



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0131817
(43) 공개일자 2014년11월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 209/24 (2006.01) C07C 211/49 (2006.01)
C01B 7/13 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0050914
(22) 출원일자 2013년05월06일
심사청구일자 2013년05월06일

(71) 출원인
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
서희민
대전광역시 유성구 노은서로 210번길 32 405동 1502호
박용기
대전 유성구 어은로 57, 119동 302호 (어은동, 한빛아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
이원희

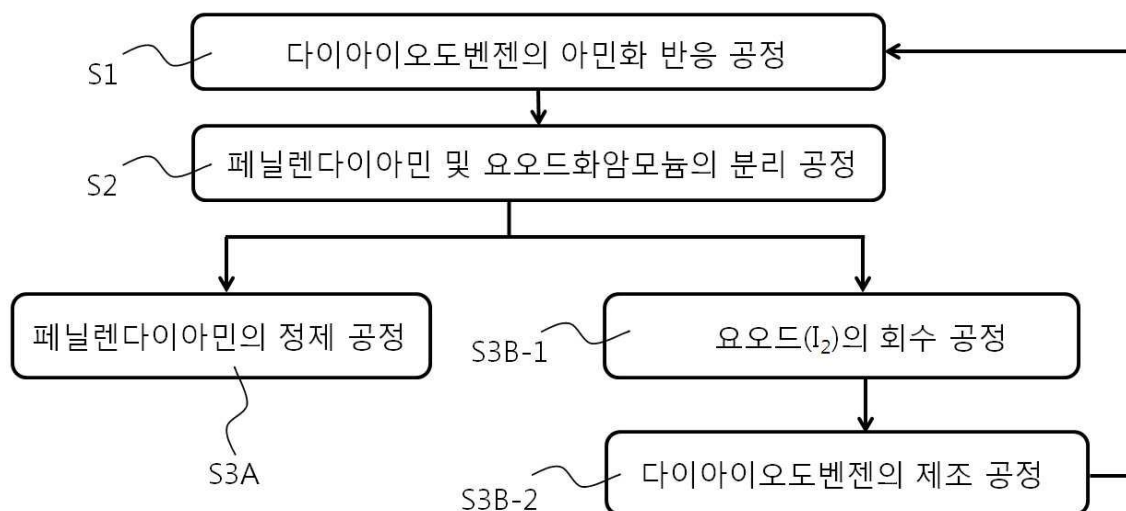
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 요오드의 재활용이 가능한 페닐렌다이아민의 제조공정

(57) 요약

본 발명은 출발물질인 다이아이오도벤젠과 암모니아로부터 페닐렌다이아민을 제조하고, 부산물로 생성되는 요오드화암모늄으로부터 요오드를 회수하여 출발물질인 다이아이오도벤젠의 제조에 사용하는 공정에 관한 것이다. 본 발명에 따른 페닐렌다이아민의 제조공정은 출발물질인 다이아이오도벤젠과 암모니아로부터 페닐렌다이아민을 제조하고, 부산물로 생성되는 요오드화암모늄으로부터 요오드를 회수하여 출발물질인 다이아이오도벤젠을 제조함으로써 벤젠과 암모니아만 소모시켜 페닐렌다이아민을 제조할 수 있으므로 매우 경제적이고 친환경적일 뿐만 아니라 제조효율이 우수하다는 장점이 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

송부섭

대전 대덕구 신탄진로 531, (상서동)

노항덕

경기 화성시 동탄중앙로 200, D동 4605호 (반송동, 메타폴리스)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10042386

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 지식경제기술혁신사업

연구과제명 (RCMS)요오드 재활용법으로 제조된 고순도 단량체를 적용한 인장강도 27.5g/d 이상의 고강도 파라 아라미드 섬유 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2012.06.01 ~ 2013.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

다이아이오도벤젠을 전이금속 촉매 하에서 암모니아와 아민화 반응을 수행하여 페닐렌다이아민과 요오드화암모늄의 혼합물을 얻는 공정(S1);

상기 공정 1(S1)에서 얻은 페닐렌다이아민과 요오드화암모늄의 혼합물로부터 페닐렌다이아민 및 요오드화암모늄을 분리하는 공정(S2);

상기 공정 2(S2)에서 분리된 페닐렌다이아민을 정제하여 얻는 공정(S3A);

상기 공정 2(S2)에서 분리된 요오드화암모늄을 산화제로 처리하여 요오드(I₂)를 회수하는 공정(S3B-1); 및

상기 공정 3B-1(S3B-1)에서 회수된 요오드(I₂)와 벤젠의 옥시요오드화반응(oxyiodination) 및 트랜스요오드화반응(transiodination)을 수행하여 다이아이오도벤젠을 제조하여 상기 공정 1로 공급하는 공정(S3B-2);을 포함하는 페닐렌다이아민의 제조공정.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 공정 1(S1)의 아민화 반응은 비용매 조건 하에서; 또는 테트라하이드로퓨란 및 1,4-다이옥신으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 유기용매를 추가로 사용하는 조건 하에서 수행되는 것을 특징하는 페닐렌다이아민의 제조공정.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 공정 1(S1)의 전이금속 촉매는 구리분말, 담지체에 담지된 구리분말, 1가 구리 화합물, 담지체에 담지된 1가 구리 화합물 중 하나 이상으로 이루어진 것을 특징으로 하는 페닐렌다이아민의 제조공정.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 담지체는 실리카, 알루미나 및 고분자 물질로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 페닐렌다이아민의 제조공정.

청구항 5

제3항에 있어서,

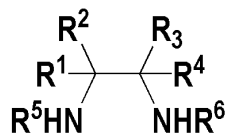
상기 1가 구리화합물은 CuCl, CuBr, CuBrSMe₂, CuI, CuOAc, Cu₂O, Cu(CH₃CN)₄BF₄, Cu(CH₃CN)₄PF₆, CuCN, CuTc(Tc = thiophene 2-carboxylate) 및 (CuOTf)₂benzene(Tf = trifluoromethanesulfonate)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 페닐렌다이아민의 제조공정.

청구항 6

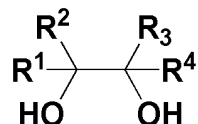
제3항에 있어서,

상기 1가 구리 화합물 또는 담지체에 담지된 1가 구리 화합물은 하기 화학식 1 내지 화학식 5로 표시되는 리간드와 결합되어 있는 것을 특징으로 하는 페닐렌다이아민의 제조공정:

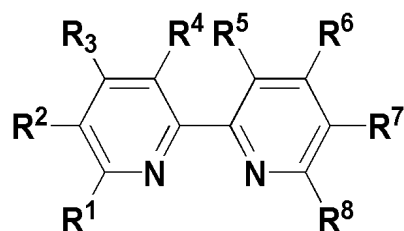
[화학식 1]



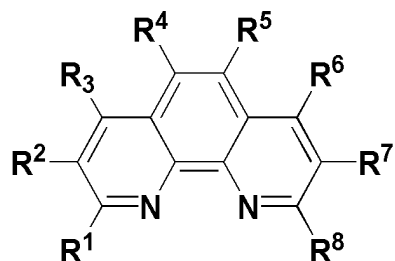
[화학식 2]



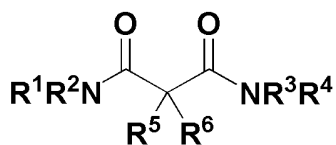
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



(상기 화학식 1 내지 화학식 5에 있어서,

R^1 내지 R^8 은 서로 독립적으로 수소; C_1 내지 C_{12} 의 직쇄 또는 측쇄 알킬; C_6 내지 C_{10} 의 아릴; 할로젠, 하이드록시 또는 C_1 내지 C_4 의 직쇄 또는 측쇄 알콕시로 치환된 실란(silane); 또는 비닐(vinyl)이고,

이때, 상기 R^1 내지 R^8 중 적어도 하나는 할로젠, 하이드록시 또는 C_1 내지 C_4 의 직쇄 또는 측쇄 알콕시로 치환된 실란(silane) 또는 비닐(vinyl)이고; R^1 및 R^2 , R^2 및 R^3 , R^3 및 R^4 , R^4 및 R^5 , R^5 및 R^6 , R^6 및 R^7 또는 R^7 및 R^8 은 이들과 결합된 탄소와 함께, 4원 내지 8원의 사이클로알킬 또는 아릴을 형성할 수 있다).

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 공정 1(S1)은 담지된 구리 촉매를 관 형태의 반응기에 채우고, 다이아이오도벤젠과 암모니아의 혼합물을 연속적으로 촉매가 충전된 관을 통하게 하여 반응을 일으키는 연속 공정인 것을 특징으로 하는 페닐렌다이아민의 제조공정.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 공정 1(S1)은 0℃ 내지 100℃의 반응온도; 및 1기압 내지 70기압의 반응 압력에서 반응이 수행되는 것을 특징으로 하는 페닐렌다이아민의 제조공정.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 공정 3B-1(S3B-1)의 산화제는 과산화수소(H_2O_2), 하이포아염소산나트륨($NaClO$), 과황산나트륨($Na_2S_2O_8$), 과황산칼륨($K_2S_2O_8$), 과황산암모늄($(NH_4)_2S_2O_8$) 및 산소(O_2)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 페닐렌다이아민의 제조공정.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 페닐렌다이아민은 메타-페닐렌다이아민 또는 파라-페닐렌다이아민인 것을 특징으로 하는 페닐렌다이아민의 제조공정.

명세서**기술 분야**

[0001] 본 발명은 아라미드 및 우레탄 섬유, 폴리이미드, 고무 첨가제, 염료, 안료, 염색약 등의 제조에 이용되는 원료 물질인 메타-페닐렌다이아민 또는 파라-페닐렌다이아민을 제조하는 공정에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 출발물질인 다이아이오도벤젠과 암모니아로부터 페닐렌다이아민을 제조하고, 부산물로 생성되는 요오드화암모늄으로부터 요오드를 회수하여 출발물질인 다이아이오도벤젠의 제조에 사용하는 공정에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 페닐렌다이아민(phenylenediamine)은 우레탄 섬유, 폴리이미드, 고무 첨가제, 염료, 안료, 염색약 등의 제조에 이용되는 원료물질로 유용하게 사용되고 있다. 특히, 파라-페닐렌다이아민과 메타-페닐렌다이아민은 슈퍼 소재로 점점 용도가 증가하고 있는 아라미드 섬유의 원료물질로 가장 많이 소모되고 있으며, 그 소비가 점차 증가하고 있는 실정이다. 이로 인하여, 보다 경제적이고 간단하며 친환경적인 제조공정의 개발이 절실히 요구되고 있다.

[0003] 현재까지 연구된 페닐렌다이아민의 제조방법은 다음과 같다.

[0004] 먼저, 페닐렌다이아민의 제조방법 중 가장 일반적으로 알려진 방법으로는 염화벤젠과 질산을 반응시켜 합성된 나이트로염화벤젠에 암모니아를 첨가하여 나이트로아닐린을 제조한 다음, 이를 환원하여 파라-페닐렌다이아민을

합성하는 방법이 알려져 있다. 또한, 미국 듀폰사에서 개발한 방법으로 아조 화합물(azo compound)을 거쳐서 파라-페닐렌다이아민을 제조하는 방법도 알려져 있다. 상기 방법은 보다 구체적으로 아닐린 및 산화질소를 반응시켜 형성된 다이아조 벤젠(diazo benzene)을 아닐린과 반응시키면 1,3-다이페닐트리아젠(1,3-diphenyl triazene)을 합성할 수 있는데, 이렇게 합성된 1,3-다이페닐트리아젠은 자리옮김 반응(rearrangement)을 통하여 4-아미노아조벤젠으로 전환될 수 있고, 전환된 4-아미노아조벤젠을 수소로 환원하여 파라-페닐렌다이아민을 얻는 방법이다(비특허문헌 1).

[0005] 그러나, 이러한 페닐렌다이아민의 제조방법들은 여러 반응 공정을 거쳐야 하고, 반응 과정에서 다량의 부산물이 발생하여 반응 수율이 높지 않으며, 고가의 수소 촉매를 사용하는 환원반응을 거쳐야 하는 문제점이 있다.

[0006] 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 구리 촉매 하에서 할로젠화벤젠 화합물을 질소 화합물과 반응시키는 방법이 제안되었다(특허문헌 1 내지 특허문헌 4). 예를 들어, 파라-다이브로모벤젠(p-dibromobenzene)과 암모니아 수용액을 CuBr 촉매를 이용하여 125℃의 온도에서 반응시켜 파라-페닐렌다이아민을 합성하는 방법(특허문헌 1) 및 1,4-다이클로로벤젠(1,4-dichlorobenzene)을 구리염을 촉매로 하여 암모니아 수용액과 고온, 고압에서 반응시켜 파라-페닐렌다이아민을 합성하는 방법(특허문헌 2)이 알려져 있다. 또한, 다이할로벤젠 화합물 중에서 다이아이오도벤젠은 아민기로 쉽게 치환될 수 있는 물질로 암모니아와의 반응을 이용하여 파라-페닐렌다이아민을 합성하는 방법(특허문헌 3 및 특허문헌 4)도 알려진 바 있다.

[0007] 그러나, 상기 방법들은 고온 및 고압의 반응조건에서 장시간 동안 반응을 수행해야 하고, 생성되는 부산물의 양을 충분히 줄이지 못하므로 반응수율을 충분히 향상시키기 어려우며, 출발물질로서 고가의 요오드를 함유한 다이아이오도벤젠을 사용하므로 가격 경쟁력을 저하시킨다는 문제가 있다.

[0008] 상기 방법 이외에, 알루미늄을 촉매로 하여 하이드로퀴논(hydroquinone)에 페놀을 추가한 다음, 340℃에서 암모니아와 반응시켜 제조하는 방법(특허문헌 5), 아닐린의 파라 위치에 전기화학적 방법을 이용하여 요오드를 도입한 후, 도입된 요오드를 암모니아로 치환시켜 파라-페닐렌다이아민을 얻는 방법(특허문헌 6) 및 파라-다이아이오도벤젠의 요오드를 아세트아미드로 치환시킨 다음, 이를 산성조건에서 가수분해하여 파라-페닐렌다이아민을 제조하는 방법(특허문헌 7)이 알려져 있다. 또한, 실릴아민(silylamine)과 같은 암모니아 대용물을 도입한 다음 실란(silane)과 같은 불필요한 관능기를 제거하는 방식의 페닐렌다이아민의 제조방법이 알려진 바 있다(특허문헌 8).

[0009] 그러나, 알루미늄을 촉매로 하여 하이드로퀴논과 암모니아를 반응시켜 제조하는 방법의 경우, 반응을 수행하기 위해서는 고온 및 고압이 요구된다는 문제점이 있으며, 아닐린의 파라 위치에 전기화학적 방법을 이용하여 요오드를 도입하여 페닐렌다이아민을 제조할 경우에는 전기화학적 에너지 및 이를 위한 장치가 요구되는 문제가 있다. 또한, 다이아이오도벤젠의 요오드를 아세트아미드로 치환하여 제조하는 방법이나 실릴아민을 이용한 방법은 암모니아 대용물을 도입한 다음, 불필요한 관능기를 제거함으로써 자원을 낭비하게 되어 제조원가를 상승시키는 원인이 된다.

[0010] 이에 따라, 단일한 반응 공정으로 짧은 반응시간 내에 고순도의 페닐렌다이아민을 얻을 수 있는 효율적이고 경제적인 합성방법의 개발이 절실히 요구되고 있다.

[0011] 이에, 본 발명자들은 다이아이오도벤젠과 암모니아를 반응시켜 페닐렌다이아민을 제조하고, 산화제를 사용하여 부산물인 요오드화암모늄으로부터 고가의 요오드(I_2)를 회수한 후 회수한 요오드로부터 원료물질인 다이아이오도벤젠을 제조함으로써 요오드의 소모를 극소화하며 페닐렌다이아민을 우수한 수율로 제조할 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 일본공개특허 제61143341호;
 (특허문헌 0002) 미국등록특허 제4193938호;
 (특허문헌 0003) 대한민국공개특허 제10-2012-0018949호;
 (특허문헌 0004) 대한민국공개특허 제10-2012-0018950호;
 (특허문헌 0005) 일본공개특허 제63057559호;
 (특허문헌 0006) 미국등록특허 제3975439호;
 (특허문헌 0007) 미국등록특허 제5025107호;
 (특허문헌 0008) 국제공개특허 제03/006420호.

비특허문헌

- [0013] (비특허문헌 0001) R. A. Smiley, Phenylene- and toluenediamines in Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry 2007, Wiley-VCH, Weinheim.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 본 발명의 목적은 요오드의 재활용이 가능한 페닐렌다이아민의 제조공정을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

- [0015] 상기 목적을 달성하기 위하여,
 [0016] 본 발명은 다이아이오도벤젠을 전이금속 촉매 하에서 암모니아와 아민화 반응을 수행하여 페닐렌다이아민과 요오드화암모늄의 혼합물을 얻는 공정(S1);
 [0017] 상기 공정 1(S1)에서 얻은 페닐렌다이아민과 요오드화암모늄의 혼합물로부터 페닐렌다이아민 및 요오드화암모늄을 분리하는 공정(S2);
 [0018] 상기 공정 2(S2)에서 분리된 페닐렌다이아민을 정제하여 얻는 공정(S3A);
 [0019] 상기 공정 2(S2)에서 분리된 요오드화암모늄을 산화제로 처리하여 요오드(I₂)를 회수하는 공정(S3B-1); 및
 [0020] 상기 공정 3B-1(S3B-1)에서 회수된 요오드(I₂)와 벤젠의 옥시요오드화반응(oxyiodination) 및 트랜스요오드화반응(transiodination)을 수행하여 다이아이오도벤젠을 제조하여 상기 공정 1로 공급하는 공정(S3B-2);을 포함하는 페닐렌다이아민의 제조공정을 제공한다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명에 따른 페닐렌다이아민의 제조공정은 출발물질인 다이아이오도벤젠과 암모니아로부터 페닐렌다이아민을 제조하고, 부산물로 생성되는 요오드화암모늄으로부터 요오드를 회수하여 출발물질인 다이아이오도벤젠을 제조함으로써 벤젠과 암모니아만 소모시켜 페닐렌다이아민을 제조할 수 있으므로 매우 경제적이고 친환경적일 뿐만

아니라 제조효율이 우수하다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명에 따른 페닐렌다이아민의 제조공정을 도시한 공정도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0024] 본 발명은 다이아이오도벤젠을 전이금속 촉매 하에서 암모니아와 아민화 반응을 수행하여 페닐렌다이아민과 요오드화암모늄의 혼합물을 얻는 공정(S1);

[0025] 상기 공정 1(S1)에서 얻은 페닐렌다이아민과 요오드화암모늄의 혼합물로부터 페닐렌다이아민 및 요오드화암모늄을 분리하는 공정(S2);

[0026] 상기 공정 2(S2)에서 분리된 페닐렌다이아민을 정제하여 얻는 공정(S3A);

[0027] 상기 공정 2(S2)에서 분리된 요오드화암모늄을 산화제로 처리하여 요오드(I_2)를 회수하는 공정(S3B-1); 및

[0028] 상기 공정 3B-1(S3B-1)에서 회수된 요오드(I_2)와 벤젠의 옥시요오드화반응(oxyiodination) 및 트랜스요오드화반응(transiodination)을 수행하여 다이아이오도벤젠을 제조하여 상기 공정 1로 공급하는 공정(S3B-2);을 포함하는 페닐렌다이아민의 제조공정을 제공한다.

[0029] 본 발명에 따른 상기 페닐렌다이아민의 제조공정을 각 단위 공정별로 상세히 설명한다.

[0030] 먼저, 본 발명에 따른 상기 공정 1(S1)은 다이아이오도벤젠을 전이금속 촉매 하에서 암모니아와 아민화 반응을 수행하여 페닐렌다이아민을 제조하는 공정으로서, 페닐렌다이아민과 함께 부산물인 요오드화암모늄이 제조되어 이들의 혼합물을 얻는 공정이다.

[0031] 본 발명에 따른 상기 공정 1(S1)에 있어서, 상기 다이아이오도벤젠은 메타-다이아이오도벤젠 또는 파라-다이아이오도벤젠으로, 출발물질인 다이아이오도벤젠의 이성질체는 제조하고자 하는 페닐렌다이아민의 이성질체에 따라 달라진다. 메타-페닐렌다이아민을 제조하고자 할 경우엔 메타-다이아이오도벤젠을, 파라-페닐렌다이아민을 제조하고자 할 경우엔 파라-다이아이오도벤젠을 반응물로 사용해야 한다.

[0032] 또한, 본 발명에 따른 상기 공정 1(S1)의 아민화 반응은 비용매 조건 하에서; 또는 테트라하이드로퓨란 및 1,4-다이옥신으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 유기용매를 추가로 사용하는 조건 하에서 수행될 수 있다.

[0033] 암모니아는 다른 용매를 사용하지 않은 순수한 암모니아를 사용하는 것이 바람직하나, 연속식 반응에서는 반응물인 다이아이오도벤젠의 암모니아에 대한 용해도가 낮아 용해가 용이하지 않으므로 다이아이오도벤젠을 용해시키기 위한 추가 유기용매를 사용할 수 있다.

[0034] 이때, 상기 유기용매로는 예를 들면, 테트라하이드로퓨란(THF), 1,4-다이옥신(1,4-dioxane)과 같은 에스테르계 유기용매를 사용할 수 있다.

[0035] 나아가, 본 발명에 따른 상기 공정 1(S1)은 배치식 반응으로 수행될 수 있으며, 또는 대량생산에 용이한 연속식 반응으로도 수행될 수 있다. 연속식으로 반응을 수행하는 경우, 촉매의 유실을 방지하기 위하여 촉매가 담지체에 담지된 담지촉매를 사용하는 것이 바람직하다.

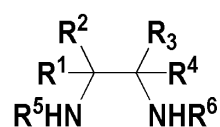
[0036] 본 발명에 따른 상기 공정 1(S1)의 촉매는 전이금속 촉매로서 팔라듐계 촉매 및 구리계 촉매를 사용할 수 있으나, 바람직하게는 구리계 촉매를 사용할 수 있다. 팔라듐계 촉매는 다이아이오도벤젠의 요오드가 암모니아로 치환된 생성물이 다른 다이아이오도벤젠과 반응한 생성물이 부반응물로 합성되며 매우 고가여서 본 공정의 촉매로서 적당하지 않으나, 구리계 촉매는 가격이 저렴할 뿐만 아니라 소량의 아닐린이 생성되는 것을 제외하고는 다른 부산물을 생성시키지 않는다는 장점이 있다.

[0037] 이때, 본 발명에 따른 상기 공정 1(S1)에 사용될 수 있는 구리계 촉매로는 구리분말: 1가 구리 화합물; 반응 후 구리 촉매의 분리와 재사용이 용이한 담지체에 담지된 구리분말: 담지체에 담지된 1가 구리 화합물 등을 사용할 수 있다.

[0038] 또한, 상기 1가 구리 화합물로는 예를 들면, CuCl, CuBr, CuBrSMe₂, CuI, CuOAc, Cu₂O, Cu(CH₃CN)₄BF₄, Cu(CH₃CN)₄PF₆, CuCN, CuTc(Tc = thiophene 2-carboxylate), (CuOTf)₂benzene(Tf = trifluoromethanesulfonate) 등을 사용할 수 있으며, 상기 담지체로는 예를 들면, 실리카, 알루미나, 고분자 물질 등을 사용할 수 있다.

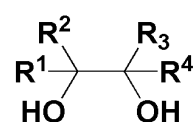
[0039] 나아가, 본 발명에 따른 상기 1가 구리 화합물 또는 담지체에 담지된 1가 구리 화합물은 하기 화학식 1 내지 화학식 5로 표시되는 리간드와 결합될 수 있다:

화학식 1



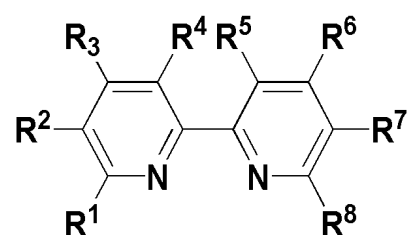
[0040]

화학식 2



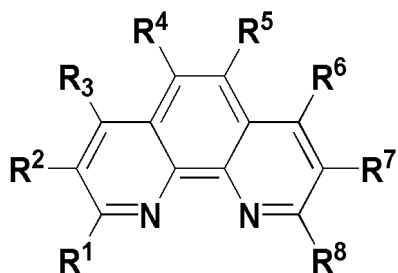
[0041]

화학식 3

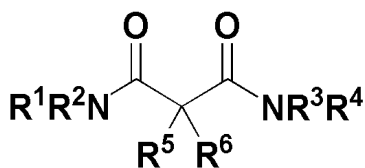


[0042]

화학식 4



화학식 5



(상기 화학식 1 내지 화학식 5에 있어서,

R^1 내지 R^8 은 서로 독립적으로 수소; C_1 내지 C_{12} 의 직쇄 또는 측쇄 알킬; C_6 내지 C_{10} 의 아릴; 할로젠, 하이드록시 또는 C_1 내지 C_4 의 직쇄 또는 측쇄 알콕시로 치환된 실란(silane); 또는 비닐(vinyl)이고,

이때, 상기 R^1 내지 R^8 중 적어도 하나는 할로젠, 하이드록시 또는 C_1 내지 C_4 의 직쇄 또는 측쇄 알콕시로 치환된 실란(silane) 또는 비닐(vinyl)이고; R^1 및 R^2 , R^2 및 R^3 , R^3 및 R^4 , R^4 및 R^5 , R^5 및 R^6 , R^6 및 R^7 또는 R^7 및 R^8 은 이들과 결합된 탄소와 함께, 4원 내지 8원의 사이클로알킬 또는 아릴을 형성할 수 있다).

본 발명에 따른 상기 화학식 1 내지 화학식 5로 표시되는 리간드는 구리 이온과의 배위결합이 용이하도록 질소 원자(N) 또는 산소 원자(O)를 포함하고 있으며, 촉매의 용해도, 반응성 향상 또는 담지체로의 담지를 목적으로 사용될 수 있다.

아울러, 상기 리간드는 하이드록시실란(hydroxy silane), 알콕시실란(alkoxy silane), 할로실란(halosilane), 비닐(vinyl) 등의 관능기를 포함하고 있어 실리카, 알루미늄 또는 폴리스티렌과 같은 고분자 담체와의 결합이 용이할 뿐만 아니라, 리간드 자체의 고분자 중합반응이 가능하여 불균일 촉매인 고분자 리간드의 제조가 가능하다.

본 발명에 따른 상기 공정 1(S1)은 일정량의 반응물을 단한 반응용기에 채우고 반응을 진행시키는 배치식 공정 또는 반응물이 연속적으로 공급되며 반응 후의 생성물들도 연속적으로 방출되는 연속식 공정을 통하여 수행될 수 있다. 바람직하게는 담지된 구리 촉매를 관 형태의 반응기에 채우고, 다이아이오도벤젠과 암모니아의 혼합물을 연속적으로 촉매가 충전된 관을 통하게 하여 반응을 일으키는 연속 공정을 통하여 수행될 수 있다.

또한, 본 발명에 따른 공정 1(S1)의 상기 전이금속계 촉매는 0.1 mol% 내지 100 mol%로 사용될 수 있으나, 2 mol% 내지 10 mol%로 사용하는 것이 바람직하다.

- [0052] 상기 전이금속계 촉매를 2.0 mol% 미만으로 사용할 경우, 촉매의 활성이 저하되지는 않으나 다이아이오도벤젠으로부터 페닐렌다이아민으로의 전환이 매우 느려서 시간당 생산성이 상당히 저하되는 문제가 있으며, 10 mol%를 초과하는 경우에는 반응이 빠르게 진행되기는 하나 촉매 자체의 비용이 문제가 될 뿐만 아니라 생성물의 분리 정제에 어려움이 있으며, 부반응물인 아닐린을 많이 생성하는 단점이 있다.
- [0053] 본 발명에 따른 연속반응에 있어서는 촉매가 반응생성물에 섞여 나오지 않으므로 많은 양을 사용하여도 문제가 되지 않으며 모든 다이아이오도벤젠을 페닐렌다이아민으로 전환시키고 시간당 생산량을 높이기 위해서는 공정이 허락하는 한, 많은 양의 담지 촉매를 사용하는 것이 좋다.
- [0054] 나아가, 암모니아의 사용량은 다이아이오도벤젠 대비 100 중량% 이상을 사용할 수 있으나, 부반응물의 최소화 및 암모니아 회수의 용이성을 위하여 배치식 반응에서는 200 중량% 내지 500 중량%, 연속식 반응에서는 500 중량% 내지 4000 중량%를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0055] 본 발명에 따른 상기 공정 1(S1)은 0℃ 내지 100℃의 반응온도; 및 1기압 내지 70기압의 반응 압력에서 반응이 수행될 수 있다.
- [0056] 다음으로, 본 발명에 따른 상기 공정 2(S2)는 상기 공정 1(S1)에서 얻은 페닐렌다이아민과 요오드화암모늄의 혼합물로부터 페닐렌다이아민 및 요오드화암모늄을 분리하는 공정이다.
- [0057] 상기 공정 1(S1)에서 얻은 페닐렌다이아민과 요오드화암모늄의 혼합물에 반응하지 않고 남은 암모니아는 증발시킨 후 냉각시켜 회수하여 재사용하고, 반응 용기 안의 혼합물을 클로로포름(chloroform), 메틸렌클로라이드(methylenechloride)와 같은 할로겐화 유기용매 또는 테트라하이드로퓨란(THF), 1,4-다이옥신(1,4-dioxane), 디에틸에테르(diethyl ether), 다이메톡시에탄(dimethoxy ethane), tert-부틸메틸에테르(tert-butylmethylether)와 같은 에테르계 유기용매로 추출하여 페닐렌다이아민을 분리하고, 잔류물을 증류수, 메탄올 또는 에탄올로 추출하여 요오드화암모늄을 분리하는 공정이다.
- [0058] 다음으로, 본 발명에 따른 상기 공정 3A(S3A)는 상기 공정 2(S2)에서 분리된 페닐렌다이아민을 정제하는 공정이다.
- [0059] 이때, 페닐렌다이아민의 정제는 분별증류장치를 통한 분별증류법 또는 유기용매에 대한 페닐렌다이아민의 용해도를 이용하는 재결정법 등에 의해서 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0060] 다음으로, 본 발명에 따른 상기 공정 3B-1(S3B-1)은 상기 공정 2(S2)에서 분리된 요오드화암모늄을 산화제로 처리하여 요오드(I_2)를 회수하는 공정이다.
- [0061] 이때, 상기 산화제로는 예를 들면, 과산화수소(H_2O_2), 하이포아염소산나트륨($NaClO$), 과황산나트륨($Na_2S_2O_8$), 과황산칼륨($K_2S_2O_8$), 과황산암모늄($(NH_4)_2S_2O_8$), 산소(O_2) 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0062] 상기 산화제에 있어서, 과산화수소를 사용할 경우에는 염산이나 황산과 같은 강산을 사용하여 pH 4 이하의 조건에서 요오드화암모늄을 산화시켜 요오드(I_2)를 생성시킬 수 있다. 과황산나트륨을 사용할 경우에는 산성조건이 아니어도 요오드화암모늄을 산화시켜 요오드를 생성시킬 수 있을 뿐만 아니라, 과황산나트륨과 요오드화암모늄이 반응하여 만들어진 황산나트륨 수용액의 처리가 용이하다는 장점이 있다. 이때, 과황산기를 가진 화합물로 과황산나트륨($Na_2S_2O_8$), 과황산칼륨($K_2S_2O_8$) 및 과황산암모늄($(NH_4)_2S_2O_8$) 등을 들 수 있다.

- [0063] 한편, 본 발명에 따른 사용가능한 산화제로서 산소는 가장 저렴한 산화제이나 산소와의 접촉만으로는 요오드 음이온을 산화시킬 수 없는 문제가 있다. 따라서, 산소(O_2)를 사용할 경우에는 아세트산이나 인산수소나트륨($(NH_4)_2H_2PO_4$)과 같은 약한 산성조건에서 전이금속 촉매를 첨가하여 요오드화암모늄으로부터 요오드(I_2)를 얻을 수 있다.
- [0064] 이때, 사용 가능한 전이금속 촉매로는 예를 들면, 구리(Cu), 텅스텐(W), 바나듐(V), 은(Ag), 니켈(Ni), 철(Fe), 코발트(Co), 크롬(Cr) 등을 들 수 있다. 바람직하게는 구리(Cu)를 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0065] 상기 전이금속 촉매 없이 산소를 이용하여 요오드화암모늄을 산화시킬 경우에는 고온이 요구된다. 산소 존재 하에서 $300^{\circ}C$ 이상으로 혼합물을 가열하면 소량의 잔류 유기불순물은 연소되고 요오드화암모늄은 암모니아와 요오드화수소(HI)로 분해되며, 생성된 요오드화수소(HI)는 산소와 곧바로 반응하여 물과 요오드(I_2)를 생성할 수 있다. 생성된 암모니아, 물 및 요오드는 혼합기체 형태로 혼합되어 있으며, 혼합기체를 냉각하여 요오드만을 선택적으로 분리할 수 있다.
- [0066] 본 발명에 따른 상기 공정 3B-1(S3B-1)는 보다 높은 순도의 요오드를 분리하기 위하여 요오드화암모늄의 전처리 공정을 더 포함할 수 있다.
- [0067] 다음으로, 본 발명에 따른 상기 공정 3B-2(S3B-2)에서 회수된 요오드(I_2)와 벤젠의 옥시요오드화반응(oxyiodination) 및 트랜스요오드화반응(transiodination)을 수행하여 다이아이오도벤젠을 제조하여 상기 공정 1로 공급하는 공정이다.
- [0068] 이때, 상기 옥시요오드화반응(oxyiodination) 및 트랜스요오드화반응(transiodination)은 통상적으로 사용되는 조건에 의해 수행될 수 있다. 바람직하게는 대한민국 공개특허 제10-1004369호 및 대한민국 공개특허 제10-1123148호에 따른 방법으로 옥시요오드화반응(oxyiodination)을, 대한민국 공개특허 제10-2010-0079484호 및 대한민국 공개특허 제10-1112173호에 따른 방법으로 트랜스요오드화반응(transiodination)을 수행할 수 있다.
- [0069] 본 발명에 따른 상기 페닐렌다이아민의 제조공정을 통하여 메타-페닐렌다이아민 또는 파라-페닐렌다이아민이 제조될 수 있다. 본 발명에 따른 상기 공정 1(S1)의 출발물질로서 메타-다이아이오도벤젠 또는 파라-다이아이오도벤젠을 사용할 수 있으며, 이에 따라 제조되는 페닐렌다이아민의 이성질체도 결정된다.
- [0070] 본 발명에 따른 페닐렌다이아민의 제조공정은 부산물로 생성되는 요오드화암모늄으로부터 요오드를 회수하여 출발물질인 다이아이오도벤젠을 제조함으로써 벤젠과 암모니아만 소모시켜 페닐렌다이아민을 제조할 수 있으므로 매우 경제적이고 친환경적일 뿐만 아니라 페닐렌다이아민의 제조효율이 상당히 우수하다(실험예 1 참조).
- [0071] 따라서, 페닐렌다이아민을 출발물질로 사용하는 우레탄 섬유, 폴리이미드, 고무 첨가제, 염료, 안료, 염색약 등의 다양한 분야에서 유용하게 사용될 수 있다.
- [0072] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명한다.
- [0073] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해서 제한되는 것은 아니다.
- [0074] <제조예 1> 구리 촉매가 담지된 담체의 제조
- [0075] 단계 1: 리간드를 포함하는 담체의 제조
- [0076] 3.0 L의 유리반응용기에 담체로서 50 g의 평균 기공크기 15 나노미터(nm)의 다공성 실리카 및 30 g의 N-3-(트라이메톡시실릴)프로필에틸렌다이아민(N-3-(trimethoxysilyl)propylethylenediamine)을 주입한 다음, 2000 mL의 톨루엔을 투입하였다. 그런 다음, $100^{\circ}C$ 의 온도에서 24시간 동안 교반하고, 반응용기 속의 고체물질을 필터로

여과하였다. 여과된 고체물질을 톨루엔(500 mL × 2회)으로 세척한 다음, 100℃의 진공상태에서 12시간 동안 건조하여 다이아민 관능기를 리간드로서 포함하는 실리카(62 g)를 얻었다.

[0077] 단계 2: 구리 촉매가 담지된 담체의 제조

[0078] 상기 단계 1에서 제조된 리간드를 포함하는 실리카(60.4 g) 및 1가 요오드화구리(CuI, 8.57 g)를 3.0 L의 유리 반응용기에 주입한 다음, 아세트니트릴(1500 mL)을 투입하여 용해시켰다. 용해된 반응 혼합물을 상온에서 12시간 동안 교반한 다음, 용기 속의 고체물질을 필터로 여과하고, 아세트니트릴(1000 mL)로 세척하였다. 세척된 고체를 다이에틸에테르(500 mL)로 추가 세척하고 진공상태에서 12시간 동안 건조하여 구리 촉매가 담지된 실리카(68.4 g)를 얻었다.

[0079] **<실시예 1> 파라-페닐렌다이아민의 제조 1**

[0080] 고압을 견딜 수 있는 유리 또는 스테인레스 스틸 반응기에 파라-다이아이오도벤젠(3.30 g) 및 1가 요오드화 구리(CuI, 0.19 g, 10 mol%)를 투입하고, 내부 표준물질로 1,2,4,5-테트라메틸벤젠(tetramethylbenzene, 74.1 mg)을 투입한 다음 반응기를 밀폐하고 암모니아(10 g)를 주입하였다. 반응물을 상온에서 15시간 동안 반응시키고 암모니아를 증발시킨 후 남아 있는 고체를 클로로포름(50 mL × 5회)으로 용해시켰다. 상기 용액을 증발시키고 분별증류로 정제하여 목적화합물인 파라-페닐렌다이아민(1.018 g, 94%)을 제조하였다.

[0081] **<실시예 2> 파라-페닐렌다이아민의 제조 2**

[0082] 리간드로서 1,2-다이아미노사이클로헥산(1,2-diaminocyclohexane, 0.116 g, 10 mol%)을 더 첨가하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 목적화합물인 파라-페닐렌다이아민(1.020 g, 94%)을 제조하였다.

[0083] **<실시예 3> 파라-페닐렌다이아민의 제조 3**

[0084] 리간드로서 2,2'-바이피리딜(2,2'-bipyridyl, 0.156 g, 10 mol%)을 더 첨가하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 목적화합물인 파라-페닐렌다이아민(1.031 g, 95%)을 제조하였다.

[0085] **<실시예 4> 파라-페닐렌다이아민의 제조 4**

[0086] 상기 실시예 1에서 1가 요오드화 구리를 사용하는 대신에 브롬화 구리(CuBr, 0.143 g, 10 mol%)를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 목적화합물인 파라-페닐렌다이아민(1.021 g, 94%)을 제조하였다.

[0087] **<실시예 5> 파라-페닐렌다이아민의 제조 5**

[0088] 상기 실시예 1에서 1가 요오드화 구리를 사용하는 대신에 구리 분말(0.064 g, 10 mol%)을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 목적화합물인 파라-페닐렌다이아민(1.029 g, 95%)을 제조하였다.

[0089] **<실시예 6> 파라-페닐렌다이아민의 제조 6**

[0090] 상기 실시예 1에서 1가 요오드화 구리를 사용하는 대신에 1가 산화구리(Cu₂O, 0.072 g, 5 mol%)를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 목적화합물인 파라-페닐렌다이아민(1.018 g, 94%)을 제조하였다.

[0091] <실시예 7> 파라-페닐렌다이아민의 제조 7

[0092] 상기 제조예 1에서 제조된 구리 촉매가 담지된 실리카(50 g)를 지름×길이=1 cm×50 cm의 관형 스테인레스 반응기에 충전하고, 2 중량%의 파라-다이아이오도벤젠이 용해된 암모니아 용액을 10 mL/h의 속도로 반응기에 주입한 후 반응기의 온도를 20℃로 유지하면서 반응시켰다. 반응기의 끝에는 100 mL 용량의 압력용기를 부착하여 관형 반응기를 빠져나온 반응 후의 암모니아 용액을 모을 수 있도록 하였다. 처음 5시간 동안 반응기를 빠져나온 용액을 모아 제거하고, 다음 5시간 동안 반응기를 빠져나온 암모니아 용액을 모아 암모니아를 증발시켰다. 남은 고체를 클로로포름(20 mL)에 용해시키고, 여과하여 얻은 여액의 용매를 제거한 다음, 분별증류로 정제하여 목적 화합물인 파라-페닐렌다이아민(0.953 g, 97%)을 제조하였다.

[0093] <실시예 8> 파라-페닐렌다이아민의 제조 8

[0094] 상기 제조예 1에서 제조된 구리 촉매가 담지된 실리카(50 g)를 지름×길이=1 cm×50 cm의 관형 스테인레스 반응기에 충전하고, 10 중량%의 파라-다이아이오도벤젠이 용해된 1,4-다이옥신(100 mL)에 암모니아(100 mL)를 혼합한 용액을 3.0 mL/h의 속도로 반응기에 주입한 후 반응기의 온도를 20℃로 유지하면서 반응시켰다. 반응기의 끝에는 100 mL 용량의 압력용기를 부착하여 관형 반응기를 빠져나온 반응 후의 암모니아 용액을 모을 수 있도록 하였다. 처음 15시간 동안 반응기를 빠져나온 용액을 모아 제거하고, 다음 5시간 동안 반응기를 빠져나온 암모니아 용액을 모아 암모니아를 증발시켰다. 남은 고체를 클로로포름(20 mL)에 용해시키고, 여과하여 얻은 여액의 용매를 제거한 다음, 분별증류로 정제하여 목적 화합물인 파라-페닐렌다이아민(0.682 g, 97%)을 제조하였다.

[0095] <실시예 9> 메타-페닐렌다이아민의 제조

[0096] 상기 실시예 1에서 파라-다이아이오도벤젠을 사용하는 대신에 메타-다이아이오도벤젠을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 목적 화합물인 메타-페닐렌다이아민(1.022 g, 94%)을 제조하였다.

[0097] <실시예 10> 요오드의 회수 1

[0098] 상기 실시예 1에서 클로로포름에 용해되지 않은 고체 혼합물을 증류수 10 mL에 용해시키고, 여과하여 여액을 분리하였다. 분리된 여액에 황산(1 mL) 및 30% 과산화수소 수용액(3 mL)을 순차적으로 첨가하여 고체를 석출시켰다. 석출된 고체를 여과하고, 10 mL의 증류수로 세척한 후 건조하여 목적 화합물인 요오드(1.24 g, 98%)를 회수하였다.

[0099] <실시예 11> 요오드의 회수 2

[0100] 상기 실시예 10에서 황산 및 30% 과산화수소 수용액을 사용하는 대신에 과황산나트륨($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 1.2 g)을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 10과 동일한 방법으로 수행하여 목적 화합물인 요오드(1.21 g, 96%)를 회수하였다.

[0101] <실시예 12> 요오드의 회수 3

[0102] 상기 실시예 1에서 생성된, 클로로포름에 용해되지 않은 고체 혼합물을 관형 소성로의 한쪽 끝에 주입하고 공기를 불어 넣으며 소성로 전체 온도를 400℃로 가열하였다. 소성로를 빠져나온 기체를 냉각시켜 응결된 고체를 10 mL의 증류수로 세척한 후 건조하여 목적 화합물인 요오드(1.13 g, 89%)를 회수하였다.

[0103] <비교예 1> 파라-페닐렌다이아민의 제조 9

[0104] 상기 실시예 1에서 1가 요오드화 구리를 사용하는 대신에 1가 산화구리(Cu_2O , 0.072 g, 2 mol%)를 사용하고, 상온에서 반응을 수행하는 대신에 60℃에서 반응을 수행하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 목적 화합물인 파라-페닐렌다이아민(0.842 g, 78%)을 제조하였다.

[0105] <비교예 2> 파라-페닐렌다이아민의 제조 10

[0106] 상기 실시예 1에서 1가 요오드화 구리를 사용하는 대신에 1가 산화구리(Cu_2O , 0.072 g, 0.1 mol%)를 사용하고, 상온에서 15시간 동안 반응을 수행하는 대신에 80℃에서 50시간 동안 반응을 수행하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하여 목적화합물인 파라-페닐렌다이아민(0.315 g, 29%)을 제조하였다.

[0107] <비교예 3> 파라-페닐렌다이아민의 제조 11

[0108] 상기 실시예 1에서 1가 요오드화 구리를 사용하는 대신에 2가 브롬화구리(CuBr_2 , 0.223 g, 10 mol%)를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 수행하였다. 제조된 생성물에 대하여 기체크로마토그래피 분석을 실시하였으며, 그 결과 페닐렌다이아민은 생성되지 않은 것으로 확인되었다.

[0109] <비교예 4> 파라-페닐렌다이아민의 제조 12

[0110] 100 mL의 둥근 바닥 플라스크에 파라-다이아이오도벤젠(3.00 g), 1가 요오드화구리(CuI , 0.19 g), L-프롤린(0.100 g) 및 탄산칼륨(2.00 g)을 투입하고, 내부 표준물질로 1,2,4,5-테트라메틸벤젠(tetramethylbenzene, 74 mg)을 투입한 다음, 28% 암모니아 수용액(3 mL)과 1,4-다이옥신(30 mL)을 첨가하였다. 그 후 30℃에서 24시간 동안 반응시키고, 반응이 종결되면 암모니아를 증발시켰다. 남은 고체를 클로로포름(20 mL)에 용해시키고, 여과하여 얻은 여액의 용매를 제거한 다음, 잔류된 생성물에 대하여 기체크로마토그래피 분석을 실시하였다. 그 결과, 페닐렌다이아민은 생성되지 않고, 소량의 아이오도아닐린만 생성된 것으로 확인되었다.

[0111] <실험예 1> 페닐렌다이아민의 제조효율 평가

[0112] 본 발명에 따른 페닐렌다이아민의 제조효율을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0113] 실시예 1 내지 실시예 9 및 비교예 1 내지 비교예 4에서 암모니아를 증발시킨 후 남아 있는 고체를 클로로포름에 용해시켜 소량을 분취하고, 이를 가스크로마토그래피로 반응물로부터 생성물로의 전환율을 측정하였다. 측정된 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	반응물로부터 생성물로의 전환율 (%)				정제된 페닐렌다이아민의 수율(%)
	페닐렌다이아민	아이오도아닐린	아닐린	다이아이오도벤젠	
실시예 1	97.2	0	2.8	0	94
실시예 2	97.5	0	2.5	0	94
실시예 3	97.4	0	2.6	0	95
실시예 4	96.9	0	3.1	0	94
실시예 5	98.3	0	1.7	0	95
실시예 6	96.9	0	3.1	0	94
실시예 7	100	0	0	0	97
실시예 8	100	0	0	0	97
실시예 9	96.6	0	3.4	0	94
비교예 1	80.9	18.1	1.0	0	78
비교예 2	33.9	66.1	0	0	29
비교예 3	0	0	0	100	0
비교예 4	0	1.4	0	98.6	0

[0115] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 페닐렌다이아민의 제조공정은 페닐렌다이아민을 제조하는 효율이 우수한 것을 알 수 있다. 보다 구체적으로, 구리분말, 1가 구리 화합물 및 담지체에 담지된 구리화합물을 측

매로 사용한 실시예 1 내지 실시예 8은 반응물로부터 페닐렌다이아민으로의 전환율이 약 97% 이상이고, 약 94% 이상의 높은 수율을 갖는 것을 알 수 있다. 또한, 리간드를 추가로 첨가한 실시예 2 및 실시예 3은 97% 이상의 페닐렌다이아민을 전환하는 97% 이상의 높은 전환율을 가지며, 그 수율은 94%로 뛰어난 것을 알 수 있다.

[0116] 반면, 2가 구리 화합물을 촉매로 사용한 비교예 4는 다이아이오도벤젠으로부터 페닐렌다이아민으로의 전환이 발생되지 않았으며, 본 발명에 따른 화학식 2 내지 화학식 5로 표시되는 리간드가 아닌 L-프롤린을 리간드로서 사용하고, 암모니아 수용액을 반응에 사용한 비교예 5 역시 다이아이오도벤젠으로부터 페닐렌다이아민으로의 전환이 발생되지 않는 것으로 확인되었다.

[0117] 이로부터, 본 발명에 따른 페닐렌다이아민의 제조공정은 다이아이오도벤젠으로부터 페닐렌다이아민으로의 전환율이 상당히 우수할 뿐만 아니라 정제 후 고순도의 페닐렌다이아민을 제조하는 수율이 현저히 뛰어나다는 것을 알 수 있다.

[0118] 따라서, 본 발명에 따른 페닐렌다이아민의 제조공정은 부산물로 생성되는 요오드화암모늄으로부터 요오드를 회수하여 출발물질인 다이아이오도벤젠을 제조함으로써 벤젠과 암모니아만 소모시켜 페닐렌다이아민을 제조할 수 있으므로 매우 경제적이고 친환경적일 뿐만 아니라 페닐렌다이아민의 제조효율이 상당히 우수하므로, 페닐렌다이아민을 출발물질로 사용하는 우레탄 섬유, 폴리이미드, 고무 첨가제, 염료, 안료, 염색약 등의 다양한 분야에서 유용하게 사용될 수 있다.

도면

도면1

