

P0200035

KÖZZÉTÉTEL
PÉLDÁNY

KIVONAT

73.998/BF

A2

Eljárás szekunder aminok előállítására nitrilekből

A találmány tárgya eljárás



általános képletű szekunder aminok — ahol

X adott esetben 1-20 szénatomos alkil-, 3-8 szénatomos cikloalkil-, (4-20 szénatomos alkil)-cikloalkil-, (4-20 szénatomos cikloalkil)-alkil-, (2-20 szénatomos alkoxi)-alkil-, 6-14 szénatomos aril-, (7-20 szénatomos alkil)-aril-, 7-20 szénatomos aralkil-, 1-20 szénatomos alkoxi-, hidroxi-, hidroxi-(1-20 szénatomos alkil)-, amino-, (1-20 szénatomos alkil)-amino-, (2-20 szénatomos dialkil)-amino-, (2-12 szénatomos alkenil)-amino-, (3-8 szénatomos cikloalkil)-amino-, aril-amino-, diaril-amino-, aril-(1-8 szénatomos alkil)-amino-csoporttal, halogénatommal, merkaptó-, (2-20 szénatomos alkenil)-oxi-, 3-8 szénatomos cikloalkoxi-, aril-oxi- és/vagy (2-8 szénatomos alkoxi)-karbonil-csoporttal szubsztituált 1-20 szénatomos alkil-, 2-20 szénatomos alkenil- vagy 3-8 szénatomos cikloalkil-csoport —

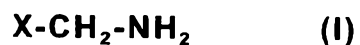
előállítására



általános képletű nitrilek 20 és 250 °C közötti hőmérsékleten és 6×10^6 és $3,5 \times 10^7$ Pa (60-350 bar) közötti nyomáson, egy ródium tartalmú katalizátor jelenlétében — amely a katalizátor teljes tömegére számítva 0,1 és 5 tömeg% ródiumot tartalmaz egy hordo-

P0200035

zón — hidrogénnel



általános képletű primer aminok és



általános képletű szekunder aminok elegyével való reagáltatásával, és a kapott elegyekből a primer aminok legalább egy részének elkülönítésével és a reakcióba való visszaforgatásával.

A JELLENZŐ ABRA SZÁMA: $\emptyset$

Pósm.

2002 OKT. 16

P0200035

Eljárás szekunder aminok előállítására nitrilekből

A találmány tárgya eljárás szekunder aminok előállítására nitrilekből ródium katalizátoron.

Ismereteseek olyan eljárások, amelyekkel aminokat állítanak elő nitrilekből bizonyos ródium katalizátorokon.

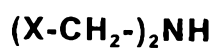
Az US 3,117,162 számú szabadalmi irat nitrilek hidrogénezését írja le, amelyben a kapcsolódási reakciók állítólag minimalizálódnak. Ródium tartalmú katalizátorok alkalmazhatók, és a hidrogénezést 0,1 és 5 MPa (1-50 atm) közötti nyomásokon végzik. Katalizátorként például szénre felvitt 5% ródiumot alkalmaznak. A primer aminokon túlmenően szekunder aminok is nyerhetők, lásd az V. táblázatot. A reakciót inert oldószerben hajtják végre.

Az US 5,574,189 számú szabadalmi irat nitrileknek aminok előállítására szolgáló hidrogénezésével foglalkozik. Így különösen szekunder aminok állíthatók elő. Bár főleg több fémből álló katalizátorokat írnak le, az összehasonlítás céljára egy alumínium-oxidra felvitt 1% ródiumot tartalmazó katalizátort is említnek, lásd az V. táblázatot. A reakciót $3,4 \times 10^6$ Pa (500 psi = 34 bar) nyomáson hajtják végre. Így primer, szekunder és tercier aminokat is nyernek.

A találmány célja, hogy eljárást nyújtson szekunder aminok jó kitermeléssel és szelektivitással történő előállítására, katalizátor jelenlétében hidrogénnel szelektálva a nitrileket.

Különösen szimmetrikus szekunder aminok állíthatók elő.

Azt találtuk, hogy ezt a célt a



(II)

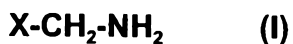
2002 OKT. 18
765m

általános képletű szekunder aminok — amely képletben

X jelentése 1-20 szénatomos alkil-, 2-20 szénatomos alkenil- vagy 3-8 szénatomos cikloalkil-csoport, amely lehet szubsztituálatlan vagy 1-20 szénatomos alkil-, 3-8 szénatomos cikloalkil-, (4-20 szénatomos alkil)-cikloalkil-, (4-20 szénatomos cikloalkil)-alkil-, (2-20 szénatomos alkoxi)-alkil-, 6-14 szénatomos aril-, (7-20 szénatomos alkil)-aril-, 7-20 szénatomos aralkil-, 1-20 szénatomos alkoxi-, hidrox-, hidrox-(1-20 szénatomos alkil)-, amino-, (1-20 szénatomos alkil)-amino-, (2-20 szénatomos dialkil)-amino-, (2-12 szénatomos alkenil)-amino-, (3-8 szénatomos cikloalkil)-amino-, aril-amino-, diaril-amino-, aril-(1-8 szénatomos alkil)-amino-csoporttal, halogénatommal, merkapt-, 2-20 szénatomos alkenil-oxi-, 3-8 szénatomos cikloalkoxi-, aril-oxi- és/vagy (2-8 szénatomos alkoxi)-karbonil-csoporttal szubsztituált — előállítására szolgáló olyan eljárással érjük el, amelyben



általános képletű nitrileket 20 és 250 °C közötti hőmérsékleten, és 6×10^6 és $3,5 \times 10^7$ Pa (60-350 bar) közötti nyomáson, egy ródiум tartalmú katalizátor jelenlétében — amely a katalizátor teljes tömegére számítva 0,1 és 5 tömeg% ródiумot tartalmaz egy hordozón — hidrogénezünk



általános képletű primer aminokká és



általános képletű szekunder aminokká, és a kapott elegyekből elkülönített a primer aminok legalább egy részét visszaforgatjuk a

reakcióba.

A reakcióba visszaforgatott primer aminok mennyiségét előnyösen úgy választjuk meg, hogy az lényegében a reakció után jelenlévő primer aminok mennyiségének feleljen meg. Ezt a találmány szerint alkalmazott katalizátor használata teszi lehetővé.

A találmány szerinti eljárás lehetővé teszi a szekunder aminok jó kitermeléssel történő előállítását, különösen primer aminok képződése nélkül, amelyeket el kell távolítani az eljárásból.

A találmány szerint azt találtuk, hogy egy katalizátornak a fent megadott módon nitrileknek hidrogénnel végbemenő és szekunder aminok előállítására szolgáló reakciójánál történő alkalmazása a katalizátor hosszabb élettartamát vagy hosszú távú stabilitását is eredményezheti.

A találmány szerint alkalmazott katalizátorok a katalizátor teljes tömegére számítva 0,1 és 5, előnyösen 0,3 és 3, különösen előnyösen 0,5 és 1 tömeg% ródiumpot tartalmaznak.

Ezen túlmenően, a katalizátor teljes tömegére számítva tartalmazhatnak továbbá 0,1 és 10, előnyösen 0,1 és 5, különösen előnyösen 0,2 és 1 tömeg% közötti mennyiségben egy további fémet a periódusos táblázat IB. és VIII. csoportjából, például cériumot és lantánt. Egy további fém vagy további fémek keveréke is alkalmazható. Ebben az esetben előnyben részesítjük a rezet, platínát, palládiumot és ezek keverékeit, különösen pedig a platínát.

Előnyösen a ródiump a katalizátorban jelenlévő egyetlen aktív komponens. A katalizátor különösen előnyösen ródiumból áll a

hordozón.

Hordozóként az összes ismert hordozóanyag alkalmazható. A hordozó lehet például aktív szén, szilícium-karbid és fémoxidok. Fémoxidokként előnyben részesítjük a zeolitokat, alumínium-oxidot, szilícium-dioxidot, titán-dioxidot, cirkónium-dioxidot, cink-oxidot, magnézium-oxidot vagy ezek keverékeit, amelyek adott esetben adalékolhatók alkálifém-oxidokkal és/vagy alkáliföldfém-oxidokkal. Különösen előnyben részesítjük a gamma-alumínium-oxidot, szilícium-dioxidot, cirkónium-dioxidot vagy titán-dioxidot vagy ezek keverékeit, különösen a gamma-alumínium-oxidot és cirkónium-dioxidot. A hordozók bármilyen formában, például extrudátumokként, szemcsékként vagy tablettákként alkalmazhatók.

Különösen előnyös az olyan katalizátor, amely a katalizátor teljes tömegére számítva 0,5 és 1,0 tömeg%-ban tartalmaz ródiomot, gamma-alumínium-oxid vagy cirkónium-dioxid hordozón.

A katalizátorok általánosan ismert eljárásokkal állíthatók elő, például az alkalmazott fémvegyületek oldataival átítatva a hordozót.

A hordozók bevonhatók például fém prekursorokkal. Alkalmas fém prekursorok például a fémsók, így a ródium nitrátjai, nitrozil-nitrátjai, halogenidjei, karbonátjai, karboxilátjai, acetyl-acetonátjai, klór-komplexei, nitrit-komplexei és amin-komplexei. Előnyösek a nitrátok, kloridok, klór-komplexei és amin-komplexei, különösen a nitrátok. A prekursorokat előnyösen átítatással visszük fel. A fém prekursorok (ha többféle fém van jelen) egyidejűleg vagy egymás után vihetők fel. Az aktív kompo-

nensek felvitelének sorrendje szabadon választható meg.

Előnyös, ha a hordozóanyag ródiум sóval történő átítatását egy alkalmas oldószerben, előnyösen vízben végezzük. A hordozóanyagnak a ródiум tartalmú oldattal történő átítatásánál az alkalmazott oldat mennyiségét úgy kell kiszámítani, hogy az a hordozóanyag vízfelvételi kapacitása 80-100 %-ának feleljen meg. Az oldatban a ródiум koncentrációját úgy kell megválasztani, hogy elérjük a hordozóanyagnak a ródiummal történő kívánt terhelését. Az átítatott hordozóanyagot 50 és 200, előnyösen 100 és 140 °C közötti hőmérsékleten szárítjuk. A szárítás elvégezhető a hordozóanyag mozgó vagy álló helyzetében, 0,5 és 10, előnyösen 4 és 6 óra közötti időtartam alatt. A szárított katalizátor kalcinálását 300 és 800, előnyösen 400 és 600 °C közötti hőmérsékleten végezzük, és a művelet ugyancsak a katalizátor mozgó vagy álló helyzetében végezhető. A kalcinált katalizátort a szintézisben történő alkalmazása előtt redukálni kell, és ez hidrogénnel történő reagáltatással, 100 és 300, előnyösen 180 és 220 °C között, atmoszférikus nyomáson, 2 és 20, előnyösen 8 és 14 óra alatt végezhető el, miután a katalizátort a szintézis reaktorban felszereltük.

A találmány szerint alkalmazott katalizátorok elkészítésének további eljárásai ismertek a szakmában járatosak előtt, ilyen a gőzfázisban történő felvitel, a porlasztás és az együttes kicsapás (koprecipitáció).

A katalizátor felülete, pórustérfogata és pórusméret-eloszlása széles tartományban változhat.

A találmány szerinti eljárás végezhető szakaszosan vagy elő-

nyösen folyamatosan, 20 és 250, előnyösen 50 és 200, különösen előnyösen 100 és 140 °C közötti hőmérsékleteken, 6×10^6 és $3,5 \times 10^7$ Pa (60-350 bar), előnyösen 7×10^6 és 2×10^7 Pa (70-200 bar), különösen előnyösen 7×10^6 és $1,2 \times 10^7$ Pa (70-120 bar) közötti nyomásokon, nyomásálló készülékekben, így autoklávokban vagy előnyösen csőreaktorban. A nyomás előnyösen a hidrogén nyomása a reaktorban. Amikor csőreaktort használunk, az alkalmazott katalizátor rögzített ágyban is lehet.

A reakciót előnyösen folyadékfázisban hajtjuk végre, felfelé vagy lefelé történő áramlásos üzemmódban, különösen előnyösen felfelé történő áramlásos üzemmódban. Különösen előnyös, ha ammónia alkalmazása nélkül végezzük a reakciót.

A katalizátor fölötti WHSV, az alkalmazott nitrilre számítva, előnyösen 0,1 és 2 kg/óra közötti, előnyösen körülbelül 0,6 kg/óra mennyiségű. A folyékony reakciótermék egy részét (a primer aminon kívül) vissza lehet cirkuláltatni a reakcióba.

A találmány szerinti eljárás végrehajtható oldószer nélkül vagy oldószerrel, például víz, metanol, etanol, tetrahidrofurán, metil-terc-butyl-éter vagy N-metil-pirrolidin jelenlétében. A (III) általános képletű nitril feloldható az oldószerben. Előnyös, ha oldószer nélkül hajtjuk végre a reakciót.

A találmány szerinti eljárásban kapott (I) és (II) általános képletű aminok önmagában ismert módon választhatók el a reakcióelegytől és tisztíthatók, például desztillációval.

A reakcióelegy például rektifikálható, így egy tiszta szekunder aminból álló frakciót és egy primer aminból álló frakciót kapunk, és a primer aminból álló frakció legalább egy részét

recirkuláltatjuk a szintézisbe. A recirkuláltatott primer amin mennyisége előnyösen annyi, hogy a primer amin se fel ne halmozódjék, se el ne fogyjon a reakcióelegyben.

A találmány szerinti eljárásban reakcióba lépő nitrilek a

X-CN (III)

általános képletűek — amely képletben

X jelentése 1-20 szénatomos alkil-, 2-20 szénatomos alkenil- vagy 3-8 szénatomos cikloalkil-csoport, amely szubsztituálatlan vagy 1-20 szénatomos alkil-, 3-8 szénatomos cikloalkil-, (4-20 szénatomos alkil)-cikloalkil-, (4-20 szénatomos cikloalkil)-alkil-, (2-20 szénatomos alkoxi)-alkil-, 6-14 szénatomos aril-, (7-20 szénatomos alkil)-aril-, 7-20 szénatomos aralkil-, 1-20 szénatomos alkoxi-, hidrox-, hidrox-(1-20 szénatomos alkil)-, amino-, (1-20 szénatomos alkil)-amino-, (2-20 szénatomos dialkil)-amino-, (2-12 szénatomos alkenil)-amino-, (3-8 szénatomos cikloalkil)-amino-, aril-amino-, diaril-amino-, aril-(1-8 szénatomos alkil)-amino-csoporttal, halogénatommal, merkapt-, (2-20 szénatomos alkenil)-oxi-, 3-8 szénatomos cikloalkoxi-, aril-oxi- és/vagy (2-8 szénatomos alkoxi)-karbonil-csoporttal lehet szubsztituálva.

X előnyösen 1-12 szénatomos, különösen előnyösen 1-8 szénatomos, különösen 1-6 szénatomos, speciálisan 1-4 szénatomos alkilcsoport, amely lehet elágazó és egyenes láncú, de előnyösen egyenes láncú. A példák egyenes láncú csoportok, amelyek 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20 metilén-egységből épülnek fel, C(C)-C-C, C-C(C)-C, C-C(C)₂-C, mint szerkezeti egységek. Előnyös szerkezeti egységek a C, C-C, C-C-C,

C-C-C-C, C-C-C-C-C-C, C-C(C)-C-C, C-C(C)-C-C, C-C-C(CN)-C-C-C, különösen előnyös a C, C-C, C-C-C, C-C-C-C.

X, amint fentebb jeleztük, lehet szubsztituált. Ebben az esetben a szubsztituensek száma elérheti az X-ben levő helyettesíthető hidrogénatomok számát. Tekintet nélkül a csoport típusára 1-5, előnyösen 1-3, különösen 0, 1 vagy 2 szubsztituens lehet jelen. Lehetséges szubsztituensek az alábbiak:

1-20 szénatomos alkoxi-csoport, előnyösen 1-8 szénatomos alkoxi-csoport, például, metoxi-, etoxi-, propoxi-, izopropoxi-, butoxi-, izobutoxi-, szek-butoxi-, terc-butoxi-, pentil-oxi-, izopentil-oxi-, szek-pentil-oxi-, neopentil-oxi-, 1,2-dimetil-propoxi-, hexil-oxi-, izohexil-oxi-, szek-hexil-oxi-, heptil-oxi-, izoheptil-oxi-, oktil-oxi-, izooktil-oxi-, különösen előnyös az 1-4 szénatomos alkoxi-csoport, például metoxi-, etoxi-, propoxi-, izopropoxi-, butoxi-, izobutoxi-, szek-butoxi- és terc-butoxi-csoport;

hidroxicssoport;

hidroxi(1-20 szénatomos alkil)-, előnyösen hidroxi-(1-8 szénatomos alkil)-, különösen előnyösen hidroxi-(1-4 szénatomos alkil)-csoport, például hidroxi-metil-, 1-hidroxi-etil-, 2-hidroxi-etil-, 2-hidroxi-2-propil- és 3-hidroxi-propil-csoport;

aminocsoport;

(1-20 szénatomos alkil)-amino-csoport, előnyösen (1-8 szénatomos alkil)-amino-csoport, például metil-amino-csoport vagy megfelelő amino-alkil-, 1-amino-etil-, 2-amino-etil-, 2-amino-propil- és 3-amino-propil-csoport;

(2-20 szénatomos dialkil)-amino-, előnyösen (2-12 szénatomos dialkil)-amino-, különösen (2-8 szénatomos dialkil)-amino-csoport, így N,N-dimetil-amino-, N,N-dietyl-amino-, N,N-di-propil-amino-, N,N-diizopropil-amino-, N,N-dibutil-amino-, N,N-di(1-metil-propil)-amino-, N,N-di(2-metil-propil)-amino-, N,N-di(terc-butil)-amino-, N-metil-N-metil-amino-, N-metil-N-propil-amino-, N-metil-N-izopropil-amino-, N-butil-N-metil-amino-, N-metil-N-(1-metil-propil)-amino-, N-metil-N-(2-metil-propil)-amino-, N-(terc-butil)-N-metil-amino-, N-etyl-N-propil-amino-, N-etyl-N-izopropil-amino-, N-butil-N-etyl-amino-, N-etyl-N-(1-metil-propil)-amino-, N-etyl-N-(2-metil-propil)-amino-, N-etyl-N-(terc-butil)-amino-, N-izopropil-N-propil-amino-, N-butil-N-propil-amino-, N-(1-metil-propil)-N-propil-amino-, N-(1-metil-propil)-N-propil-amino-, N-(2-metil-propil)-N-propil-amino-, N-(terc-butil)-N-propil-amino-, N-butil-N-izopropil-amino-, N-izopropil-N-(1-metil-propil)-amino-, N-izopropil-N-(2-metil-propil)-amino-, N-(terc-butil)-N-izopropil-amino-, N-butil-N-(1-metil-propil)-amino-, N-butil-N-(2-metil-propil)-amino-, N-butil-N-(terc-butil)-amino-, N-(1-metil-propil)-N-(2-metil-propil)-amino-, N-(terc-butil)-N-(1-metil-propil)-amino- és N-(terc-butil)-N-(2-metil-propil)-amino-csoport;

3-12 szénatomos aza-cikloalkil-, előnyösen 3-8 szénatomos aza-cikloalkil-, különösen előnyösen 5-8 szénatomos aza-cikloalkil-csoport, így pirrolidinil-, piperidinil-, hexahidro-azepinil-, piperazinil-, N-alkil-piperazinil- és morfolinil-csoport;

3-8 szénatomos cikloalkil-amino-csoport, például ciklopropil-amino-, ciklobutil-amino-, ciklopentil-amino-, ciklohexil-amino-, cikloheptil-amino- és ciklooktil-amino-csoport, előnyösen ciklopentil-amino-, ciklohexil-amino- és ciklooktil-amino-, különösen előnyösen ciklopentil-amino- és ciklohexil-amino-csoport;

3-8 szénatomos dicikloalkil-amino-csoport;

aril-amino-csoport, például fenil-amino-, 1-naftil-amino- és 2-naftil-amino-, előnyösen fenil-amino-csoport;

aril(1-8 szénatomos alkil-amino)-csoport, előnyösen fenil-(1-8 szénatomos alkil-amino)-, különösen előnyösen fenil-(1-4 szénatomos alkil-amino)-csoport, így fenil-metil-amino- és fenil-etil-amino-csoport;

halogénatom, előnyösen, fluor-, klór- és brómatom, különösen előnyösen fluor- és klóratom;

merkaptocsoport;

2-20 szénatomos oxa-cikloalkil-csoport, előnyösen 2-8 szénatomos oxa-cikloalkil-, különösen előnyösen 2-8 szénatomos oxa-cikloalkil-csoport, például 2-tetrahidrofuril-, 3-tetrahidrofuril-, 2-furil- és 3-furil-csoport;

3-8 szénatomos cikloalkil-csoport, például, ciklopropoxi-, ciklobutoxi-, ciklopentil-oxi-, ciklohexil-oxi-, cikloheptil-oxi- és ciklooktil-oxi-csoport, előnyösen ciklopentil-oxi-, ciklohexil-oxi-, különösen előnyösen ciklopentil-oxi- és ciklohexil-oxi-csoport;

aril-oxi-csoport, például fenoxi-, 1-naftoxi- és 2-naftoxi-csoport, előnyösen fenoxi-csoport.

Van előnyösen 0, 1 vagy 2 szubsztituens, amely hidroxil- vagy 2-12 szénatomos-, előnyösen 2-6 szénatomos-, különösen előnyösen 2-4 szénatomos dialkil-amino-csoport. A szubsztituensek különösen lehetnek dimetil-amino- vagy hidroxicssoport.

Előnyös (III) általános képletű nitrilek az alábbiak: acetonitril, propionitril, izopropionitril, butironitril, valerionitril, penténitril, 3-hidroxil-propionitril, 3-metoxi-propionitril, 3-etoxi-propionitril, 3-izopropoxi-propionitril, 3-(ciklohexil-oxi)-propionitril, 2-metil-3-hidroxil-propionitril, 3-metoxi-2-metil-propionitril, 3-etoxi-2-metil-propionitril, 2-metil-3-propoxi-propionitril, 3-izopropoxi-2-metil-propionitril, 3-(ciklohexil-oxi)-2-metil-propionitril, 3-metil-3-hidroxil-propionitril, 3-metoxi-3-metil-propionitril, 3-etoxi-3-metil-propionitril, 3-metil-3-propoxi-propionitril, 3-izopropoxi-3-metil-propionitril, 3-(ciklohexil-oxi)-3-metil-propionitril, 3-amino-propionitril, 3-(metil-amino)-propionitril, 3-(dimetil-amino)-propionitril, 3-(etil-amino)-propionitril, 3-(diethyl-amino)-propionitril, 3-(propil-amino)-propionitril, 3-(dipropil-amino)-propionitril, 3-(izopropil-amino)-propionitril, 3-(diizopropil-amino)-propionitril, 3-(ciklohexil-amino)-propionitril, 3-(diciklohexil-amino)-propionitril, N-(ciano-etil)-N-metil-anilin. Különösen előnyös a 3-hidroxil-propionitril, 3-metoxi-propionitril, 3-(dimetil-amino)-propionitril, 3-(diethyl-amino)-propionitril, 3-(ciklohexil-amino)-propionitril és 3-(metil-amino)-propionitril, különösen előnyös a bisz(ciano-etil)-éter, bisz(ciano-etil)-amin, N-metil-bisz(ciano-etil)-amin, N-etil-bisz(ciano-etil)-amin, N-propil-bisz(ciano-etil)-amin, poliizobutilén-nit-



ril, N-(poliizobutilén-amino)-propionitril, trisz(ciano-etil)-amin, 5-amino-valeronitril, 5-(metil-amino)-valeronitril, 5-(dimetil-amino)-valeronitril, 6-amino-kapronitril, 6-(metil-amino)-kapronitril, 5-amino-4-metil-valeronitril, 5-(metil-amino)-4-metil-valeronitril, 5-(dimetil-amino)-4-metil-valeronitril, 5-(etil-amino)-4-metil-valeronitril, 5-(diethyl-amino)-4-metil-valeronitril, 5-amino-2-metil-valeronitril, 5-(metil-amino)-2-metil-valeronitril, 5-(dimetil-amino)-2-valeronitril, 5-(etil-amino)-2-metil-valeronitril, 5-(diethyl-amino)-2-metil-valeronitril, 4-ciano-szuberoilnitril, akrilnitril.

Nagyon előnyös az adiponitril, 3-(dimetil-amino)-propionitril (DMAPN) és 3-hidroxi-propionitril, különösen a DMAPN.

A szekunder aminok, előnyösen a bisz-DMAPA, az alábbi célokra alkalmazhatók: keményítőkként az epoxigyantákhoz, katalizátorokként a poliuretánokhoz, intermedierekként a kvaterner ammóniumvegyületekhez, valamint lágyítókként, korrózió inhibitorokként, textil segédanyagokként, festékeként és emulgeátorokként. Többszörösen funkcionált tercier aminokat is alkalmaznak műanyagok, ioncserélők, gyógyszerek, növényvédő szerek és peszticidek gyártásánál.

Az alábbi példákkal mutatjuk be a találmányt.

1. hivatkozási példa

286 g (500 ml) katalizátor és 450 ml rozsdamentes acél töltőelem keverékével megtöltünk egy 30 mm belső átmérőjű, 2,0 m hosszú és egy 12 mm átmérőjű centrálisan elhelyezett hőelemmel felszerelt, elektromos fűtésű csőreaktort. A katalizátor gamma-alumínium-oxidra, mint hordozóanyagra felvitt 1,0 tömeg% ródiu-

mot tartalmaz olyan extrudátum alakjában, amelynek átmérője 2 mm és hossza 5-10 mm.

A reakció megindítása előtt a katalizátort tiszta hidrogénnel 180 °C-on, atmoszférikus nyomáson 12 órán át redukáljuk.

400 g/óra 3-(dimetil-amino)-propionitrilt (DAPN), 1,5 kg/óra folyékony reakcióterméket és 0,4 normál m³/óra hidrogént bocsátunk át azonos áramban a reaktoron, alulról felfelé. A kiindulási anyagokat 120 °C-ra melegítjük elő áramlásirányban. A reaktort 120 °C-os hőmérsékleten és 2×10^7 Pa (200 bar) nyomáson tartjuk.

A reaktort elhagyó elegyet hűtjük, a folyadék egy részét recirkuláltatjuk a reaktor bevezetéséhez, és a maradék nyomását atmoszférikus nyomásra csökkentjük. A reaktorból kikerülő termék gázkromatográfiás elemzésével a következőket találtuk: 63 tömeg% bisz[3-(dimetil-amino)-propil]-amin (bisz-DMAPA), 29 tömeg% 3-(dimetil-amino)-propil-amin (DAPN), 0,3 tömeg% DAPN, és 7,7 tömeg% különböző melléktermék. Így a DAPN konverziója 99,7% a bisz-DMAPA-nak a fogyott DAPN-re számított szelektivitása 62%.

2. hivatkozási példa

Az 1. példa szerinti eljárást megismételjük 595 g (500 ml) olyan katalizátort alkalmazva, amely cirkónium-dioxidra felvitt 0,5 tömeg% ródiomot tartalmazott. A gyűrűformájú katalizátor átmérője 7 mm, lyukátmérője 3 mm és vastagsága 3 mm volt.

300 g/óra 3-(dimetil-amino)-propionitrilt (DAPN), 2,5 kg/óra folyékony reakcióterméket és 0,4 normál m³/óra hidrogént bocsátunk át azonos áramban a reaktoron, alulról felfelé. A reaktort 130 °C-os hőmérsékleten és 2×10^7 Pa (200 bar) nyomáson üzemeltetjük. Az alábbi összetételű reakcióterméket kapjuk: 69 tömeg%

bisz[3-(dimetil-amino)-propil]-amin (bisz-DMAPA), 26 tömeg% 3-(dimetil-amino)-propil-amin (DMAPA), 0,9 tömeg% DMAPN, és 4,1 tömeg% különböző melléktermék. Így a DMAPN konverziója 99,1% volt.

3. példa

300 g/óra 3-(dimetil-amino)-propionitrilt (DMAPN), 125 g/óra regenerált (dimetil-amino)-propil-amint (DMAPA), 1,5 kg/óra folyékony reakcióterméket és 0,4 normál m³/óra hidrogént bocsátunk át azonos áramban az 1. példa szerinti reaktoron, alulról felfelé. A reaktort 140 °C-os hőmérsékleten és 10⁷ Pa (100 bar) nyomáson üzemeltetjük. Az alábbi összetételű reakcióterméket kapjuk: 54 tömeg% bisz[3-(dimetil-amino)-propil]-amin (bisz-DMAPA), 35 tömeg% 3-(dimetil-amino)-propil-amin (DMAPA), 0,1 tömeg% DMAPN. A termékelegyet szakaszosan desztilláljuk. A desztillációval atmoszférikus nyomáson kapott első frakció 99,5 %-os tisztaságú, desztillációs hozama 90 %-os volt, és ezt vittük vissza a szintézisbe. Ezt követően 5 x 10³ Pa (50 mbar) nyomáson a bisz-DMAPA-t 99,2 %-os tisztaságban és 88 %-os desztillációs hozammal kaptuk. Így a fogyott DMAPN-re számítva a bisz-DMAPA teljes moláris kitermelése, beleértve a desztillációt, körülbelül 67 %-os volt.

4. példa

61 g (100 ml) katalizátorral megtöltünk egy 20 mm belső átmérőjű, 0,31 m hosszú és egy 3 mm átmérőjű centrálisan elhelyezett hőelemmel felszerelt, elektromos fűtésű csőreaktort. A katalizátor gamma-alumínium-oxidra, mint hordozóanyagra felvitt 0,5 tömeg% ródiomot tartalmaz, olyan vékony extrudátumok formájában,

amelyek keresztmetszete csillag alakú és hosszuk 5-10 mm.

A reakció megindítása előtt a katalizátort tiszta hidrogénnel redukáljuk 300 °C-on, atmoszférikus nyomáson, 12 órán át.

A 3-(dimetil-amino)-propionitril (DMAPN) és (dimetil-amino)-propil-amin 1. táblázatban megadott anyagáramait, 39 g/óra folyékony reakcióterméket és 20 l/óra nitrogént átbocsátjuk azonos áramban a reaktoron, alulról felfelé. A reaktort 120 °C-os hőmérsékleten és 8×10^6 Pa (80 bar) nyomáson tartjuk.

A reaktort elhagyó elegyet lehűtjük, és nyomását atmoszférikus nyomásra csökkentjük. A DMAPN, DMAPA és bisz-DMAPA 1. táblázatban megadott termékáramait a termék gázkromatográfiás elemzéséből számítjuk ki.

Az 1. táblázat adatai azt mutatják, hogy az adott körülmények között lehetséges olyan DMAPN/DMAPA betáplálási arányokat kapni, amelyekben az egyensúlyi DMAPA koncentráció gyakorlatilag nulla (1. táblázat utolsó oszlopa). Ekkor a DMAPN-en alapuló bisz-DMAPA szelektivitás 90 % felett van.

1. táblázat.

Betáplálás				Termék			Termék- betáplá- lás-
DMAPN [g/óra]	DMAPA [g/óra]	DMAPN [g/óra]	DMAPA [g/óra]	DMAPN [g/óra]	DMAPA [g/óra]	bisz- DMAPA [g/óra]	DMAPA [g/óra]
19,0	20,3	48	52	0,23	18,9	18,8	-1,4
27,3	12,5	69	31	0,44	12,6	24,0	0,1
37,9	4,7	89	11	0,14	10,6	27,9	5,9

Szabadalmi igénypontok

1. Eljárás a



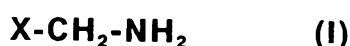
általános képletű szekunder aminok — amely képletben

X jelentése 1-20 szénatomos alkil-, 2-20 szénatomos alkenil- vagy 3-8 szénatomos cikloalkil-csoport, amely lehet szubsztituálatlan vagy 1-20 szénatomos alkil-, 3-8 szénatomos cikloalkil-, (4-20 szénatomos alkil)-cikloalkil-, (4-20 szénatomos cikloalkil)-alkil-, (2-20 szénatomos alkoxi)-alkil-, 6-14 szénatomos aril-, (7-20 szénatomos alkil)-aril-, 7-20 szénatomos aralkil-, 1-20 szénatomos alkoxi-, hidroxil-, hidroxil-(1-20 szénatomos alkil)-, amino-, (1-20 szénatomos alkil)-amino-, (2-20 szénatomos dialkil)-amino-, (2-12 szénatomos alkenil)-amino-, (3-8 szénatomos cikloalkil)-amino-, aril-amino-, diaril-amino-, aril-(1-8 szénatomos alkil)-amino-csoporttal, halogénatommal, merkaptó-, 2-20 szénatomos alkenil-oxi-, 3-8 szénatomos cikloalkoxi-, aril-oxi- és/vagy (2-8 szénatomos alkoxi)-karbonil-csoporttal szubsztituált —

előállítására a



általános képletű nitrileket 20 és 250 °C közötti hőmérsékleten, és 6×10^6 és $3,5 \times 10^7$ Pa 860-350 bar) közötti nyomáson, egy ródiум tartalmú katalizátor jelenlétében — amely a katalizátor teljes tömegére számítva 0,1 és 5 tömeg% ródiумot tartalmaz egy hordozón — hidrogénnel reagáltatva





általános képletű primer aminok és



általános képletű szekunder aminok elegyével alakítva, és a kapott elegyekből a primer aminok legalább egy részét elkülönítve és visszaforgatva a reakcióba.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a reakcióba visszaforgatott primer aminok mennyiségét úgy választjuk meg, hogy az lényegében megfeleljen a reakció után jelenlévő primer aminok mennyiségének.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a katalizátor egyetlen aktív komponensként 0,3-3 tömeg % ródiomot tartalmaz.

4. Az 1-3. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a hordozót aktív szén, szilícium-karbid és fém-oxidok közül választjuk.

5. A 4. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a hordozó gamma-alumínium-oxid vagy cirkónium-dioxid.

6. Az 1-5. igénypontok bármelyike szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy X jelentése lineáris 1-6 szénatomos alkilcsoport, amelynek legfeljebb két szubsztituense lehet.

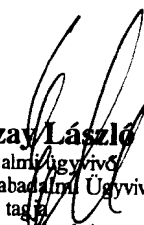
7. A 6. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a szubsztituens 2-12 szénatomos dialkil-amino- vagy hidroxicssoport.

8. A 7. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a (III) általános képletű nitril 3-(dimetil-amino)-propionitril (DMAPN), és ezt alakítjuk át bisz[3-(dimetil-amino)-propil]-amin (bisz-DMAPA) és 3-(dimetil-amino)-propil-amin (DMAPA) elegyével,

a bisz-DMAPA-t termékként izoláljuk, és a képződött DMAPA legalább egy részét visszaforgatjuk a reakcióba.

9. Az 1. vagy a 3-5. igénypontok bármelyikében megadott katalizátor alkalmazása nitrileknek hidrogénnel végbemenő, szekunder aminokat eredményező reakciójához.

A meghatalmazott:


Beliczay László
szabadalmi ügyvéd
az S.B.G. & K. Szabadalmi Ügyvivői Iroda
tagja
H-1062 Budapest, Andrássy út 113.
Telefon: 461-1000 Fax: 461-1099

Albrecht

16. Okt. 2002