



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0031157  
(43) 공개일자 2017년03월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
**C07C 209/78** (2006.01) **B01J 29/08** (2006.01)  
**B01J 29/70** (2006.01) **C07C 209/54** (2006.01)  
**C07C 211/50** (2006.01) **C08G 12/08** (2006.01)

(52) CPC특허분류  
**C07C 209/78** (2013.01)  
**B01J 29/08** (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7002943

(22) 출원일자(국제) 2015년07월02일  
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2017년02월02일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2015/065124

(87) 국제공개번호 WO 2016/005269  
국제공개일자 2016년01월14일

(30) 우선권주장  
14175927.4 2014년07월07일  
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인  
코베스트로 도이칠란트 아게  
독일 51373 레버쿠젠 카이저-빌헬름-알리 60

(72) 발명자  
아라스, 위르겐  
독일 25524 이체호 클라우스-그로트-슈트라쎄 8베  
베르소펜, 슈테판  
독일 41065 뮌헨글라트바흐 립판 11  
(뒷면에 계속)

(74) 대리인  
양영준, 안철균

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 디페닐메탄 시리즈의 디아민 및 폴리아민의 제조 방법

### (57) 요 약

본 발명은 A) BEA 제올라이트의 경우 세공-유도체의 존재 하에 수행되고 BEA 제올라이트 이외의 제올라이트의 경우 세공-유도체의 존재 하에 또는 부재 하에 수행되는 알칼리 처리로서 알칼리-처리되거나, 또는 H) 산 처리 이전 또는 이후의 임의의 알칼리 처리 없이, 퀼레이트화 기능을 갖는 유기산으로 수행되는 산 처리로서 산-처리된 양성자 형태로 부분적으로 또는 완전히 이온-교환된 하나 이상의 고체 제올라이트 촉매를 사용하여 방향족 아민과 포름알데히드의 축합을 통해 폴리아민을 제조하는 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*B01J 29/7007* (2013.01)

*C07C 209/54* (2013.01)

*C07C 211/50* (2013.01)

*C08G 12/08* (2013.01)

*B01J 2229/10* (2013.01)

*B01J 2229/37* (2013.01)

*B01J 2229/38* (2013.01)

(72) 발명자

페레즈-라미레즈, 하비에르

스위스 8006 취리히 리기슈트라쎄 4

---

켈러, 토비아스, 카에자르

독일 5620 브렘가르텐 센텐휘벨 5

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

아닐린 및 바람직하게는 포름알데히드 수용액, 기상 포름알데히드 파라-포름알데히드, 트리옥산 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 메틸렌 기-공급제의 축합 생성물의 자리옮김에 의해 디페닐메탄 시리즈의 디아민 및 폴리아민을 제조하는 방법이며, 여기서 상기 축합 생성물이,

A) BEA 제올라이트의 경우 세공-유도제의 존재 하에 수행되고 BEA 제올라이트 이외의 제올라이트의 경우 세공-유도제의 존재 하에 또는 부재 하에 수행되는 알칼리 처리로서 알칼리-처리되거나,

또는

B) 산 처리 이전 또는 이후의 임의의 알칼리 처리 없이, 퀼레이트화 기능을 갖는 유기산으로 수행되는 산 처리로서 산-처리된

양성자 형태로 부분적으로 또는 완전히 이온-교환된 하나 이상의 고체 제올라이트 촉매의 존재 하에 반응되는 것인 방법.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 하나 이상의 제올라이트 촉매 A)가

- (i) 세공-유도제의 존재 하에 또는 부재 하에 알칼리-처리된 BEA 제올라이트 이외의 제올라이트;
- (ii) 세공-유도제의 존재 하에 알칼리-처리된 BEA 제올라이트;
- (iii) 제1 단계에서 산-처리되고 제2 단계에서 알칼리-처리된 제올라이트;
- (iv) 제1 단계에서 알칼리-처리되고 제2 단계에서 산-처리된 제올라이트;
- (v) 제1 단계에서 산-처리되고, 제2 단계에서 알칼리 처리되고, 제3 단계에서 산-처리된 제올라이트; 및
- (vi) 그의 혼합물

로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, B)에서 사용되는 퀼레이트화 기능을 갖는 유기산이 에틸렌 디아민 테트라 아세트산 (EDTA), 시트르산, 옥살산 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 방법.

#### 청구항 4

제3항에 있어서, 퀼레이트화 기능을 갖는 유기산을 변형 B)에서  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$  내지  $1 \text{ mol L}^{-1}$ 의 농도를 갖는 퀼레이트화 기능을 갖는 유기산의 수용액의 형태로 하나 이상의 고체 제올라이트 촉매와  $10^\circ\text{C}$  내지  $100^\circ\text{C}$ 의 온도에서 0.25 시간 내지 100 시간의 기간 동안 접촉시키는 것인 방법.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 세공-유도제가 일반 분자식  $^t\text{NR}_4^i$ 를 갖는 알킬암모늄 양이온을 포함하며, 여기서  $4$  개의  $\text{R}^i$  치환기가 동일하거나 또는 상이할 수 있고 유기 치환기 또는 수소일 수 있는 것인 방법.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 하나 이상의 고체 제올라이트 촉매가 FAU 유형 제올라이트인 방법.

#### 청구항 7

제2항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 제올라이트 유형 A)의 알칼리 처리 (i)를 10 내지 15의 pH 범위에서 알칼리 금속 수산화물 용액을 사용하여 10°C 내지 100°C의 온도에서 0.1 분 내지 180 분의 기간 동안 5 g L<sup>-1</sup> 내지 400 g L<sup>-1</sup>의 제올라이트 적재량으로 수행하며, 여기서 "L"은 총 반응 혼합물의 부피를 지칭하는 것인 방법.

#### 청구항 8

제2항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 제올라이트 유형 A)의 알칼리 처리 (ii)를 10 내지 15의 pH 범위에서 알칼리 금속 수산화물 용액을 사용하여 10°C 내지 100°C의 온도에서 0.1 분 내지 180 분의 기간 동안 5 g L<sup>-1</sup> 내지 400 g L<sup>-1</sup>의 제올라이트 적재량으로 수행하며, 여기서 "L"은 총 반응 혼합물의 부피를 지칭하는 것인 방법.

#### 청구항 9

제2항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 제올라이트 유형 A)의 산 처리 (iii)를 킬레이트화 기능을 갖는 유기산의 수용액 또는 0.01 mol L<sup>-1</sup> 내지 1 mol L<sup>-1</sup>의 농도를 갖는 무기산의 수용액을 사용하여 10°C 내지 100°C의 온도에서 0.25 시간 내지 100 시간의 기간 동안 수행하는 것인 방법.

#### 청구항 10

제9항에 있어서, 제올라이트 유형 A)의 산 처리 후 알칼리 처리 (iii)를 10 내지 15의 pH 범위에서 알칼리 금속 수산화물 용액을 사용하여 10°C 내지 100°C의 온도에서 0.1 분 내지 180 분의 기간 동안 5 g L<sup>-1</sup> 내지 400 g L<sup>-1</sup>의 제올라이트 적재량으로 수행하며, 여기서 "L"은 총 반응 혼합물의 부피를 지칭하는 것인 방법.

#### 청구항 11

제2항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 제올라이트 유형 A)의 알칼리 처리 (iv)를 10 내지 15의 pH 범위에서 알칼리 금속 수산화물 용액을 사용하여 10°C 내지 100°C의 온도에서 0.1 분 내지 180 분의 기간 동안 5 g L<sup>-1</sup> 내지 400 g L<sup>-1</sup>의 제올라이트 적재량으로 수행하며, 여기서 "L"은 총 반응 혼합물의 부피를 지칭하는 것인 방법.

#### 청구항 12

제11항에 있어서, 제올라이트 유형 A)의 알칼리 처리 후 산 처리 (iv)를 킬레이트화 기능을 갖는 유기산의 수용액 또는 0.01 mol L<sup>-1</sup> 내지 1 mol L<sup>-1</sup>의 농도를 갖는 무기산의 수용액을 사용하여 10°C 내지 100°C의 온도에서 0.25 시간 내지 100 시간의 기간 동안 수행하는 것인 방법.

#### 청구항 13

제2항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 제올라이트 유형 A)의 두 산 처리 단계 모두 (v)를 킬레이트화 기능을 갖는 유기산의 수용액 또는 0.01 mol L<sup>-1</sup> 내지 1 mol L<sup>-1</sup>의 농도를 갖는 무기산의 수용액을 사용하여 10°C 내지 100°C의 온도에서 0.25 시간 내지 100 시간의 기간 동안 수행하는 것인 방법.

#### 청구항 14

제13항에 있어서, 제올라이트 유형 A)의 두 산 처리 단계 사이의 알칼리 처리 단계 (v)를 10 내지 15의 pH 범위에서 알칼리 금속 수산화물 용액을 사용하여 10°C 내지 100°C의 온도에서 0.1 분 내지 180 분의 기간 동안 5 g L<sup>-1</sup> 내지 400 g L<sup>-1</sup>의 제올라이트 적재량으로 수행하며, 여기서 "L"은 총 반응 혼합물의 부피를 지칭하는 것인 방법.

#### 청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 각각의 처리 A) 또는 B)를 각각의 처리의 완료 후 수득된 제올라이트가 각각의 처리 A) 또는 B) 전의 모 제올라이트와 비교할 경우 50% 이상의 X-선 회절 분석에 의해 결정된 결정화도를 갖도록 수행하는 것인 방법.

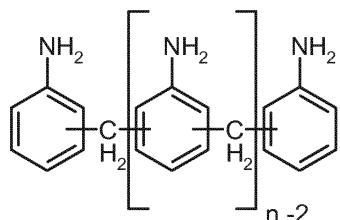
#### 발명의 설명

## 기술 분야

- [0001] 본 발명은
- [0002] A) BEA 제올라이트의 경우 세공-유도제의 존재 하에 수행되고 BEA 제올라이트 이외의 제올라이트의 경우 세공-유도제의 존재 하에 또는 부재 하에 수행되는 알칼리 처리로서 알칼리-처리되거나,
- [0003] 또는
- [0004] B) 산 처리 이전 또는 이후의 임의의 알칼리 처리 없이, 퀼레이트화 기능을 갖는 유기산으로 수행되는 산 처리로서 산-처리된
- [0005] 양성자 형태로 부분적으로 또는 완전히 이온-교환된 하나 이상의 고체 제올라이트 촉매를 사용하여 방향족 아민과 포름알데히드를 축합시킴으로써 폴리아민을 제조하는 방법에 관한 것이다.

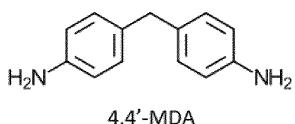
## 배경 기술

- [0006] 디페닐메탄 시리즈의 디아민 및 폴리아민 (MDA)은 다음의 화학식 I의 아민 및 아민의 혼합물인 것으로 해석된다:
- [0007] <화학식 I>

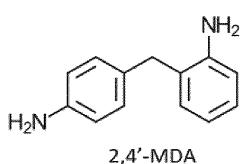


- [0008]
- [0009] 상기 식에서, n은  $\geq 2$ 의 자연수를 나타낸다.
- [0010] n = 2인 화합물 및 화합물의 혼합물에 대해, 용어 "단량체성 MDA" (하기 MMDA)가 또한 통상적으로 사용되며, n > 2인 화합물 및 화합물의 혼합물은 "중합체성 MDA" (PMDA)로 통상적으로 지칭된다. 간결성을 위해, n = 2 및 n > 2인 화합물을 함께 함유하는 혼합물은 하기 MDA (디페닐메탄 시리즈의 디아민 및 폴리아민)로 지칭된다.
- [0011] MMDA의 가장 중요한 이성질체는 4,4'-MDA, 2,4'-MDA 및 2,2'-MDA이다:

- [0012] <화학식 IIa>



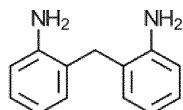
- [0013]
- [0014] <화학식 IIb>



- [0015]

[0016]

### <화학식 IIc>



### 2,2'-MDA

4,4'-MDA는 때때로 파라-이성질체로 불리며, 개별적으로 또는 함께 그룹화된 2,4'-MDA 및 2,2'-MDA는 모두 때때로 오르토-이성질체로 지칭된다. PMDA에 대한 동의어로서, 용어 "MDA의 더 고급 동족체" 및 "MDA의 올리고머"가 문헌에서 발견될 수 있다.

[0019]

MDA는 그로부터 - 임의로는 추가의 정제 후 - 예를 들어 폴리우레탄 시스템을 위해 중요한 조 생성물을 나타내는 각각의 디- 및 폴리이소시아네이트 (하기 MDI)가 포스젠헤에 의해 수득될 수 있는 것인 매우 적합한 출발 물질이다. 동시에, MDA로부터 방향족 고리의 수소화에 의해 수득되는 지방족 시스템은 또한 페인트 수지로서 중요한 역할을 수행한다.

[0020]

MDA의 제조를 위해 문헌에 기재된 많은 고려가능한 방법 중, 아닐린-포름알데히드 축합 생성물 (아미날로서 공지됨)로부터의 제조는 이것이 가장 경제적으로 유리하기 때문에 가장 중요하다. 이러한 방법은 다음의 다이아그램을 사용하여 이상화된 형태로 예시될 수 있다:



아미노벤질아닐린

[0021]

변형에 따라, 축합 생성물 ("아미날")이 먼저 제조되고, 이어서 축매의 존재하에 자리옮김되어; 별법으로, 축합 자체가 자리옮김 조건 하에 축매의 존재 하에 수행된다.

[0023]

자리옮김은 산에 의해 촉매화된다. 통상적으로, 강산, 예컨대 염산, 황산, 및/또는 인산의 용액이 변형 중 어느 하나에서 사용되어 일반적으로 후속적으로 염기로 중화되는 아민 염의 형성을 발생시킨다. 이를 위해, 강염기, 예컨대 수산화나트륨이 빈번하게 사용된다. 이러한 방법은 몇몇 단점을 겪는다:

[0024]

명백히, 경제적뿐만 아니라 생태학적 측면으로부터 바람직하지 않은 많은 양의 장산을 필요로 한다. 또한, 장산의 사용은 장비에서의 내부식성 물질의 사용을 필요로 할 수 있다. 이러한 구조물 물질은 종종 고가이다. 또한, 염기를 사용한 장산의 중화는 필연적으로 안전하게 처분되어야 하는 많은 양의 염의 형성을 초래한다. 이러한 염은 또한 배출되어야 하는 유기 생성물로 오염될 수 있으며, 이는 증가된 제조 비용을 초래한다. 부가적으로, 이러한 방법에 의해 실질적인 양의 폐수가 발생되며, 이는 이것이 하수도 시스템으로 안전하게 배출될 수 있기 전에 폐수의 추가의 처리를 위한 부가적인 가공 용량을 필요로 한다.

[0025]

따라서, 자리옮김의 산업적 실행을 위한 모든 일련의 제안이 이러한 단점을 극복하기 위해 이미 행해졌다. 일반적으로, 무기산, 예컨대 염산을 고체 산으로 대체함으로써 MDA 및 촉매의 분리를 간소화할뿐만 아니라 적어도 원칙적으로 촉매의 재사용을 가능하게 하는 접근을 취한다.

- [0026] 그러나, 무기산을 피하면서 MDA의 제조를 수행할 수 있는 방법은, 예를 들어 다음의 조건을 충족시켜야 한다:
- [0027] a) 정량적 수율: 이것이 포스겐화될 수 있도록 보장하기 위해 중간체-부재 (아미노벤질아닐린-부재) 생성물이 수득되어야 한다 (이들은 MDA의 MDI로의 후속 가공 (포스겐화)에서 매우 성가설 수 있음).
- [0028] b) 이성질체 분포: 무기산-촉매화 방법과 유사하게, 생성물 조성은 공정 매개변수를 변화시킴으로써 일부 정도로 조절될 수 있어야 한다.
- [0029] c) 유효 수명: 산업에서 사용된 촉매는 재생에 의해 그의 활성을 복원할 수 있기 전에 경제적 유효 수명과 함께 높은 공간-시간 수율을 달성하여야 한다.
- [0030] d) 이물(Foreign substance): 사용된 촉매는 생성물 품질에 부정적인 영향을 미치는 생성물에서의 미량의 성분을 방출하지 않아야 한다. 또한, 방법은 반응 혼합물로 운반되는, 예를 들어 시스템과 이질적인 용매의 형태의 이물질을 유발하지 않아야 한다.
- [0031] 점토, 예컨대 아타풀라이트 및 카울린은 180°C까지 안정하고 하소를 통해 재생될 수 있다 (US 4,039,580, US 4,092,343 및 US 4,294,987 참조). 그러나, MDA의 제조에서 이들은 그의 약한 산성의 결과로서 4,4'-이성질체에 대해 낮은 선택성을 나타낸다 (4,4'-MMDA 대 2,4'-MMDA의 비는 대략 2 내지 4임). 공급물에서의 물에 대한 불내성 (최대 0.15 중량%)이 산업적 적용에서 추가의 장애가 되는데, 이는 중간체 아미날을 중류시켜 함수량을 감소시키는 것이 엄두도 못 낸 정도로 비용이 많이 들기 때문이다.
- [0032] 대조적으로, 무정형 실리카-알루미나 (ASA) 물질은 더 높은 활성, 증가된 내수분성 (최대 3 중량%), 및 더 강한 산 부위를 제공하며, 이는 개선된 선택성을 초래하며, 4,4'-MMDA 대 2,4'-MMDA의 비는 대략 5이다 (US 3,362,979, US 3,971,829 및 BE1013456A6 참조). 그러나, 파라 대 오르토 이성질체의 매우 더 높은 비가 바람직할 것이다.
- [0033] US 3,860,637로부터, 무정형 규소-알루미늄-혼합 산화물 크래킹 촉매를 사용한 아미날의 자리옮김이, 반응이 첨가된 오르토-이성질체의 존재 하에 수행되는 경우 4,4'-이성질체의 높은 수율을 초래하는 것으로 공지되어 있다. 이들은 우선적으로 MDA의 더 고급 올리고머로 반응한다. 따라서, 높은 비율의 PMDA가 통상적으로 수득되며, 이는 목적하는 4,4'-이성질체로부터 분리되어야 한다. 이러한 방법은 초기에 형성된 오르토-이성질체를 재활용하는 부가적인 단계를 필요로 한다.
- [0034] MDA 합성에서 촉매의 일반적인 문제는 반응 생성물의 비효율적인 제거로 인한 탈활성화이다 (Alberto de Angelis et al., Ind. Eng. Chem. Res., 2004, 43, 1169 - 1178). 이에 따라, 높은 메조세공 실리카-알루미나 샘플, 예컨대 MCM-41을 시험하였다 (Carlo Perego et al., Appl. Catal., A, 2006, 307, 128 - 136). 그러나, 선택성은 충분히 높지 않았고, 촉매의 합성은 비용이 많이 듈다.
- [0035] WO 2010/019844는 MDA의 합성에서의 고체 산 실리카-금속 산화물 촉매의 적용을 개시한다. 전환율은 > 1%의 ABA 농도로 100% 미만이다.
- [0036] 제올라이트는 결정질 골격에 혼입된 4면체 배위된 알루미늄으로부터 생성된 강한 브뢴스테드 산 부위를 제공한다. 부가적으로, 제올라이트는 형상 선택성을 제공할 수 있다. 다른 제올라이트에 비해, 포자사이트 (FAU) 및 베타 (BEA) 제올라이트가 MDA 합성에서 가장 활성인 촉매로서 기재되었다 (Tsuyoshi Kugita, et al., Catal. Today, 2006, 111, 275 - 279). 제올라이트 베타가 가장 활성인 제올라이트로서 확인되었으나, 이는 약 2.5의 바람직하지 않게 낮은 파라/오르토 비를 제공하였으며, 이는 제올라이트 마이크로세공의 형상-선택적 특성에 기인하였다 (Avelino Corma et al., Chem. Commun., 2004, 2008 - 2010).
- [0037] EP 1 055 663 B1은 MDA로의 95% 초파의 높은 전환율로 아미날 자리옮김을 촉매화하기 위한 2.5 내지 19의 공간 지수를 갖는 제올라이트 물질의 용도를 개시한다. BEA가 바람직한 골격으로서 언급된다.
- [0038] 2.5 내지 19의 공간 지수를 갖는 실란화된 고체 물질이 MDA 합성을 위한 촉매로서 EP 1 355 874 B1에 개시된다. 그에 기재된 4,4'- 대 2,4'-MDA의 비는, 촉매에 따라, 1.15 내지 3.7이다. 실란화는 이용된 전구체 테트라오르토실리케이트가 중간체로서 사염화규소보다는 순수한 규소로부터 제조되어야 하기 때문에 생태학적으로 보다 비친화적이다 (Inorganic Silicon Compounds, W. Simmler in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000, DOI: 10.1002/14356007.a24\_001).
- [0039] 유사한 접근은 EP 1 381 589 B1의 교시에서 이어진다. 제올라이트 물질은 인산뿐만 아니라 붕산으로 후처리된다. 이에 따라 수득된 촉매는 MDA 합성에서 특정한 활성을 나타낸다. 4,4'-MDA 대 2,4'-MDA의 비는 2.2로부터

최대 6.95로 증가하였다.

[0040] EP-A-0 264 744에는 아닐린과 트리옥산 또는 자유 포름알데히드의 축합 및 고체 붕소, 티타늄 및 철-함유 제올라이트를 사용한 MDA로의 자리옮김이 기재되어 있다. 동시 축합 및 자리옮김뿐만 아니라 아미노벤질아닐린의 단리와 MDA로의 후속 자리옮김 둘 다를 개시한다. 높은 단량체 선택성이 중간체 아미노벤질 아닐린의 MDA로의 자리옮김에 의해 수득되었으나 (아닐린의 제거 후 생성물에서 대략 90 몰%의 MMDA), 완전한 전환은 달성되지 않는다. 또한, 반응은 바람직하게는 부가적인 용매에서 수행되며, 이는 경제적 측면으로부터 바람직하지 않다.

[0041] WO/0158847 A1에는 아닐린 및 포름알데히드 또는 트리옥산 또는 파라-포름알데히드와 같은 또 다른 메틸렌 기-공급제로부터의 축합 생성물의 고체 산-촉매화 자리옮김을 통해 낮은 오르토-함량을 갖는 많은 양의 MMDA를 함유하는 MDA의 제조 방법이 기재되어 있다. 바람직한 고체 촉매는 FAU 제올라이트이다. 상기 발명은 가능한 한 적은 PMDA를 갖는 MDA를 제조하는 방법에 관한 것이다. 그러나, 매우 높은 단량체 함량이 특정한 특별한 적용을 위해 바람직할 수 있으나, 통상적으로 산업에서 PMDA의 형성을 피하는 것은 바람직하지 않은데, 이는 후자가 많은 적용에서 유용한 것으로 밝혀졌기 때문이다. 또한, 방법은 고도로 순수한 아닐린과 매우 낮은 함량의 지방족 아민의 사용을 필요로 한다.

[0042] CZ 0 301 977 B6에 기재된 방법에 따른 MDA 합성에서 포자사이트 구조를 기초로 하는 제올라이트 물질을 촉매로서 이용하였다. 높은 수율의 단량체성 MDA가 수득되었으나, 10의 A/F가 적용되었다. 이 방안은 산업적 공정을 경제적으로 매력적이지 못하게 하는데, 이는 과량의 아닐린이 이후에 MDI를 위한 전구체로서 이용되는 경우 MDA로부터 제거되어야 하기 때문이다.

[0043] 제올라이트에서의 양성자성 부위를 알칼리 금속으로 교환하는 것이 JP 2012 131720 A에 기재되어 있다. 리튬-개질된 포자사이트형 제올라이트는 MDA로의 자리옮김에서 활성을 나타낸다. 그러나, 중간체 아미노벤질아닐린의 MDA로의 전환은 불완전하다.

[0044] 고체 산 촉매화 MDA 합성이 JP 2012 250971 A에 기록되어 있다. 실리카-알루미나 및 Y 제올라이트가 고체 촉매로서 기재되어 있다. 그러나, 중간체 아미노벤질아닐린의 MDA로의 전환은 불완전하다.

[0045] EP-A-0 329 367에는 MMDA를 선택적으로 제조하기 위한 금속-함유 제올라이트 촉매 상에서의 전조된 아미날의 자리옮김이 기재되어 있다. 아미날은 스텁-탈알루미늄화된 HY 제올라이트 및 그의 플루오르화된 유도체를 사용하여 120°C에서 등온으로 자리옮김되어 MDA를 생성하며, 이는 대략 94 몰% (아닐린-부재 용액에 대해)의 MMDA로 이루어지나 중간체의 MDA로의 불완전한 전환을 특징으로 한다. 대략 5 몰%의 PMDA가 부가적으로 형성된다.

[0046] 스텁-탈알루미늄화된 HY 제올라이트와 관련하여, 아미날 자리옮김에 대한 기계론적인 연구는 [Michael Salzinger et al., Green Chem., 2011, 13, 149 - 155]에서 발견할 수 있다. 동역학적 시간 프로파일을 기초로, 이러한 문헌에서 제1 단계의 반응 순서 (아미날을 자리옮김하여 아미노벤질아닐린을 수득함)가 하나이며, 제2 단계의 반응 순서 (아미노벤질아닐린의 MDA로의 자리옮김)가 둘인 것으로 결론이 난다. 또한, 이러한 연구는 특별히 제1 단계에 대해 필름 또는 세공 확산 제한을 드러내며, 이는 활성 부위에서의 감소된 회전율을 초래하고 전체 공정의 공간-시간-수율에 부정적인 영향을 미친다.

[0047] 팽윤제 및 초음파를 통한 충상의 템플레이트-함유 제올라이트 전구체의 충간분리를 통해, 산 부위가 더 벌크한 분자에 접근가능해지고, 확산 제한을 피할 수 있다 (Pablo Botella et al., Appl. Catal., A, 2011, 398, 143 - 149, WO 03/082803 A1). 3의 아닐린 대 포름알데히드의 몰 비 (하기 "A/F")를 사용하는 아미날 전환과 관련된 이러한 제올라이트의 촉매 활성이 기재되어 있다. 이에 따라 수득된 MDA는 대략 25%의 PMDA를 함유한다. 박리 공정은 제올라이트 물질에 비해 감소된 산 강도 ([Avelino Corma et al., Microporous Mesoporous Mater., 2000, 38, 301 - 309] 참조) 및 따라서 낮은 4,4'-MDA/2,4'-MDA 비를 초래한다. 또한, 이러한 접근은 충상 제올라이트에 제한되며, 이들의 합성은 회생된 템플레이트 및 계면활성제의 적용에 좌우된다. 충간분리 공정에서 계면활성제의 과도한 소모와 조합된 비교적 높은 비용의 제올라이트는 이러한 접근의 산업화가 매력적 이지 못하게 한다.

[0048] 알칼리 처리에 의한 탈규산화는 제올라이트에서 메조세공의 발생을 가능하게 하면서 알루미늄 함량을 증가시킨다 (Javier Pérez-Ramírez et al., Chem. Soc. Rev., 2008, 37, 2530 - 2542). 이에 따라 제조된 메조세공 제올라이트를 다양한 촉매 반응에서 시험하였다 (고밀도 폴리에틸렌의 액상 분해, 쿠멘 크래킹, 스티렌의 올리고머화, 액상 벤젠 알킬화, 부탄 방향족화, 메탄올의 가솔린으로의 전환 및 메탄올의 프로필렌으로의 전환, 이온-교환 및 산화환원 촉매작용).

- [0049] 문헌 [Martin Spangsberg et al., *Catal. Today*, 2011, 168, 3 - 16]은 과학적 및 산업적으로 관련한 다양한 산- 및 염기-촉매화 반응에서 제올라이트의 본질적인 마이크로세공 시스템 특징 이외에 하나 이상의 부가적인 수준의 다공률을 특징으로 하는 제올라이트 구조를 초래하기 위한 계층적 제올라이트, 즉 규정된 후-합성 디자인 공정을 수행한 제올라이트의 성공적인 이용의 예를 개시한다. 문헌은 알킬화 반응, 메탄올의 탄화수소화 및 방향족화 반응, 탄화수소의 이성질체화 반응, 크래킹 반응, 축합 반응, 예컨대 알돌 축합, 에스테르화 반응, 아세틸화 반응, 및 베크만(Beckmann) 자리옮김, 에폭시화 및 히드록실화 반응, 수소화처리 반응 및 질소 산화물의 분해와 같은 다른 반응을 언급한다. MDA 합성에 관한 언급은 없다.
- [0050] 문헌 [Danny Verboekend et al., *Catal. Sci. Technol.*, 2011, 1, 879 - 890] 및 [Danny Verboekend et al., *Chem. Mater.*, 2013, 25, 1947 - 1959]에는 계층적 제올라이트를 수득하기 위한 다양한 후-합성 전략이 기재되어 있다. 이러한 전략은 통상적인 탈규산화의 관점을 훨씬 너머 진화하였다. 계층적 제올라이트의 촉매 및 흡착 특성은 [Chem. Mater.] 문헌에서 평가되며, 이는 틀루엔과 벤질 알콜 또는 이소프로필 알콜의 알킬화 및 벤즈알데히드와 말로니트릴의 크뇌페나겔(Knoevenagel) 축합에서의 그의 용도를 개시한다. 알킬화에서의 계층적 클리놉틸로타이트의 용도를 예상한다. 문헌 [The Catalysis Science & Technology]은 이성질체화, 알킬화, 아실화, 방향족화, 크래킹, 열분해법, 메탄올의 탄화수소로의 전환, 가스유 수소화크래킹, 저밀도 폴리프로필렌의 열분해법 및 생촉매작용을 언급하는 광범위한 반응에서의 계층적 제올라이트의 용도를 개시한다. MDA 합성은 어떠한 문헌에서도 언급되지 않는다.
- [0051] MDA 합성에서의 세공-유도제의 부재 하에 알칼리-처리된 BEA (= 베타) 제올라이트의 용도를 [Michael Salzinger et al., *Appl. Catal.*, A, 2011, 393, 189 - 194]에서 개시한다. 문헌은 통상의 기술자가 BEA 제올라이트 이외의 제올라이트에 대해, 세공-유도제의 존재 하에 또는 부재 하에 알칼리 처리를 사용하는 것을 명백하게 좌절시키는데 (193면, 우측 컬럼, 제2 단락 참조), 이는 제올라이트 골격의 파괴 때문이다. 모 제올라이트는 먼저 NaOH로 처리되고 이어서 NH<sub>4</sub>Cl로 처리된다 (나트륨을 암모늄으로 대체하기 위해). 심지어 베타 제올라이트에 대해서도, 저자 보고는 이미 15 분의 알칼리 침출 후에, BEA 골격이 XRD 회절분석도를 기초로 심하게 손상되는 것을 보여준다.
- [0052] 아미날의 공급을 중단하고 대신에 아닐린을 (재생제로서) 공급함으로써 MDA 제조에서 사용된 베타 제올라이트를 재생하는 방법이 EP 1 294 481 B1에 기재되어 있다. 또한, 초기 온도는 180°C로부터 250°C로 올랐다. 재생 전 및 후에, 촉매는 이성질체뿐만 아니라 중합체 조성물과 관련하여 동일한 특징을 나타내었다.
- [0053] 아미날의 아미노벤질 아닐린을 통한 MDA로의 자리옮김을 몇 단계에서, 예를 들어 두 단계에서, 고체 산을 사용하여 하나 초과의 단계에서 수행하고자 하는 시도를 또한 행하였다. US 4,039,581에는 고체 산을 사용한 아미날의 자리옮김이 기재되어 있으며, 이러한 경우 아미날은 먼저 건조되고 이어서 제올라이트를 사용하여, 예를 들어 몇몇 반응 단계에서 온도를 증가시키면서 자리옮김된다. 100°C의 온도를 초과하지 않는다. 물의 존재 하에 높은 온도는 선택성을 손상시킬 것으로 추정된다. 아미노벤질 아닐린 중간체의 MDA로의 완전한 자리옮김은 이러한 조건 하에 달성될 수 없다. 아닐린-부재 혼합물에서 대략 90 몰%의 MMDA 함량을 갖는 MDA가 생성물로서 수득된다.
- [0054] WO 2010/072504 A1에는 고체 촉매를 사용하는 MDA의 합성을 위한 연속적 방법이 기재되어 있다. 다른 것들 이외에, 상이한 유형의 실리카-알루미나뿐만 아니라 점토는 제1 단계에서 아미날을 아미노벤질아닐린과 같은 중간체로 전환시키는 역할을 한다. 제2 단계에서, 중간체 혼합물을 제올라이트, 충간분리된 제올라이트 또는 정렬된 메조세공 물질과 같은 고체 촉매로 처리함으로써 MMDA 및 더 고급 동족체가 수득된다. 단량체성 MDA의 수율은 일반적으로 촉매의 선택에 좌우되는 작동 시간을 증가시킴으로써 감소된다. 두 상이한 유형의 촉매를 사용할 필요성은 방법을 바람직하지 않게 복잡하게 한다.
- [0055] 요약하면, MDA 합성을 위한 고체 제올라이트 촉매작용의 영역에서 상당한 진보가 있었다. 그러나, 지금까지, 실제로 큰 산업적 규모 상에서 전통적인 HCl 촉매작용을 대체할 잠재력을 갖는 방법은 공지되어 있지 않다. 따라서, MDA 합성에서의 고체 제올라이트 촉매작용을 개선할 필요성이 여전히 존재한다. 본 발명은 이러한 요구를 해결한다.

## 발명의 내용

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0056] 따라서, 본 발명은 아닐린 및 메틸렌 기-공급제의 축합 생성물의 자리옮김에 의해 디페닐메탄 시리즈의 디아민

및 폴리아민을 제조하는 방법을 제공하며, 여기서 상기 축합 생성물은

[0057] A) BEA 제올라이트의 경우 세공-유도제의 존재 하에 수행되고 BEA 제올라이트 이외의 제올라이트의 경우 세공-유도제의 존재 하에 또는 부재 하에 수행되는 알칼리 처리로서 알칼리-처리되거나,

[0058] 또는

[0059] B) 산 처리 이전 또는 이후의 임의의 알칼리 처리 없이, 킬레이트화 기능을 갖는 유기산으로 수행되는 산 처리로서 산-처리된

[0060] 양성자 형태로 부분적으로 또는 완전히 이온-교환된 하나 이상의 고체 제올라이트 촉매의 존재 하에 반응한다.

[0061] 알칼리 처리 A)는 임의의 다른 처리 (예를 들어 산 처리 또는 또 다른 알칼리 처리) 이전에 및/또는 이후에 수행될 수 있다. 산 처리 B)는 알칼리 처리 이외의 임의의 다른 처리 이전에 및/또는 이후에 수행될 수 있다.

[0062] 이론에 얹매이고자 함 없이, 이러한 처리는 제올라이트 결정에서 외부 표면적을 발생시키면서 활성 부위 특성을 보존하는 것을 목표로 하는 것으로 여겨진다. 이는 촉매 부피의 증가된 이용을 초래하여야 하면서 제올라이트의 특징적인 성능, 즉 수득된 4,4'-MDA / 2,4'-MDA 비를 보유한다.

[0063] 특히, 본 발명의 방법에 따라 사용되는 바람직한 제올라이트 A)는

[0064] (i) 세공-유도제의 존재 하에 또는 부재 하에 알칼리-처리된 BEA 제올라이트 이외의 제올라이트;

[0065] (ii) 세공-유도제의 존재 하에 알칼리-처리된 BEA 제올라이트;

[0066] (iii) 제1 단계에서 산-처리되고 제2 단계에서 알칼리-처리된 제올라이트;

[0067] (iv) 제1 단계에서 알칼리-처리되고 제2 단계에서 산-처리된 제올라이트;

[0068] (v) 제1 단계에서 산-처리되고, 제2 단계에서 알칼리 처리되고, 제3 단계에서 산-처리된 제올라이트;

[0069] 및

[0070] (vi) 그의 혼합물

[0071]로 이루어진 군으로부터 선택되며, 여기서 임의의 산-처리 단계는 바람직하게는 킬레이트화 기능을 갖는 유기산에 의해 영향을 받는다.

[0072] 본 발명에 따른 디페닐메탄 시리즈의 디아민 및 폴리아민의 제조 방법에서 사용될 수 있는 메틸렌 기-공급체는 포름알데히드 수용액, 기상 포름알데히드, 파라-포름알데히드, 트리옥산 및 그의 혼합물을 포함한다. 포름알데히드 수용액이 특히 바람직하다. 본 발명의 방법을 위해, 바람직하게는 30 중량% 내지 50 중량%의 포름알데히드 농도를 갖는 공업용 품질의 수성 포름알데히드를 사용하며; 전형적으로 이러한 공업용 포름알데히드 용액은 0.1 중량% 내지 15 중량% 범위의 메탄올을 함유한다. 이전에 언급된 것보다 더 낮은 또는 더 높은 포름알데히드 농도를 갖는 포름알데히드 수용액을 사용하는 것이 또한 가능하다.

[0073] 본 발명에 따른 방법을 위해, 소량 및 미량 구성물로서 지방족 아민 (예를 들어 시클로헥실아민, 디시클로헥실아민)이 대체로 없는 아닐린 등급이 바람직하게 사용된다. 본 발명에 따른 방법을 위해,  $\geq 99.5\%$ 의 순도를 갖는 아닐린이 바람직하게 사용된다. 이와 관련하여, 아닐린의 순도는 외부 공급원으로부터 방법으로 신선하게 도입된 아닐린의 순도를 지칭한다 ("신선한 아닐린"). 관련 기술분야에 널리 공지된 바와 같이, 산업적 규모 상에서의 방법에서, 메틸렌 기-공급체와 실제로 반응하는 아닐린은 통상적으로 이러한 "신선한 아닐린" 및 방법의 다른 부분으로부터 재활용된 아닐린 스트림의 혼합물이며, 후자는 통상적으로 덜 순수하다.

[0074] 본 발명의 문맥에서, 용어 "킬레이트화 기능을 갖는 유기산"은 그의 양성자화된 또는 탈양성자화된 (즉 염으로서) 형태에서 둘 이상의 산성 부위를 갖는 유기 브뢴스테드 산을 지칭한다. 바람직하게는, 산은 에틸렌 디아민 테트라 아세트산 (EDTA), 시트르산, 옥살산 및 그의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 이러한 산은 제올라이트로부터 알루미늄을 침출시킬 수 있다. 바람직하게는,  $10 \text{ g L}^{-1}$ 의 제올라이트에  $100^\circ\text{C}$ 의 온도에서 6 시간 동안 산의  $0.1 \text{ M}$  수용액의 처리를 수행하는 경우, ICP-OES에 의해 측정시 제올라이트에서 전체에 존재하는 알루미늄 중 5% 이상을 침출시킬 수 있는 산이 선택된다. 각각의 방법은 [W. Zamechek in Verified Synthesis of Zeolithic Materials (Eds: H. Robson, K. P. Lillerud), 2nd Ed., Elsevier, 2001, pp. 51 - 53]에 기재되었다.

- [0075] 본 발명에 따른 방법은 바람직하게는 용매의 부재 하에 수행된다.
- [0076] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 메틸렌 기-공급제는 산성 촉매의 부재 하에 아닐린과 반응하며, 이러한 경우 아미날의 별법의 명칭이 주어질 수 있고 N,N'-디페닐메틸렌디아민으로 주로 이루어진 (축합) 생성물이 형성된다. 이러한 축합 생성물은 바람직하게는 이전에 언급된 다른 메틸렌 기-공급제를 갖는 포름알데히드 수용액, 기상 포름알데히드 또는 그의 혼합물을 사용하는 경우 상 분리에 의해 반응의 물로부터 분리되고, 추가의 반응이 촉매작용 하에 수행되기 전에 추가로 탈수될 수 있으나, 이러한 부가적인 탈수 단계는 엄격히 필요하지는 않고 생략할 수 있다.
- [0077] 원칙적으로, 아미날을 생성하는 아닐린과 메틸렌 기-공급제의 반응은 아미노벤질아닐린 (ABA) 및/또는 MDA 이성질체로의 자리옮김을 유발하는 촉매의 존재 하에 또한 수행될 수 있다. 그러나, 이전에 언급된 다른 메틸렌 기-공급제를 갖는 포름알데히드 수용액, 기상 포름알데히드 또는 그의 혼합물을 사용하는 경우 축합 반응 동안 방출되는 물은 촉매의 활성 및 선택성을 감소시키며, 그의 결과로서 연속적인 버전 (아미날 반응 → 상 분리 → 자리옮김)이 바람직하다.
- [0078] 아미날 반응은 바람직하게는 아닐린 및 포름알데히드 용액을 1.7 내지 100, 바람직하게는 1.8 내지 50, 특히 바람직하게는 2 내지 20의 아닐린 대 포름알데히드의 몰 비로 반응기에 계량투입함으로써 연속적으로 수행되며, 그로부터 공급 스트림과 동일한 부피의 반응 양이 연속적으로 제거되고 상 분리를 위해 보내진다. 회분식 또는 반연속식 방법이 또한 고려가능하며, 이러한 경우 아닐린 및 포름알데히드는 목적하는 혼합 비로 교반 배치 반응기에 계량투입되며, 그로부터 반응한 아미날이 이어서 건조를 위해 보내진다.
- [0079] 자리옮김을 위한 아닐린 대 포름알데히드 (A/F)의 목적하는 몰 비는 아미날 반응의 시간에서 설정될 수 있으며, 임의로는 건조 손실이 고려된다. 원칙적으로, 그러나, 아미날 반응을 목적하는 대로 더 낮은 몰 A/F에서 수행하고 이어서 순수한 건조 아닐린을 사용한 자리옮김 직전에 목적하는 값을 설정하는 것이 또한 가능하다. 후자 선택사항은 아미날 반응 및 건조 단계에서 더 작은 장치를 사용하는 것을 가능하게 하며, 이는 더 낮은 투자 비용을 초래한다. 반응 혼합물의 재가공으로부터 회수된 아닐린 (재활용된 아닐린)은 또한 축합 후 리스탁 (restock)을 위해 사용될 수 있으며, 이는 과량의 아닐린을 사용하는 작업의 경우에 완전히 자리옮김된 MDA로부터 회수된다.
- [0080] 자리옮김은 바람직하게는 교반-탱크 반응기, 일련의 교반-탱크 반응기, 관형 반응기 (예를 들어 고정-층 또는 유동화-층 반응기) 또는 그의 조합에서 회분식으로 또는 연속식으로 수행될 수 있다. 일련 고정 촉매 층이 유리하게 사용된다. 아미노벤질아닐린, 아닐린 및 소량의 디아미노페닐메탄의 혼합물이 바람직하게는 사용된 촉매에 따라 20°C 내지 70°C, 특히 바람직하게는 40°C 내지 60°C의 온도 범위에서 먼저 수득된다. 이를 위해, 반응 혼합물은 바람직하게는 고정 촉매 층 상으로 펌핑되며, 이러한 경우 0.2 내지 2 시간의 잔류 시간이 전형적으로 설정된다. 선택된 촉매 및 수득된 아미노벤질-아닐린에서의 목적하는 이성질체 비에 대한 최적의 온도는 예비 시험을 사용하여 용이하게 결정된다.
- [0081] MDA로의 반응은 그를 사용하여 또는 또 다른 촉매 층을 사용하여 70°C 내지 200°C, 특히 바람직하게는 70°C 내지 160°C의 승온에서 완료되며, 이러한 경우 0.2 내지 48 시간, 바람직하게는 0.5 내지 24 시간, 특히 바람직하게는 1 내지 18 시간의 잔류 시간이 전형적으로 설정된다. 어구 "또 다른 촉매 층"은 제1 촉매 층과 동일한 조성을 갖는 또 다른 촉매 층, 또는 제1 촉매 층과 상이한 촉매 조성을 기초로 하는 또 다른 촉매 층 또는 그의 조합을 기재할 수 있다.
- [0082] 반응의 완료시, 본 발명에 따른 방법에 의해 수득되고 촉매로부터 분리된 후의 반응 혼합물은, 혼합물에 임의로 함유된 과량의 아닐린이 공지된 방법, 예컨대 예를 들어 증류 또는 결정화에 의해 연속식으로 또는 회분식으로 MDA 이성질체로부터 분리되고, 재활용될 수 있도록 가공될 수 있다. MDA 이성질체는 이어서 바람직하게는 후속 포스겐화를 위해 보내진다.
- [0083] 본 발명에 따라 사용된 고체 제올라이트 촉매는 "계층적 제올라이트", 즉 [Catal. Today, 2011, 168, 3 - 16]에 기재된 바와 같이 제올라이트의 본질적인 마이크로세공 시스템 특징 이외에 하나 이상의 부가적인 수준의 다른 공률을 특징으로 하는 제올라이트 구조를 초래하도록 규정된 후-합성 디자인 방법 (예컨대 상기 지칭된 처리 (i) 내지 (v))을 수행한 제올라이트를 지칭할 수 있다.
- [0084] 본 발명에 따라 사용된 고체 제올라이트 촉매는 임의의 공지된 제올라이트로부터 제조될 수 있다. 출발 물질 제올라이트, 즉 상기 기재된 바와 같은 후-합성 디자인 방법을 아직 수행하지 않은 제올라이트 (하기에서 또한 모 제올라이트로서 지칭됨)는, 그의 열수 합성 동안 유기 템플레이트가 사용된 경우 부분적으로 또는 완전히 탈

템플레이트화될 필요가 있는 관련 기술분야에 공지된 임의의 제올라이트로부터 선택될 수 있다. 모 제올라이트는 하소, 이온-교환, 스티밍 및 무기산을 사용한 산 처리를 포함하나 이에 제한되지 않는 A) 또는 B)에 기재된 것들 이외의 처리를 수행할 수 있다. 12 원-고리 세공 개구를 갖는 3D-골격, 예컨대 FAU 및 BEA, 특별히 FAU (포자사이트)가 바람직하다.

[0085] 제올라이트 유형 B)의 산 처리는 바람직하게는 제올라이트와 퀄레이트화 특징을 갖는 유기산, 예컨대 에틸렌 디아민 테트라 아세트산 (EDTA), 시트르산, 옥살산 또는 그의 혼합물의 수용액을 10°C 내지 100°C의 온도 범위, 0.01 mol L<sup>-1</sup> 내지 1 mol L<sup>-1</sup>의 농도 범위에서 0.25 시간 내지 100 시간의 기간 동안 접촉시킴으로써 수행된다. 산의 용액으로의 반배치식 첨가가 바람직하다.

[0086] 제올라이트 유형 A)의 알칼리 처리 (i)는 바람직하게는 10 내지 15, 바람직하게는 11 내지 14의 pH 범위에서, 알칼리 금속 수산화물 용액, 바람직하게는 NaOH 및/또는 KOH를 사용하여 수행된다. 또한 암모니아 또는 염기성 염이 실시가능하다. 전형적인 처리 조건은 제올라이트와 염기성 용액을 배치, 반배치 또는 연속 방식으로 10°C 내지 100°C의 온도 범위에서 0.1 분 내지 180 분의 기간 동안 5 g L<sup>-1</sup> 내지 400 g L<sup>-1</sup>의 제올라이트 적재량으로 접촉시키는 것을 포함하며, "L"은 총 반응 혼합물의 부피를 지칭한다. 본 발명에 따라, 이러한 알칼리 처리는 세공-유도제의 존재 하에 수행될 수 있다. 세공-유도제는 알칼리 환경에서 제올라이트를 안정화시키고 결정질 골격의 무정형화를 방지하는 역할을 한다. 적합한 세공-유도제는 일반 분자식  $^t\text{NR}_4^i$ 를 갖는 알킬암모늄 양이온이며, 상기 식에서 4 개의 R<sup>i</sup> 치환기 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 동일하거나 상이할 수 있고 유기 치환기 또는 수소일 수 있다. 특히, 4 개의 R<sup>i</sup> 치환기는 분지형/선형 알칸, 알켄, 방향족 탄화수소 및 양성자의 임의의 조합일 수 있으며, R<sup>i</sup> = 1-3 개의 탄소 원자를 갖는 선형 알킬 치환기가 바람직하다. 알킬암모늄 양이온의 반대 이온 X<sup>-</sup>는 바람직하게는 히드록시드, 할라이드, 술페이트, 니트레이트 및 알콕사이드로 이루어진 군으로부터 선택되며, 히드록시드, 클로라이드, 브로마이드 및 메탄올레이트가 바람직하다.

[0087] 제올라이트 유형 A)의 알칼리 처리 (ii)는 바람직하게는 세공-유도제의 사용이 필수인 것을 제외하고는 유형 (i)에 대해 상기 기재된 바와 같이 수행된다.

[0088] 제올라이트 유형 A)의 산 처리 (iii)는 바람직하게는 제올라이트 유형 B)에 대해 상기 기재된 바와 같이 수행되나, 사용된 산에 대해 퀄레이트화 특징은 필수가 아니다. 이에 따라, 상기 언급된 산 이외에, 무기산, 예컨대 염산, 질산, 인산이 또한 적용가능하다. 이러한 산 처리 이후 알칼리 처리가 수행되며, 이는 바람직하게는 제올라이트 유형 (i)에 대해 상기 기재된 바와 같이 수행된다. 이러한 알칼리 처리를 세공-유도제의 부재 하에 수행하는 것이 바람직하다.

[0089] 제올라이트 유형 A)의 알칼리 처리 및 산 처리 (iv)는 바람직하게는 처리 단계의 순서를 뒤집어 제올라이트 유형 (iii)에 대해 기재된 바와 같이 수행된다.

[0090] 제올라이트 유형 A)의 산 처리 단계 (v)는 바람직하게는 제올라이트 유형 A) (iii)에 대해 기재된 바와 같이 수행된다. 두 산 처리 단계 사이의 알칼리 처리 단계는 바람직하게는 제올라이트 유형 (i)에 대해 기재된 바와 같이 수행된다. 이러한 알칼리 처리를 세공-유도제의 부재 하에 수행하는 것이 바람직하다.

[0091] 또한, 각각의 처리의 완료 후 수득된 제올라이트가 각각의 처리 A) 또는 B) 전의 모 제올라이트와 비교할 경우 50% 이상의 X-선 회절 분석에 의해 결정된 결정화도를 갖도록 각각의 처리 A) 또는 B)를 수행하는 것이 바람직하다. X-선 회절에 의한 결정화도의 정량은 D32.05의 관할권 하에 발표된 ASTM 표준 또는 임의의 차이의 경우에 ASTM 표준이 주요한 방법인 것인 동등한 방법에 따라 수행하여야 한다.

[0092] 이러한 고체 제올라이트 촉매는 원칙적으로 분말 형태로 그리고 덩어리 형태로 모두 사용될 수 있으며, 이러한 경우 예를 들어 정제화, 펠렛화 또는 압출의 통상적인 산업적 방법이 [Sharon Mitchell et al., Chem. Soc. Rev., 2013, 42, 6094-6112]에 추가로 상술된 바와 같이 임의로는 성형 첨가제, 예컨대 결합제, 포로겐, 윤활제, 가소제 및 충전제의 도움으로 성형을 위해 사용될 수 있다. 연속적 방법에서의 산업적 사용을 위해, 촉매는 바람직하게는 고체 촉매 층을 작동시키기 위해 성형 후 사용된다. 배치식 작업에서, 촉매는 반응 혼합물에 비해 바람직하게는 0.1 중량% 내지 50 중량%의 양으로 사용되며, 연속식 작업에서 바람직하게는 0.01 kg 내지 100 kg 아미날 / (kg 촉매 · h)의 양으로, 특별히 바람직하게는 0.025 kg 내지 40 kg 아미날 / (kg 촉매 · h)의 양으로 사용된다. 상이한 등급 및 기하구조 등의 촉매를 또한 방법의 과정 동안 사용할 수 있다.

**[0093] 실시예****[0094] I. 아미날의 제조****[0095] I.1 3의 아닐린/포름알데히드 비로부터의 아미날 "A"**

질소로 충전된 4구 동근 바닥 플라스크에, 150 g의 아닐린을 첨가하였고 교반 하에 80°C의 온도로 가열하였다. 이어서, 315.7 g의 추가의 부분의 아닐린뿐만 아니라 134 g의 포름알데히드 수용액 (37.1 중량% HCHO)을 분리 적가 깔때기를 통해 20 분 내에 적가하였다. 이에 따라 수득된 혼탁액을 10 분 동안 추가로 교반하였고 다음 단계에서 탈기된 분리 깔때기로 옮겼으며, 여기서 혼탁액을 20 분 동안 침강시켜 두었다. 수성 상을 아미날 상으로부터 분리시켰으며, 이러한 경우 후자를 다음의 실시예에 기재된 촉매 작동을 위한 출발 물질로서 사용하였다.

**[0097] I.2 2.5의 아닐린/포름알데히드 비로부터의 아미날 "B"**

161.9 g의 포름알데히드 용액 (37.1 중량% HCHO)을 적용하였음을 제외하고는 I.1과 동일한 방식으로 제조를 수행하였다.

**[0099] I.3 2의 아닐린/포름알데히드 비로부터의 아미날 "C"**

202.4 g의 포름알데히드 용액 (37.1 중량% HCHO)을 적용하였음을 제외하고는 I.1과 동일한 방식으로 제조를 수행하였다.

**[0101] II. 제올라이트 촉매의 제조**

그의 제조를 하기전 기재하지 않은 제올라이트를 상업적 공급원으로부터 구입하였고 입수된 대로 사용하였다.

표 1에 열거된 바와 같이 상업적으로 입수가능한 제올라이트로부터 개질된 제올라이트 촉매를 제조하였다. 처리는 교반 유리 반응기에서 수행하였다. 처리 후, 제올라이트를 여과해내고 1 L의 틸이온수로 3회 세척하였다. 마지막으로, 10 g의  $L^{-1}$ 의 제올라이트를 0.1 M 질산암모늄 용액에서 실온에서 8 시간 동안 혼탁시킴으로써 모든 제올라이트를 암모늄 형태로 이온-교환하였다. 이러한 절차를 3회 반복하였다. 수득된 고체를 65°C에서 건조 시켰고  $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 의 상승률로 5 시간 동안 550°C로 가열하여 양성자 형태의 제올라이트를 수득하였다.

[0104]

1^A  
▼

합성된 족페의 개요.

부호	족페	모 채올라이트	단계	반응물	온도	시간
II.1	FAU6-ATN0.15	체올리스트(Ceolyst) CBV712	1	6.6 g 의 채올라이트, 1.2 g 의 NaOH, 200 g 의 물	65 °C	0.5 h
II.2	FAU6-ATN0.20	체올리스트 CBV712	1	6.6 g 의 채올라이트, 1.6 g 의 NaOH, 200 g 의 물	65 °C	0.5 h
II.3	FAU6-ATAW	체올리스트 CBV712	1	6.6 g 의 채올라이트, 1.6 g 의 NaOH, 200 g 의 물	65 °C	0.5 h
II.4	FAU15-AT0.05	체올리스트 CBV720	2	단계 1로부터의 채올라이트 4 g, 2.48 g 의 NaOH, 60 g 의 물	100 °C	6 h
II.5	FAU15-AT0.10	체올리스트 CBV720	1	6.6 g 의 채올라이트, 0.4 g 의 NaOH, 10.65 g 의 테트라프로필암모늄 브로마이드, 200 g 의 물	65 °C	0.5 h
II.6	FAU15-AT0.15	체올리스트 CBV720	1	6.6 g 의 채올라이트, 1.2 g 의 NaOH, 10.65 g 의 테트라프로필암모늄 브로마이드, 200 g 의 물	65 °C	0.5 h
II.7	FAU15-AT0.20	체올리스트 CBV720	1	6.6 g 의 채올라이트, 1.6 g 의 NaOH, 10.65 g 의 테트라프로필암모늄 브로마이드, 200 g 의 물	65 °C	0.5 h
II.8	FAU15-AT0.25	체올리스트 CBV720	1	6.6 g 의 채올라이트, 2.0 g 의 NaOH, 10.65 g 의 테트라프로필암모늄 브로마이드, 200 g 의 물	65 °C	0.5 h
II.9	FAU15-AT0.30	체올리스트 CBV720	1	6.6 g 의 채올라이트, 2.4 g 의 NaOH, 10.65 g 의 테트라프로필암모늄 브로마이드, 200 g 의 물	65 °C	0.5 h
II.10	FAU15-AT0.45	체올리스트 CBV720	1	6.6 g 의 채올라이트, 3.6 g 의 NaOH, 10.65 g 의 테트라프로필암모늄 브로마이드, 200 g 의 물	65 °C	0.5 h

[0105]

(제 속도).

부호	족폐	모 채올라이트	단계	반응물	온도	시간
II.11	FAU15-ATN0.20	제올리스트 CBV720	1	6.6 g 의 채올라이트, 1.6 g 의 NaOH, 200 g 의 물	65 °C	0.5 h
II.12	FAU30-AT0.15	제올리스트 CBV760	1	6.6 g 의 채올라이트, 1.2 g 의 NaOH, 10.65 g 의 테트라프로필암모늄 브로마이드, 200 g 의 물	65 °C	0.5 h
II.13	FAU40-AT0.05	제올리스트 CBV780	1	6.6 g 의 채올라이트, 0.4 g 의 NaOH, 10.65 g 의 테트라프로필암모늄 브로마이드, 200 g 의 물	65 °C	0.5 h
II.14	FAU385-AT0.20	토소(Tosoh) HSZ-390HUA	1	6.6 g 의 채올라이트, 1.6 g 의 NaOH, 10.65 g 의 테트라프로필암모늄 브로마이드, 200 g 의 물	65 °C	0.5 h
II.15	BEA20-AT0.15	토소 HSZ-940HOA	1	6.6 g 의 채올라이트, 1.2 g 의 NaOH, 10.65 g 의 테트라프로필암모늄 브로마이드, 200 g 의 물	65 °C	0.5 h
II.16	BEA220-AT0.15	토소 HSZ-980HOA	1	6.6 g 의 채올라이트, 1.2 g 의 NaOH, 10.65 g 의 테트라프로필암모늄 브로마이드, 200 g 의 물	65 °C	0.5 h
II.17	MFI15-ATAW	제올리스트 CBV3024E	1	6.6 g 의 채올라이트, 4.8 g 의 NaOH, 200 g 의 물	65 °C	0.5 h
II.18	MFI25-ATN0.30	제올리스트 CBV5524G	2	단계 1로부터의 채올라이트 3 g, 2.05 g 의 HCl (수증 35%), 298 g 의 물	65 °C	6 h
II.19	MFI40-ATN0.20	제올리스트 CBV8014	1	6.6 g 의 채올라이트, 1.6 g 의 NaOH, 200 g 의 물	65 °C	0.5 h
II.20	MFI140-AT0.20	제올리스트 CBV28014	1	6.6 g 의 채올라이트, 1.6 g 의 NaOH, 10.65 g 의 테트라프로필암모늄 브로마이드, 200 g 의 물	65 °C	0.5 h

(계속됨).

부호	축매	모 제올라이트	단계	반응물	온도	시간
II.21	MFI1000-AT0.20	도소 HSZ-890HOA	1	6.6 g의 제올라이트, 1.6 g의 NaOH, 10.65 g의 테트라프로필암모늄브로마이드, 200 g의 물	65 °C	0.5 h
II.22	MOR10-DAAT	제올리스트 CBV21A	1	10 g의 제올라이트, 13.53 g의 HNO <sub>3</sub> (수증 65%), 87 g의 물	100 °C	1 h
			2	6.6 g의 제올라이트, 1.2 g의 NaOH, 200 g의 물	65 °C	0.5 h
II.23	HEU5-DAAT	KMI 제올라이트 클리노필로라이트	1	12 g의 제올라이트, 12.45 g의 HCl(수증 35%), 170 g의 물	100 °C	1 h
			2	10 g의 제올라이트, 10.38 g의 HCl(수증 35%), 142 g의 물	100 °C	1 h
			3	8 g의 제올라이트, 8.30 g의 HCl(수증 35%), 113 g의 물	100 °C	1 h
			4	6 g의 제올라이트, 6.23 g의 HCl(수증 35%), 85 g의 물	100 °C	1 h
			5	4 g의 제올라이트, 0.97 g의 NaOH, 121 g의 물	65 °C	1 h

[0107]

[0108]

## II.24 MCM-41을 위한 제조 절차 (비교 실시예)

[0109]

0.612 g의 NaAlO<sub>2</sub>를 600 g의 H<sub>2</sub>O에 용해시켰고 12 g의 세틸트리메틸암모늄브로마이드를 첨가하였다. 혼탁액을 완전한 용해가 발생할 때까지 60 °C에서 교반하였고 45 g의 NH<sub>4</sub>OH (H<sub>2</sub>O 중 56 중량%) 및 46.7 g의 테트라에틸오르토실리케이트를 첨가하기 전에 실온으로 냉각시켰다. 침전된 고체를 1 시간 동안 실온에서 교반한 후에 여과하였고 탈이온수로 세척하였다. 필터 케이크를 65 °C에서 건조시켰고 공기 유동 하에 2 °C min<sup>-1</sup>의 상승률로 10 시간 동안 550 °C로 가열하였다. 이에 따라 수득된 고체를 실온에서 8 시간 동안 330 g의 H<sub>2</sub>O 중의 2.64 g의 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>의 용액에 혼탁시켰다. 이러한 절차를 3회 반복하였다. 이에 따라 수득된 물질을 65 °C에서 건조시켰고 5 °C min<sup>-1</sup>의 상승률로 5 시간 동안 550 °C로 가열하여 MCM-41을 수득하였다.

[0110]

## II.25 ITQ-2 제올라이트를 위한 제조 절차 (비교 실시예)

[0111]

모든 물질을 보고된 제조에 따라 합성하였다 ([A. Corma in Verified Syntheses of Zeolitic Materials (Eds: H. Robson and K. P. Lillerud), 2. Edition, Elsevier, 2001, pp. 225-227.]에 따른 ZSM-22(P) 합성, [M. Salzinger, M. B. Fichtl, J. A. Lercher, Appl. Catal., A 2011, 393, 189-194.]에 따른 충간분리 절차).

[0112] ITQ-2의 합성을 위해, 모 제올라이트 (ZSM-22)를 먼저 제조하여야 했다. 이를 위해, 248.4 g의 물과 1.84 g의 알루민산나트륨 및 1.2 g의 수산화나트륨을 혼합하였다. 15.22 g의 헥사메틸렌이민을 첨가하였고 18.46 g의 품드 실리카를 분할 적가하기 전에 용액을 철저히 혼합하였다. 수득된 농후한 젤을 오토클레이브로 옮겼고 회전 오븐에서 150°C 및 60 rpm에서 7 일 동안 인큐베이션하였다. 촉매를 여과하였고 탈이온수로 세척하여 MCM-22(P)를 수득하였다.

[0113] 5.4 g의 MCM-22(P)를 80°C에서 16 시간 동안 99.5 g의 H<sub>2</sub>O, 66.5 g의 테트라프로필암모늄 수산화물 용액 (20 중량%) 및 7.67 g의 헥사데실트리메틸암모늄 브로마이드에 혼탁시켰고 1 시간 동안 초음파 배스로 도입하였다. 진한 HCl을 첨가함으로써, pH를 2로 감소시켰고 용액을 여과하였다. 수득된 물질을 정적 공기에서 100°C에서 건조시켰고 2°C min<sup>-1</sup>의 상승률로 550°C에서 8 시간 동안 하소시켰다. 수득된 고체를 실온에서 8 시간 동안 330 g의 H<sub>2</sub>O 중의 2.64 g의 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>의 용액에 혼탁시켰다. 5°C min<sup>-1</sup>의 상승률로 550°C에서 5 시간 동안 하소시키기 전에 이러한 절차를 3회 반복하였다. 수율은 3.4 g이었다.

### III. 촉매 시험

[0115] 촉매 실험을 작동시키기 위해, 각각 15 mL의 부피를 갖는 16 개의 병렬 반응기로 이루어진 다중-배치 반응기 시스템 (AMTEC, SPR-16)을 사용하였다. 각각의 반응기를 질소로 가압하였으며, 각각의 제올라이트 (0.1 내지 1 g) 및 아미날 (4.9 g, A 하에 기재된 바와 같이 제조됨)로 채웠다. 마그네틱 교반을 통해 500 rpm에서 교반을 달성하였고 시스템을 140°C의 온도까지 가열하였다. 1 내지 4 시간 - 일부 경우에 24 시간 - 으로 변화시킨 반응 시간 후, 반응기를 실온으로 냉각시켰다. 혼탁액을 주사기 필터를 통해 여과하였고 여과액으로부터의 분취액을 HPLC 분석(애질런트(Agilent) 1100 시리즈(Series))을 위해 취하였으며, 이를 위해 메탄올, 물 및 아세토니트릴의 혼합물을 용리액으로 사용하였고 피노미넥스 컬럼을 정지 상으로 사용하였다. 방법을 외부 3-지점 검정으로 적용하였으며, 다음 실시예에 언급된 성분을 정량할 수 있었다. 주입 전에, 각각의 분취액 (대략 50 mg)을 50 mL의 N-에틸디이소프로필아민 용액 (메탄올/THF 용액 (1:2 w/w) 중의 0.12 w/w%)에서 희석시켰고 바이알로 옮겼다. 비교를 위해, 과량의 아닐린을 하기 표에 주어진 양으로 감산하였다.

#### III.1 실시예 1 내지 14 (포자사이트 및 베타 제올라이트 및 그의 개질을 사용한 촉매 작동)

[0117] 실시예 1 내지 14에서의 실험을 위해, 아미날 "A"를 사용하였으며, 촉매 양은 0.1 g이었고 반응 시간은 4 시간 이었으며 이는 12.25 g아미날/(g촉매 · h)의 적재량을 초래하였다.

[0118]

&lt;표 2&gt;

촉매 작동 1 내지 14의 개요.

III.1	부호 <sup>1)</sup>	ABA <sup>2)</sup>	MMDA <sup>3)</sup>	PMDA <sup>4)</sup>	다른 것들 <sup>5)</sup>	4,4'-MDA/2,4'-MDA
		%	%	%	%	
1	II.3	13.8	58.4	8.4	19.5	6.0
2	FAU6	45.7	20.8	0.7	32.8	6.0
3	II.7	8.2	69.5	7.3	15.0	6.6
4	FAU15	29.4	40.9	2.0	27.7	6.5
5	II.12	27.2	42.3	3.8	26.7	6.1
6	FAU30	30.2	38.9	1.9	29.0	6.0
7	II.13	31.5	37.8	2.1	28.7	5.5
8	FAU40	42.6	23.9	0.9	32.6	5.3
9	II.14	57.4	10.0	0.5	32.1	5.9
10	FAU385	58.9	2.4	0.0	38.7	5.3
11	II.15	4.0	69.9	10.8	15.3	2.9
12	BEA20	50.5	14.9	0.4	34.3	2.2
13	II.16	48.4	18.0	0.6	33.1	1.5
14	BEA220	54.7	7.8	0.2	37.3	1.9

1) 부호는 챕터 II, 처리하지 않은 기준을 위한 모 제올라이트, 2) o- 및 p-ABA, 3) 4,4'-, 2,4'-, 2,2'-, 4,4'-N-포르밀- 및 4,4'-N-메틸-MDA, 4) 3- 및 4-고리  
이성질체, 5) 5-고리 및 식별 불가능한 생성물을 지칭함.

[0119]

[0120]

동일한 반응 조건 하에, 개질된 촉매는 처리하지 않은 모 샘플에 비해 더 높은 함량의 MMDA를 나타내었다. MMDA의 공간-시간 수율이 따라서 증가하였다.

[0121]

III.2 실시예 15 내지 28 (홀란다이트(Heulandite), 모데나이트, ZSM-5 및 그의 개질을 사용한 촉매 작동)

[0122]

실시예 15 내지 28에서의 실험을 위해, 아미날 "A"를 사용하였으며, 촉매 양은 0.1 g이었고 반응 시간은 4 시간이었으며 이는 12.25 g아미날/(g촉매 · h)의 적재량을 초래하였다.

[0123]

&lt;표 3&gt;

촉매 작동 15 내지 28의 개요

III.2	부호 <sup>1)</sup>	ABAs <sup>2)</sup>	MMDA <sup>3)</sup>	PMDA <sup>4)</sup>	다른 것들 <sup>5)</sup>	4,4'-MDA/2,4'-MDA
		%	%	%	%	
15	II.23	47.0	16.8	1.3	34.9	5.0
16	HEU5	61.9	2.7	0.0	35.4	4.9
17	II.17	59.0	10.8	1.0	29.2	4.0
18	MFI15	58.1	5.7	0.2	36.0	3.5
19	II.18	20.7	48.1	6.2	25.0	4.7
20	MFI25	60.7	3.7	0.1	35.6	3.0
21	II.19	15.6	54.4	8.0	22.0	4.0
22	MFI40	54.0	10.2	0.2	35.5	4.1
23	II.20	59.5	5.1	0.1	35.3	3.0
24	MFI140	63.0	0.6	0.0	36.5	2.8
25	II.21	60.8	0.2	0.0	39.1	—
26	MFI1000	52.6	0.1	0.0	47.3	—
27	II.22	54.3	11.7	0.2	33.9	6.0
28	MOR10	63.3	2.2	0.1	34.4	3.2

1) 부호는 챕터 II, 처리하지 않은 기준을 위한 모 제올라이트, 2) o- 및 p-ABA, 3) 4,4'-, 2,4'-, 2,2'-, 4,4'-N-포르밀- 및 4,4'-N-메틸-MDA, 4) 3- 및 4-고리 이성질체, 5) 5-고리 및 식별 불가능한 생성물을 지칭함.

[0124]

[0125] 동일한 반응 조건 하에, 개질된 촉매는 처리하지 않은 모 샘플에 비해 더 높은 함량의 MMDA를 나타내었다. MMDA의 공간-시간 수율이 따라서 증가하였다.

[0126]

III.3 실시예 29 내지 35 (포자사이트-15 및 그의 개질을 사용한 촉매 작동)

[0127]

실시예 29 내지 35에서의 실험을 위해, 아미날 "A"를 사용하였으며, 촉매 양은 0.1 g이었고 반응 시간은 1 시간 이었으며 이는  $49.00 \text{ g아미날} / (\text{g촉매} \cdot \text{h})$ 의 적재량을 초래하였다.

[0128]

&lt;표 4&gt;

촉매 작동 29 내지 35 의 개요.

III.3	부호 <sup>1)</sup>	ABAs <sup>2)</sup>	MMDA <sup>3)</sup>	PMDA <sup>4)</sup>	다른 것들 <sup>5)</sup>	4,4'-MDA/2,4'-MDA
		%	%	%	%	
29	FAU15	37.9	30.1	1.0	31.0	6.6
30	II.4	26.9	44.1	2.3	26.8	6.8
31	II.5	26.6	44.2	2.3	26.9	6.9
32	II.6	22.7	48.7	2.9	25.6	7.1
33	II.7	15.3	60.1	4.9	19.7	7.1
34	II.8	13.0	63.3	5.5	18.2	7.1
35	II.9	11.1	66.2	6.2	16.5	7.1

1) 부호는 챕터 II, 처리하지 않은 기준을 위한 모 제올라이트, 2) o- 및 p-ABA, 3) 4,4'-, 2,4'-, 2,2'-, 4,4'-N-포르밀- 및 4,4'-N-메틸-MDA, 4) 3- 및 4-고리 이성질체, 5) 5-고리 및 식별 불가능한 생성물을 지칭함.

[0129]

[0130] 동일한 반응 조건 하에, 개질된 촉매는 처리하지 않은 모 샘플에 비해 더 높은 함량의 MMDA를 나타내었다. MMDA의 공간-시간 수율이 따라서 증가하였다.

[0131]

III.4 실시예 36 내지 40 (비교예, ITQ-2, 무정형 실리카-알루미나 및 메조세공 실리카 (MCM-41)를 사용한 촉매 작동)

[0132]

실시예 35 내지 39에서의 실험을 위해, 아미날 "A"를 사용하였으며, 촉매 양은 0.1 g이었고 반응 시간은 4 시간이었으며 이는  $12.25 \text{ g}_{\text{아미날}} / (\text{g}_{\text{촉매}} \cdot \text{h})$ 의 적재량을 초래하였다.

[0133]

&lt;표 5&gt;

촉매 작동 36 내지 40 의 개요.

III.4	부호 <sup>1)</sup>	ABAs <sup>2)</sup>	MMDA <sup>3)</sup>	PMDA <sup>4)</sup>	다른 것들 <sup>5)</sup>	4,4'-MDA/2,4'-MDA
		%	%	%	%	
36	ASA	4.7	67.2	16.9	11.2	5.4
37	ITQ-2	11.0	60.1	6.8	22.0	3.7
38	ITQ-2	8.8	63.8	8.0	19.4	3.5
39	MCM41	40.0	24.4	3.4	32.2	4.8
40	MCM41	37.3	28.1	3.6	31.1	4.9

1) 부호는 챕터 II, 처리하지 않은 기준을 위한 모 제올라이트, 2) o- 및 p-ABA, 3) 4,4'-, 2,4'-, 2,2'-, 4,4'-N-포르밀- 및 4,4'-N-메틸-MDA, 4) 3- 및 4-고리 이성질체, 5) 5-고리 및 식별 불가능한 생성물을 지칭함

[0134]

[0135] 4,4'-MDA와 2,4'-MDA 사이의 이성질체 비는 FAU 유형에 대한 것보다 비교할 수 있을 만큼 더 낮았다. 또한, 반응은 불완전하였다.

[0136]

III.5 실시예 41 내지 45 (비교예, ITQ-2, 무정형 실리카-알루미나 및 메조세공 실리카 (MCM-41)를 사용한 촉매 작동)

[0137]

실시예 41 내지 45에서의 실험을 위해, 아미날 "A"를 사용하였으며, 촉매 양은 1 g이었고 반응 시간은 4 시간이었으며 이는  $1.23 \text{ g}_{\text{아미날}} / (\text{g}_{\text{촉매}} \cdot \text{h})$ 의 적재량을 초래하였다.

[0138]

&lt;표 6&gt;

촉매 작동 41 내지 45 의 개요.

III.5	부호 <sup>1)</sup>	ABAs <sup>2)</sup>	MMDA <sup>3)</sup>	PMDA <sup>4)</sup>	다른 것들 <sup>5)</sup>	4,4'-MDA/2,4'-MDA
		%	%	%	%	
41	ASA	0.1	73.7	22.8	3.4	5.0
42	ITQ-2	0.1	75.2	19.1	5.7	3.6
43	ITQ-2	1.3	78.1	16.2	4.5	3.7
44	MCM41	—	—	—	—	—
45	MCM41	—	—	—	—	—

1) 부호는 챕터 II, 처리하지 않은 기준을 위한 모 제올라이트, 2) o- 및 p-ABA, 3) 4,4'-, 2,4'-, 2,2'-, 4,4'-N-포르밀- 및 4,4'-N-메틸-MDA, 4) 3- 및 4-고리 이성질체, 5) 5-고리 및 식별 불가능한 생성물을 지칭함.

[0139]

4,4'-MDA와 2,4'-MDA 사이의 이성질체 비는 FAU 유형보다 비교할 수 있을 만큼 더 낮았다. MCM41은 0.1 g에서 열등한 활성을 나타내었으며, 고체 촉매로부터 유기 상을 여과해내는 것이 불가능하였으며, 이는 촉매가 산업적 사용을 위해 비실용적이게 하였다.

[0140]

### III.6 실시예 46 내지 49 (포자사이트-15 및 그의 개질을 사용한 촉매 작동)

[0141]

실시예 46 및 47에서의 실험을 위해, 아미날 "A"를 사용하였으며, 촉매 양은 0.1 g이었고 반응 시간은 4 시간이었으며 이는 12.25 g아미날/(g촉매 · h)의 적재량을 초래하였다. 실시예 48 및 49에서의 실험을 위해, 아미날 "A"를 사용하였으며, 촉매 양은 1 g이었고 반응 시간은 4 시간이었으며 이는 1.23 g아미날/(g촉매 · h)의 적재량을 초래하였다.

[0142]

&lt;표 7&gt;

촉매 작동 46 내지 49 의 개요.

III.6	부호 <sup>1)</sup>	ABAs <sup>2)</sup>	MMDA <sup>3)</sup>	PMDA <sup>4)</sup>	다른 것들 <sup>5)</sup>	4,4'-MDA/2,4'-MDA
		%	%	%	%	
46	FAU15	29.2	42.0	2.3	26.4	6.5
47	II.11	3.2	69.8	17.4	9.6	5.0
48	FAU15	0.1	83.8	14.7	1.4	7.3
49	II.11	0.2	75.7	21.9	2.2	5.2

1) 부호는 챕터 II, 처리하지 않은 기준을 위한 모 제올라이트, 2) o- 및 p-ABA, 3) 4,4'-, 2,4'-, 2,2'-, 4,4'-N-포르밀- 및 4,4'-N-메틸-MDA, 4) 3- 및 4-고리 이성질체, 5) 5-고리 및 식별 불가능한 생성물을 지칭함.

[0143]

모 포자사이트-15에 비해 개질된 포자사이트-15의 더 고급 동족체 상에서 더 높은 공간-시간 수율이 수득되었다.

[0144]

### III.7 실시예 50 내지 55 (포자사이트-6 및 그의 개질을 사용한 촉매 작동)

[0145]

실시예 50 및 55에서의 실험을 위해, 아미날 "A"를 사용하였으며, 촉매 양은 0.1 g이었고 반응 시간은 1 시간이었으며 이는 49.00 g아미날/(g촉매 · h)의 적재량을 초래하였다.

[0148]

&lt;표 8&gt;

촉매 작동 50 내지 55 의 개요.

III.7	부호 <sup>1)</sup>	ABAs <sup>2)</sup>	MMDA <sup>3)</sup>	PMDA <sup>4)</sup>	다른 것들 <sup>5)</sup>	4,4'-MDA/2,4'-MDA
		%	%	%	%	
50	FAU6	55.3	10.1	0.2	34.4	6.3
51	FAU6	55.6	9.7	0.2	34.5	6.3
52	II.1	41.4	26.2	0.9	31.4	6.0
53	II.1	39.8	28.6	1.1	30.5	6.0
54	II.2	13.3	63.1	5.8	17.7	6.2
55	II.2	15.6	59.8	5.4	19.2	6.2

1) 부호는 챕터 II, 처리하지 않은 기준을 위한 모 제올라이트, 2) o- 및 p-ABA, 3) 4,4'-, 2,4'-, 2,2'-, 4,4'-N-포르밀- 및 4,4'-N-메틸-MDA, 4) 3- 및 4-고리 아성질체, 5) 5-고리 및 식별 불가능한 생성물을 지칭함

[0149]

모 FAU-6에 비해 개질된 FAU-6의 MMDA 및 더 고급 동족체 상에서 더 높은 공간-시간 수율이 수득되었다.

### III.8 실시예 56 내지 72 (A/F 비를 변화시키는 촉매 작동)

[0152]

실시예 56 내지 60에서의 실험을 위해, 아미날 "C"를 사용하였으며, 촉매 양은 1 g이었고 반응 시간은 4 시간이었으며 이는  $1.23 \text{ g아미날}/(\text{g촉매} \cdot \text{h})$ 의 적재량을 초래하였다. 실시예 61 내지 66에서의 실험을 위해, 아미날 "B"를 사용하였으며, 촉매 양은 1 g이었고 반응 시간은 4 시간이었으며 이는  $1.23 \text{ g아미날}/(\text{g촉매} \cdot \text{h})$ 의 적재량을 초래하였다. 실시예 67 내지 72에서의 실험을 위해, 아미날 "A"를 사용하였으며, 촉매 양은 1 g이었고 반응 시간은 4 시간이었으며 이는  $1.23 \text{ g아미날}/(\text{g촉매} \cdot \text{h})$ 의 적재량을 초래하였다.

[0153]

&lt;표 9&gt;

죽매 작동 56 내지 72 의 개요.

III.8	부호 <sup>1)</sup>	ABAs <sup>2)</sup>	MMDA <sup>3)</sup>	PMDA <sup>4)</sup>	다른 것들 <sup>5)</sup>	4,4'-MDA/2,4'-MDA
		%	%	%	%	
56	FAU6	0.6	71.5	16.6	11.3	5.6
57	II.1	0.1	69.5	25.1	5.3	4.7
58	II.1	0.2	69.6	25.0	5.2	4.7
59	II.2	0.1	64.4	30.7	4.9	5.2
60	II.2	0.1	64.8	30.6	4.6	5.3

61	FAU6	0.0	77.1	18.6	4.3	6.7
62	FAU6	0.0	79.1	17.1	3.8	6.7
63	II.1	0.1	75.2	22.2	2.6	5.1
64	II.1	0.5	74.9	21.5	3.1	5.2
65	II.2	0.2	72.7	24.4	2.7	5.4
66	II.2	0.1	73.2	24.1	2.7	5.3

67	FAU6	0.0	82.7	15.7	1.6	6.4
68	FAU6	0.0	83.6	14.8	1.7	6.5
69	II.1	0.0	81.7	16.9	1.4	5.9
70	II.1	0.0	81.8	16.8	1.4	5.9
71	II.2	0.4	73.8	23.1	2.7	5.1
72	II.2	0.0	76.0	21.6	2.4	5.3

1) 부호는 챕터 II, 처리하지 않은 기준을 위한 모 제올라이트, 2) o- 및 p-ABA, 3) 4,4'-, 2,4'-, 2,2'-, 4,4'-N-포르밀- 및 4,4'-N-메틸-MDA, 4) 3- 및 4-고리 이성질체, 5) 5-고리 및 식별 불가능한 생성물을 지칭함

[0154]

A/F 비의 변화에서, 모 FAU-6에 비해 개질된 FAU-6의 MMDA 및 더 고급 동족체 상에서 더 높은 공간-시간 수율이 수득되었다.