올아민, 에틸렌디아민 또는 피페라진의 반응을 통해 TEDA를 제조하는 방법이 제안되었다. 400℃에서 EDA/물 혼합물의 반응에서는, 45%의 TEDA 수율이 달성되었다. 유기 템플레이트 없이 제조된 펜타실 제올라이트는 350 내지 400℃에서 아민-함유 화합물의 반응에서는 상당히 불량한 TEDA 수율을 나타내었다.

EP-A-831 096호, EP-A-842 936호 및 EP-A-952 152호 (Air Products and Chemicals Inc.)에는 특이적으로 변형된 펜타실 제올라이트를 이용하여 EDA 또는 모노에탄올아민으로부터 TEDA를 제조하는 방법이 기재되어 있다:

EP-A-831 096호 (대응 특허: US-A-5,731,449호)에 따르면, 펜타실 제올라이트 (Na-ZSM5, SiO_2/Al_2O_3 = 160)를 가성 알칼리 용액으로 처리한 다음, NH_4NO_3 용액을 이용하여 H^+ 형태로 전환시키고 하소 (H-ZSM5, SiO_2/Al_2O_3 = 153)시킴으로써, 비처리 제올라이트와 비교할 때, 340℃에서 EDA/물 혼합물의 반응에서 명백한 불활성화 없이 TEDA에 대한 선택률을 23% 내지 56% 증가시킬 수 있고 32시간의 장기간 안정성을 달성할 수 있다. 이러한 효과는 가성 알칼리 용액으로 처리한 결과로서 제올라이트의 외부 바깥 표면 상에 있는 활성 중심 (히드록실기, IR 분광법으로 분석)이 부동화된 것으로 설명된다.

EP-A-842-936호 (대응 특허: US-A-5,741,906호)에 따르면, 탈알루미늄제 (알루미늄 제거를 위한 킬레이트제, 예를 들면 옥살산)로 예비처리하여 펜타실 제올라이트 (H-ZSM5, SiO_2/Al_2O_3 = 180)의 외부 바깥 표면을 부동화시킬 수 있으며, 따라서 예를 들어 350℃에서 모노에탄올아민, 피페라진 및 물로부터 TEDA의 합성시에 비처리 제올라이트에 비해 선택률을 30%까지 달성할 수 있다.

EP-A-952 152호 (대응 특허: US-A-6,084,096호)에 따르면, 펜타실 제올라이트의 표면 부동화는 규소 화합물로 처리한 다음 하소시킴으로써 달성할 수 있다. 매우 미세결정질인 펜타실 제올라이트 (H-ZSM5, SiO_2/Al_2O_3 = 90, 결정 크기: 0.07 ㎛)를 에탄올 중의 테트라에톡시실란 용액으로 처리한 다음 하소시킴으로써, 예를 들어 340℃에서의 EDA/물 혼합물의 전환에서 TEDA 및 PIP에 대한 선택률이 비처리 물질에 비해 81% 내지 89% 증가될 수 있는데, 활성은 약간 저하되었다.

EP-A-842 935호 (대응 특허: US-A-5,756,741호) (Air Products and Chemicals Inc.)에는 먼저 피페라진이 풍부한 중간체를 환형화 반응에 의해 아미노 화합물로부터 제조한 다음, 예를 들어 펜타실 제올라이트 상에서 EDA를 첨가하여 상기 중간체를 TEDA로 전환시키는 2단계 방법이 기재되어 있다. 이 특별한 2단계 방법은 TEDA 합성에서 PIP 재순환의 필요성을 감소시키거나 심지어 필요없게 만든다고 기재되어 있다.

EP-A-1 041 073호 (Tosoh Corp.)는 아미노에틸기를 함유한 특정 화합물을 실리카/알루미나 비가 12 이상인 결정질 알루미노실리케이트와 접촉시켜 트리에틸렌디아민 및 피페라진을 제조하는 방법에 관한 것이다. 성형된 알루미노실리케이트를 500 내지 950℃, 바람직하게는 550 내지 850℃의 온도에서 1시간 이상 (바람직하게는 3시간) 동안 하소시킨다. 하소 후에 50 내지 80℃에서 3 내지 50시간 동안 수성 무기산으로 산처리한다.

US-A-4,289,881호 (Bayer AG; 대응 출원: EP-A-10 671호)에는 SiO_2 촉매의 존재하에 특정 피페라진 유도체로부터 TEDA를 제조하는 방법이 기재되어 있다.

DD-A-206 896호 (VEB Leuna-Werke)는 NH_3의 존재하에 다공성 SiO_2/Al_2O_3 촉매 상에서 N-(베타-아미노에틸)피페라진 및(또는) N-(베타-히드록시에틸)피페라진을 반응시켜 TEDA를 제조하는 방법에 관한 것이다.

더웬트 초록 (Derwent Abstract) 제1997-371381호 (RU-A-20 71 475호, AS Sibe Catalysis Inst.)에는 착화제 수용액으로 처리된 펜타실 제올라이트 상에서 모노에탄올아민으로부터 트리에틸렌디아민을 제조하는 것이 기재되어 있다.

RU-C1-21 14 849호 (Institute for Technology and Construction of Catalysis and Adsorption Processes using "Tseosite" Zeolite SO RAN) (더웬트 초록 제2000-036595호)에는 40 내지 300의 모듈러스 (SiO_2/Al_2O_3 몰비)를 갖는 펜타실 제올라이트 상에서 모노에탄올아민 (MEOA), EDA 및 PIP의 혼합물로부터 TEDA를 제조하는 방법이 기재되어 있다. 사용된 제올라이트를 알루미늄 킬레이트제 (EDTA, 술포살리실산, TMAOH)로 처리하여 탈알루미늄시킨다. 이 특허에는 상응하게 처리된 제올라이트 상에서 350 내지 450℃에서 MEOA/EDA, MEOA/PIP, EDA/PIP 및 DEA/MEOA/PIP 혼합물을 희석제로서 NH_3 또는 물과 (1:3 내지 10으로) 반응시키는 것이 상세하기 기재되어 있다. 반응 생성물을 비점 범위로의 정류에 의해 분리한다. 이어서, 160 내지 180℃ 범위로 냉각시키고 결정화시킨다. 모액은 출발 물질로서 재사용한다.

선행 기술의 방법의 공통된 특징은, TEDA 형성에 대한 선택성이 낮고, 반응기 공급물 중 희석제 또는 용매로서 물이 매우 많아서 경우에 따라 비경제적이고, 예를 들어 불활성화의 결과로서 촉매 유효 수명이 부적절하며, 경우에 따라 촉매 제조 및(또는) 변형이 복잡하다는 것이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은, 선행 기술에 비해 개선되고, 간단히 수행하고, 수율과 선택성이 높고 촉매 유효 수명이 길며, 피페라진의 불가피한 형성이 적고, 고순도, 높은 착색안정성 (즉, ISO 6271에서 낮은 색도, 이는 저장 시간 (예를 들어 6달, 12달 또는 그 이상)이 연장됨에 따라 작아짐) 및 높은 품질의 냄새 [즉, 가능하게는 TEDA의 고유 냄새만 있고, 5-원 고리를 갖는 환형의 포화 N-헤테로시클릭 화합물 또는 6-원 고리를 갖는 다른 환형의 포화 N-헤테로시클릭 화합물 (예를 들어, PIP 또는 N-에틸피페라진) 및(또는) 5- 또는 6-원 고리를 갖는 방향족 N-헤테로시클릭 화합물)의 냄새는 없음]를 갖는 TEDA를 수득하게 하는, 용이하게 이용가능한 출발 화합물로부터 TEDA를 제조하는 경제적인 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명자들은 이러한 목적이, 제올라이트 촉매의 존재하에 에틸렌디아민 (EDA)을 반응시킴으로써 트리에틸렌디아민 (TEDA)을 제조하는 방법으로써, 제올라이트 촉매가 산화물로서 산화 상태 II, III 또는 IV의 1종 이상의 금속 M을 포함하고, M이 Al인 경우에는 SiO_2/M_2O_3의 몰비가 1400:1보다 크고, M이 산화 상태 II의 금속이거나 또는 M이 산화 상태 II의 2종 이상의 금속인 경우에는 SiO_2/MO의 몰비가 100:1보다 크고, M이 산화 상태 III의 금속이거나 또는 M이 산화 상태 III의 2종 이상의 금속인 경우에는 SiO_2/M_2O_3의 몰비가 100:1보다 크고, M이 산화 상태 IV의 금속이거나 또는 M이 산화 상태 IV의 2종 이상의 금속인 경우에는 SiO_2/MO_2의 몰비가 10:1보다 크며, 반응 온도가 250 내지 500℃인 방법에 의해 달성됨을 발견하였다.

본 발명에 따른 방법은 회분식 또는 바람직하게는 연속식으로 수행할 수 있다.

본 발명에 따른 방법은 액체 상 또는 바람직하게는 기체 상으로 수행할 수 있다.

용매 또는 희석제의 존재하에 반응을 수행하는 것이 바람직하다.

적합한 용매 또는 희석제의 예로는, 탄소원자수가 2 내지 12인 비환형 또는 환형 에테르, 예컨대 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디-n-프로필 에테르 또는 그들의 이성질체, MTBE, THF, 피란, 또는 락톤, 예컨대 감마-부티로락톤, 폴리에테르, 예컨대 모노글라임, 디글라임 등, 방향족 또는 지방족 탄화수소, 예컨대 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 펜탄, 시클로펜탄, 헥산 및 석유 에테르, 또는 그들의 혼합물이 있고, 또한 특히 N-메틸피롤리돈 (NMP), 물, 또는 상기한 유형의 수성 유기 용매 또는 희석제가 있다. 암모니아 또한 적합한 용매 또는 희석제이다.

특히 바람직한 용매 또는 희석제, 특히 용매는 물이다.

기체 상으로 반응을 수행할 때 적합한 희석제는 또한 불활성 기체, 예컨대 질소 (예를 들어, 반응기 공급물의 포화량을 넘어서) 또는 아르곤이다. 기체 상 반응은 암모니아의 존재하에 수행하는 것이 바람직하다.

예를 들어, 사용된 EDA를 기준으로 2 내지 1200 중량%, 특히 12 내지 1200 중량%, 특히 14 내지 300 중량%, 매우 특히 23 내지 300 중량%의 용매 또는 희석제의 존재하에 반응을 수행한다.

예를 들어, 본 방법에 사용된 출발 혼합물 또는 반응기 공급물 (= 연속식 공정의 경우에는 출발 물질 스트림)은 5 내지 80 중량%, 특히 10 내지 80 중량%, 특히 바람직하게는 20 내지 70 중량%, 매우 특히 바람직하게는 20 내지 65 중량%의 EDA, 및 2 내지 60 중량%, 특히 10 내지 60 중량%, 특히 바람직하게는 15 내지 60 중량%, 특히 20 내지 50 중량%의 용매(들) 및 희석제(들)을 포함한다.

본 발명의 방법에 따른 특별한 실시태양에서는, EDA와, 2-아미노에틸기, -HN-CH_2-CH_2-를 각각 함유하는 1종 이상의 아민 화합물을 반응시킨다.

이러한 유형의 아민 화합물은 바람직하게는 에탄올아민, 예를 들어, 모노에탄올아민 (MEOA), 디에탄올아민 (DEOA) 또는 트리에탄올아민 (TEOA), 피페라진 (PIP), 디에틸렌트리아민 (DETA), 트리에틸렌테트라민 (TETA), 트리(2-아미노에틸)아민, N-(2-아미노에틸)에탄올아민 (AEEA) 및 피페라진 유도체, 예를 들어 N-(2-히드록시에틸)피페라진 (HEP) 및 N-(2-아미노에틸)피페라진 (AEPIP)이다.

PIP가 특히 바람직하다.

특별한 실시태양에서, 반응기 공급물 중 이들 아민 화합물의 함량 (총량)은 일반적으로 사용된 EDA를 기준으로 각각 1 내지 1000 중량%, 바람직하게는 3 내지 250 중량%, 특히 7 내지 250 중량%이다.

예를 들어, 본 방법에 사용된 출발 혼합물 또는 반응기 공급물 (= 연속식 공정의 경우에는 출발 물질 스트림)은 (총량으로) 0.5 내지 50 중량%, 바람직하게는 2 내지 50 중량%, 특히 5 내지 50 중량%의 이들 아민 화합물을 포함한다.

특별한 실시태양에서 MEOA를 사용하면 반응기 생성물 (= 연속식 공정의 경우에는 생성물 스트림)로부터 쉽게 제거될 수 없는 부산물이 출발 물질 또는 반응기 공급물에서 형성될 수 있는 것이 확인되었기 때문에, 출발 혼합물 또는 반응기 공급물에서 이 아민 화합물의 함량은 사용된 EDA를 기준으로 1 내지 50 중량%인 것이 바람직하다.

반응 후에, 형성된 생성물을 통상적인 방법, 예를 들어 증류 및(또는) 정류에 의해 반응 생성물 혼합물로부터 단리하고, 미반응 출발 물질을 상기 반응에 재공급할 수 있다.

따라서, 본 발명에 따른 방법으로부터 반응 생성물 혼합물 중에서 생성된 PIP를 예를 들어 증류를 통해 그로부터 제거하여 상기 반응에 재공급할 수 있다.

본 방법의 특별한 이점은, 반응 생성물 혼합물을 후처리할 때 얻어진 TEDA 및 피페라진 둘다를 함유하는 중간체 분획, 및 예를 들어 N-(2-히드록시에틸)피페라진 (HEP), N-(2-아미노에틸)피페라진 (AEPIP), 디에틸렌트리아민 (DETA), 트리에틸렌테트라민 (TETA), 트리(2-아미노에틸)아민 및(또는) N-(2-아미노에틸)에탄올아민 (AEEA)를 함유하는 분획을 상기 반응에 다시 재공급할 수 있다는 것이다.

또한, 다른 아민 환형화/축합 반응으로부터 불가피하게 형성된 다른 아민 화합물은 TEDA 수율의 상당한 손실없이 본 발명에 따른 반응에 재공급할 수 있다.

특히 바람직한 실시태양에서, 본 발명에 따른 방법은 특히 연속식 공정 (정적 상태)의 경우에는, EDA와, EDA를 기준으로 각각 14 내지 300 중량%의 물 및 7 내지 250 중량%의 PIP를 반응시킴으로써, 바람직하게는 EDA와, EDA를 기준으로 각각 23 내지 300 중량%의 물 및 8 내지 250 중량%의 PIP를 반응시킴으로써, 특히 바람직하게는 EDA와, EDA를 기준으로 각각 33 내지 250 중량%의 물 및 17 내지 250 중량%의 PIP를 반응시킴으로써, 매우 특히 바람직하게는 EDA와, EDA를 기준으로 각각 110 내지 185 중량%의 물 및 25 내지 100 중량%의 PIP를 반응시킴으로써 수행한다.

이 실시태양에서, PIP 또는 EDA의 비율은 또한 하나를 증가시키고 다른 것을 감소시킴으로써 0.01 내지 20 중량%, 예를 들어 0.01 내지 10 중량% 정도로 감소 또는 증가될 수 있다.

예를 들어, 특히 바람직한 실시태양에서 본 방법에 사용된 출발 혼합물 또는 반응기 공급물은 10 내지 60 중량%의 물, 20 내지 70 중량%의 EDA 및 5 내지 50 중량%의 PIP, 바람직하게는 15 내지 60 중량%의 물, 20 내지 65 중량%의 EDA 및 5 내지 50 중량%의 PIP, 특히 바람직하게는 20 내지 50 중량%의 물, 20 내지 60 중량%의 EDA 및 10 내지 50 중량%의 PIP, 매우 특히 바람직하게는 45 내지 55 중량%의 물, 30 내지 40 중량%의 EDA 및 10 내지 30 중량%의 PIP를 포함하며, 이 때 PIP 또는 EDA의 비율은 또한 하나를 증가시키고 다른 것을 감소시킴으로써 상기 기재된 정도로 감소 또는 증가될 수 있다.

본 방법의 특히 바람직한 실시태양에서, 반응기 공급물은 상기 언급한 혼합 비율 또는 양의 EDA, PIP 및 물 이외에도, 바람직하게는 10 중량% 미만, 특히 5 중량% 미만, 특히 2 중량% 미만의 추가 성분을 포함한다.

특히 바람직한 실시태양에서, 출발 물질이 상기 언급한 혼합 비율 또는 양일때 특히 연속식 공정 (정적 상태)의 경우에는, EDA가 90%보다 큰, 특히 95%보다 큰 선택률로 사실상 완전히 TEDA 및 PIP로 전환 (즉, 95%보다 많이, 특히 97%보다 많이 전환)되는 방식으로 반응을 수행할 수 있다는 것을 알게 되었다.

바람직하게는, 본 발명에 따라 반응기 공급물 (= 연속식 공정의 경우에는 출발 물질 스트림)에서 EDA/PIP 비율을 상기한 범위로 적절히 설정하여 본 방법을 수행함으로써, 반응 생성물 혼합물로부터 PIP를 제거하여 반응기 공급물로 재순환시켰을 때에도 전체 균형에서 PIP의 소비량이 0에 가까워지고 (예를 들어, 반응 생성물 혼합물 중에서 TEDA 100 kg 당 0 내지 30 kg, 특히 0 내지 15 kg, 매우 특히 0 내지 10 kg), 특히 0이 되며, 그와 동시에 사용된 EDA가 완전히 (> 95%, 특히 > 97%, 매우 특히 > 99%) 반응하여, 즉 결과적으로 본 발명에 따른 방법에서 연속식 공정 동안에 추가의 PIP가 본질적으로 더이상 공급되지 않게 된다.

이러한 방식으로 반응을 행할 경우, 배출된 EDA의 양이 본 발명에 따라 0에 근접하기 때문에, 이러한 방법의 변형 중에서 예를 들면 증류 및(또는) 정류에 의한 반응 생성물 혼합물의 분리가 특히 간단하다.

본 발명에 따른 방법에서 반응 온도는 바람직하게는 300 내지 400℃, 특히 바람직하게는 310 내지 390℃이다.

출발 물질 성분 또는 반응기 공급물은 미리 상기 온도에 도달하도록 하는 것이 유리하다.

본 발명에 따른 방법을 행하기 위해서는 하기 반응 조건이 추가로 바람직하다:

- 반응에 사용하는 아민을 기준으로 한 WHSV (중량 시간당 공간속도)는 0.05 내지 6 h^{-1}, 바람직하게는 0.1 내지 1 h^{-1}, 특히 바람직하게는 0.3 내지 1 h^{-1} 이다.

- (절대) 압력은 0.01 내지 40 bar, 특히 0.1 내지 10 bar, 특히 바람직하게는 0.8 내지 2 bar이다.

본 발명에 따른 방법을 행하기에 적합한 반응기는 교반-탱크 반응기, 특히 튜브형 반응기 및 튜브-다발 반응기이다.

제올라이트 촉매를 고정층 형태로 반응기 내에 배치하는 것이 바람직하다.

현탁액, 트리클 (trickle) 또는 풀 (pool) 방법 등에 의해 액체 상으로 반응을 행할 수 있다.

기체 상의 바람직한 반응은 촉매의 유동층 또는 바람직하게는 고정층 중에서 행할 수 있다.

하기 단락에서 본 발명의 방법을 어떻게 행할 수 있는 지를 추가로 예시함으로써 개략한다.

반응기 공급물 (상기 기재한 바와 같은 조성물)이 필요에 따라서는 실제 반응기의 일부일 수 있는 증발기 중의 250 내지 500℃의 온도에서 기체 상으로 전환되어, 결정상으로 공급된다. 반응기 배출구에서 기체 형태로 생성되는 반응 생성물 혼합물을, 펌핑에 의해 순환 냉각된 반응 생성물 혼합물에 의해 20 내지 100℃, 바람직하게는 80℃의 온도에서 켄칭시킨다. 이렇게 액화된 반응 생성물 혼합물을 하기와 같이 후처리한다: 제1 증류 단계에서, 저비점 성분, 예컨대 아세트알데히드, 에틸아민, 암모니아 및 물, 및 합성시 부산물로 생성되는 헤테로시클릭 화합물을 분리제거한다. 제2 증류 단계에서, 반응 생성물 혼합물을 피페라진으로부터 유리해내고, 이것을 반응기 공급물로 재공급한다. 분리된 피페라진 스트림은 20 중량% 이하의 TEDA를 포함할 수 있다. (별법으로, 물 및 피페라진을 동시에 제거할 수 있으며, 이것을 반응기 공급물에 함께 재공급할 수 있다.) 바람직한 증류 단계에서, 목표 생성물 TEDA는 증류, 및 필요에 따라서는 (예를 들면 하기하는 바와 같이) 후속 결정화 단계 등 추가 후처리에 의해 반응 생성물 혼합물로부터 회수된다.

본 발명의 방법에 따라 특히 하기와 같은 이점이 달성된다:

- 본 방법에 따르면, 출발 물질로 사용하는 EDA를 가격 및 입수 가능성에 따라, 2-아미노에틸기, $-HN-CH_2-CH_2-$ (상기 참조)를 갖는 1종 이상의 아민 화합물, 또는 반응기 공급물에 추가로 첨가되는 이들 아민 화합물로 대체될 수 있다.

- 상기 기재한 바와 같이 적합한 방식으로 반응을 행할 경우, 사실상 유일한 부산물인 피페라진은 공정에 재공급되어, TEDA로 전환될 수 있다. TEDA는 반응 조건하에서 안정한 것으로 밝혀졌으므로, 미반응 피페라진과 TEDA의 혼합물 역시 촉매에 재공급될 수 있다.

- 상기 기재한 바와 같이, 반응기 공급물 중의 EDA/PIP 비를 적절하게 선택함으로써, 반응 생성물 혼합물 중에 존재하는 PIP가 재순환됨에 따라, 일정한 부피의 PIP 스트림이 반응기 공급물에서 얻어지므로, PIP 전체 균형에서 PIP의 소비량은 0에 근접하며, 전체 균형에서 유일한 아민으로서의 EDA는 독립적으로 외부로부터 반응에 연속적으로 공급되어야 한다.

- TEDA를 얻기 위한 EDA의 반응에서의 높은 선택률 및 높은 전환율이 수득된다.

- 본 발명에서 사용하는 제올라이트 촉매로 인해, EDA의 반응에서 보다 소량의 부산물이 생성되며, 상기 언급한 아민 화합물이 사용될 경우, 필요한 생성물 규격 (순도, 색도 및 냄새)를 달성하기 위하여, 공정 중에서 생성되는 TEDA의 후처리가 간단해진다.

TEDA의 제조시 본 발명에 따른 방법에서 촉매로서 사용되는 제올라이트는 주로 이산화규소(SiO_2)로 이루어진 골격 구조를 갖는다.

이산화규소 이외에, 제올라이트는 또한 소량의 다른 2가, 3가 또는 4가 금속 M (금속의 산화 상태 II, III 또는 IV)을 $M_{2/z}$ O (z=2, 3 또는 4)의 금속 산화물 형태로 함유할 수 있으며, 이산화규소와 금속 산화물의 몰비, $SiO_2/M_{2/z}$ O (이 몰비는 " 모듈러스" 로도 알려져 있음)는 4가 금속 (z = 4)의 경우에는 10을 초과하고, 2가 및 3가 금속 (z = 2 또는 3)의 경우에는 100을 초과하며, M이 Al (z = 3)인 경우에는 1400을 초과한다.

본 발명에 따른 방법에서 바람직하게 사용되는 제올라이트 촉매는, M이 Al인 경우에는 SiO_2/M_2O_3의 몰비가 1400:1보다 크고 40,000:1까지이고, 특히 1400:1보다 크고 5000:1까지이며, M이 산화 상태 II의 금속이거나 또는 M이 산화 상태 II의 2종 이상의 금속인 경우에는 SiO_2/MO의 몰비가 100:1보다 크고 40,000:1까지이고, 특히 200:1보다 크고 5000:1까지이고, M이 산화 상태 III의 금속이거나 또는 M이 산화 상태 III의 2종 이상의 금속인 경우에는 SiO_2/M_2O_3의 몰비가 100:1보다 크고 40,000:1까지이고, 특히 200:1보다 크고 5000:1까지이며, M이 산화 상태 IV의 금속이거나 또는 M이 산화 상태 IV의 2종 이상의 금속인 경우에는 SiO_2/MO_2의 몰비가 10:1보다 크고 40,000:1까지이고, 특히 25:1보다 크고 5000:1까지이다.

본 발명에 따른 방법에서 사용하는 제올라이트 촉매는 펜타실 유형이 바람직하다.

모듈러스의 상한 (40,000)은 출발 물질의 순도 (잔류 흔적량의 M 또는 M 화합물) 및 제올라이트의 합성에 사용되는 기기의 순도 및 내화성에 의해서만 설정된다.

언급한 한계 이하의 모듈러스의 경우, 제올라이트의 브뢴스테드 및 루이스 산성 밀도 (산성 밀도: 산 중심/전체 촉매 표면적)가 상당히 증가하고, 수득될 수 있는 TEDA 수율 및 선택률, 및 촉매 유효 수명이 급격이 감소되고, TEDA의 정제 비용이 매우 증가한다.

놀랍게도, 열수 합성 동안에 정상적인 경우 격자 중에 금속 산화물의 형태로 2가 및(또는) 3가 금속 (z가 2 또는 3인 M)을 혼입시킴으로써, 본 발명에 따른 방법에서 제올라이트 결정 내의 산성의 급격한 감소는 본 발명에 따른 이점으로서, 예컨대 TEDA에 대한 선택성이 현저하게 향상된다. 제올라이트 격자 중에 금속 산화물의 형태로 4가 금속 (z가 4인 M)을 함유하는 제올라이트 역시 본 발명에 따라 TEDA에 대해 향상된 선택성을 달성한다.

상기에서 지시한 바와 같은 모듈러스를 갖는 제올라이트 촉매, 바람직하게는 펜타실 유형의 제올라이트 촉매에 있어서, 그 자체로 제올라이트 물질 또는 이를 얻기 위한 공정에 대한 추가의 요건은 필요하지 않다.

본 발명에 따른 방법에서 사용하는 제올라이트 촉매는 SiO_2 이외에, 산화 상태가 II, III 또는 IV인 산화물로서의 1종 이상의 금속 M을 함유하며, 산화 상태가 II인 금속 M은 Zn, Sn 및 Be, 및 그들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택하는 것이 바람직하고, 산화 상태가 III인 금속 M은 Al, B, Fe, Co, Ni, V, Mo, Mn, As, Sb, Bi, La, Ga, In, Y, Sc 및 Cr, 및 그들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택하는 것이 바람직하고, 산화 상태가 IV인 금속 M은 Ti, Zr, Ge, Hf 및 Sn, 및 그들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택하는 것이 바람직하다.

M이 알루미늄, 갈륨, 티탄, 지르코늄, 게르마늄, 철 또는 붕소인 제올라이트가 바람직하다. M이 알루미늄, 티탄, 철 또는 붕소인 제올라이트가 특히 바람직하다.

본 발명에서 사용하는 펜타실 유형의 적합한 제올라이트 촉매의 예로는 ZSM-5 (미국 특허 제3,702,886호), ZSM-11 (미국 특허 제3,709,979호), ZSM-23, ZSM-53, NU-87, ZSM-35, ZSM-48 및 상기 언급한 제올라이트의 2종 이상을 포함하는 혼합 구조물을 들 수 있으며, 특히 ZSM-5 및 ZSM-11, 및 그들의 혼합 구조물을 들 수 있다.

특히 바람직하게는 본 발명의 방법에 사용하는 제올라이트는 MFI 또는 MEL 구조 또는 MEL/MFI 또는 MFI/MEL 혼합 구조를 갖는 것이다.

본 발명에서 사용하는 제올라이트는 정렬된 채널, 및 미세공이 있는 케이지(cage) 구조를 갖는 결정성 금속 실리케이트이다. 이러한 제올라이트의 네트워크는 산소 가교를 통해 결합되는 SiO_4 및 $M_{2/z}$ O (z=2, 3 또는 4) 4면체로부터 구성된다. 알려진 구조의 개론은 예컨대 문헌 [M.W. Meier, D.H. Olsen and Ch. Baerlocher in " Atlas of Zeolite Structure Types" , Elsevier, 4th Edition, London 1996]에 기재되어 있다.

알루미늄 (M = Al)을 함유하지 않고, 제올라이트 격자 중의 Si(IV)가 금속 M(IV), 예를 들어 Ti, Zr, Ge, Hf 및(또는) Sn으로 일부 치환되거나, 금속 M(II), 예를 들어 Zn, Sn 및(또는) Be로 일부 치환되고(거나), 금속 M(III), 예를 들어 B, Fe, Co, Ni, V, Mo, Mn, As, Sb, Bi, La, Ga, In, Y, Sc 및(또는) Cr로 일부 치환된 제올라이트도 본 발명에 적합하다 (II = 산화 상태 2, III = 산화 상태 3, IV = 산화 상태 4).

상기 제올라이트는 일반적으로 SiO_2 공급원과 금속 공급원 (예, M = 산화 상태가 상기 기재한 바와 같은 Al, Zn, Be, B, Fe, Co, Ni, V, Mo, Mn, As, Sb, Bi, La, Ga, In, Y, Sc, Cr, Ti, Zr, Ge, Hf 및(또는) Sn) 및 템플레이트 (" 템플레이트 화합물")로서 질소-함유 염기, 예를 들어 테트라알킬암모늄 염의 혼합물을, 필요에 따라서는 염기성 화합물 (예, 가성 알칼리 용액)을 첨가하여, 승온하에서 수시간 또는 수일 동안 압력 용기 중에서 반응시켜 결정질 생성물을 수득함으로써 제조된다. 이것을 분리 (예, 여과 제거, 분무 건조 또는 침전), 세척, 건조한 후, 유기 질소 염기를 제거하기 위하여 승온에서 하소시킨다 (하기 참조). 임의로는 제올라이트의 구성이 보장된다면 템플레이트 없이 합성할 수도 있다. 얻어지는 분말 중, 금속 (예, M = 산화 상태가 상기 기재한 바와 같은 Al, Zn, Be, B, Fe, Co, Ni, V, Mo, Mn, As, Sb, Bi, La, Ga, In, Y, Sc, Cr, Ti, Zr, Ge, Hf 및(또는) Sr)은 제올라이트 격자 중에 테트라-, 펜타- 또는 헥사-배위를 갖는 여러가지 비율로 적어도 일부 존재한다.

본 발명에 사용되는 제올라이트는 개시된 방법에 따라 제조할 수 있고(거나) 상업적으로 입수 가능하다.

본 발명에서 사용하는 제올라이트 촉매, 바람직하게는 펜타실 유형의 제올라이트 촉매가 제조 방식으로 인해 바람직한 산성 H^+ 형태 및(또는) NH_4^+ 형태로 적어도 부분적으로 존재하지 않고, 예컨대 Na^+ 형태 (또는 원하는 임의 다른 금속염 형태)일 경우, 선행 기술에 따라, 이는 암모늄 이온 등으로 이온 교환되고 하소되어 바람직한 H^+ 및(또는) NH_4^+ 형태로 적어도 부분적으로 전환될 수 있다 (하기 참조). 제올라이트를 적어도 부분적으로 H^+ 형태로 전환시키기 위한, 문헌에서 공지된 바와 같이 묽은 양성자성 산, 예컨대 미네랄 산으로 처리하는 것도 수행할 수 있는 것이다. 본원에서는 모든 양성자성 산, 예컨대 염산 또는 황산이 적합하다 (하기 참조).

이어서, 이러한 방식으로 교환된 제올라이트 촉매를 목적하는 M^+ 형태로 전환시키고, 상응하는 금속염 용액 (금속 M = 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 전이 금속)으로 이온 교환시킴으로써 H^+ 및(또는) NH_4^+ 을 함유한다.

가능한 최고의 선택률, 높은 전환율 및 특히 긴 촉매 유효 수명을 달성하기 위하여, 제올라이트 촉매를 청구하는 바와 같이 변형시키는 것이 유리할 수 있다.

제올라이트 촉매의 적합한 변형은 문헌 [J. Weitkamp et al., Catalysis and Zeolites, Chapter 3: Modification of Zeolites, Springer Verlag, 1999]에 기재된 바와 같이 (성형 또는 비성형된) 제올라이트 물질을 진하거나 묽은 양성자성 산, 예컨대, 염산, 황산, 불화수소산, 인산, 카르복실산, 디카르복실산 또는 폴리카르복실산, 및(또는) 착물화제, 예컨대 아세틸아세토네이트 (acac), 니트릴로트리아세트산, 술포살리실산, 에틸렌디아민테트라아세트산 (EDTA) (예, EP-A-842 939호 및 RU-C1-21 14 849호에 따라) 및(또는) 증기를 사용하여, 선행 기술(EP-A-382 055호, p. 4, 2행 내지 20행; DE-C2 34 913호, p. 3, 23행; 미국 특허 제5,041,548호, p. 4, 27행)에 따라 처리하는 것으로 이루어진다.

특정 실시 태양에서, 본 발명의 방법에서 사용하는 제올라이트의 도핑은 전이 금속, 아족 I 내지 VIII, 바람직하게는 아족 I, II, IV 및 VIII, 특히 바람직하게는 Zn, Ti, Zr, Fe, Co, Ni, Cr 또는 V를 도포함으로써 행할 수 있다.

도포는 본 발명의 방법에서 사용하는 제올라이트를 금속염 수용액에 함침시키거나, 상응하는 금속염 용액을 제올라이트에 분무시키거나, 또는 선행 기술에서 알려진 기타 적절한 방법에 의해 행할 수 있다. 금속염 용액의 제조에 적합한 금속염은 상응하는 금속의 니트레이트, 니트로실니트레이트, 할라이드, 카르보네이트, 카르복실레이트, 아세틸아세토네이트, 클로로 착물, 니트로 착물 또는 아민 착물이며, 니트레이트 및 니트로실니트레이트가 바람직하다. 여러가지 금속으로 도핑된 제올라이트의 경우, 금속염 또는 금속염 용액은 동시에 또는 순차적으로 도포할 수 있다.

이어서, 금속염 용액으로 도포되거나 함침된 제올라이트를 바람직하게는 60 내지 150℃의 온도에서 건조시키고, 200 내지 950℃, 바람직하게는 400 내지 750℃의 온도에서 임의로 하소시킨다. 개별 함침의 경우, 각 함침 단계 후 촉매를 건조시키고, 상기 기재한 바와 같이 임의로 하소시킨다. 전이 금속이 함침되는 순서는 자유롭게 선택할 수 있다. 도포되고 건조된 후, 임의로는 하소된 제올라이트는 후속적으로 유리 수소를 함유하는 기체 스트림 중에서 30 내지 대략 600℃, 바람직하게는 150 내지 대략 450℃의 온도에서 처리함으로써 임의로 활성화시킨다. 기체 스트림은 50 내지 100 부피%의 수소 및 0 내지 50 부피%의 질소를 함유하는 것이 바람직하다.

전이 금속 용액은 각각의 경우에 촉매의 총 중량을 기준으로 전이 금속의 전체 함량이 대략 0.01 내지 대략 10 중량%, 바람직하게는 대략 0.01 내지 5 중량%, 보다 바람직하게는 대략 0.01 내지 대략 2 중량%, 특히 대략 0.05 내지 1 중량%인 양으로 제올라이트에 도포한다.

촉매 상의 전이 금속 전체 표면적은 바람직하게는 대략 0.01 내지 대략 10 m^2/g, 보다 바람직하게는 0.05 내지 5 m^2/g, 특히 대략 0.05 내지 3 m^2/g (촉매 g 당 m^2)이다. 금속 표면적은 문헌 [J. LeMaitre et al., In " Characterization of Heterogeneous Catalysts" , Editor Francis Delanny, Marcel Dekker, New York 1984, pp. 310-324]에 기재된 화학흡착(chemisorption) 방법에 의해 측정된다.

유효 수명을 증가시키기 위하여, 본 발명에서 사용하는 제올라이트를 셀룰로오즈 물질, 점토, 중합체, 금속, 흑연, 결합제 또는 금속 산화물, 예컨대 알루미나, 산화알루미늄 또는 이산화규소 상에 지지시킬 수 있다. 또한, 과립, 비드 형태로 이것을 사용하거나, 유리 또는 기타 부재, 예컨대 임의 유형의 직포 (특히 금속 메쉬)에 도포할 수 있다.

본 발명에서 사용하는 제올라이트에 이용할 수 있는 고상화 성형 방법은 원칙적으로 상응하는 형상을 달성하는 모든 방법이다. 타정 또는 압출에 의해 성형을 행하는 방법이 바람직하다. 특히 바람직한 것은 예를 들면 일반적으로 직경이 1 내지 10 mm, 특히 2 내지 5 mm인 압출물을 제공하는 통상적인 압출기에서 압출에 의해 성형을 행하는 방법이다. 결합제 및(또는) 보조제가 필요할 경우, 압출 또는 타정은 혼합 또는 분쇄 공정을 통해 유리하게 진행된다. 필요에 따라서는, 압출/타정에 이어서 하소 단계를 행한다. 얻어진 성형물은 필요에 따라 분쇄하여 바람직하게는 특정 직경이 0.5 내지 5 mm, 특히 0.5 내지 2 mm인 과립 또는 그릿(grit)을 제조한다. 다른 방식으로 얻어진 이러한 과립 또는 그릿 및 촉매 성형물은 최소 입경이 0.5 mm인 것보다 사실상 비교적 미분되지 않은 성분을 함유한다.

특히 바람직한 실시 태양에서, 본 발명에서 사용하는 성형된 제올라이트는 촉매의 총 중량을 기준으로 80 중량% 이하의 결합제를 포함한다. 특히 바람직한 결합제 함량은 1 내지 60 중량%, 특히 20 내지 45 중량%이다. 적합한 결합제는 원칙적으로 이러한 류의 목적으로 사용되는 모든 화합물, 바람직하게는 특히 규소, 알루미늄, 붕소, 인, 지르코늄 및(또는) 티탄의 산화물의 화합물이다. 결합제로서 특히 주목을 받는 것은 이산화규소이며, 여기에서 SiO_2는 실리카 졸 또는 테트라알콕시실란 형태로 성형 공정에 도입할 수 있다. 마그네슘 및 베릴륨의 산화물, 및 점토, 예컨대 몬모릴로니트, 카올린, 벤토니트, 할로이시트, 디키트, 나크리트 및 아녹시트 역시 결합제로서 적합하다.

고상화 성형 방법에서 언급될 수 있는 보조제의 예로는 압출 보조제로, 통상적인 압출제는 메틸셀룰로오즈이다. 이러한 유형의 시약은 일반적으로 후속 하소 단계에서 완전히 하소된다.

본 발명에서 사용하는 제올라이트 촉매의 하소는 250 내지 950℃, 바람직하게는 400 내지 750℃, 특히 바람직하게는 450 내지 600℃의 온도에서 일반적으로 1 시간 이상, 바람직하게는 2 내지 5 시간 동안 행한다. 하소는 기체 대기, 예를 들어 질소, 공기 또는 비활성-기체 대기 중에서 행한다. 일반적으로, 하소는 산소-함유 대기 중에서 행하는데, 산소 함량은 0.1 내지 90 부피%, 바람직하게는 0.2 내지 22 부피%, 특히 바람직하게는 10 내지 22 부피%이다. 다른 산소-공급 물질을 사용할 수도 있다. 용어 " 산소-공급 물질" 은 언급한 하소 조건하에서 산소를 방출할 수 있는 모든 물질을 나타낸다. 화학식 N_xO_y의 질소 산화물을 특별히 언급할 수 있으며, 여기에서 x 및 y는 중성의 질소 산화물, N_2O, 아디프산 공장으로부터의 N_2O-함유 배출가스 스트림, NO, NO_2, 오존 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 제공하도록 선택된다. CO_2를 산소-공급 물질로 사용시, 하소 동안에 500℃ 내지 800℃의 온도로 설정되는 것이 바람직하다. 증기 대기하에서의 하소도 가능하다.

또한, 본 발명에 따라, 본 발명에서 사용하는 제올라이트 촉매를 사용한 후에는, 그의 형태에 관계 없이, 예컨대 활성 및(또는) 선택성이 감소된 후에, 불활성화시키는 코팅제를 표적 하소-제거함으로써 재생을 행하는 방법에 의해 상기 촉매가 재생될 수 있음을 알게 되었다. 바람직하게는 정확하게 규정된 양의 산소-공급 물질을 함유하는 불활성 기체 대기에서 행한다. 이러한 유형의 재생 방법은 특히 WO 98/55228호 및 DE-A1-19 72 39 49호에 기재되어 있으며, 상기 문헌의 기재 내용은 모두 참고 문헌으로 본원에 포함된다.

재생 후, 촉매의 활성 및(또는) 선택성은 재생 직전의 상태에 비해 증가하였다.

본 발명에 사용하고 재생된 제올라이트 촉매를 반응 기기 (반응기) 또는 외부 오븐에서, 0.1 내지 대략 20 부피부의 산소-공급 물질, 특히 바람직하게는 0.1 내지 대략 20 부피부의 산소를 함유하는 대기 중에서, 대략 250℃ 내지 800℃, 바람직하게는 대략 400℃ 내지 550℃, 특히 대략 450℃ 내지 500℃의 온도로 가열한다. 가열은 바람직하게는 대략 0.1℃/분 내지 대략 20℃/분, 바람직하게는 대략 0.3℃/분 내지 대략 15℃/분, 특히 0.5℃/분 내지 10℃/분의 가열 속도로 행한다.

이러한 가열 동안에, 촉매 상에 존재하는 대부분의 유기 코팅제가 분해되기 시작하는 온도로 촉매를 가열하는데, 그 온도는 산소 함량을 통해 조절되므로 촉매 구조를 손상시킬 정도로 증가시키지는 않는다. 상응하는 산소 함량 및 상응하는 가열 전력을 조절함으로써 온도를 서서히 증가시키거나 낮은 온도에서 유지하는 것이, 재생되는 촉매의 유기물 함량이 높은 경우 촉매의 국소적인 과열을 방지하는 데 있어서 핵심이다.

반응기 배출구에서의 배출 기체 스트림의 온도가 기체 스트림 중의 산소-공급 물질의 양이 증가함에도 감소할 경우, 유기 코팅제의 하소 제거가 완료된 것이다. 처리 시간은 일반적으로 각각의 경우 대략 1 내지 30 시간, 바람직하게는 대략 2 내지 대략 20 시간, 특히 대략 3 내지 10 시간이다.

이런 방식으로 재생된 촉매의 후속적인 냉각 동안에, 냉각이 너무 빠르게 (" 켄칭") 일어나지 않도록 해야 하는데, 왜냐하면 냉각이 너무 빠르게 일어날 경우 촉매의 기계적 강도에 유해할 수 있기 때문이다.

상기 기재한 바와 같이 하소에 의한 재생을 행한 후, 촉매를 물 및(또는) 묽은 산, 예컨대 염산으로 순서대로 세척하고, 필요에 따라서는 출발 물질의 오염으로 인해 잔류하는 촉매의 무기 성분 (알칼리 금속 잔류물 등)을 제거할 필요가 있을 수 있다. 이어서 촉매의 재건조 및(또는) 하소를 행할 수 있다.

본 발명의 방법의 다른 실시 태양에서, 여전히 부착되어 있는 목적 생성물을 제거하기 위하여, 재생 공정에 따라 가열하기 전에 반응 용기 또는 외부 용기에서 적어도 일부 불활성화된 촉매는 용매로 세척한다. 본원에서, 세척은, 각각의 경우에 착물에 부착된 표적 생성물이 제거될 수 있다하더라도, 대부분의 유기 코팅제가 마찬가지로 제거될 정도로 높지는 않도록 온도 및 압력을 선택하여 행한다. 본원에서 촉매는 적합한 용매로 단순히 헹구는 것이 바람직하다. 따라서, 각 반응 생성물을 손쉽게 용해시키는 용매는 모두 이러한 세척 조작에 적합하다. 사용하는 용매의 양 및 세척 조작 시간은 결정적인 것이 아니다. 세척 조작은 수 차례 반복할 수 있으며, 승온에서 행할 수 있다. 용매로서 CO_2를 사용시, 초임계압이 바람직하며, 그 외에 세척 조작은 대기압 또는 초대기압 또는 임계압보다 낮은 압력하에서 행할 수 있다. 세척 조작이 완료되면, 일반적으로 촉매를 건조시킨다. 건조 조작은 일반적으로 결정적인 것은 아니나, 용매가 공극, 특히 미세공으로 갑작스럽게 증발되면 촉매를 손상시킬 수 있으므로 이를 방지하기 위해 건조 온도는 세척 조작에 사용되는 용매의 비점을 초과하지 않도록 해야 한다.

제조 방법의 바람직한 실시 태양은, 공정 처리량을 증가시키기 위해, 본 발명의 촉매를 재생하는 동안 중단이 없는, TEDA의 합성을 위한 본 발명에 따른 연속식 공정으로 이루어질 수 있다. 이는 별도로 작동될 수 있는 평행하게 연결된 2개 이상의 반응기를 사용하여 달성될 수 있다.

촉매 재생은, 평행하게 연결된 1개 이상의 반응기가 각 반응 단계에서 분리되고, 이 반응기에 존재하는 촉매가 재생되도록 행할 수 있는데, 1개 이상의 반응기는 연속식 공정 동안 각 단계에서 EDA의 반응에 언제든지 이용할 수 있다.

순도를 증가시키기 위하여 본 발명에서 얻은 TEDA는 적합한 용매 (예, 펜탄 또는 헥산)로부터 재결정화될 수 있다. 그러나, 본 발명의 방법에 의해서 제조되는 TEDA는 순도가 95 중량% 초과, 예컨대 97 중량% 초과이므로, 재결정은 일반적으로 불필요하다.

특정 실시 태양에서, 청구하는 TEDA 제조 방법은 2000년 7월 6일에 출원된 선행 EP 출원 제00114475.7호 (BASF AG)에 따른 후속 TEDA 공정과 조합된다.

이러한 조합에 따라, 먼저 TEDA는 청구된 바와 같이 제조된다. 다단계일 수 있는 TEDA의 후속 후처리 (예, 증류)에서, TEDA는 바람직하게는 최종 후처리 단계 (특히 증류 또는 정류 단계)에서 증발되고, 증류 칼럼의 상부 또는 측면 출발부 등에서 순도가 바람직하게는 95 중량% 초과, 특히 97 중량% 초과인 증기상 TEDA가 얻어져, 액체 용매에 도입된다. 기체 상 TEDA의 액체 용매로의 직접적인 도입은 하기에서 TEDA 켄칭으로도 언급된다.

수득한 용액으로부터의 TEDA의 후속 결정화에 의해서, 고품질의 순수 TEDA가 수득된다.

액체 용매는 일반적으로 환형 또는 비환형 탄화수소, 염소화된 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소, 알콜, 케톤, 지방족 카르복실 에스테르, 지방족 니트릴 및 에테르로 이루어진 군에서 선택된다.

예컨대 폴리우레탄 발포체의 제조시 촉매 용액으로서 사용될 수 있는 상기 공정 조합에 따른 순수 TEDA의 용액의 제조에 있어서, TEDA 켄칭에 사용하는 용매는 바람직하게는 알콜 (예, 에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올 또는 바람직하게는 디프로필렌 글리콜)이다. 이런 방식으로 수득한 디프로필렌 글리콜 중의 33 중량% 농도의 TEDA 용액의 색도는 150 APHA 미만, 특히 100 APHA 미만, 보다 특히 50 APHA 미만이다.

상기 공정 조합에 따른 순수 (결정질) TEDA의 제조에 있어서, TEDA 켄칭에 사용하는 용매는 바람직하게는 지방족 탄화수소, 특히 탄소원자수가 5 내지 8개인 포화 지방족 탄화수소 (예, 헥산, 헵탄 또는 바람직하게는 펜탄)이다. 본 발명에 따라 제조된 TEDA 용액으로부터 순수 TEDA의 결정화는 당업자에게 공지된 방법으로 행할 수 있다. 후속 다단계, 또는 바람직하게는 단일 단계 결정화에 의해 얻어지는 TEDA 결정은 고순도 (일반적으로 순도가 99.5 중량% 이상, 특히 99.8 중량% 이상이고, PIP 함량이 0.1 중량% 미만, 특히 0.05 중량% 미만이며, N-에틸피페라진의 함량이 0.02 중량% 미만, 특히 0.01 중량% 미만임)이고, 디프로필렌 글리콜 중 33 중량% 농도의 용액의 색도는 50 APHA 미만, 특히 30 APHA 미만이다 (모든 APHA 수는 ISO 6271에 따름).

액체 용매로의 증기상 TEDA의 도입은 켄칭 기기, 예컨대 바람직하게는 낙하막(falling-film) 콘덴서 (박막, 트리클-막(trickle-film) 또는 낙하유동(falling-flow) 콘덴서) 또는 제트 기기 중에서 행한다. 본원에서 증기상 TEDA는 액체 용매에 대해 정류(concurrent) 또는 역류로 이송될 수 있다. 증기상 TEDA를 상부에서 켄칭 기기로 도입시키는 것이 유리하다. 또한, 켄칭 기기의 내부 벽이 완전히 습윤되도록, 액체 용매를 낙하막 콘덴서의 상부에서 접선으로 공급하거나 하나 이상의 노즐을 통해 액체 용매를 공급하는 것이 바람직하다.

일반적으로, TEDA 켄칭 중의 온도는 사용하는 용매 및(또는) 켄칭 기기의 온도를 20 내지 100℃, 바람직하게는 30 내지 60℃로 조절함으로써 설정한다. TEDA 켄칭 중의 절대 압력은 일반적으로 0.5 내지 1.5 bar이다.

일반적으로, TEDA 켄칭 동안에 용매의 유형에 따라, TEDA 함량이 약 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 20 내지 40 중량%인 용액이 먼저 수득된다.

< 실시예>

촉매 A:

먼저, TS-1 제올라이트 분말 (펜타실, MFI 구조)을 DE-A-196 23 611호의 실시에 1에 기재된 바와 같이 제조하였다 (SiO_2/TiO_2 = 40 (몰/몰)). (마무리된 압출물의 총 중량을 기준으로) 20 중량%의 SiO_2로 압출하기 전에, 제올라이트 분말을 5 M HCl로 처리하고, 물로 수 차례 세척한 후, 500℃에서 5 시간 동안 하소하였다. 이어서, 2 mm 압출물을 500℃에서 5 시간 동안 하소하였다.

실시예 1: TEDA의 연속 제조

하기 표 1에 나타낸 촉매를 기체 상 기기 (가열된 튜브형 반응기: 길이 = 1000 mm, 직경 = 6 mm)에서 사용하였다. 출발 물질 혼합물은 EDA 35%, PIP 15%, 물 50.0%이며, 모두 중량%이다. 수성 출발 물질 혼합물을 직접 반응기로 펌핑하고 345℃의 반응 온도에서 상부에서 증발시킨 후 압력을 가하지 않고 촉매 상으로 이송하였다. 중량 시간당 공간 속도는 출발 물질 혼합물 1.0 kg/(촉매 1 kg ×시간)이었다. 반응 생성물을 콘덴서 내의 반응 배출구에서 농축시키고, 수거하였으며, 분취액을 기체 크로마토그래피로 분석하였다.

GC 분석:

칼럼 : RTX-5, 30 m; 온도 프로그램: 80℃ - 5℃/분 - 280℃,

검출기 : FID, 내부 표준: N-메틸피롤리돈 (NMP).

평가:

[표 1]

에틸렌디아민(EDA) 및 피페라진(PIP)으로부터 트리에틸렌디아민(TEDA)의 합성; 공급물 35:15:50 EDA:PIP:H

실시예	촉매	모듈러스 (SiO_2/M_xO_{x+1})	U_{EDA} (%)	U_{PIP} (%)	S_{TEDA} (%)	
1	A	40 (M=Ti, x=1)	> 95	11	95	

[U = 표에 나타낸 물질의 사용량을 기준으로 한 전환율 중량% (EDA 또는 PIP);

S = EDA 및 PIP로부터 유래하는 반응 $-CH_2-CH_2-$ 단위를 기준으로 한 선택률]

발명의 효과

본 발명의 방법을 통해, 선행 기술에 비해 개선되고, 간단히 수행하고, 수율과 선택성이 높고 촉매 유효 수명이 길며, 피페라진의 불가피한 형성이 적고, 고순도, 높은 착색안정성 (즉, ISO 6271에서 낮은 색도, 이는 저장 시간 (예를 들어 6달, 12달 또는 그 이상)이 연장됨에 따라 작아짐) 및 높은 품질의 냄새 [즉, 가능하게는 TEDA의 고유 냄새만 있고, 5-원 고리를 갖는 환형의 포화 N-헤테로시클릭 화합물 또는 6-원 고리를 갖는 다른 환형의 포화 N-헤테로시클릭 화합물 (예를 들어, PIP 또는 N-에틸피페라진) 및(또는) 5- 또는 6-원 고리를 갖는 방향족 N-헤테로시클릭 화합물)의 냄새는 없음]를 갖는 TEDA를 수득하게 하는, 용이하게 이용가능한 출발 화합물로부터 TEDA를 제조하는 경제적인 방법을 제공할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

제올라이트 촉매의 존재하에 에틸렌디아민 (EDA)을 반응시킴으로써 트리에틸렌디아민 (TEDA)을 제조하는 방법으로써, 제올라이트 촉매가 산화물로서 산화 상태 II, III 또는 IV의 1종 이상의 금속 M을 포함하고, M이 Al인 경우에는 SiO_2/M_2O_3의 몰비가 1400:1보다 크고, M이 산화 상태 II의 금속이거나 또는 M이 산화 상태 II의 2종 이상의 금속인 경우에는 SiO_2/MO의 몰비가 100:1보다 크고, M이 산화 상태 III의 금속이거나 또는 M이 산화 상태 III의 2종 이상의 금속인 경우에는 SiO_2/M_2O_3의 몰비가 100:1보다 크고, M이 산화 상태 IV의 금속이거나 또는 M이 산화 상태 IV의 2종 이상의 금속인 경우에는 SiO_2/MO_2의 몰비가 10:1보다 크며, 반응 온도가 250 내지 500℃인 TEDA의 제조 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 반응을 연속적으로 수행하는 방법.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 반응을 기체 상으로 수행하는 방법.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 반응을 용매 또는 희석제의 존재하에 수행하는 방법.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 반응을 물 및(또는) 암모니아의 존재하에 수행하는 방법.

청구항 6.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 사용된 EDA를 기준으로 2 내지 1200 중량%의 물의 존재하에 반응을 수행하는 방법.

청구항 7.

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 사용된 EDA를 기준으로 14 내지 300 중량%의 물의 존재하에 반응을 수행하는 방법.

청구항 8.

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 피페라진 (PIP), 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 트리(2-아미노에틸)아민, N-(2-아미노에틸)에탄올아민, N-(2-히드록시에틸)피페라진 및 N-(2-아미노에틸)피페라진으로 구성된 군으로부터의 아민 화합물 1종 이상과 EDA를 반응시키는 방법.

청구항 9.

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, EDA와, EDA를 기준으로 1 내지 1000 중량%의 피페라진 (PIP)을 반응시키는 방법.

청구항 10.

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, EDA와, EDA를 기준으로 7 내지 250 중량%의 피페라진 (PIP)을 반응시키는 방법.

청구항 11.

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, EDA와, EDA를 기준으로 각각 8 내지 250 중량%의 PIP 및 23 내지 300 중량%의 물을 반응시키는 방법.

청구항 12.

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 후에 생성된 PIP를 분리하여 EDA와의 반응에 재공급하는 방법.

청구항 13.

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 전체 균형에서 PIP의 소비량이 TEDA 100 kg 당 0 내지 30 kg인 방법.

청구항 14.

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 온도가 310 내지 390℃인 방법.

청구항 15.

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 절대 압력이 0.1 내지 10 bar인 방법.

청구항 16.

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 반응에 사용된 아민을 기준으로 WHSV (중량 시간당 공간속도)가 0.5 내지 6 h^{-1} 인 방법.

청구항 17.

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, M이 Al인 경우에 제올라이트 촉매에서 SiO_2/M_2O_3의 몰비가 1400:1보다 크고 40,000:1까지인 방법.

청구항 18.

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, M이 산화 상태 II의 금속이거나 또는 M이 산화 상태 II의 2종 이상의 금속인 경우에 제올라이트 촉매에서 SiO_2/MO의 몰비가 100:1보다 크고 40,000:1까지인 방법.

청구항 19.

제1항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, M이 산화 상태 III의 금속이거나 또는 M이 산화 상태 III의 2종 이상의 금속인 경우에 제올라이트 촉매에서 SiO_2/M_2O_3의 몰비가 100:1보다 크고 40,000:1까지인 방법.

청구항 20.

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서, M이 산화 상태 IV의 금속이거나 또는 M이 산화 상태 IV의 2종 이상의 금속인 경우에 제올라이트 촉매에서 SiO_2/MO_2의 몰비가 10:1보다 크고 40,000:1까지인 방법.

청구항 21.

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 제올라이트 촉매가 펜타실 유형인 방법.

청구항 22.

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 산화 상태 II의 금속 M이 Zn, Sn 및 Be, 및 그들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 방법.

청구항 23.

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서, 산화 상태 III의 금속 M이 Al, B, Fe, Co, Ni, V, Mo, Mn, As, Sb, Bi, La, Ga, In, Y, Sc 및 Cr, 및 그들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 방법.

청구항 24.

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 산화 상태 IV의 금속 M이 Ti, Zr, Ge, Hf 및 Sn, 및 그들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 방법.

청구항 25.

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 제올라이트 촉매가 MFI 또는 MEL 구조 유형 또는 그들의 혼합 구조 (MEL/MFI 또는 MFI/MEL)인 방법.

청구항 26.

제1항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, 제올라이트에서 Al 및(또는) 다른 금속 M이 산화 상태 II 또는 III인 경우, 제올라이트 촉매가 반응 조건하에 H^+ 및(또는) NH_4^+ 형태로 적어도 부분적으로 존재하거나 또는 이용되는 방법.

청구항 27.

제1항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, 사용하기 전에 제올라이트 촉매를 양성자성 산으로 처리하는 방법.

청구항 28.

제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 제올라이트 촉매가 1종 이상의 전이 금속으로 도핑된 것인 방법.

청구항 29.

제1항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 제올라이트 촉매가 결합제로서 이산화규소를 포함하는 방법.

청구항 30.

제1항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, 기체 대기에서 산소 또는 산소-공급 물질의 존재하에 250 내지 800℃ 범위의 온도에서 처리되거나 또는 재생된 제올라이트 촉매를 적어도 부분적으로 사용하는 방법.

청구항 31.

제1항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서, 평행하게 연결된 2개 이상의 반응기에서 중단없이 수행하고, 반응기들 중 하나는 제올라이트 촉매의 재생을 위해 출발 물질 및 생성물 스트림으로부터 매 경우 분리될 수 있는 방법.

청구항 32.

제1항 내지 제31항 중 어느 한 항에 청구된 바와 같이 TEDA를 제조하고, 제조된 TEDA를 증발시키고, 증기상 TEDA를 액체 용매에 통과시키는 것을 포함하는, TEDA 용액의 제조 방법.

청구항 33.

제32항에 청구된 바와 같이 순수한 TEDA 용액을 제조하고, 이어서 이 용액으로부터 TEDA를 결정화시키는 것을 포함하는, TEDA의 제조 방법.

청구항 34.

제32항 또는 제33항에 있어서, 액체 용매가 환형 또는 비환형 탄화수소, 염소화 지방족 탄화수소, 방향족 탄화수소, 알콜, 케톤, 지방족 카르복실 에스테르, 지방족 니트릴 및 에테르로 구성된 군으로부터 선택된 방법.