



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0021570
 (43) 공개일자 2010년02월25일

(51) Int. Cl.
C07C 209/36 (2006.01) *C07C 211/50* (2006.01)
B01J 23/89 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-7024017
 (22) 출원일자 2008년05월05일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2009년11월18일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2008/055447
 (87) 국제공개번호 WO 2008/138784
 국제공개일자 2008년11월20일
 (30) 우선권주장
 07107893.5 2007년05월10일
 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
바스프 에스이
 독일 루트빅샤펜, 칼-보쉬-스트라쎄 38 (우:
 67056)
 (72) 발명자
꼬엘로 초우 조아나
 독일 69120 하이델베르크 라텐부르거슈트라쎄 61
슈바브 에케하르트
 독일 67434 노이슈타트 베르바르트스타인슈트라쎄
 4
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
김성기, 김진희

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 아민의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 해당 니트로 화합물의 접촉 수소화에 의한 방향족 아민의 제조 방법, 특히 디니트로톨루엔의 수소화에 의한 톨루엔디아민의 제조 방법에 관한 것으로, 이 방법에서는 니켈, 팔라듐, 및 코발트, 철, 바나듐, 망간, 크롬, 백금, 이리듐, 금, 비스무트, 몰리브덴, 셀레늄, 텔루륨, 주석 및 안티몬으로 구성된 군에서 선택된 추가 원소의 혼합물이 지지체 상에 활성 성분으로서 존재하는 수소화 촉매가 사용된다.

(72) 발명자

쿠바네크 페트르

독일 68163 만하임 곤타르트슈트라쎄 31

마켄로트 볼프강

벨기에 베-3080 페르뷔랑 홀스트스트라아트 132

일렌술래거 슈테펜

벨기에 베-2050 안트베르펜 토네트란 98

포스 하르트비히

독일 67227 프랑켄탈 바인비트링 19

네또 사뮈엘

독일 01099 드레스덴 루이젠히슈트라쎄 6

특허청구의 범위

청구항 1

해당 니트로 화합물의 접촉 수소화에 의한 방향족 아민의 제조, 특히 디니트로톨루엔의 수소화에 의한 톨루엔디아민의 제조 방법으로서, 니켈, 팔라듐, 및 코발트, 철, 바나듐, 망간, 크롬, 백금, 이리듐, 금, 비스무트, 몰리브덴, 셀레늄, 텔루륨, 주석 및 안티몬으로 구성된 군에서 선택된 추가 원소의 혼합물이 지지체 상에 활성 성분으로서 존재하는 수소화 촉매를 사용하는 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 추가 금속이 코발트 및 철로 구성된 군에서 선택되는 것인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 지지체는 활성탄, 카본 블랙, 흑연 및 금속 산화물로 구성된 군에서 선택되는 것인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 촉매는 각 경우 촉매의 중량을 기준으로 하여 5~30 중량%의 니켈, 0.01~20 중량%의 팔라듐 및 0.01~20 중량%의 추가 원소를 포함하는 것인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 촉매는 각 경우 촉매의 중량을 기준으로 하여 10~20 중량%의 니켈, 0.5~5 중량%의 팔라듐 및 0.5~5 중량%의 추가 원소를 포함하는 것인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 촉매는 반응 혼합물을 기준으로 하여 0.01~5 중량%의 양으로 사용되는 것인 방법.

청구항 7

해당 니트로 화합물의 접촉 수소화에 의한 방향족 아민의 제조, 특히 디니트로톨루엔의 수소화에 의한 톨루엔디아민의 제조를 위한 촉매로서, 지지체 상에 활성 성분으로서 니켈, 팔라듐, 및 코발트, 철, 바나듐, 망간, 크롬, 백금, 이리듐, 금, 비스무트, 몰리브덴, 셀레늄, 텔루륨, 주석 및 안티몬으로 구성된 군에서 선택된 추가 원소의 혼합물을 포함하는 수소화 촉매.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 추가 원소는 코발트 및 철로 구성된 군에서 선택되는 것인 촉매.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 지지체는 활성탄, 카본 블랙, 흑연 및 금속 산화물로 구성된 군에서 선택되는 것인 촉매.

청구항 10

제7항에 있어서, 각 경우 촉매의 중량을 기준으로 하여 10~20 중량%의 니켈, 0.5~20 중량%의 팔라듐 및 0.5~5 중량%의 추가 원소를 포함하는 것인 촉매.

청구항 11

- a) 지지체를 1 이상의 팔라듐염, 1 이상의 니켈염, 및 코발트, 철, 바나듐, 망간, 크롬, 백금, 이리듐, 금, 비스무트, 몰리브덴, 셀레늄, 텔루륨, 주석 또는 안티몬의 1 이상의 염의 수용액과 혼합하는 단계
- b) 물을 증발시키는 단계,
- c) 수용성 염기성 화합물을 첨가하는 단계,
- d) 생성된 촉매를 수소에 의하여 환원시키는 단계

를 포함하는 제7항의 수소화 촉매의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 단계 a) 및 c)를 동시에 실시하는 것인 방법.

청구항 13

a) 지지체를 수중에 현탁시키고, 1 이상의 팔라듐염, 1 이상의 니켈염, 및 코발트, 철, 바나듐, 망간, 크롬, 백금, 이리듐, 금, 비스무트, 몰리브덴, 셀레늄, 텔루륨, 주석 또는 안티몬의 1 이상의 염의 수용액을 첨가하는 단계,

b) 환원 작용을 갖는 수용성 화합물을 첨가하는 단계,

c) 촉매를 세정 및 여과하는 단계

를 포함하는 제7항의 수소화 촉매의 제조 방법.

청구항 14

디니트로톨루엔의 수소화를 위한 제7항의 촉매의 용도.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 해당 니트로 화합물의 접촉 수소화에 의한 아민의 제조 방법 및 상기 방법의 실시를 위한 신규한 촉매에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 해당 모노니트로, 디니트로 및/또는 폴리니트로 화합물의 접촉 수소화에 의한 아민, 특히 방향족 모노아민, 디아민 및/또는 폴리아민의 제조는 오랫동안 공지되어 왔으며 문헌에 널리 개시되어 있다. 공업상 빈번히 사용되는 방향족 아민은 톨루엔디아민(TDA)이며, 이것은 더 가공되어 톨릴렌 디이소시아네이트를 생성할 수 있고 디니트로톨루엔(DNT)의 수소화에 의하여 제조된다. DNT의 수소화에 있어서 문제는 부산물의 형성이 증가되고, 저비점 물질, 통상적으로 탈아민화되고 고리수소화된 생성물과는 별도로 비교적 고분자량이거나 타르와 유사한 생성물이 빈번히 생성되어 공정의 수율을 감소시킬 뿐만 아니라 촉매를 조기에 탈활성화시킬 수 있다는 것이다.

[0003] 사용되는 수소화 촉매는 예컨대 EP-A-0 124 010호에 개시된 바와 같이, 빈번히 주기율표의 VIII 전이족의 금속, 특히 레이니 철, 레이니 코발트 및 레이니 니켈이다.

[0004] 귀금속, 특히 팔라듐 또는 백금을 포함하는 촉매도 또한 니트로방향족의 수소화에 빈번히 사용된다. 백금 및 니켈을 포함하는 촉매도 이러한 목적으로 공지되어 있다.

[0005] 따라서, US 3,127,356호는 DNT를 TDA로 수소화하는 데 사용될 수 있는 수소화 촉매의 제조 방법을 개시한다. 촉매는 지지체, 카본 블랙과 같은 금속이 도포되는 친유성 탄소 성분을 포함한다. 여기서, 니켈은 촉매 중에 산화물 또는 수산화물로서 존재한다.

[0006] US 5,214,212호는 방향족 아민의 고리 수소화 방법을 개시한다. 니켈을 포함하는 추가의 금속으로 더 도핑될 수 있는 귀금속 촉매를 촉매로서 사용한다. 귀금속으로서, 다른 귀금속과 혼합된 백금을 사용할 수 있다. 귀금속은 촉매 중에 금속으로서 존재하고 도펀트 금속은 염의 형태로 존재한다.

[0007] DE 39 28 329호는 해당 니트로 화합물로부터 염소 치환된 방향족 아민을 제조하는 방법을 개시한다. 이 방법에서 사용되는 촉매는 백금 및 추가의 금속, 특히 니켈이 도포되는 지지체로서 활성탄을 포함한다.

[0008] EP 595 124호는 해당 니트로 화합물로부터 염소 치환된 방향족 아민을 제조하는 방법을 개시한다. 사용되는 촉매는 활성탄 상에 백금 및 니켈을 포함한다. 여기서는, 백금을 먼저 활성탄에 도포하여 환원시킨 다음 니켈을 염의 형태로 지지체에 도포한다. 니켈은 이 촉매 중에 수산화물로서 존재한다.

[0009] EP 768 917호는 카르복실산 염의 제조를 위한 촉매를 개시한다. 이것은 부분적으로 알칼리 내성 지지체에 포매되고 무전해 코팅에 의하여 적어도 부분적으로 예컨대 니켈과 같은 접촉 활성 베이스 금속으로 코팅되는 예컨대

백금과 같은 앵커 금속을 포함한다. 이 촉매에서, 두 금속은 지지체 상에 별개의 상으로서 존재한다.

- [0010] US 4,185,036호는 니트로방향족 혼합물의 수소화 방법을 개시한다. 사용되는 촉매는 활성탄 상에 백금 및 적절할 경우 예컨대 니켈과 같은 추가의 금속을 포함한다. 추가의 금속은 지지체 상에 산화물 또는 수산화물의 형태로 존재한다.
- [0011] DE 199 11 865호 및 DE 196 36 214호는 디니트로톨루엔의 수소화 방법을 개시한다. 사용되는 촉매는 이리듐 및 1 이상의 도펀트 원소, 예컨대 니켈 또는 백금을 포함한다.
- [0012] WO 03/39743호는 백금, 추가의 귀금속 및 베이스 금속을 포함하는 수소화 촉매를 사용한 TDA의 제조 방법을 개시한다.
- [0013] WO 05/037768호는 디니트로톨루엔을 톨루엔디아민으로 수소화시키기 위한 방법 및 촉매를 개시한다. 상기 촉매는 백금 및 니켈을 포함하며, 상기 두 금속은 지지체 상에 합금의 형태로 존재한다.
- [0014] US 2004/0199017호는, 지지체의 중량을 기준으로 하여 0.01~10 중량%의 양으로, 니켈, 팔라듐, 및 아연, 카드뮴, 구리 및 은으로 구성된 군에서 선택되는 제3의 금속을 포함하는 촉매를 사용하여 디니트로톨루엔을 톨루엔디아민으로 수소화시키기 위한 방법을 개시한다.
- [0015] DNT를 TDA로 수소화하는 데 있어서의 계속적인 목적은 수율을 더 증가시키는 것, 특히 공정의 선택성을 개선시켜 고분자량 부산물의 형성 또는 저비점 물질의 형성을 야기하는 부수 반응을 억제하는 것이다. 또한, 촉매는 비교적 높은 반응 온도에서 안정하여야 하고 공정의 선택성을 해쳐서는 안된다.
- [0016] 경제적으로 공정을 관리하기 위하여, 촉매의 제조 및 워크업 처리가 매우 유리하여야 한다. 촉매의 제조는 매우 적은 제조 단계로 실시하는 경우 더 저렴해진다. 추가의 베이스 금속 성분의 비율이 매우 낮은 경우, 소모된 귀금속 촉매의 워크업이 더 저렴해진다.

발명의 상세한 설명

- [0017] 따라서, 본 발명의 목적은, 공정의 선택성 및 수율을 높이면서 제조 및 워크업 처리에 저렴한, 방향족 니트로 화합물을 해당 아민으로 수소화시키기 위한, 특히 DNT를 TDA로 수소화시키기 위한 촉매를 제공하는 것이다.
- [0018] 이 목적은 놀랍게도 방향족 니트로 화합물의 해당 아민으로의 수소화에서 지지체 상에 니켈, 팔라듐, 및 코발트, 철, 바나듐, 망간, 크롬, 백금, 이리듐, 금, 비스무트, 몰리브덴, 셀레늄, 텔루륨, 주석 및 안티몬으로 구성된 군에서 선택된 추가 원소를 포함하는 수소화 촉매를 사용하는 것으로 달성될 수 있었다.
- [0019] 따라서, 본 발명은, 니켈, 팔라듐, 및 코발트, 철, 바나듐, 망간, 크롬, 백금, 이리듐, 금, 비스무트, 몰리브덴, 셀레늄, 텔루륨, 주석 및 안티몬으로 구성된 군에서 선택된 추가 원소의 혼합물이 지지체 상에 활성 성분으로서 존재하는 수소화 촉매를 사용한 해당 니트로 화합물의 접촉 수소화에 의한 방향족 아민의 제조 방법, 특히 디니트로톨루엔의 수소화에 의한 톨루엔디아민의 제조 방법을 제공한다.
- [0020] 본 발명은 또한 해당 니트로 화합물의 접촉 수소화에 의한 방향족 아민의 제조, 특히 디니트로톨루엔의 수소화에 의한 톨루엔디아민의 제조를 위한 촉매를 제공하며, 이 촉매는 지지체 상에 활성 성분으로서 니켈, 팔라듐, 및 코발트, 철, 바나듐, 망간, 크롬, 백금, 이리듐, 금, 비스무트, 몰리브덴, 셀레늄, 텔루륨, 주석 및 안티몬으로 구성된 군에서 선택된 추가 원소의 혼합물을 포함한다.
- [0021] 본 발명은 또한, 지지체 상에 활성 성분으로서 니켈, 팔라듐, 및 코발트, 철, 바나듐, 망간, 크롬, 백금, 이리듐, 금, 비스무트, 몰리브덴, 셀레늄, 텔루륨, 주석 및 안티몬으로 구성된 군에서 선택된 추가 원소의 혼합물을 포함하는 수소화 촉매를, 해당 니트로 화합물의 접촉 수소화에 의한 방향족 아민의 제조, 특히 디니트로톨루엔의 수소화에 의한 톨루엔디아민의 제조에 사용하는 용도를 제공한다.
- [0022] 추가 원소는 바람직하게는 코발트 및 철로 구성된 군에서 선택된다.
- [0023] 금속 입자는 통상적으로 다결정질이며 고해상 TEM(FEG-TEM: 전계 방사 건-투과 전자 현미경)에 의하여 특성화될 수 있다.
- [0024] 촉매의 지지체로서는, 이러한 목적에 통상적인 공지된 물질을 사용할 수 있다. 활성탄, 카본 블랙, 흑연 또는 금속 산화물, 바람직하게는 ZrO₂, TiO₂와 같은 열수 안정성 금속 산화물을 사용하는 것이 바람직하다. 흑연의 경우, 표면적이 50~300 m²/g인 HSAG(고표면적 흑연)가 특히 바람직하다. 활성탄, 특히 물리적 또는 화학적 활성

탄 또는 카본 블랙, 예컨대 아세틸렌 블랙이 특히 바람직하다.

- [0025] 본 발명에 따른 수소화 촉매는 각 경우 촉매의 중량을 기준으로 하여 바람직하게는 5~30 중량%, 특히 10~20 중량%의 니켈, 0.01~20 중량%, 특히 0.01~5 중량%의 팔라듐 및 0.1~20 중량%, 특히 0.01~5 중량%의 추가 원소를 포함한다.
- [0026] 본 발명의 수소화 방법을 실시할 때, 본 발명에 따른 촉매는 반응 혼합물을 기준으로 하여 바람직하게는 0.01~10 중량%, 특히 바람직하게는 0.01~5 중량%, 특히 0.2~3 중량%의 양으로 사용된다.
- [0027] 촉매는 통상적으로 환원 상태, 바람직하게는 환원 및 부동태화 상태로 반응기에 도입된다. 본 발명의 목적에서, 촉매의 환원 및 부동태화된 상태는, 촉매가 그 제조 후 활성화되지만 이후 안전상의 이유에서 예컨대 촉매 상에 산소 또는 이산화탄소를 통과시킴으로써 활성 부위가 부동태화됨을 의미한다. 대안으로서, 촉매는 비교적 난연성 용매 중에서 또는 불활성 대기 하에서 제조 반응기로부터 분리되고 예컨대 물, TDA/물 또는 부탄올 또는 에틸렌 글리콜과 같은 고급 알콜에서 안정화될 수 있다.
- [0028] 본 발명 방법은 통상의 반응기 및 압력 및 온도와 같은 통상의 공정 매개변수를 사용하여 회분식 또는 연속식으로 실시할 수 있다.
- [0029] 본 발명에 따른 촉매를 사용한 방향족 아민, 특히 TDA의 제조 방법은 바람직하게는 5~100 bar 범위, 특히 바람직하게는 10~40 bar, 특히 20~25 bar의 압력에서 실시한다.
- [0030] 본 발명에 따른 촉매를 사용한 방향족 아민, 특히 DNT의 제조 방법은 바람직하게는 80~250℃ 범위, 특히 바람직하게는 100~220℃ 범위, 특히 160~200℃ 범위의 온도에서 실시한다.
- [0031] 수소화는 통상적으로 통상적인 적당한 반응기에서 연속 현탁 수소화의 형태로 실시한다. 사용되는 반응기는 예컨대 교반 용기 또는 루프 반응기, 예컨대 루프 벤투리 반응기로서 공지된 제트 루프 반응기 또는 WO 00/35852 호에 개시된 바와 같은 내부 반전 흐름을 갖는 루프 반응기이다. 배출된 반응 혼합물로부터 촉매를 분리하기 위하여, 예컨대 교류 필터를 사용할 수 있다. 이러한 방법은 예컨대 WO 03/66571호에 개시된다.
- [0032] 수소화에서 형성되는 아민은 수소화 동안 연속적 또는 비연속적으로 분리되어 워크업 처리, 예컨대 증류에 의하여 후처리된다.
- [0033] 본 발명 방법에서, 하나 이상의 니트로기 및 6~18개의 탄소 원자를 갖는 방향족 니트로 화합물, 예컨대 o-, m-, p-니트로벤젠, 1,3-디니트로벤젠과 같은 니트로벤젠, 2,4-, 2,6-디니트로톨루엔, 2,4,6-트리니트로톨루엔과 같은 니트로톨루엔, 1,2-디메틸-3-, 1,2-디메틸-4-, 1,4-디메틸-2-, 1,3-디메틸-2-, 2,4-디메틸-1- 및 1,3-디메틸-5-니트로벤젠과 같은 니트로실렌, 1-, 2-니트로나프탈렌, 1,5- 및 1,8-디니트로나프탈렌과 같은 니트로나프탈렌, 2-클로로-1,3-, 1-클로로-2,4-디니트로벤젠, o-, m-, p-클로로니트로벤젠, 1,2-디클로로-4-, 1,4-디클로로-2-, 2,4-디클로로-1- 및 1,2-디클로로-3-니트로벤젠과 같은 클로로니트로벤젠, 4-클로로-2-, 4-클로로-3-, 2-클로로-4- 및 2-클로로-6-니트로톨루엔과 같은 클로로니트로톨루엔, o-, m-, p-니트로아닐린과 같은 니트로아닐린; 트리스(히드록시메틸)니트로메탄, 2-니트로-2-메틸-, 2-니트로-2-에틸-1,3-프로판디올, 2-니트로-1-부탄올 및 2-니트로-2-메틸-1-프로판올과 같은 니트로 알콜 및 언급된 2 이상의 니트로 화합물의 임의의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0034] 방향족 니트로 화합물, 바람직하게는 모노니트로벤젠, 메틸니트로벤젠 또는 메틸니트로톨루엔 및 특히 2,4-디니트로톨루엔 또는 이의 2,6-디니트로톨루엔과의 공업적 혼합물[이들 혼합물은 바람직하게는 전체 혼합물을 기준으로 하여 35 중량% 이하의 2,6-디니트로톨루엔을 1~5%의 인접(vicinal) DNT 및 0.5~1.5%의 2,5- 및 3,5-디니트로톨루엔과 함께 포함함]을 본 발명 방법에 의하여 해당 아민으로 수소화하는 것이 바람직하다.
- [0035] 본 발명 촉매는 수소화 방법에서 사용될 수 있는데, 여기서 방향족 니트로 화합물은 순수한 형태로, 해당 디아민 및/또는 폴리아민과의 혼합물로서, 해당 디아민 및/또는 폴리아민 및 물과의 혼합물로서, 해당 디아민 및/또는 폴리아민, 물 및 알콜계 용매와의 혼합물로서 또는 해당 디아민 및/또는 폴리아민, 물, 알콜계 용매 및 촉매 재활성화 첨가제와의 혼합물로서 사용되고, 각 경우 2 이상의 상기 언급된 니트로 화합물, 해당 아민 화합물, 알콜계 용매 및 촉매 재활성화 첨가제의 혼합물을 사용할 수도 있다.
- [0036] 상기 개시한 바와 같은 혼합물을 사용하는 경우, 아민 화합물 대 물의 비는 바람직하게는 10:1 ~ 1:10의 범위, 특히 바람직하게는 4:1 ~ 1:1의 범위이고, 아민/물 혼합물 대 1 이상의 알콜계 용매의 비는 바람직하게는 1000:1 ~ 1:1, 특히 바람직하게는 50:1 ~ 5:1이다.

- [0037] 부수 반응을 억제하기 위하여, 촉매가 그 장입 한계에서 조작되도록 공정을 실시하는 것이 바람직하다. 이것은 예컨대 도입되는 니트로 화합물의 양, 반응 혼합물 중의 촉매의 양, 온도 또는 압력에 의하여 제어될 수 있다.
- [0038] 본 발명의 목적을 위해서, 촉매의 장입 한계는 소정 압력 및 온도 조건 하에 촉매에 의하여 수소화될 수 있는 수소화 가능한 질소 포함기 및 산소 포함기의 양이다. 질소 포함기 및 산소 포함기는 니트로기 뿐만 아니라 니트로소기 및 니트로스아민기일 수 있다.
- [0039] 본 발명 촉매는 예컨대 지지체를 반응 용기에 넣고 이것을 추가 원소와 함께 팔라듐 및 니켈 염의 수용액과 접촉시킴으로써 제조한다. 염을 용해시키는 데 사용되는 물의 양은 혼련 가능한 페이스트가 형성되는 양이어야 한다. 물은 바람직하게는 지지체의 100~200 중량%의 양으로 사용된다. 금속염으로서, 특히 질산염 또는 염화물이 사용되며, 질산염이 부식성이 덜하므로 바람직하다. 페이스트를 혼합한 다음 물을 예컨대 회전 증발기 또는 오븐에서 저압 및 50~100℃ 범위의 온도에서 증발시킨다. 안전상의 이유에서, 질소 스트림 중에서 증발시킬 수 있다. 금속염으로서 염화물을 사용하는 경우, 지지체 상에 금속 고정은 수소에 의한 환원으로 실시할 수 있다. 그러나, 여기서 부식이 일어날 수 있다. 따라서, 금속은 바람직하게는 알칼리 조건 하에 고정된다. 이것은 특히 알칼리 금속 탄산염의 수용액을 첨가한 다음 음이온을 포함하지 않도록 지지체를 세정함으로써 달성된다. 대안적으로, 금속은 또한 알칼리성 조건 하에, 특히 pH 8~9 범위에서 상정액 용액으로부터 지지체 상에 침전될 수 있다. 이후 지지체는 바람직하게는 상기 개시된 바와 같이 건조되고 수소에 의하여 환원된다. 이것은 예컨대 로터리 벨브 노에서 일어날 수 있다. 촉매는 노에서 제거되기 전에, 미량의, 바람직하게는 10 부피% 이하의 공기를 포함하는 질소와 같은 불활성 기체 하에서 부동태화된다.
- [0040] 이 방법에 의하여 제조되는 신규한 수소화 촉매는 바람직하게는 0.5~5 중량%의 팔라듐, 10~20 중량%의 니켈 및 0.5~5 중량%의 추가 원소를 포함한다.
- [0041] 본 발명에 따른 수소화 촉매의 또다른 제조 실시양태에서, 촉매는 환원 작용을 갖는 염, 예컨대 카르복실산암모늄 또는 알칼리 금속 카르복실산염, 예컨대 포름산암모늄 또는 포름산나트륨을 첨가하여 환원된다. 이 목적을 위하여, 지지체는 수중 현탁되고 금속염의 용액은 현탁과 동시에 또는 현탁 후에 첨가된다. 사용되는 금속염은 특히 질산염 또는 염화물이며, 질산염이 부식성이 덜하므로 바람직하다. 이 용액에 환원 작용을 갖는 염을 첨가하고 예컨대 환류 하에 비등시킴으로써 현탁액을 가열한다. 이후 촉매를 음이온이 없을 때까지 세정하고 예컨대 필터 프레스 또는 원심분리기에 의하여 여과하고 습 페이스트로서 사용한다.
- [0042] 이 방법으로 제조되는 신규한 수소화 촉매는 바람직하게는 0.5~5 중량%의 팔라듐, 10~20 중량%의 니켈 및 0.5~5 중량%의 추가 원소를 포함한다.
- [0043] 본 발명 촉매를 사용하면, 종래의 촉매를 사용할 경우 반응 선택성이 크게 손상되는 120~250℃ 범위, 특히 120~200℃ 범위의 온도에서 DNT의 TDA로의 수소화를 실시할 수 있다. 개별 성분의 용해도가 더 높고 반응 속도도 경시적으로 증가하므로 반응 온도를 증가시키는 것이 유리하다. 따라서, 반응 에너지가 안전하게 제거될 수 있는 한, STY(공간-시간 수율)는 증가될 수 있다.
- [0044] 본 발명은 이하의 실시예로 더 상세히 예시된다.
- 실시예**
- [0045] **실시예 1(비교):**
- [0046] 활성탄 지지체 Norit® SX+ 지지체를 수중에 현탁시켜 10% 농도의 현탁액을 생성하였다. 촉매의 중량을 기준으로 하여 1.0 중량%의 팔라듐을 위한 Pd(II) 니트레이트, 15 중량%의 니켈을 위한 Ni(II) 니트레이트 옥수화물 및 1.0 중량%의 아연을 위한 아연(II) 니트레이트 옥수화물을 첨가하고 혼합물을 2시간 동안 포름산암모늄으로 환류시켰다. 이러한 방식으로 얻어지는 촉매를 질산염이 없을 때까지 세정하였다.
- [0047] 이러한 방식으로 얻어지는 촉매는 촉매 1로서 언급될 것이다.
- [0048] 이러한 방식으로 얻어지는 촉매는 0.92 중량%의 팔라듐, 14 중량%의 니켈 및 0.96 중량%의 아연 함량을 가졌다.
- [0049] **실시예 2:**
- [0050] 실시예 1의 절차를 반복하였으나, 1.0 중량%의 팔라듐, 15 중량%의 니켈 및 1.0 중량%의 주석을 첨가하였다. 이러한 방식으로 얻어지는 촉매는 촉매 2로서 언급될 것이다. 이러한 방식으로 얻어지는 촉매는 0.80 중량%의 팔라듐, 13 중량%의 니켈 및 0.93 중량%의 주석 함량을 가졌다.

[0051] **실시예 3:**

[0052] 실시예 1의 절차를 반복하였으나, 1.0 중량%의 팔라듐, 15 중량%의 니켈 및 1.0 중량%의 금을 첨가하였다. 이러한 방식으로 얻어지는 촉매는 촉매 3로서 언급될 것이다. 이러한 방식으로 얻어지는 촉매는 0.98 중량%의 팔라듐, 10 중량%의 니켈 및 0.96 중량%의 금 함량을 가졌다.

[0053] **실시예 4:**

[0054] 실시예 1의 절차를 반복하였으나, 1.0 중량%의 팔라듐, 15 중량%의 니켈 및 1.0 중량%의 철을 첨가하였다. 이러한 방식으로 얻어지는 촉매는 촉매 4로서 언급될 것이다. 이러한 방식으로 얻어지는 촉매는 0.74 중량%의 팔라듐, 8 중량%의 니켈 및 0.83 중량%의 철 함량을 가졌다.

[0055] **실시예 5:**

[0056] 실시예 1의 절차를 반복하였으나, 1.0 중량%의 팔라듐, 15 중량%의 니켈 및 1.0 중량%의 코발트를 첨가하였다. 이러한 방식으로 얻어지는 촉매는 촉매 5로서 언급될 것이다. 이러한 방식으로 얻어지는 촉매는 0.85 중량%의 팔라듐, 13 중량%의 니켈 및 0.81 중량%의 코발트 함량을 가졌다.

[0057] **DNT의 TDA로의 수소화**

[0058] DNT의 TDA로의 수소화를 연속 300 ml 교반 용기에서 실시하고 촉매를 반응기 내에 기계적으로 유지하였다.

[0059] 촉매를 수중에 현탁시키고, 반응기에 도입하고(촉매량 = 반응기 액체 부피의 1~2 중량%), 온도를 180℃로 하였다. 25 bar의 수소압 하에, 150~600 kg_{TDA}/m³.h의 공간-시간 수율이 확립되는 양으로 DNT를 용융물로서 연속적으로 공급하였다. 샘플을 기체 크로마토그래피로 분석하였고, TDA 수율, 고비점 물질 및 저비점 물질의 형성을 모니터링하였다.

[0060] 촉매, 이의 조성 및 그 결과는 표 1에 개시된다.

실시예 #	CAT		TDA 선택도(%)
1	0.92%Pd-14%Ni-0.96Zn/C	약 200	98.77
(비교)		약 700	98.97
2	0.80%Pd-13%Ni-0.93Sn/C	약 400	98.47
		약 700	98.51
3	0.98%Pd-10%Ni-0.96Au/C	약 200	98.62
		약 700	98.83
4	0.74%Pd-8%Ni-0.83Fe/C	약 400	98.79
		약 700	99.04
5	0.85%Pd-13%Ni-0.81Co/C	약 400	98.82
		약 700	99.07

[0062] 상기 실시예들은 본 발명에 따른 촉매가 높은 공정 선택성을 유도함을 보인다. 특히 철 및 코발트를 사용하는 경우, 매우 양호한 결과가 얻어진다.