



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.

C07C 253/34 (2006.01)

C07C 255/04 (2006.01)

C07C 253/10 (2006.01)

C07B 43/08 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년05월18일

(11) 등록번호 10-0719825

(24) 등록일자 2007년05월14일

(21) 출원번호 10-2006-7001787

(22) 출원일자 2006년01월25일

심사청구일자 2006년01월25일

번역문 제출일자 2006년01월25일

(86) 국제출원번호 PCT/FR2004/001972

국제출원일자 2004년07월23일

(65) 공개번호 10-2006-0059982

(43) 공개일자 2006년06월02일

(87) 국제공개번호 WO 2005/019160

국제공개일자 2005년03월03일

(30) 우선권주장 03/09152 2003년07월25일 프랑스(FR)

(73) 특허권자 로디아 폴리아미드 인터미디에이츠
프랑스 에프-69192 생-폴 아브뉴 랑보즈 부와뜨 뽀스탈 33

(72) 발명자 제르버 제롬
프랑스 에프-69008 리옹 튀 프레지딩 크뤼거 23 아빠뜨망 10

르콩뜨 필리쁘
프랑스 에프-69330 메이지유 튀 생뜨 뵈브 43

아모로스 다니엘
프랑스 에프-69200 브니시우 앵빠스 메르쎈 12

(74) 대리인 특허법인코리아나

(56) 선행기술조사문헌
DE 1268611 B(1968-05-22)

심사관 : 이숙주

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 디니트릴 화합물을 제조하고 분리하는 방법

(57) 요약

본 발명은 디니트릴 화합물의 제조 및 분리를 위한 방법에 관한 것이다.

더 상세하게는, 불포화 모노니트릴을 하이드로시아화시킬때 발생된 매체로부터 니트릴 화합물을 제조하고 분리하는 방법에 관한 것이다.

본 발명은 디니트릴을 포함하는 매체를 증류 칼럼에 공급하는 것, 중간 분류로서 정류된 디니트릴을 회수하는 것을 포함하며, 중 생성물이 칼럼 테일 분류로서 제거되고, 불포화 모노니트릴을 포함하는 경 생성물이 상부 증류로서 회수된다.

대표도

도 2

특허청구의 범위

청구항 1.

- (1) 일반식 (I) NC-R-CN (식중, R 래디칼은 2 내지 10 개의 탄소 원자를 포함하는 포화 탄화수소 래디칼을 나타냄)의 디니트릴을 포함하는 매체를 증류 칼럼에 공급하는 단계,
- (2) 칼럼 상부에서 디니트릴의 비등점 보다 낮은 비등점을 갖는 화합물을 회수하는 단계,
- (3) 디니트릴을 포함하는 매체가 공급되는 지점 보다 낮은 칼럼의 하부에 위치한 중간 플레이트로부터 디니트릴을 포함하는 중간 분류 (fraction) 를 회수하는 단계, 및
- (4) 칼럼 바닥에서 디니트릴의 비등점 보다 높은 비등점을 갖는 화합물을 회수하는 단계로 이루어지고,

140 °C 내지 200 °C의 칼럼 바닥 온도 및 1 kPa 내지 5 kPa의 압력 하에서 실시되는 것을 특징으로 하는, 불포화 모노니트릴을 하이드로시아화시킬때 발생된 매체로부터 디니트릴을 제조하고 분리하기 위한 방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 칼럼 바닥 온도는 140 °C 내지 190 °C 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 중간 분류의 회수는 리플렉스 없이 이루어지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 중간 분류의 회수는 중간 분류의 1 내지 6 중량% 의 리플렉스 비로 이루어지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

삭제

청구항 6.

제 1 항에 있어서, 디니트릴은 아디포니트릴, 메틸글루타로니트릴 및 에틸수시노니트릴로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

삭제

청구항 8.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 증류 칼럼은 플레이트 칼럼, 충전 칼럼, 또는 분할 칼럼인 것을 특징으로 하는 방법.

명세서**기술분야**

본 발명은 디니트릴 화합물을 제조 및 분리하는 방법에 관한 것이다.

더 상세하게는, 불포화 모노니트릴로부터 비롯된 매체로부터 니트릴 화합물을 제조하고 분리하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

아디포니트릴과 같은 디니트릴 화합물은 다양한 화합물의 제조시 중요한 화학적 중간물이다. 특히, 아디포니트릴은 폴리아미드와 같이 폴리머 제조에 사용되는 다양한 단량체의 합성에서의 화학적 중간물이다.

더욱이, 상용의 디니트릴 화합물의 합성 방법은 디올레핀의 두 단계 하이드로시아화, 예컨대 부타디엔을 생성하는 것을 포함한다.

제 1 단계에서, 합성은 불포화 모노니트릴을 생성하는 것을 가능하게 한다. 불포화 모노니트릴은 하이드로시아화의 분자와 반응하여 디니트릴로 변환하기 위해 제 2 단계에서 개시 재료로서 사용된다. 일반적으로, 이러한 두 단계는 예컨대, 이러한 단계 사이에서 촉매 시스템의 종류와 같은 다양한 종류의 이동으로 연속적으로 이루어진다. 그러나, 이러한 두 단계는 개별적으로 독립적으로 이루어질 수 있다.

제 2 단계에서부터의 반응 매체는 형성된 디니트릴, 무변환 모노니트릴 및 촉매 시스템 뿐만 아니라 다양한 부산물을 포함한다.

방법은 한편으로는 촉매 시스템을 분리하기 위해, 다른 한편으로는 유익하게 재순환되는 모노니트릴로부터 니트릴을 분리하기 위해 이러한 반응 매체의 처리 단계를 포함한다.

촉매 시스템의 분리는 일반적으로 분리, 침전 및/또는 탄화수소와 같은 추출 용매로 액상/액상 추출에 의해 이루어진다.

모노니트릴 및 디니트릴을 포함하는 유기상은 한편으로는 디니트릴로부터, 다른 한편으로는 중 생성물 (heavy product)로부터 모노니트릴을 분리하기 위해 증류 단계에서 처리된다. 이러한 증류 단계는 통상의 방법에서 두 개의 증류 칼럼을 포함하며, 제 1 칼럼에서, 모노니트릴과 같은 디니트릴 보다 낮은 비등점을 갖는 생성물은 칼럼의 상부에서 분리되고 회수되며, 디니트릴을 포함하는 중 분류 (heavy fraction) 는 제 2 증류 칼럼으로 공급되어, 칼럼 상부에서 회수되는 디니트릴을 증류할 수 있다.

비교적 긴 시간 동안 높은 온도에서 디니트릴 화합물을 유지하는 단계를 포함하는 이러한 방법에 관련하여 몇몇 단점이 있다.

높은 온도에서 디니트릴 화합물을 유지하는 것은 디니트릴의 분해에서 발생하는 부산물의 형성을 쉽게 한다. 따라서, 아디포니트릴의 경우, 특히 한 부산물, 이미노시아노시클로펜탄 (ICCP) 이 형성된다. 이 부산물은 아디포니트릴로부터 분리하기 매우 어렵다. 더욱이, 예컨대 헥사메틸렌디아민과 같은 다른 화합물로 아디포니트릴의 변환을 위한 방법에서, 부산물은 분리하기 어려운 다른 화합물로 변환될 수 있다. 따라서, 아디포니트릴이 헥사메틸렌디아민으로 수소화되는 동안, ICCP 는 아미노메틸렌에시클로페타니아민 (AMCPA) 로 변환된다. 이러한 불순물은 폴리아미드와 같은 중합체의 제조를 위한 방법에서, 특히 폴리아미드가 방직용 섬유사를 제조하기 위해 사용되는 경우, 수용될 수 없다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은, 특히 디니트릴 화합물의 회수 및 추출시 부산물의 형성을 억제하거나 최소화할 수 있는, 디니트릴 화합물의 제조 및 분리를 위한 신규한 방법을 제공하여 이러한 단점을 극복하는 것이다.

본 발명의 요지는 불포화 모노니트릴을 하이드로시아화시킬때 발생된 매체로부터 디니트릴을 제조하고 분리하기 위한 방법으로, 이 방법은

디니트릴을 포함하는 매체를 증류 칼럼에 공급하는 단계,

칼럼 상부에서 디니트릴의 비등점 보다 낮은 비등점을 갖는 화합물을 회수하는 단계,

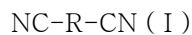
디니트릴을 포함하는 매체가 공급되는 지점 보다 낮은 칼럼의 하부에 위치된 이론적 플레이트로부터 디니트릴을 포함하는 중간 분류 (fraction) 를 회수하는 단계, 및

칼럼 바닥에서 디니트릴의 비등점 보다 높은 비등점을 갖는 화합물을 회수하는 단계로 이루어진 것을 특징으로 한다.

본 발명의 일 양태에 따르면, 칼럼 바닥의 온도는 200 °C 미만, 바람직하게는 140 °C ~ 190 °C 이다. 이러한 칼럼의 바닥 온도는 특히, 디니트릴의 분해 온도에 의해 부산물의 형성을 억제할 수 있다. '칼럼 바닥 온도' 는 칼럼의 보일러에서 액상의 온도 및 상기 보일러의 벽 온도를 의미한다.

유익하게는, 디니트릴을 포함하는 중간 분류는 리플렉스 없이 또는 리플렉스되면서 회수된다. 리플렉스 비는 회수된 분류의 1 내지 6 중량% 로 나타날 수 있다. 플렉스는 상기 분류의 배출과 동일한 레벨로 또는 다른 레벨로 칼럼 내부로 안내될 수 있다.

본 발명의 다른 양태에 따라서, 디니트릴 화합물은 다음 일반식 (I) 의 화합물이며:



여기서 R 래디칼 (radical) 은 2 내지 10 개의 탄소 원자를 포함하는 포화 탄화수소 래디칼을 나타낸다.

본 발명의 바람직한 디니트릴 화합물은 아디포니트릴, 메틸글루타로니트릴 및 에틸수시노니트릴로 이루어진 그룹으로부터 선택된다.

증류는 니트릴 화합물의 특성에 따른 적절한 압력 하에서, 바람직하게는 1 kPa 내지 5 kPa 의 압력으로 이루어진다.

본 발명의 증류는 플레이트 칼럼 (plate column), 충전 칼럼 (packed column) 또는 분할 칼럼 (partition column) 과 같은 임의의 적절한 장치에서 이루어질 수 있다. 칼럼의 이론적 플레이트의 수는 화합물의 특성에 따라 결정된다. 일반적으로, 본 발명에서는 6 개 내지 20 개 사이의 다수의 이론적 플레이트를 나타내는 칼럼이 적합하다.

디니트릴 화합물을 포함하는 중간 분류는 유익하게는 액상 또는 기상으로 증류 칼럼으로부터 추출된다. 칼럼의 상부에 수집된 분류는 하이드로시아화 방법의 경우, 매체에 존재하는 불포화 모노니트릴을 포함한다.

본 발명의 방법은 디니트릴 화합물의 열 분해로부터 발생된 부산물을 아주 소량으로 포함하는 디니트릴을 회수하는 것이 가능하다. 이렇게 회수된 디니트릴은, 한편으로 아디포니트릴, 다른 한편으로 메틸글루타로니트릴 또는 에틸수시노니트릴과 같이 형성된 다른 니트릴을 회수하기 위해, 예컨대 증류에 의한 분리의 대상이 될 수 있다.

더욱이, 본 발명의 방법은 단일 증류 칼럼의 이용시, 아주 낮은 농도의 불순물을 포함하는 디니트릴 화합물을 얻는 것이 가능하며, 즉 연속으로 배치된 두 칼럼을 포함하는 종래 방법과 비교하여 자본 및 작동 비용이 감소된다고 말할 수 있다.

본 발명의 다른 장점 및 상세한 설명은 첨부된 도면의 설명과 참조로 이루어진 본 발명의 방법의 실시예의 설명으로 더욱 명백해진다.

실시예

도 1 을 참조하면, 니켈, 아인산염 및 루이스산 (Lewis acid) (ZnCl_2) 의 유기금속 복합체를 포함하는 촉매 시스템의 존재 하에 펜텐니트릴을 하이드로시아화시켜 아디포니트릴을 제조하는 방법으로부터 발생된 혼합물은, 6 개의 다수의 이론적 플레이트와 패키징을 포함하는 제 1 증류 칼럼 (2) 으로 지점 (1) 에서 공급된다. 칼럼의 바닥 온도는 $161\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이며, 작동 압력은 2 kPa 이다.

상부 분류 (5) 가 리플렉스 (4) 되면서 추출된다. 추출된 분류 (5) 는 아디포니트릴의 비등점 보다 낮은, 더 일반적으로는 매체에 존재하는 디니트릴의 비등점 보다 낮은 비등점을 갖는 생성물을 포함한다. 다음의 표 I 에 나타낸 바와 같이, 이러한 상부 분류는 주로 디니트릴로 변환되지 않은 펜텐니트릴로 이루어진다.

칼럼 바닥에 존재하는 액체는 보일러를 포함하는 루프 (7) 에서 순환된다. 테일 분류 (6; tail fraction) 는 칼럼 (2) 의 바닥에서 또는 이 순환으로부터 추출된다.

테일 분류 (6) 는 제 2 증류 칼럼 (8) 에 공급된다. 도시된 실시예에서, 칼럼 (8) 은 칼럼 (2) 와 유사하다. 칼럼 바닥 온도는 $164\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이며, 압력은 2 kPa 이다.

분류 (6) 는 칼럼 (8) 의 중간 플레이트의 레벨에서 공급된다. 아디포니트릴을 포함하는 디니트릴은 리플렉스 (10) 되면서 상부 분류 (9) 의 형태로 회수된다.

아디포니트릴의 비등점 및 존재하는 디니트릴의 비등점 보다 높은 비등점을 갖는 화합물이 테일 분류 (11) 의 형태로 회수된다. 칼럼 (2) 에서와 같이, 칼럼 바닥에 존재하는 액체는 보일러를 갖는 순환 루프 (12) 에서 순환된다.

다양한 분류의 조성이 다음의 표 I 에 기재되어 있다.

혼합물, 특히 아디포니트릴 및 디니트릴의 주재 시간은 칼럼 (2) 및 칼럼 (8) 에서의 주재 시간의 총합이다.

제 2 칼럼 (8) 의 상부 분류 (9) 의 ICCP 농도는 $0.08\text{ 중량}\%$ 이다.

표 I

	혼합물 1	분류 5	분류 6	분류 9	분류 11
펜텐니트릴 (중량 %)	19.6	97.6	0.16	0.17	0
디니트릴 (중량 %)	80	2.4	99.34	99.82	90.99
중 화합물 (중량 %)	0.4	0	0.5	0.01	9.01
총 스트림 (kmol/h)	1	0.2	0.8	0.76	0.04

'중 (heavy) 화합물' 은 아디포니트릴의 비등점 보다 높은 비등점을 갖는 화합물을 말한다.

실시예 2

도 2 를 참조하여, 실시예 1 의 혼합물에 대응하는 혼합물이 충전된 증류 칼럼 (14) 의 중간 플레이트로 지점 (13) 에서 공급된다. 이러한 칼럼은 6 개의 이론적 플레이트를 가지며, $164\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 칼럼 바닥 온도로 2 kPa 의 압력 하에서 작동한다.

존재하는 디니트릴의 비등점 보다 낮은, 더 구체적으로는 아디포니트릴의 비등점 보다 낮은 비등점을 갖는 화합물은 리플렉스 (16) 되면서 상부 분류의 형태로 회수된다. 이 상부 분류 (15) 의 조성은 표 II 에 도시되어 있으며, 특히 변환되지 않은 펜텐니트릴을 포함한다.

존재하는 디니트릴의 비등점 보다 높은, 더 구체적으로는 아디포니트릴의 비등점 보다 높은 비등점을 갖는 화합물은 분류 (17) 의 형태로 칼럼 (14) 의 바닥에서 회수되고, 칼럼 바닥에 있는 액체는 보일러를 포함하는 루프 (18) 을 통해 순환된다. 유익하게는, 분류 (17) 는 루프 (18) 에서 재순환되기 전에 농축될 수 있다.

아디포니트릴을 포함하는 디니트릴은 처리될 혼합물이 지점 (13) 에서 공급되는 위치 보다 더 낮은 위치에 있는 중간 플레이트로부터 분류 (19) 로서 회수된다.

다양한 분류의 조성이 다음 표 II 에 도시되어 있다.

혼합물, 특히 아디포니트릴을 포함하는 디니트릴의 주재 시간은 실시예 1 의 칼럼 (8) 에서의 주재 시간과 동일한 정도의 크기이다. 따라서, 본 발명의 방법에 따르면, 증류 칼럼에서 이 화합물의 주재 시간을 실시예 1 보다 짧게 하면서 아디포니트릴을 포함하는 디니트릴을 분리하고 회수할 수 있다. 이는 칼럼 (2) 에서의 주재 시간이 본 발명의 방법으로 제거되기 때문이다.

본 발명의 방법으로 0.04 중량% 의 ICCP 를 포함하는 디니트릴을 회수할 수 있다.

표 2

	혼합물 1	분류 15	분류 19	분류 17
펜텐니트릴 (중량 %)	19.6	97.6	0.17	0
아디포니트릴 (중량 %)	80	2.4	99.82	90.99
중 화합물 (중량 %)	0.4	0	0.01	9.01
총 스트림 (kmol/h)	1	0.2	0.76	0.04

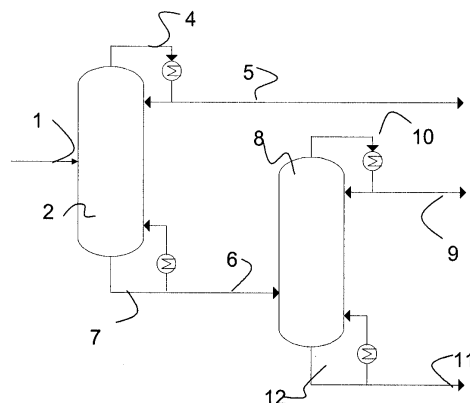
도면의 간단한 설명

도 1 은 종래 기술의 디니트릴의 분리 방법의 블록 도표를 나타낸다.

도 2 는 본 발명에 따른 디니트릴의 분리 방법의 실시예의 블록 도표를 나타낸다.

도면

도면1



도면2

