

## (19) 대한민국특허청(KR)

## (12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>

C07C 121/20

C07C 121/26

(21) 출원번호

(22) 출원일자

(30) 우선권주장

(71) 출원인

(45) 공고일자 1988년 10월 22일

(11) 공고번호 특 1988-0002294

특 1982-0001636

1982년 04월 14일

(65) 공개번호

(43) 공개일자

특 1983-0010056

1983년 12월 24일

254, 487 1981년 04월 15일 미국(US)

이.아이.듀폰 드 네모아 앤드 캄파니 에이.엔.리디

미합중국 델라웨어 19898 월밍تون 마켓 스트리트 10

(72) 발명자

윌리스 존 바네트

미합중국 텍사스 77630 오렌지 캔터버리 드라이브 8317

화랜드 에드워드 헨리

미합중국 텍사스 77630 오렌지

모리스 레포포트

미합중국 텍사스 77630 오렌지 놀티 파인 16

(74) 대리인

이병호

**심사관 : 김영우 (책자공보 제1474호)****(54) 디니트릴의 제조방법****요약**

내용 없음.

**명세서**

## [발명의 명칭]

## 디니트릴의 제조방법

## [발명의 상세한 설명]

본 발명은 촉매 증진제(promoter)로서 트리페닐보란과 같은 트리아릴보란과 함께 촉매로서 닉켈 치화합물을 사용하여 부타디엔을 하이드로 시안화 반응시킴으로써 아디포니트릴을 제조하는 것과 같은, 올레핀의 하디르도 시안화 반응으로부터 수득된 유체스트림으로부터 촉매성분을 회수하는 방법에 관한 것으로, 특히 0가 닉켈 치화합물의 회수 방법에 관한 것이다.

본 발명이 특허 적용될 수 있는 하이드로 시안화 공정은 1970년 2월 17일자로 허여된 미합중국 7특허 제3,496,218호에 기술되어 있다. 공정체 사용된 촉매는 0가 닉켈로서, 이의 특정한 형태는 1973년 10월 16일자로 허여된 미합중국 특허 제3,766,237호에 기술되어 있다.

1978년 4월 4일자로 허여된 미합중국 특허 제4,820,811호는 촉매 회수방법과 연관하여 하이드로 시안화 공정을 기술하고 있다. 본 발명이 적용되는 특정 공정은 상기 특허 칼럼 2,39내지 42행에 기재되어 있다.

디니트릴, 특히 아디포니트릴로부터 닉켈 촉매 혼합물을 추출하는 가능성에 대해서는 1973년 11월 20일자로 허여된 미합중국 특허 제3,773,809호에 상세히 기술되어 있다. 이 특허에는 추출시 공정에서 사용할 수 있는 몇 가지 유기물질을 기술하고 있다. 칼럼 4,3 내지 15행에는 촉매 증진제로서 아릴보란 치화합물을 사용하는 것으로 기술하고 있다.

본 발명은 트리페닐보란과 같은 오르가노 보란으로 작용을 증진시킨, 과량의 중성 리간드를 함유하는 0가 닉켈 촉매 존재하에서 3-및/또는 4-펜텐니트릴과 같은 탄소수 4내지 20의 비공액, 에틸렌 불포화 유기 니트릴을 하이드로 시안화하여, 미반응 니트릴, 디니트릴, 촉매, 중성 리간드 및 불활성화된 촉매로 이루어진 반응 생성물을 제조하고, 이 반응 생성물을 지방족 또는 지환족 탄화수소와 접촉시키는 방법에 의해 디니트릴, 예를 들어, 아디포니트릴을 제조하는 공정에 있어서, 반응 생성물이 탄화수소와 접촉하기 이전에 이 반응 생성물에 적어도 약 150ppm의, 거의 수분을 함유치 않은 암모니아를 주입하는 것을 개선점으로 하고 있다.

본 발명에서 전술한 선행 기술에서는 본 발명을 적용시킬 수 있는 하이드로 시안화공정을 기술하고 있다.

특히 본 발명은 본 명세서에 참고로 인용한 미합중국 특허 제4,082,811호의 칼럼 2,23 내지 42행과 미합중국 특허 제3,773,890호에 기술된 바와 같이, 하이드로 시안화 생성물을 지방족 또는 지환족 탄화수소로 처리하여 모노-및 디니트릴로부터 촉매를 회수하는데 적용된다. 이 모든 경우에 있어서, 상당량, 즉 반응 생성물 중 미반응 모노니트릴 등의 휘발성 성분의 5% 내지 95%를 스트림이

탄화수소와 접촉되기 전에, 예들들어, 플래쉬 증류시켜 제거한다. 휘발성 성분의 제거후 지방족 또는 지환족 탄산수소와 접촉되는 스트림은 4 내지 20개의 탄소원자를 함유하는 비공액, 에틸렌성 불포화 유기니트릴을 하이드로 시안화 시켜 수득할 수 있다. 특히 바람직하게는, 시스-및 트랜스-3-펜텐니트릴(3-PN), 4-펜텐니트릴(4-PN) 및 이들의 혼합물(3,4-PN)과 같은 펜텐니트릴을 하이드로 시안화 시켜, 헥사메틸렌 디아민의 제조시 중간체로 사용되는 아디포니트릴(AEN)을 제조한다. 이러한 디아민은 섬유, 필름 및 성형품의 제조에 사용되는 실온 폴리아미드인 폴리헥사메틸렌아디프아미드를 제조하는데 사용된다.

하이드로 시안화 반응에 사용되는 전형적인 촉매는 1975년 9월 2일자로 하여된 미합중국 특허 제3,903,120호에 따라 제조되는 0가 닉켈( $Ni^0$ )촉매이다. 특히 바람직한 촉매로는 일반식  $NiL_4$ 의 촉매를 들수 있으며, 여기서 L은 Ar가 탄소수 18 이하의 아릴기인 일반식  $P(OAr)_3$ 의 트리아릴포스파이트와 같은 중성 리간드이다. 아릴기의 예로는 메톡시페닐, 툴릴, 크실릴 및 페닐이 있다. 메타-및 파라-톨릴 및 이들의 혼합물은 바람직한 아릴기이다. 통상 과량의 리간드가 사용된다.

상기 촉매와 함께 사용되는 촉매 증진제로는 일반식  $BR_3$ 의 화합물을 포함한 트리아릴보란을 들 수 있으며, 여기서 R은 페닐, 오르토-톨릴, 파라-톨릴, 나프틸, 메톡시페닐, 비페닐, 콜로로페닐 및 브로모페닐과 같은 탄소수 6 내지 12의 아릴 또는 치환된 아릴기이다. 트리페닐보란(TPB)이 바람직하다.

휘발성 물질 제거전의 하이드로 시안화 반응 생성물의 성분 및 이러한 성분의 농도 범위를 표 I에 기재하였다. 농도는 반응조건에 따라 변화된다.

[표 I]

화 합 물	양(중 량%)
증성 리간드(L)	15 내지 35
3,4-PN	20 내지 60
아디포니트릴(AEN)	15 내지 50
기타 디니트릴	<3
사용성 촉매 및 증진제( $Ni^0$ - $BR_3$ )	<1
고형물*	0.1 내지 4
기타 유기물	4 내지 8

\*미합중국 특허 제4,082,811호, 칼럼 3,55 내지 60행에 정의한 바에 따른다.

통상적으로 생성물 중에 존재하는 모노니트릴의 적어도 50 내지 95%가 본 기술분야의 숙련가에게 자명한 방법, 예를들어, 플래쉬 증류에 의해 제거되어 생성물이 탄화수소와 접촉될 때 2가지 액체상을 형성하는 것을 가능하게 한다. 적합한 탄화수소의 예로는 비점이 약 30°C 내지 약 135°C 범위내인 파리핀 및 사이클로 파라핀(지방족 및 지환족 탄화수소)을 들 수 있으며, 이의 예로는 n-펜탄, n-헥산, n-헵탄 및 n-옥탄과 비점이 상기한 범위내인 상응하는 촉쇄 파라핀계 탄화수소를 들 수 있다. 적합한 지환족 탄화수소로는 사이클로펜탄, 사이클로헥산, 사이클로 헵탄 및 비점이 상기한 범위내인 상응하는 촉쇄 파라핀계 탄화수소를 들 수 있다. 적합한 지환족 탄화수소로는 사이클로 펜탄, 사이클로헥산, 사이클로 헵탄 및 비점이 상기한 범위내인 알킬-치환된 지환족 탄화수소를 들 수 있다. 탄화수소의 혼합물을 또한 사용할 수 있는데, 예를들어, 상기한 탄화수소의 혼합물이나 n-헵탄 이외에 수종의 탄화수소를 함유하는 시판용 헵탄을 들 수 있다. 사이클로 헥산이 바람직한 용매이다.

상부의 탄화수소 상(相)을 적절한 장치로 옮겨 촉매, 반응물 등을 회수하여 하이드로 시안화 반응에 재순환시키는 한편, 주로 디니트릴을 함유하는 하부 상(相)의 내부에 침적되어 있는 고형물을 제거한 후 생성물을 회수한다. 이들 고형물 중에는 유용한 성분이 함유되어 있으며, 이를 미합중국 특허 제4,082,811호에 설명된 방법에 따라 회수한다.

장기간의 연속 추출시 소량의 고형물이 두 액체상의 계면에 모여 상부상에서 하부상으로 통과하는 하부상 액체 방울을 피복하는 경향이 있으므로 결과적으로 이들 고형물로 피복된 구상의셀(cell)형태의 혼합물을 형성하게 된다. 이 고형물은 건조시 입자 크기가 0.1 내지 20  $\mu$  인 회색 분말이며, 약 0.1 내지 3%의 봉소를 함유할 수 있다. 이들의 화학 조성은 미합중국 특허 제4,082,811호(표 1참조)에 기술된 고형물과 거의유사하다. 이러한 셀 형태 혼합물 또는 계면 막(rag)은 제거하지 않는 한 상 분리를 방해한다. 이러한 막은 상분리가 연속적으로 수행되어야 하는 경우, 침적시에 계면으로부터 제거하여야 한다.

수분이 거의 없는 소량의 암모니아에 의해 이러한 막이 파괴되거나 또는 적어도 효과적인 상분리가 연속적으로 일어날 수 있을 정도로 막의 형성을 저지할 수 있다는 것이 본 발명에 의해 밝혀졌다. 이같은 결과를 얻기 위해서는 반응 생성물의 종량을 기준으로 하여 적어도 약 150중량ppm, 바람직하게는 적어도 200중량 ppm의 암모니아가 필요하다. 암모니아 사용량의 상한선은 그다지 중요하지 않으며, 또한 실제로 고형물을 용해시키기 위하여 충분한 양의 암모니아를 첨가할 수 있지만, 일반적으로 막을 제거하거나 적어도 막의 형성을 억제하기 위해서 약 500ppm 이상의 암모니아를 첨가할 필요는 없다.

하이드로 시안화 반응계내에 수분이 존재하는 것은 바람직하지 못하며, 이 때문에 암모니아는 수분이 제거된 상태, 즉, 암모니아 중량을 기준하여 0.3%미만의 수분을 함유해야 한다. 시판되는 무수 암모니아는 그대로 사용 가능하며, 암모니아의 형태는 그다지 중요하지 않다.

암모니아를 첨가하는 유체흐름의 온도는 광범위하게 변화시킬 수 있으나, 통상 약 25 내지 80°C 범위의 온도를 유지하는 것이 편리하다. 암모니아를 유체스트림과 적절히 접촉시키는 방법은 본 기술분야의 숙련가에게 자명하다.

다음 실시예 및 비교에는 본 발명을 설명하기 위하여 제공된 것이며 본 발명을 제한하기 위한 것이 아니다. 특별한 언급이 없는 한, 부 및 %는 중량 기준에 의한 것이다.

[실시예 1,2 및 비교예]

본 실시예 및 비교예에서는 다음의 약어와 정의가 사용된다 : TTP=Pcl<sub>3</sub>, 와 미량의 관련 폐놀을 함유하는 시판용 m,p - 크레졸과의 반응 생성물.

$$\text{전환율} = \frac{\text{소모된 3- 및 4-PN의 물수}}{\text{공급된 3- 및 4-PN의 물수}} \times 100$$

$$\text{수율(ADN)} = \frac{\text{생성된 ADN의 물수}}{\text{소모된 3- 및 4-PN의 물수}} \times 100$$

$$\text{수율(2PN)} = \frac{\text{생성된 2-PN의 물수}}{\text{소모된 3- 및 4-PN의 물수}} \times 100$$

사용되는 장치는 반응기로서 약 25cc들이 유리 플라스크 3개를 일렬로 연결하여 제 1반응기의 오버플로우(over flow)는 중력에 의해 제2반응기로 이동하며, 또한 제 2반응기의 오버 플로우는 중력에 의해 제 3반응기로 이동하도록 연결시킨 것이다. 최종 반응기의 오버플로우는 주기적으로 바뀌는 생성물 수용기에 수용한다. 각 반응기에는 개별적으로 조절되는 전기 가열 장치 및 가동중에 내용물을 채취할 수 있는 채취구가 있다. 제1반응기에는 촉매 용액, 증진제 용액 및 펜텐니트릴을 공급하기 위한 공급구가 있다. 각 반응기에 플라스크의 액체 내용물 하부에 시안화수소 주입구를 설치한다. 각각의 반응기와 생성물 수용기의 증기 공간에 질소 주입구를 설치하여 비-산화적 대기를 제공한다. 반응기에 주입되어 후술하는 용액을 제조하는데 사용되는 펜텐니트릴은 극미량의 기타 니트릴과 함께 약 98%의 3-PN 및 1%의 4-PN을 함유한다.

순도가 보다 낮은 펜텐니트릴을 사용하여 거의 유사한 결과를 얻을 수 있다. 제 1반응기에 주입되는 촉매 용액은 염화물 촉매로서 100ppm의 삼염화인을 가한, 77%TTP, 20% PN, 3% 닉켈 분말을 함유하는 혼합물을 반응시켜 제조한다. 혼합물을 80°C에서 16시간 동안 가열하고, 냉각후 여과하여 약 27중량%의 0가 닉켈(Ni<sup>0</sup>)을 함유하는 용액을 수득한다. 증진제 용액은 상기한 니트릴 중 건조 TPB의 혼합물을 용해시켜 약 20중량%트리페닐보란을 함유하는 용액을 수득함으로써 제조한다. 실시예에서 사용된 시안화수소는 황산을 거의 함유하지 않으며, 단지 극미량의 이산화황을 함유한다. 시안화수소는 주입전에 분해되는 것을 방지하기 위하여 약 0°C로 냉각시킨다. 반응계는 실온에서 각 반응기에 촉매 용액, 펜텐니트릴 및 증진제 용액을 가함으로써 시작된다. 이어서 교반한다. 반응기를 60°C로 가온한 후, 시안화수소, 촉매와 증진제 용액 및 펜텐니트릴을 주입하여, Ni<sup>0</sup>, TPB, TTP, 3,4-PN에 대한 시안화수소의 전체적 비율이 각각 25.0, 390.7, 2.90 및 0.192가 되도록 조절한다. 공급물 성분중에는 약 0.378 중량%의 3,4-PN을 함유한다. ADN으로의 전환율은 20%이며, 또 ADN 수율은 87.4%, 2-PN 수율은 8.4%이다.

반응 생성물을 수거한 다음, 진공하에 증류시켜 대부분의 미반응 모노니트릴을 제거한다. 표 II에 분석 결과를 기재하였다.

[표 II]

화 합 물	양(중 량%)
증성 리잔드(TTP)	44.2
3, 4-PN	7.5
ADN	37.9
기타 더니트릴	<3
기타 유기물	<1
가용성 촉매 및 증진제 Ni <sup>0</sup> 및 TPB)	<1
고형물*	<1

미합중국 특허 제 4082,811호, 칼럼 3.55 내지 60행에 정의한 바에 따른다.

표 III에 기재한 양의 암모니아를 측정하여 무수 암모니아 가스 (25°C)를 반응 생성물의 5개 분획에 가한다. 하나의 분획은 처리하지 않는다. 약 20m1의 각각의 생성물 분획을 시약 등급 사이클로 헥산 25m1와 함께 50m1들이 눈금 실린더에 가한다. 실린더를 밀폐하고, 60°C로 가열한 다음, 15회 반전시키고, 이어서 60°C에서 상(相)분리가 일어나도록 방치시킨다. 결과는 표 III에 기재되어 있다. 이 결과로부터 암모니아의 양이 증가됨에 따라 고형물이 하부상으로 이동되는 경향이 증대됨을 알 수 있다.

[표 III]

비교 예	가해진 암모니아(ppm)	계면막(용적%)
A	0	9%
B	25	9%
C	50	8%
D	100	8%
실 시 예		
I	200	0%
II	500	0%

## (57) 청구의 범위

## 청구항 1

아릴보란으로 작용을 증진시킨 O가 닉켈 촉매 존재하에서 4내지 20개의 탄소 원자를 함유하는 비공액, 에틸렌성 불포화 모노니트릴에 시안수소를 가하고, 수득된 반응 혼합물을, 두가지 액체상을 형성하기에 충분할 정도의 모노니트릴을 제거한 후에 지방족 또는 지환족 탄화수소와 액상으로 접촉시켜 디니트릴을 제조하는 방법에 있어서, 반응 혼합물을 탄화수소와 접촉시키기 전에, 적어도 약 150 종량 ppm의 거의 수분을 함유치 않는 암모니아를 반응 혼합물에 가함을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 2

제1항에 있어서, 적어도 약 200ppm의 암모니아를 가하는 방법.

## 청구항 3

제1항에 있어서, 약 200 내지 500ppm의 암모니아를 가하는 방법.

## 청구항 4

제3항에 있어서, 반응 혼합물의 온도를 25 내지 80°C로 유지시키는 방법.