(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C07C 209/82

(45) 공고일자 1999년08월16일
(11) 등록번호 10-0215614
(24) 등록일자 1999년05월25일

(21) 출원번호 10-1994-0015114
(22) 출원일자 1994년06월27일
(65) 공개번호 특1995-0000645
(43) 공개일자 1995년01월03일
(30) 우선권주장 8/083.987 1993년06월28일 미국(US)

(73) 특허권자 유니온 카바이드 케미칼즈 앤드 플라스틱스 테크날러지 코포레이션 조셉 에스. 바이크
미합중국 코넥티커트 06817 댄버리 오울드 리즈버리로우드 39
(72) 발명자 챨스아놀드깁슨
미합중국 웨스트버지니아 25303사우스 챨스톤마콘스트리트 2910
(74) 대리인 이병호

심사관 : 이승실

(54) 알칸올아민 및 알킬렌아민의 탈색방법

요약

색수(color number)가 100PtCo 이하 또는 이상인 색상-함유한 알칸올아민 또는 알킬렌아민을 승온에서 중합체성 고형 산성 촉매로 처리할 수 있다. 산성 형태의 퍼플루오린화 이온 교환 중합체가 중합체성 고형 산성 촉매로 사용될 수 있다. 가수하에 중합체성 고형 산성 촉매가 색수 20PtCo 이하의 탈색된 알칸올아민 또는 알킬렌아민을 생성한다. 탈색 방법은 회분식 또는 연속식 공정으로 수행될 수 있으므로 낮은 비용으로 고품질 및 고순도의 최종 생성물을 제공한다.

명세서

[발명의 명칭]

알칸올아민 및 알킬렌아민의 탈색방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 알칸올아민 및 알킬렌아민의 탈색방법에 관한 것이며, 더욱 특정하게는 중합체성 고형 산 촉매로 처리함으로써 색상 특성이 개선된 알칸올아민 및 알킬렌아민을 회분식 및 연속식으로 제조하는 방법에 관한 것이다.

가격 및 순도는 잠재적 고객에 대한 화학제품 시장성의 중요한 특징이다. 다양한 화학제품을 제조하기 위해 사용되는 산업공정 중에 종종 불순물이 공정에 혼입되어 화학물질 자체가 색상 오염된 형태로 나타난다. 이러한 색상 오염의 원인은 공정에 사용되는 촉매 또는 장치에서 나온 금속 및 금속 화합물, 또는 공정 중에 형성된 공액 유기 화합물일 수 있다. 이러한 색상 오염물이 발생되는 메카니즘이 공정마다 다르기 때문에 탈색 공정은 통상적으로 색상원에 따르는 메카니즘에 의해 수행한다.

알킬렌아민, 특히 고분자량 폴리아민이 이의 제조 중에 변색되어 일반적으로 상품 가치를 감소시킨다는 것이 잘 알려져 있다. 다양한 방법이 이들 화합물의 탈색 또는 색상 개선용으로 공업적으로 사용되거나 제안되고 있다. 예를 들면, 염화수소 또는 아민 하이드로클로라이드 처리(일본국 특허원 제119902호, 영국 특허 제1,351,050호); 활성탄, 산처리 점토 또는 산성 제올라이트로 승온(약 200℃)에서의 처리(미합중국 특허 제 3,723,539호 및 제4,737,243호); 및 분말 형태의 설폰산 이온 교환 수지 처리(미합중국 특허 제4,731,165호)가 있다. 이들 각각의 방법에서는, 일반적으로 목적하는 색상을 얻기 위해 요구되는 최종 단계는 증류 단계이고 잔류물의 중화, 산의 취급 및 후처리 단계가 추가의 공정 단계로서 추가된다. 또한, 몇가지 방법에서는, 촉매의 회수 및/또는 재활성화 단계가 공정의 완결 단계로서 추가된다.

미합중국 특허 제4,570,019호는 변색된 폴리에틸렌 폴리아민을 승온에서 물의 존재하에 폴리에틸렌 폴리아민 하이드로클로라이드로 처리시킴으로써 위에서 언급된 바와 같은 추가으 처리단계가 생략된, 색상 특성이 개선된 폴리알킬렌 폴리아민의 연속식 제조방법을 기술하고 있다.

그러나 당 분야에 공지되어 있는 바와 같이, 고분자량 폴리에틸렌 폴리아민의 탈색에 사용되는 방법은 일반적으로 다른 방법으로 제조되거나 다른 반응물질을 사용하는 알칸올아민과 같은 화합물에는 전용될 수 없다.

예를 들면, 알칸올아민은 통상적으로 알킬렌 산화물을 암모니아 또는 아민과 반응시킴으로써 제조되거나, 더욱 특히 아미노에틸에탄올 아민과 같은 알칸올아민은 모노에탈올아민의 환원성 아민화반응에 의해 전형적으로 제조될 수 있다.

이러한 통상적인 방법에 의해 제조된 알칸올아민은 색상이 거의 없는 무색에서 담황색의 액체까지 다양할 수 있다. 알칸올아민, 특히 에탄올 아민은 (예를 들면, 제조 및/또는 보관 중의 공기 누출구들로 부터의) 산소, 과도한 온도 및 가용성 금속(예 : 철 및/또는 니켈)의 존재하에서 색상을 형성하기가 쉽다. 또한,

원료 중의 불순물이 색상 형성체 형성의 개시 및 지속에 기여할 수 있다.

알칸올아민의 색상 및 색상 불안정성과 관련된 문제를 극복하기 위한 다양한 시도는 자본 집약적이로 환경적으로 수용할 수 없는 것으로 판명되었다. 이러한 시도는 분별 증류에 의한 정제, 분별 증류에 의한 색상 형성체 또는 이의 전구체의 농축, 탄소처리, 흡착체 물질의 사용, 다양한 수소화 기술 및 수소화붕소나트륨 및 하이드라진과 같은 환원제의 사용을 포함하고 있다.

미합중국 특허 제2,744,938호는 산화를 통해 또는 숙성(aging) 중에 변색되는 색상 민감성 유기 화합물의 처리 방법을 기술하고 있다. 이 특허는 특히 초대기압으로 유지되는 수소의 존재하에 촉매-유리 고형 흡착제와 함께 알킬페놀로부터 색상 형성체를 제거하는 방법을 기술하고 있다. 이와 같이 처리된 알킬페놀을 고형 흡착제 물질로부터 분리한다.

미합중국 특허 제3,207,790호는 알칼리 금속의 보로하이드라이드를 충분한 양으로 첨가함으로써 시효처리 중에 목적하지 않은 색상으로 전개되는 알칸올아민의 색상을 개선하는 방법을 기술하고 있다. 보로하이드라이드는 알칸올아민 중에 다소 용해될 수 있고 용해 후에는 용액 또는 알칸올아민중에 잔류하거나 감압하에 증류될 수 있다.

미합중국 특허 제3,453,183호는 분말 실리카, 불말 규산염, 액체 규산염 또는 분말 알루미나를 갖는 에탄올아민의 혼합물을 생성하고 진공 증류에 의해 에탄올아민을 분리함으로써 에탄올 아민으로부터 알데히드 불순물을 제거하는 방법을 기술하고 있다.

미합중국 특허 제3,819,710호는 소정의 촉매 및 소정의 촉매 조건을 사용하여 수소화함으로써 에난올아민의 색상 및 색상 안정성을 개선하는 방법을 기술하고 있다. 본 방법에 유용한 촉매는 라니(Raney) 니켈, 백금, 팔라듐 또는 루테늄을 포함한다.

유럽 특허 제 0477593 호는 물 및 수용성 금속 보로하이드라이드의 존재하에 진공 증류함으로써 색상이 불량한 조물질 N-알킬디알칸올아민을 정제 및 탈색하는 방법을 기술하고 있다.

상기 특허에서 알칸올아민 및 알킬렌아민 둘 다의 색상 특성을 개선하는 방법이 필요함을 확인할 수 있다. 고형 흡착제를 사용하는 것과 같은 일부 방법은 결과적으로 색상을 개선하는 반면, 이러한 방법은 대규모 탈색 반응에 충분히 적합하지 않고 목적하는 생성물을 회수하기 위해 처리 시간, 장치 비용 및 부산물의 후처리면에서 추가의 비용이 소요되는 노동 집약적 단계가 필요하다.

유색 불순물의 수소화와 같은 다른 방법은 규칙적으로 교환되어야 하는 고가의 라니 니켈 촉매를 필요로 한다. 수소화 시스템은 또한 라니 니켈 촉매 존재하의 증류가 착색을 유발하고 촉매를 불활성화하기 때문에 수소의 공급, 혼합 및 환원후 라니 니켈 제거용 여과를 위한 특별한 장치를 필요로 한다.

색상이 감소된 알칸올아민 또는 알킬렌아민을 제조하기 위한 조작이 용이한 염가의 방법이 요구된다.

본 발명에 따르면, 색상 함유 알칸올아민 또는 알킬렌아민을 승온에서 부가된 물(added water)의 존재하에 중합체성 고형 산 촉매와 알칸올아민 또는 알킬렌아민의 색상을 감소시키기에 충분한 시간 동안 접촉시킴을 특징으로 하여, 알칸올아민 또는 알킬렌아민의 탈색방법이 제공된다. 바람직하게는 물을 액상으로 유지하기에 충분히 높은 압력하에서 탈색 단계를 수행한다.

본 발명에 따라 사용되는 불균일 촉매는 색상 함유 알칸올아민 및 알킬렌아민의 회분식 및 연속식 처리 공정이 모두 가능하므로 유리하다. 본 방법은 낮은 비용으로, 고품질 및 고순도의 최종 생성물을 제공하는 전형적인 제조 장치에 얼마든지 사용될 수 있다.

본 발명의 방법은 백금-코발트(PtCo) 색지수가 100 이상인 색상 함유 알칸올아민 및 알킬렌아민을 효과적으로 처리하여 색지수가 약 20PtCo 이하로 감소된 생성물을 수득할 수 있다.

본 발명에서의 변색된 알칸올아민 또는 알킬렌아민은 당 분야에 널리 공지된 임의의 방법, 예를 들면, 조혼합물을 제조한 다음 목적하는 개개의 성분 또는 이의 혼합물을 분리하여 회수하는 바와 같은 정제 처리하는 방법에 의해 제조할 수 있다. 각종 정제방법 또는 분리방법에 의해 회수된 생성물은 통상 변색되는데, ASTM 방법 1209[투명한 액체의 색(백금-코발트 스케일)]을 사용하여 측정한 이의 PtCo 색지수는 700 이상이다.

어떠한 전처리도 수행하지 않는 경우, 정제된 알칸올아민, 예를 들면, 아미노에틸에탄올아민(AEEA)은 약 60PtCo 이상에 근접하는 색지수를 가질 수 있다.

또한, 다른 공지된 탈색방법으로 미리 처리한 알칸올아민 또는 알킬렌아민은 일부가 초기에 색지수가 낮을 수 있으나 저장시 저장 온도가 상승함에 따라 변색된다.

바람직한 양태의 하기 설명에는 알칸올아민, 특히 AEEA의 탈색이 언급될 것이다. 그러나, 본 발명의 범주에는 알칸올아민과 알킬렌아민 둘다가 포함될 수 있는데, 놀랍게도 본 발명은 승온에서 물을 가할 경우 두 종류의 화합물 모두에 적용할 수 있는 것으로 밝혀졌다.

알칸올아민에 존재하는 착색 불순물은 색상 함유 알칸올아민을 중합체성 고형 산 촉매와 접촉시킴으로써 제조할 수 있다. 중합체서 고형 산 촉매의 바람직한 부류에는 듀퐁 케미칼 캄파니(Dupont Chemical Company)에 의해 상품명 나피온(Nafion$_{323}$

(57) 청구의 범위

청구항 1

색상 함유 알칸올아민 또는 알킬렌아민을 이의 중량을 기준으로 하여 1 내지 10%의 함량으로 부가되는 액상 물의 존재하에 201 내지 230℃의 온도 및 1 내지 100psig의 압력에서 중합체성 고형 산 촉매와 접촉시켜 알칸올아민 또는 알킬렌아민의 색상을 감소시킴을 특징으로 하는, 알칸올아민 또는 알킬렌아민의 탈색

방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 중합체성 고형 산 촉매가, 탈색시킬 알칸올아민 또는 알킬렌아민의 중량을 기준으로 하여, 0.5 내지 10%의 농도 범위로 존재하는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 물이, 탈색시킬 알칸올아민 또는 알킬렌아민의 중량을 기준으로 하여, 4 내지 6%의 농도로 부가되는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 중합체성 고형 산 촉매가, 산 형태의 과불소화 이온 교환 중합체인 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 산 형태의 과불소화 이온 교환 중합체가, 설폰산 그룹을 갖는 과불소화 단량체와 테트라플루오로에틸렌과의 공중합체인 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 중합체성 고형 산 촉매가, 탈색시킬 알칸올아민 또는 알킬렌아민의 중량을 기준으로 하여 1 내지 5%의 농도 범위로 존재하는 방법.