



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.	(45) 공고일자	2007년07월12일
C07C 211/04 (2006.01)	(11) 등록번호	10-0738232
C07C 211/02 (2006.01)	(24) 등록일자	2007년07월05일
B01J 23/00 (2006.01)		

(21) 출원번호	10-2006-0078010	(65) 공개번호
(22) 출원일자	2006년08월18일	(43) 공개일자
심사청구일자	2006년08월18일	

(73) 특허권자 한국화학연구원
 대전 유성구 장동 100번지

 주식회사 케이씨아이
 경기 시흥시 정왕동 1237-8 시화공단 1라 708

(72) 발명자 이정호
 대전시 유성구 어은동 한빛 아파트 117동 402호

 김형록
 대전시 유성구 도룡동 391 타운아파트 6-207호

 한요한
 대전시 유성구 어은동 한빛 아파트 110동 506호

 전종열
 대전 유성구 신성동 한울아파트 109동 1602호

 윤영호
 서울 양천구 목5동 부영 그린타운 3차 D동 2408호

 유원우
 경기 군포시 금정동 849번지 주공A 108동 506호

 최병조
 서울특별시 성동구 용답동 35-11

 한인선
 서울특별시 동작구 상도 2동 169-7

(74) 대리인 특허법인코리아나

(56) 선행기술조사문헌	
JP2006160691 A	KR1020050002855 A
US5103058 A	

심사관 : 강영진

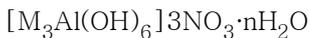
전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 혼합 금속 산화물 촉매의 제조 방법 및 상기 촉매를 사용한장쇄 지방족 삼차 아민의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 반응안정성, 반응선택성 및 활성이 우수한 불균일계 고체촉매를 사용하여 아민화반응을 수행함으로써, 보다 온화한 조건하에서 고수율로 장쇄 지방족 삼차 아민을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 방법은 하기 화학식 1로 표시되는 하이드로칼루마이트 형태의 혼합금속 산화물 촉매의 존재 하에, 8 내지 36의 탄소수를 갖는 장쇄 지방족 알콜을 디메틸아민을 사용하여 아민화시키는 단계를 포함한다:

[화학식 1]



(식 중, M은 2가 산화수의 Cu, Ni, Zn 및 Ca의 금속원소를 포함하는 것으로, Al 을 포함한 전체 금속원소 4 몰부에 대하여, 상기 M은 0.5 내지 1.5 몰부의 Cu, 0.05 내지 0.15 몰부의 Ni, 0.2 내지 0.4 몰부의 Zn, 및 0.9 내지 2.0 몰부의 Ca를 포함하며, n은 결정수의 개수로 0.2 내지 4 의 값을 가진다).

대표도

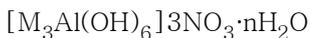
도 1

특허청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되는 하이드로칼루마이트 형태의 혼합금속 산화물 촉매의 존재 하에, 8 내지 36의 탄소수를 갖는 장쇄 지방족 알콜을 디메틸아민으로 아민화시키는 것을 특징으로 하는 지방족 삼차 아민의 제조방법:

[화학식 1]



(식 중, M은 2가 산화수의 Cu, Ni, Zn 및 Ca의 금속원소를 포함하는 것으로, Al 을 포함한 전체 금속원소 4 몰부에 대하여, 상기 M은 0.5 내지 1.5 몰부의 Cu, 0.05 내지 0.15 몰부의 Ni, 0.2 내지 0.4 몰부의 Zn, 및 0.9 내지 2.0 몰부의 Ca를 포함하며, n은 결정수의 개수로 0.2 내지 4 의 값을 가진다).

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 장쇄 지방족 알콜은 옥틸알콜, 라우릴알콜, 미리스틸알콜, 스테아릴알콜, 비헤닐알콜, 올레일알콜, 지글러공정에서 생산되는 지글러알콜, 및 옥소합성공정에서 생산되는 옥소알콜로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 알콜을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.

제 1 항에 있어서,

상기 아민화 반응시, 상기 촉매는 상기 장쇄 지방족 알콜에 대하여 1.0 내지 5 중량%로 반응기에 공급하며, 상기 디메틸아민은 상기 장쇄 지방족 알콜에 대하여 1.05 내지 1.2 당량비로 반응기에 공급하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제 1 항에 있어서,

상기 아민화 반응은 210℃ 내지 240℃의 온도 및 0.8 내지 2.0기압의 압력 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

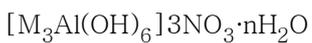
상기 아민화반응 수행 후, 생성물로부터 상기 촉매를 경사분리 또는 여과분리하여 상기 아민화 반응에 재사용하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

제 1 항의 장쇄 지방족 삼차아민의 제조 방법에 사용되는 촉매의 제조 방법으로서, 하기 단계를 포함하는 방법:

Cu, Ni, Zn 및 Ca 을 포함하는 수용액과 알칼리 수용액을, 이들의 혼합수용액의 pH를 7 내지 9로 유지하면서 동시에 가하여, 하기 화학식 1로 표시되는 하이드로칼루마이트 형태의 혼합금속 수산화물을 제조하는 단계,

[화학식 1]



(식 중, M은 2가 산화수의 Cu, Ni, Zn 및 Ca의 금속원소를 포함하는 것으로, Al 을 포함한 전체 금속원소 4 몰부에 대하여, 상기 M은 0.5 내지 1.5 몰부의 Cu, 0.05 내지 0.15 몰부의 Ni, 0.2 내지 0.4 몰부의 Zn, 및 0.9 내지 2.0 몰부의 Ca를 포함하며, n은 결정수의 개수로 0.2 내지 4 의 값을 가진다);

상기 수산화물질을 반응액으로부터 분리한 후, 세척 및 건조하는 단계; 및

상기 건조된 수산화물질을 500℃ 내지 700℃의 온도에서 열처리하는 단계.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 장쇄 지방족 삼차 아민의 제조방법 및 상기 방법에서 사용될 수 있는 촉매의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 반응안정성, 반응선택성 및 활성이 우수한 불균일계 고체촉매를 사용하여 아민화반응을 수행함으로써, 보다 온화한 조건에서 고수율로 장쇄 지방족 삼차 아민을 제조하는 방법 및 상기 방법에서 효과적으로 사용될 수 있는 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

소기름, 야자유, 팜유, 유채유 등을 원료로 하는 지방족 삼차 아민은 가정용 또는 산업용 양이온성 계면활성제나 양쪽성 계면활성제, 아민산화물 등의 중간체이다. 이와 관련하여, 특히 디메틸장쇄알킬아민은 사차아민으로 제조되어 섬유유연제, 대전방지제, 린스제품, 화장품유화제, 염료첨가제, 향균제 등의 용도로 널리 사용되고 있으며, 지방산, 지방족 알콜, 알파-올레핀 등을 원료로 상기와 같은 지방족 삼차 아민을 제조하는 다양한 방법들 또한 공지되어 있다. 이 중, 합성되는 지방족 삼차 아민의 순도 및 경제성의 측면에서, 지방족 알콜을 촉매의 존재 하에 아민화하는 방법이 가장 바람직하다.

아민화촉매의 존재하에 디메틸아민, 메틸아민, 암모니아 등을 아민화제로 사용하여 지방족 알콜을 반응시키면 삼차 아민이 합성된다. 상기 반응시, 트랜스알킬화나 불균등화 반응에 의하여 일차아민이나 이차아민 등과 같은 부산물이 생성될 수 있으므로, 삼차아민의 제조시에는 아민화제로서 주로 디메틸아민이 사용되고 있다.

지방족 알콜을 아민화하여 삼차 아민을 제조하는 공정에 있어서, 수소화 및 탈수소화 기능을 가진 Cu(구리), Ni(니켈), Co(코발트), Cr(크롬) 촉매 등이 사용되고 있다. 프랑스특허 제 780,028 호에는 Cu/Ba 담지촉매를 사용하여 도데실알콜과 디에틸아민으로부터 디에틸도데실아민을 제조하는 공정이 개시되어 있다. 또한 이와 유사한 방법으로, 독일특허 제 2,749,064 호에는 Cu/Re 담지촉매를 사용하는 방법이 기재되어 있다. 그러나 상기 촉매들은 활성과 선택성이 상대적으로 낮아 다량의 촉매가 사용되어야 하며, 높은 반응압력 및 반응온도 등과 같은 엄격한 반응조건이 요구된다는 문제점이 있다. 또한, 생성물의 수율을 높이기 위하여 2.5 내지 8.5중량%와 같은 다량의 촉매를 사용하기 때문에, 촉매비용의 증가, 촉매의 여과 및 회수문제도 발생하게 된다. 이에 따라, 촉매의 활성과 선택성을 높이기 위하여, 미국특허 제 4,138,437 호 및 일본특허 제 1977-19604 호는 구리-크로마이트 촉매를, 미국특허 제 3,390,184 호는 Ni/Cu/Cr 촉매를 각각 제안하였다. 상기 Cr 함유 촉매의 경우, 아민화 활성과 선택성은 높았으나, 반응 중에 촉매의 금속성분이 용해되어 점차 활성이 감소되는 문제점이 있었으며, 또한 생성물에 포함된 발암 독성을 갖는 Cr의 분리와 정제에도 어려움이 있었다.

아민화 촉매의 여과 및 회수문제를 개선하기 위하여, 미국특허 제 2,953,601 호, 미국특허 제 3,152,185 호 및 미국특허 제 3,223,734 호는 촉매의 비중이 큰 레니(Raney) 니켈촉매를 사용하였고, 미국특허 제 4,152,353 호는 산화물이 없는 상태를 기준으로 니켈이 20 내지 49몰%, 구리가 36 내지 79몰%, 철, 아연, 지르코늄 등의 혼합금속이 1 내지 15몰%인 촉매를 사용하였다. 이러한 촉매의 비중증가에 따라 촉매의 회수와 재사용 성능은 개선된 반면, 촉매의 제조비용은 증가하였으며, 지방족 삼차아민의 수율 또한 70% 이하로, 그 활성이 여전히 불충분하다는 문제점이 있었다.

미국특허 제 4,210,605 호 및 미국특허 제 4,254,060 호는 균일계 콜로이드 형태의 Cu/Ni/Ba 촉매를 사용하는 방법을 개시하였다. 상기 방법에서는, 촉매로서 스테아린산 구리, 아세틸아세트산 니켈, 스테아린산 바륨(지방족 알콜에 대해서 구리 금속 0.1중량%, 니켈 금속 0.02중량%, 바륨 금속 0.04중량%)로 구성된 삼원촉매가 사용되었으며, 이에 따라 210℃의 온도 및 대기압에서 2시간 반응시킨 경우의 지방족 알콜 전환율은 100% 였다. 상기 방법에 있어서, 삼차 아민의 수율은 96%이었고, 증류한 후의 삼차아민의 순도는 99% 이었다. 이와 같이 상기 촉매가 기존의 구리 금속과 구리 산화물계 촉매에 비해 높은 활성과 선택성을 보인 것은 촉매입자가 매우 작은 크기의 콜로이드 형태이며, 또한 반응 중간체인 알데히드의 중합과 디메틸아민의 불균등화에 의한 모노메틸아민과 트리메틸아민의 생성이 억제되었기 때문으로 사료된다. 그러나 이러한 우수한 반응특성에도 불구하고, 반응물 중에 포함된 일산화탄소 등 미량의 불순물이나 생성물 중의 아민부산물에 의해 상기 촉매가 쉽게 피독되어 그 활성이 감소되는 문제점이 있었다. 또한 반응계가 균일계이기 때문에, 상기 촉매는 여과에 의해 생성물과 분리되지 않아, 고비점 부산물과 함께 촉매가 증류되어 분리될 수 있으며, 고비점물의 축적으로 상기 촉매의 재사용 또한 제한된다는 단점이 있었다.

이에 따라, 본 발명자들은 아민화반응의 속도를 증가시켜 반응조건을 완화시킴과 동시에, 촉매의 사용량을 줄이고, 반응안정성이 개선된 혼합금속 산화물 촉매를 제조하고자 노력하였다. 그 결과, 표면에서 촉매반응 활성점 농도를 균일하게 증가시킬 수 있는 혼합금속 산화물 촉매물질을 제조하는 방법을 고안하였으며, 고체 촉매물질의 표면에서 아민화 반응의 활성점으로 작용하는 금속이온의 표면 분포가 균일하게 유지되도록, 상기 촉매의 제조단계에서 하이드로칼루마이트 형태의 혼합금속 산화물 촉매를 제조하고, 상기 촉매에 포함된 금속성분의 조성비를 특정 수치 범위로 조절함으로써 본 발명을 완성하였다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 반응안정성, 반응선택성 및 활성이 우수한 불균일계 고체촉매를 이용하여, 보다 온화한조건에서 고수율로 장쇄 지방족 알콜로부터 장쇄 지방족 삼차 아민을 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은, 상기 방법에서 효과적으로 사용될 수 있는 촉매의 제조방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성

상기 목적을 달성하기 위한, 본 발명의 지방족 삼차 아민의 제조방법에 있어서, 상기 방법은 하기 화학식 1로 표시되는 하이드로칼루마이트 형태의 혼합금속 산화물 촉매의 존재 하에, 8내지 36의 탄소수를 갖는 지방족 알코올을 디메틸아민으로 아민화 반응시키는 단계를 포함한다:

[화학식 1]



(식 중, M은 2가 산화수의 Cu, Ni, Zn 및 Ca의 금속원소를 포함하는 것으로, Al 을 포함한 전체 금속원소 4 몰부에 대하여, 상기 M은 0.5 내지 1.5 몰부의 Cu, 0.05 내지 0.15 몰부의 Ni, 0.2 내지 0.4 몰부의 Zn, 및 0.9 내지 2.0 몰부의 Ca를 포함하며, n은 결정수의 개수로 0.2 내지 4 의 값을 가진다).

상기 장쇄 지방족 알코올로는 옥틸알코올, 라우릴알코올, 미리스틸알코올, 스테아릴알코올, 비헤닐알코올 (behenyl alcohol), 올레일알코올, 지글러공정에서 생산되는 지글러알코올, 옥소합성공정에서 생산되는 옥소알코올 등이 사용될 수 있다.

상기 아민화 반응시, 상기 촉매는 상기 장쇄 지방족 알코올에 대하여 1.0 내지 5 중량%로 반응기에 공급되며, 상기 디메틸아민은 상기 장쇄 지방족 알코올에 대하여 1.05 내지 1.2 당량비로 반응기에 공급될 수 있다. 또한, 상기 아민화 반응은 210℃ 내지 240℃의 온도 및 0.8 내지 2.0기압의 압력에서 수행될 수 있다.

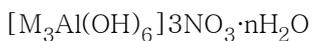
상기 아민화반응 수행 후, 생성물로부터 상기 촉매를 경사분리 또는 여과분리 방법을 사용하여 분리해낸 후, 이후의 아민화 반응에 상기 분리된 촉매를 재사용할 수 있다.

상기 다른 목적을 달성하기 위한, 본 발명에 따른 촉매의 제조방법에 있어서, 상기 방법은 Cu, Ni, Zn 및 Ca 을 포함하는 수용액과 알칼리 수용액을, 이들의 혼합수용액의 pH를 7 내지 9로 유지하면서 동시에 가하여, 상기 화학식 1로 표시되는 하이드로칼루마이트 형태의 혼합금속 수산화물을 제조하는 단계; 상기 수산화물질을 반응액으로부터 분리한 후, 세척 및 건조하는 단계; 및 상기 건조된 수산화물질을 500℃ 내지 700℃의 온도에서 열처리하는 단계를 포함한다.

이하, 본 발명을 보다 상세히 설명하도록 한다.

본 발명에 따른 지방족 삼차 아민의 제조방법에 있어서, 하기 화학식 1로 표시되는 하이드로칼루마이트 형태의 혼합금속 산화물 촉매가 사용된다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에 있어서, M은 Cu, Ni, Zn 및 Ca의 금속원소를 포함하며, 상기 Cu, Ni, Zn 및 Ca는 모두 2가의 산화수를 갖는다. 상기 n은 결정수의 개수를 나타내는 것으로, 0.2 내지 4 의 값을 가진다.

상기 M은 Al 을 포함한 전체 금속원소 4 몰부에 대하여, 0.5 내지 1.5 몰부의 Cu를 포함한다. 상기 M이 1.5 몰부 초과인 Cu를 포함하는 경우, 초기활성은 높을 수 있으나 구리성분의 용해성이 증가함에 따라 결과적으로 촉매의 비활성화가 증가될 수 있어 바람직하지 않으며, 또한 상기 M이 0.5 몰부 미만의 Cu를 포함하는 경우, 촉매활성이 크게 감소되어 바람직하지 않기 때문이다.

상기 M은 Al 을 포함한 전체 금속원소 4 몰부에 대하여, 0.05 내지 0.15 몰부의 Ni 을 포함한다. 상기 Ni가 0.15 몰부 초과인 경우에는, 디메틸아민의 불균등화 부반응이 증가하여 고비점 부산물이 크게 증가하기 때문이며, 0.05 몰부 미만인 경우에는 아민화 반응에서의 활성이 감소되기 때문이다.

상기 M은 Al 을 포함한 전체 금속원소 4 몰부에 대하여, 0.2 내지 0.4 몰부의 Zn 및 0.9 내지 2.0 몰부의 Ca를 포함한다. 상기 Zn의 비가 0.4 몰부 초과이거나 Ca의 비가 2.0 몰부 초과 및 Al의 비가 1.2 몰부 이상인 경우, 활성 구리와 니켈성분

이 감소되므로 반응활성이 크게 감소될 수 있어 바람직하지 않다. 또한, Zn의 비가 0.2 몰부 미만이거나 Ca의 비가 0.9 몰부 미만 및 Al의 비가 0.9 몰부 이하인 경우에는 구리와 니켈성분이 하이드로칼루마이트 형태로 합성되지 않으므로, 촉매의 구조가 불안정해지며, 이에 따라 활성성분의 분포가 불균일하게 되어 반응선택성의 감소와 함께 반응안정성 또한 감소되어 촉매의 여과분리성이 크게 감소되기 때문에 바람직하지 않다.

본 발명에 따른, 상기 화학식 1로 표시되는 하이드로칼루마이트 형태의 혼합금속 산화물 촉매는 Cu, Ni, Zn 및 Ca 을 포함하는 수용액과 알칼리 수용액을 이들의 혼합 수용액의 pH를 7 내지 9로 유지하면서 동시에 가하는 방법으로 혼합금속 수산화물을 제조한 후 (제 1 단계), 상기 수산화물질을 반응액으로부터 분리하여 세척 및 건조하고 (제 2 단계), 상기 건조된 수산화물질을 500°C 내지 700°C 에서 열처리함으로써 (제 3 단계) 제조된다. 이하, 상기 촉매의 제조방법을 각 단계별로 보다 구체적으로 기술하도록 한다.

우선, 제 1 단계는 상기 화학식 1로 표시되는 결정성 하이드로칼루마이트 형태의 혼합금속 수산화물을 제조하는 과정이다. 본 발명에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 하이드로칼루마이트 형태의 혼합금속 수산화물은, 혼합금속 성분을 포함하는 수용액과 알칼리 수용액을 동시에 가하여 제조되는 것으로, 이는 통상적으로 알려져 있는 침전 방법인 혼합금속 성분을 포함하는 수용액 중에 알칼리 성분을 가하는 침전 방법 [*Reactivity of Solids*, 5, 219~228 (1988) 참조] 및 수열 방법 [미국특허 제 5,250,279 호 참조] 과는 상이한 것이다.

상기 제 1 단계에서 구리, 니켈, 아연, 칼슘 및 알루미늄염이 용해된 수용액 (A)와 알칼리성 침전제 수용액 (B)를 함께 첨가하여 이들을 수산화물 형태의 입자로 공침시킴에 있어서, 상기 구리, 니켈, 아연, 칼슘 및 알루미늄염 수용액 (A)의 농도는 30 내지 50 중량%, 알칼리성 침전제 수용액의 농도는 5 내지 15 중량% 범위일 수 있으며, 이 경우 각 수용액의 부피는 동일하다. 첨가가 진행되는 동안, 혼합수용액의 pH는 7 내지 9로 유지되는 것이 바람직하며, 상기 pH는 침전제 수용액의 첨가량을 조절함으로써 조절할 수 있다. 공침 시 수용액의 온도는 하이드로 겔 형태를 유지할 수 있도록 15°C 내지 30°C의 범위에서 일정하게 유지되는 것이 바람직하고, 공침시간은 0.5 내지 10시간 정도가 바람직하다.

본 발명에서 사용가능한 구리, 니켈, 아연, 칼슘 및 알루미늄성분의 전구체로는 질산염과 염산염 등을 들 수 있으며, 이중 질산염이 세정 후 잔존하는 음이온이 소성과정에서 효과적으로 제거될 수 있어 보다 바람직하게 사용된다.

본 발명에 따른 알칼리성 침전제로는 수산화나트륨을 사용할 수 있다. 상기 알칼리성 침전제는 제 1 단계에서의 금속 수산화물 수용액의 pH가 7 내지 9, 바람직하게는 7.5 내지 8.5로 유지될 수 있도록 그 사용량이 조절된다. 상기 수용액의 pH가 9를 초과하는 경우, 하이드로칼루마이트 형태의 수산화물이 아닌 금속수산화물의 혼합물이 생성될 수 있으며, pH가 7보다 낮은 경우에는 구리, 니켈, 아연 등 성분원소들의 침전이 완전하게 이루어지지 않을 수 있기 때문이다.

이어서, 상기와 같이 수득된 수용액을 40°C 내지 80°C의 온도에서 3 내지 30 시간 동안 숙성시킨다. 이와 같은 방법으로 제조된 하이드로칼루마이트 형태의 혼합금속 수산화물은 층상 구조를 가지며, 상기 층상구조는 2가 금속이온과 3가 금속이온이 섞여 형성된 중간 금속면 및 상기 금속면 위 아래로 OH 기들의 결합함으로 이루어진 면 등을 포함할 수 있다. 특히, 상기 혼합금속 수산화물은 2가 금속이온과 3가 금속이온이 분자 차원에서 균일하게 혼합된 결정성 물질의 형태로서, 상기 2가 금속성분을 지방족 알콜의 아민화 반응에 활성을 나타내는 성분으로 조합하여 합성할 수 있는 장점이 있다.

제 2 단계는 상기 제 1 단계에서 수득된 하이드로칼루마이트 형태의 중간 복합물질을 진공여과 또는 원심분리를 통해 분리한 다음, 탈이온수로 세척한 후 건조하는 과정이다. 본 단계에서는, 상기 제 1 단계에서 첨가된 알칼리성 침전제로부터 유래된 나트륨 등과 같은 양이온성 물질의 잔류량을 조절하는 것이 중요하며, 바람직하게 상기 양이온성 물질의 농도는 산화물 상태의 촉매에 대하여 1,000ppm 이하로 조절된다. 상기 건조는, 상온에서 12 시간 이상 건조하는 1차 건조단계, 및 100°C 내지 120°C의 온도에서 2 내지 12 시간동안 건조하는 2차 건조단계로 이루어진다.

제 3 단계는 상기 건조된 중간 복합물질을 500°C 내지 700°C에서 3 내지 10 시간동안 열처리함으로써 소성하는 과정이다. 상기 소성 온도가 700°C 초과로 지나치게 높은 경우에는 금속산화물 입자가 소결되어 촉매활성이 떨어지게 되며, 상기 소성 온도가 500°C 미만으로 너무 낮은 경우에는 칼슘과 알루미늄 등의 금속수산화물이 산화물로 충분히 전환되지 않아, 활성금속성분인 구리와 니켈성분의 결합성이 감소되어 촉매의 반응 안정성이 감소될 수 있어 바람직하지 않다. 소성 후에 생성된 흑갈색을 띠는 미세 분말 형태의 촉매 물질이 바로 본 발명에서 사용되는 표면 활성성분의 분포가 균일화된 혼합금속 산화물 촉매이다.

이와 같이, 하이드로칼루마이트 형태의 수산화물을 열처리하여 제조한 혼합금속 산화물 촉매는 장쇄 지방족 알콜의 아민화반응에서 우수한 촉매활성을 나타내는 것으로, 이하 본 발명의 촉매가 사용되는 지방족 알콜의 아민화반응에 대해 상세히 설명한다.

우선, 반응기에 장쇄 지방족 알콜과 혼합금속 산화물촉매를 주입한다.

본 발명에 사용되는 상기 장쇄 지방족 알콜은 직쇄형 또는 분지형의 8 내지 36의 탄소수를 갖는 포화 또는 불포화의 지방족 알콜이다. 상기 장쇄 지방족 알콜의 예로는 옥틸알콜, 라우릴알콜, 미리스틸알콜, 스테아릴알콜, 비헤닐알콜, 올레일알콜 등을 들 수 있으며, 특히 상기 분지형 알콜로는 지글러공정에서 생성되는 지글러알콜, 옥소합성공정에서 생성되는 옥소알콜 등을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 이들 중 하나 이상의 조합으로서 사용될 수 있다. 상기 촉매는 지방족 알콜에 대하여, 0.5 내지 8 중량% 범위로 사용될 수 있으며, 바람직하게는 1.0 내지 5 중량%의 범위로 사용될 수 있다.

이어서 질소(N_2) 등과 같은 불활성가스로 반응기를 치환한 후, 반응기를 120°C의 온도로 가열하면서 상기 반응기를 다시 수소(H_2)로 치환하였다. 수소압을 0.5기압(게이지압력)으로 충전하고, 반응온도를 210°C 내지 240°C의 온도로 승온한 후, 지방족 알콜에 대하여 1.05 내지 1.2 당량비의 디메틸아민 가스를 반응기에 공급하여, 0.8 내지 2.0 기압의 반응압력에서 2 내지 6 시간 동안 반응을 진행시킨다. 수소, 미반응 아민가스, 반응에서 생성되는 물, 소량의 미반응 지방족 알콜 및 생성된 지방족 아민 등은 반응기에서 연속적으로 배가스로 제거되어 응축기에 공급된다. 상기 응축기에서 상기 물질들은 물과 유기층으로 분리되고, 이중 유기층은 반응기로 재순환되며, 수소와 미반응 아민가스 또한 반응기로 재순환된다. 반응 후, 경사분리 또는 여과분리 방법을 사용하여 생성물로부터 촉매를 분리하며, 생성된 지방족 삼차아민은 감압 증류 등으로 정제된다.

이하, 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 본 발명이 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아님이 이해되어야 한다.

실시예 1

(1-1) 혼합금속 산화물촉매 제조

질산구리 $[Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O]$ 48.3g, 질산니켈 $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ 5.8g, 질산아연 $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ 23.8g, 질산칼슘 $[Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]$ 70.8g 및 질산알루미늄 $[Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ 74.9g을 탈이온수에 녹여 500ml의 용액(용액 A)을 제조하였다. 한편, 수산화나트륨 $[NaOH]$ 40g을 탈이온수에 녹여 500ml 용액(용액 B)을 제조하였으며, 수산화나트륨 $[NaOH]$ 4g과 질산나트륨 $[NaNO_3]$ 55g을 탈이온수에 녹여 100ml의 용액(용액 C)을 제조하였다.

pH 전극을 장착한 2L 비이커에 상기 용액 C를 넣고 교반하였다. 상기 용액 C의 pH가 8이 되었을 때, 상기 용액 A와 상기 용액 B를 같은 유속으로 1시간 동안 첨가하였으며, 이 때 혼합용액의 pH가 8로 유지되도록 상기 용액 B의 유속을 조정하였다. 이어서, 상기 혼합용액을 60°C의 온도에서 12시간 동안 숙성한 후, 여과하였으며, 이 때, 800ml의 탈이온수를 첨가하여 분산 교반하고 여과하는 단계를 4회 반복하였다. 여과된 수산화물을 100°C의 온도에서 10시간 동안 건조하여 $[Cu_{1.0}Ni_{0.1}Zn_{0.4}Ca_{1.5}Al(OH)_6]3NO_3 \cdot nH_2O$ 로 표시되는 하늘색 분말의 하이드로칼루마이트 형태의 혼합금속 수산화물을 합성하였다. 건조된 수산화물을 X-선 회절 분광기(X-ray diffraction spectroscopy, XRD)로 분석함으로써, 상기 수산화물이 하이드로칼루마이트의 구조를 가짐을 확인하였으며, 그 결과를 도 1에 나타낸다. 이어서, 상기 건조된 분말을 550°C의 온도에서 6시간 동안 소성하여 흑갈색 분말의 혼합금속 산화물 촉매를 제조하였다.

(1-2) 아민화 반응

앞서 제조한 혼합금속 산화물촉매 12g과 스테아릴알콜 600g을 1L 스테인레스 플라스크 반응기에 충전시킨 후, 혼합물을 교반함과 동시에 질소로 반응기를 3회 치환하였다. 이와 같이 공급하고 감압하는 과정을 3회 반복한 후, 반응기를 120°C의 온도로 가열하고, 다시 수소를 공급하고 감압하는 과정을 2회 반복하였다. 이어서, 수소를 0.5 기압으로 충전하고 200°C의 온도로 승온하여 15분간 유지하였으며, 이 후, 다시 220°C의 온도로 승온한 후, 지방족 알콜에 대해 1.1 당량비의 디메틸아민 가스를 반응기에 공급하고, 1.0 기압의 반응압력에서 3 시간 동안 반응을 진행시켰다. 수소, 미반응 아민가스, 반응에서 생성되는 물, 소량의 미반응 지방족 알콜 및 생성된 지방족 아민이 반응기에서 연속적으로 배가스로 제거되어 응축기에 공급되었다. 상기 응축기에서 응축물을 물과 유기층으로 분리하였으며, 이 중 유기층을 반응기로 재순환시키고, 수소와 미반응 아민가스 또한 반응기로 재순환시켰다. 반응 후, 생성물로부터 촉매를 경사분리 또는 여과분리하고, 지방족 삼차아민은 감압 증류하여 정제하였다. 분리된 촉매는 스테아릴알콜을 가하여 교반하고 반응기에 다시 충전하여 아민화반응에 10회 반복하여 사용하였다. 이와 같이 제조된 아민화반응 생성물을 GC(가스크로마토그래피)로 분석하였으며, 그 결과를 하기 표 1에 나타낸다. 반응결과는 GC 면적%로 표시하였다. 증류 후 정제된 지방족 삼차 아민에 함유된 금속잔류량

은, 시료를 산분해한 후 유도결합 플라즈마 원자방출분광기 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer) 로 정량분석함으로써 측정하였다. 1회와 10회 반응후의 정제시료에서 구리, 니켈, 아연, 칼슘 및 알루미늄의 함량은 각각 1ppm 이하였다.

실시예 2 및 3

혼합금속 산화물촉매에 있어서, Cu, Ni, Zn 및 Ca의 조성을 일부 상이하게 한 것을 제외하고는 실시예 (1-1) 에서와 동일한 방법으로 촉매를 제조하고 (구체적인 촉매의 조성비는 하기 표 1 참조), 실시예 (1-2)에서와 동일한 방법으로 장쇄 지방족 삼차 아민의 제조 반응을 수행하였다. 그 반응 결과를 표 1에 나타낸다.

비교예 1 내지 3

혼합금속 산화물촉매에 있어서, Cu, Ni, Zn 및 Ca의 조성을 일부 상이하게 한 것을 제외하고는 실시예 (1-1) 에서와 동일한 방법으로 촉매를 제조하고 (구체적인 촉매의 조성비는 하기 표 1 참조), 실시예 (1-2)에서와 동일한 방법으로 장쇄 지방족 삼차 아민의 제조반응을 수행하였다. 그 반응 결과를 표 1에 나타낸다.

비교예 4

알칼리침전제로서 수산화나트륨 대신에 탄산나트륨을 사용한 것을 제외하고는 실시예 (1-1) 과 동일한 방법으로 촉매를 제조하고 (구체적인 촉매의 조성비는 하기 표 1 참조), 실시예 (1-2) 와 동일한 방법으로 장쇄 지방족 삼차 아민의 제조반응을 수행하였다. 그 반응 결과를 하기 표 1에 나타낸다.

[표 1]

	촉매 조성	반응회수	지방족 삼차아민 분석결과		
			여과수율 (%)	증류수율 (%)	순도 (%)
실시예 1	Cu _{1.0} Ni _{0.1} Zn _{0.4} Ca _{1.5} Al	1	98.2	95.0	98.2
		2	98.2	95.0	98.2
		5	98.0	94.8	98.0
		10	97.5	94.6	98.0
실시예 2	Cu _{0.7} Ni _{0.05} Zn _{0.35} Ca _{1.9} Al	1	98.0	94.7	98.0
		5	97.8	94.5	98.0
실시예 3	Cu _{1.4} Ni _{0.1} Zn _{0.4} Ca _{1.1} Al	1	98.4	95.0	98.2
		5	98.2	95.0	98.0
비교예 1	Cu _{1.09} Ni _{0.01} Zn _{0.4} Ca _{1.5} Al	1	98.0	90.6	96.5
		3	96.5	86.6	90.3
비교예 2	Cu _{0.4} Ni _{0.1} Zn _{0.2} Ca _{2.3} Al	1	97.5	92.6	95.6
		3	91.5	80.3	92.3
비교예 3	Cu _{0.6} Ni _{0.1} Zn _{0.1} Ca _{1.5} Al _{1.7}	1	97.6	91.2	96.8
		3	86.6	78.6	86.6
비교예 4	CuO-NiO-ZnO-CaCO ₃ -Al ₂ O ₃ (1-0.1-0.4-1.5-0.5, 몰비)	1	95.0	92.3	95.8
		3	85.9	81.7	87.8

상기 표 1로부터, 촉매를 1회 사용한 경우, 본원발명의 실시예 1 내지 3에서 제조된 지방족 삼차 아민이 비교예 1 내지 4 에서 제조된 지방족 삼차아민보다 순도 및 수율이 우수함을 확인할 수 있다. 또한, 상기 실시예 1 내지 3은, 촉매를 5회 또는 10 회정도 반복 재사용한 경우에도, 우수한 여과수율, 증류수율 및 순도를 유지하는 반면, 비교예 1 내지 4는 반응회수에 따라 촉매의 활성 등이 현저히 저하되어, 심지어 촉매를 3회 반복사용하여 제조된 비교예 1 내지 4의 지방족 삼차아민의 여과수율, 증류수율 및 순도는, 5회 또는 10 회정도 촉매를 반복사용하여 제조된 실시예 1 내지 3의 지방족 삼차아민보다 낮은 수치를 나타냄을 알 수 있다.

실시예 4 및 5

실시예 1의 (1-2) 아민화반응에 있어서, 스테아릴알콜 대신 각각 비헤닐알콜 (실시예 4) 과 올레일알콜 (실시예 5) 을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1 과 동일한 방법으로 장쇄 지방족 삼차 아민을 제조하였다. 상기 비헤닐알콜은 230℃의 온도에서 반응하였고, 상기 올레일알콜은 215℃의 온도에서 반응하였다. 그 반응결과를 하기 표 2에 나타낸다.

[표 2]

	반응물	반응회수	지방족 삼차아민 분석결과		
			여과수율 (%)	증류수율 (%)	순도 (%)
실시예 4	비헤닐알콜	1	98.2	94.8	98.0
		5	98.0	94.6	97.8
실시예 5	올레일알콜	1	98.3	94.7	98.3
		5	98.0	94.5	98.1

발명의 효과

본 발명에 따르면, 반응안정성, 반응선택성 및 활성이 우수한 불균일계 고체촉매를 사용하여 아민화반응을 수행함으로써, 보다 온화한 조건하에서 안정적으로 고수율로 장쇄 지방족 삼차 아민을 제조할 수 있다. 또한, 상기 촉매는 경사분리법 등과 같은 방법을 통하여 생성물로부터 간단하게 분리되어 재사용할 수 있어 매우 경제적이다.

도면의 간단한 설명

도 1 은 하이드로칼루마이트 구조를 갖는 혼합 금속 수산화물의 XRD (X-ray diffraction spectroscopy) 스펙트럼이다.

도면

도면1

