

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁴
C07C 85/24
C07C 87/36

(45) 공고일자 1986년06월 18일
(11) 공고번호 86-000751

(21) 출원번호	특 1982-0002554	(65) 공개번호	특 1984-0000472
(22) 출원일자	1982년06월08일	(43) 공개일자	1984년02월22일
(30) 우선권주장	271869 1981년06월09일 미국(US)		
(71) 출원인	몬산도 캄파니 존 엘머 마우터 미합중국 미조리주 63167 세인트루이스시 노스린드 버그 불바드 800		

(72) 발명자 헬무트 루드비히 머턴
미합중국 오하이오주 44236 하드슨메이플라워 레인 1660
진 레이 와일더
미합중국 오하이오주 44256 메디나 다운 드라이브 900

(74) 대리인 임석재

심사관 : 김영우 (특허공보 제1168호)

(54) 시클로 핵실아민의 제조 방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

시클로 핵실아민의 제조 방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 방향족 아민의 축매 수소화 반응으로 시클로핵실 아민을 제조하는 방법에 관한 것이다.

종래 시클로 핵실아민의 제조에 있어서 루테늄 축매를 사용하여 방향족 화합물을 수소화 하는 방법으로는, 미국 특허 제2,606,925호와 같이 루테늄 축매에 상응하는 압력하에서 질소 원자가 방향족환에 부착된 방향족 화합물을 수소와 반응시키는 것으로, 여기에서는 통상적으로 1,000-10,000lb/m² (6.9-69MPa)의 압력과 20°C-150°C의 온도 조건하에서 반응시켜 이론적인 수율로 75%의 시클로핵실아민을 제조할 수 있었다.

한편, 루테늄 축매를 사용하여 시클로핵실아민을 제조하기 위한 아닐린의 연속 수소화 반응으로는 200°C-250°C의 온도와 250-10,000PSi (1.7-69MPa)의 압력조건을 사용하는 미국특허 제2,822,392호가 있으나, 여기에서는 디시클로핵실아민을 아닐린 공급량에 대하여 부피로 20% 이상 포함시키거나 또는 암모니아를 부피로 1.5-3.0% 포함시키더라도 실시예에서는 암모니아의 첨가에도 불구하고 개선된 효과가 없음은 물론, 200°C 이하의 온도에서는 실시 불가능한 결점이 있었다.

또한, 에이치 그린필드의 논문(J. Org. Chem. 29, 3082(1964))에는 루테늄 축매를 사용하는 아닐린 회분식 수소화 반응이 소개된 바 있으나, 이 방법에서는 암모니아를 첨가함으로써 루테늄 축매의 활동이 저해를 받고 145°C의 온도에서는 반응이 실질적이지 못하게 느림은 물론, 부산물로 다량의 디시클로핵실아민이 생성되는 단점이 있었다.

따라서, 본 발명은 상술한 바와 같은 종래 기술의 단점을 해소함은 물론, 사용된 루테늄 축매를 회수하여 재사용할 수 있는 시클로핵실아민의 제조방법을 제공하는 것으로 이를 상세히 설명하면 다음과 같다.

즉, 본 발명은 아닐린 100중량 부당 암모니아를 1-8중량부 포함시켜 160°C-180°C의 온도에서 반응시키면 아닐린이 루테늄 축매에 의하여 효과적으로 수소화가 이루어져 부산물인 디시클로핵실아민과 시클로핵산을 거의 포함하지 않는 시클로핵실아민을 제조할 수 있는 방법으로, 본 발명에서의 적당한 수소압은 2-5MPa이며 온도의 급격한 상승이나 국부 가열없이도 1.5-4시간 안에 반응을 원활히 완결시킬 수 있었음은 물론, 루테늄 축매가 암모니아에 의하여 저해를 받지 않으므로 여러번 재사용할 수 있었다.

본 발명에서의 루테늄 축매는 아닐린 100중량부 당루테늄 금속을 0.02 중량부 정도의 양으로 사용하는 것이 바람직하며 본 발명에서는 종래의 것과 같이 활성화된 알루미늄 펠리트상에 지지된 미세한 형태의 루테늄 금속을 축매로 사용하는 것이 바람직하나, 루테늄 금속을 탄소, 고령토 또는 과립상, 펠리트상, 구상 또는 기타 재료가 용이한 형태의 불활성 캐리어 위에 분산시킨 것 또한 축매로 사용할 수 있다. 루테늄은 신금속을 축매로 사용하는 종래의 기술에 따라서 루테늄 옥사이드나 루테늄디

옥사이드 또는 양이온이나 음이온으로 루테늄이 포함된 루테늄염과 같은 기본 형태로 사용할 수 있다.

가장 우수한 결과를 얻기 위해서는 지지된 루테늄 촉매를 사용하는 것이 바람직하며 탄소 지지체에 5% 루테늄 금속을 분산시킨 것이 수율 향상면에서 효과가 있을 뿐만 아니라 회수하여 원만히 재 사용할 수 있는 장점이 있다.

촉매는 아닐린의 중량에 대하여 1-2% 정도로 사용하는 것이 바람직하며 적은 양의 촉매 사용은 반응 시간을 지연시키는 반면에 다량의 촉매 사용은 경비를 절약할 수 있는 장점이 있다. 탄소 위에 지지된 촉매는 가습성이기 때문에 분진의 발생도 방지할 수 있다.

암모니아는 아닐린 100중량부당 1-8중량부로 사용되거나 1.5-5중량부로 사용하는 것이 적합하다. 본 발명에서는 현저한 양의 물이 존재할 경우에는 시클로 헥사놀이 생성될 우려가 있기 때문에 암모니아는 수용성 보다는 무수성 암모니아를 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어 암모니아 28%인 수용성 암모니아를 아닐린 100 중량부당 5중량부의 양으로 사용하였을 경우, 17.9 중량부의 물이 생성되므로 이와 같은 물의 수준은 반응에 있어서 적합하지 못한 것이다.

1중량부 이하의 암모니아 수준은 부산물인 디시클로헥산아민의 생성을 억제할 수 없고 8중량부 이상인 암모니아 과잉 수준에서는 경제적으로 적합치 못한 수준 이하로 반응 속도를 저하시키는 경향이 있다.

본 발명에서의 반응 온도는 160°C-180°C 사이로 조절하여 한다. 그 이유는 낮은 반응 온도는 반응 속도를 저하시키는 결과를 초래하며 180°C 이상의 반응 온도에서는 상당량의 디시클로헥실아민 뿐만 아니라 시클로헥산이 생성되기 때문이다.

본 발명에서의 바람직한 압력은 약 2-5MPa의 압력으로 고압 즉, 30MPa 또는 그 이상의 압력을 사용하여도 공정에는 해를 주지 않으나 고가의 설비가 요구되기 때문에 바람직한 것이 못된다. 2MPa 이하의 압력을 사용할 수도 있으나 계내에 존재하는 암모니아에 의한 압력중 일부분이 사용 압력에 포함되기 때문에 반응속도의 저하를 초래한다.

바람직한 조건하에서의 본 발명의 반응 시간은 1.5시간이상 내지 3-4시간 범위이며 촉매는 적합한 수준이하로 그 효율이 떨어지기 전까지는 수회에 걸쳐 재순환 시켜 사용할 수 있다. 대표적으로 촉매는 회분식 공정을 적어도 4차례 정도 거칠 동안 사용할 수 있다.

다음의 실시예에서 본 발명을 좀 더 구체적으로 설명한다.

[실시예 A]

교반기, 온도계, 압력계, 냉각코일, 차단판, 스테인레스필터(15 μ)와 적당한 유입구 및 통기구가 설치된 1리터 용량의 스테인레스제 고압솜에 200g(2.15몰)의 아닐린과 탄소로 지지된 5%의 루테늄 촉매(Engelhard 또는 Johnson Matthey 사제조)를 채우고 0.7MPa(100PSi)의 압력을 가지는 질소로 2회 세척한 다음, 압력을 대기압 수준이 될 때까지 제거하였다. 무수 암모니아의 양을 변화시키면서 액체보틀로 주입하고 고압솜 내의 내용물을 120°C-125°C로 가열하였다. 고압솜 내의 전체 수소 압력은 약 3.5MPa로 유지시켰으며 발열 반응으로 인한 온도의 상승은 냉각 코일내의 물을 순환시켜 조절하였다. 반응된 수소는 주기적으로 3.5MPa의 압력을 갖는 수소로 교체시켜 주었다.

30분 후에 여과시킨 소량의 시료인 반응물을 G.L.C 분석하고 남아있는 아닐린의 양을 측정하였다. 시료는 모든 아닐린이 소모될때까지 동일한 방법으로 30분 썩의 간격을 두고 고압솜으로부터 채취하였다 반응은 열을 가하지 않아도 비교적 일정한 속도로 정상적으로 진행되었다.

반응이 완결되면 고압솜 내의 반응물을 40°C 내지 50°C로 냉각한 다음, 고압솜 내에 남은 미량의 반응혼합물을 제외하고는 모두 여과하여 배출시킨다. 촉매가 재순환되는 동안 신선한 아닐린(200g)을 다시 고압솜내에 넣고 전과 같이 질소로 세척한 다음, 암모니아와 수소를 첨가시킨 후 반응을 반복시켰다.

반응이 완결되면 여과된 축적 반응물을 5단의 울더 쇼유클럼(Oldershaw Column)으로 환류비 1 : 1, 온도 134°C-135°C에서 증류하였다. 증류시 온도는 170°C까지 상승하나 주분획물은 135°C-137°C에서 수집하였다.

다음의 표 1 성분의 양과 조건을 달리한 여러 실시예의 결과를 표시하였다.

표 1에 기재된 바와 같이 실시예 1과 실시예 8은 암모니아가 사용되지 않은 것으로, 본 발명에 속하는 것이 아니다. 실시예 1과 실시예 8 모두에서는 높은 수준으로 디시클로헥실 아민이 생성되었음을 알 수 있다.

또한 실시예 6과 실시예 7도 본 발명에는 속하지 않는 것으로 145°C의 온도에서 반응을 행한 결과, 촉매를 다량으로 사용하였음에도 불구하고 각각 3-4시간의 반응 후에도 아닐린의 1/3이상 반응에 참여하지 않았음을 알 수 있었다. 220°C에서 반응을 행한 실시예 10도 본 발명에는 속하지 않은 것으로 여기에서는 디시클로헥실아민이 높은 수준으로 생성되었고, 시클로 헥산 또한 상당한 량 생성되는 등 기타 여러가지의 문제점이 있다.

표 1에서 실시예 2-5는 실시예 1에서 사용된 촉매를 재순환시켜 반응을 행한 것이고, 이와 유사하게 실시예 7은 실시예 6에서 사용된 촉매를, 실시예 9-11은 실시예 8에서 사용된 촉매를 연속적으로 순환시켜 반응을 행한 것이다.

실시예 5의 결과(5시간 반응시켰음에도 불구하고 아닐린은 12.4%가 반응을 하지 않았음)를 보더라도 촉매는 4회 정도 재순환된 후에는 촉매의 능력을 상실하기 시작하였음을 알 수 있다.

실시예 8-11은 수습된 시킨 촉매를 사용한 것으로, 건조한 형태의 촉매가 다소의 분진을 발생하는

반면에 이와 같은 촉매는 종래의 단점이 해소되어 취급이 용이할 뿐만 아니라 안전성 면에서도 적합한 것이며 소량의 물(2g)이 존재하여도 반응에는 영향이 없었다.

[실시에 B]

본 실시예에서는 고압솔의 압력을 3.45MPa로 유지시키고 온도를 160℃로 하여 실시예 A의 방법을 반복하였다.

본 발명에 속하지 않는 실시예 12는 암모니아가 존재하지 않는 상태에서 반응을 행한 것이며, 여기에서 2회 사용한 촉매를 회수하여 3%의 암모니아가 투입된 실시예 13과 실시예 14에 사용하였다.

실시예 12로부터 얻어진 반응물로 여과하여 68.5g의 생성물을 얻었고 실시예 13의 반응이 완결된 후에 얻어진 반응물을 실시예 12와 같이 처리하여 얻어진 66.7g의 생성물에는 실시예 14를 행하기 위하여 아닐린을 투입하였다.

반응에 대한 결과는 표 2에 요약하여 기재하였으며, 실시예 13과 실시예 14를 초기에 각각 분석함으로써 앞에서 행한 방법으로부터 얻어진 생성물의 양을 계산할 수 있다.

계산 결과, 실시예 13에서는 시클로헥산아민 96.3% 디시클로헥실아민 1.3%가 얻어졌으며 실시예 14에서는 시클로헥실아민 95.1%, 디시클로헥실아민 3.9%가 얻어졌다.

[표 1]

실시예	총 질량			온도(°C)	시간(분)	반응생성물(중량 %)			
	아닐린(g)	촉매(g)	NH ₃ (g)			시클로헥실아민	시클로헥산	아닐린	디시클로헥실아민
1	200	2.5	—	170	60	89.2	1.0	0.8	9.5
2	200	2.5	9	170	150	85.1	1.5	0.1	3.3
3	200	2.5	10	170	180	86.9	1.6	—	1.6
4	200	2.5	10	170	165	95.6	1.7	1.4	1.4
5	200	2.5	10	175	300	82.8	2.0	12.4	2.0
6	200	8.0	5	145	240	64.0	0.4	35.8	1.7
7	200	8.0	9	145	180	62.2	0.4	35.0	1.4
8	200	2.0*	—	172	83	90.0	1.0	—	9.0
9	200	2.0*	3	170	60	90.6	0.8	1.0	6.3
10	200	2.0*	5	220	38	86.9	2.6	—	9.8
11	200	2.0*	5	170	43	93.3	0.9	—	4.8

* 2g의 물을 첨가

[표 2]

실시예	총 질량			온도(°C)	시간(분)	반응 생성물(중량 %)			
	아닐린(g)	촉매(g)	NH ₃ (g)			시클로헥실아민	시클로헥산	아닐린	디시클로헥실아민
12	200	2.0	—	160	0	—	—	—	—
				160	120	81.4	1.0	—	17.5
13	200	2.0*	9.0	160	0	21.1	—	74.5	4.2
				160	60	87.4	0.9	21.5	4.8
				160	101	92.3	1.5	0.6	5.4
14	200	2.0*	9.0	160	0	23.4	0.2	75.0	1.2
				160	60	76.8	0.8	18.9	2.8
				160	80	94.6	1.1	—	4.3

* 앞에서 행한 실시예에서 얻어진 생성물 중에 포함된 촉매 반응은 반응물과 생성물의 농도에 관계 없이 반응 속도가 선형적인 0차 반응으로 밝혀졌다. 반응을 행함에 있어서 온도 조절에 아무런 어려움도 없었으며 과열전 현상 및 과열 현상은 발견할 수 없었다.

촉매의 기능을 상실치 않고 수 회에 걸쳐 촉매를 재순환 시켜 사용할 수 있음은 경제적 측면에서 매우 유익한 것으로 상술한 실시예에서와 같이 본 발명은 촉매를 3-4회 순환시켜 재사용하여도 반응 속도나 수율의 감소없이 반응이 이루어짐을 알 수 있었다.

(57) 청구의 범위**청구항 1**

아닐린 100중량부 당 암모니아 1-8 중량부를 2-5MPa의 절대 수소압 및 160℃-180℃의 온도에서 루테늄 촉매와 접촉시켜 아닐린을 수소화하는 것을 특징으로 하는 시클로헥실아민의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 루테늄 촉매를 아닐린 100 중량부 당 적어도 0.02 중량부 존재시킴을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 루테늄 촉매는 탄소상에 지지된 것을 사용함을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 루테늄 촉매는 수습윤시켜 사용함을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 루테늄 촉매를 아닐린 100 중량부 당 1-4 중량부로 존재시켜 사용함을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 암모니아를 아닐린 100 중량부 당 1.5-5중량부로 존재시켜 사용함을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 루테늄 촉매를 적어도 1회 이상 재순환시켜 사용함을 특징으로 하는 방법.