



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112017000203-5 B1



(22) Data do Depósito: 08/07/2015

(45) Data de Concessão: 08/12/2020

(54) Título: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UMA AMINA PRIMÁRIA AROMÁTICA

(51) Int.Cl.: C07C 209/26; C07C 211/18.

(30) Prioridade Unionista: 10/07/2014 CN PCT/CN2014/081945.

(73) Titular(es): RHODIA OPERATIONS.

(72) Inventor(es): PENG LI; FLORYAN DECAMPO.

(86) Pedido PCT: PCT CN2015083535 de 08/07/2015

(87) Publicação PCT: WO 2016/004867 de 14/01/2016

(85) Data do Início da Fase Nacional: 05/01/2017

(57) Resumo: Processo para a produção de aminas primárias aromáticas, fazendo reagir um dialdeído aromático com hidrogênio e amônia ou um composto liberador de amônia, na presença de um catalisador de hidrogenação e uma amina, em que a razão molar da amina para o dialdeído aromático não é menos de 1:4 no início da reação.

“PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UMA AMINA PRIMÁRIA AROMÁTICA”

Campo Técnico

[001] A presente invenção refere-se a um processo para a produção de diaminas primárias aromáticas por aminação redutiva dos seus dialdeídos aromáticos correspondentes.

Fundamentos da Invenção

[002] Foram conhecidos vários processos para a produção de diaminas primárias a partir da aminação redutiva dos dialdeídos correspondentes, com amônia e hidrogênio e na presença de um catalisador de hidrogenação.

[003] O documento US 2636051 A (SHELL DEV) 21/4/1953 descreve um processo para preparar diaminas primárias alifáticas de cadeia longa por conversão de dialdeídos alifáticos em que os grupos formila são separados por pelo menos quatro átomos de carbono, alimentando o dialdeído alifático para um reator contendo amônia, hidrogênio e um catalisador de hidrogenação a uma vazão controlada, e proporcionou um exemplo com 60% de rendimento do produto de diamina primária utilizando um catalisador de níquel Raney e um solvente de água.

[004] Em algumas patentes posteriores publicadas, tais como JP 05-017413 A (KOEI CHEM CO LTD) 26/1/1993, JP 07-069999 (CHEM LINZ AG) 14/3/1995, JP 07-196586 A (KURARY CO LTD) 1/8/1995, JP 10-130210 A (KURARAY CO LTD) 19/5/1998, JP 10-310559 A (KURARAY CO LTD) 24/11/1998 e US 6696609 (KURARAY CO. LTD) 3/4/2003 foram sugeridos processos modificados para a preparação de diaminas primárias alifáticas (por exemplo, 1,8-octanodiamina, 1,9-nonanodiamina e 2-metil-1,8-octanodiamina), utilizando cada um pelo menos um solvente orgânico substituindo o solvente de água aplicado na US 2636051 para um rendimento do produto de diamina mais elevado (86,9% a 96%). Estes solventes

orgânicos incluem: solventes alcoólicos tais como metanol ou etanol; hidrocarboneto aromático tal como tolueno; e solventes de éter tais como tetra-hidrofurano, 1,4-dioxano e éter metil-t-butílico. Dentre estes solventes orgânicos, US 6696609 (KURARAY CO. LTD) 3/4/2003 sugeriu a preferência em metanol ou etanol, e enfatizou que a proporção de amina primária na mistura de reação deveria ser minimizada, de modo a produzir as diaminas alifáticas desejadas (isto é, 1,9-nonanodiamina e 2-metil-1,8-octanodiamina) com um rendimento elevado superior a 90%.

[005] Contudo, de acordo com um teste de acompanhamento conduzido pelos presentes inventores (vide Exemplo Comparativo 1), o sistema de reação de aminação geral utilizado nas patentes acima mencionadas para converter dialdeídos alifáticos não é eficaz, ou melhor, inaplicável, para aaminação redutiva de dialdeídos aromáticos. De fato, utilizando o mesmo protocolo experimental do documento US 6696609, no último pedido de patente publicado dentre as patentes acima mencionadas, foi detectada a precipitação maciça formada no sistema de reação para converter 2,5-diformilfurano (DFF) e nenhum produto de diamina primária.

[006] Tendo em vista as insuficiências da técnica anterior acima discutida, é um objetivo da presente invenção proporcionar um processo eficaz para preparar diaminas primárias aromáticas a partir dos dialdeídos aromáticos correspondentes, com um rendimento elevado e um custo econômico.

[007] Surpreendentemente e inesperadamente, este objetivo é conseguido pela presente invenção utilizando um novo processo para preparar diamina primária aromática por aaminação redutiva do seu dialdeído correspondente, o qual não diminui a presença de amina na mistura de reação, mas mantém uma razão de amina/dialdeído mínima no início da reação, de modo a aumentar o rendimento do produto.

Sumário da Invenção

[008] A presente invenção proporciona um processo para a produção de uma amina primária aromática, o processo compreendendo a reação de um dialdeído aromático com hidrogênio e amônia ou um composto liberador de amônia, na presença de um catalisador de hidrogenação e uma amina, em que a razão molar da amina para o dialdeído aromático não é inferior a 1:4 no início da reação.

[009] De acordo com o processo da presente invenção, mantendo uma razão mínima de amina/dialdeído no início da reação, a diamina primária aromática pode ser produzida com rendimentos elevados e a um custo econômico. Este efeito, que é uma nova verificação dos presentes inventores, é contrário ao ensino da técnica anterior sobre a supressão de amina primária na mistura de reação para favorecer a aminação redutiva pretendida. Além disso, o presente processo pode ser facilmente adaptado para modo de operação em lote ou contínuo, assim aplicável a uma ampla faixa de aplicações industriais.

[0010] Este pedido reivindica a prioridade para o pedido PCT N° PCT/CN2014/081945, sendo o conteúdo total deste pedido aqui incorporado por referência para todos os fins.

[0011] O termo "amina", tal como aqui utilizado, refere-se a um composto orgânico derivado substituindo um ou mais dos átomos de hidrogênio na amônia por um grupo orgânico e inclui aminas primárias, secundárias e terciárias. De preferência, a amina utilizada no início da reação no presente processo é uma amina primária ou uma amina secundária, mais preferivelmente uma amina primária.

[0012] De acordo com a presente invenção, uma "amina primária" é um composto de fórmula RNH_2 , uma "amina secundária" é um composto de fórmula $HNRR'$ e uma "amina terciária" é um composto de fórmula $NRR'R''$, em que R, R', R'' são cada um independentemente um radical orgânico. O termo "amina primária aromática", tal como aqui utilizado, refere-se a um

composto aromático que é também uma amina primária.

[0013] Exemplos ilimitados de R, R' e R" podem ser independentemente selecionados a partir do grupo que consiste em alquila, cicloalquila, arila, heterociclila, heteroarila, alquilocicloalquila, alquilarila, alquil-heterociclila, alquil-heteroarila e alcoxialquila. De preferência, R, R' e R" são selecionados independentemente dentre um grupo consistindo de alquila (C1-C10) linear ou ramificada, fenilalquila (C1-C3) e heteroarilalquila (C1-C3), cada uma opcionalmente substituída com substituintes selecionados do grupo que consiste em halogênio, hidróxi, alcóxi, amino, nitro, halogênio, cicloalquila e alquila.

[0014] Em algumas formas de realização da presente invenção de processo, a amina utilizada no início da reação é uma amina primária.

[0015] Exemplos específicos de aminas primárias utilizadas no início da reação do presente processo incluem metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, pentilamina, hexilamina, benzilamina, ciclo-hexilamina, etileno diamina e semelhantes. Os exemplos preferidos de amina primária incluem especialmente metilamina, butilamina, pentilamina e hexilamina, dos quais são ainda preferidas a metilamina e a butilamina. Vantajosamente, é verificado que a butilamina dá geralmente uma pressão de vapor suficientemente elevada a baixas temperaturas no sistema de reação, permitindo assim uma fácil recuperação.

[0016] Particularmente, as diaminas aromáticas que podem ser obtidas a partir do presente processo são também utilizáveis como o ingrediente de amina no início da reação.

[0017] Alternativamente, a amina utilizada no início da reação no presente processo é uma amina secundária da fórmula HNRR' , em que R e R' são como definidos acima.

[0018] Como outra alternativa, a amina utilizada no início da reação no presente processo é uma amina terciária da fórmula $\text{NRR}'\text{R}''$, em que R, R'

e R" são como definidos acima.

[0019] As aminas secundárias exemplificadas utilizadas no início da reação do presente processo incluem dimetilamina, dietilamina, dietanolamina, diciclo-hexilamina, dialilamina, piperidina, pirrolidina, morfolina, N-metilbenzilamina, dibenzilamina e semelhantes. As aminas secundárias preferidas utilizadas na presente invenção incluem dimetilamina, dietilamina e N-metilbenzilamina.

[0020] As aminas terciárias exemplificadas utilizadas na reação do presente processo incluem trimetilamina, trietilamina, trietanolamina, diisopropiletilamina, triciclo-hexilamina, trialilamina, benzildimetilamina, N-metilmorfolina, N-metildibenzilamina e semelhantes. As aminas terciárias preferidas utilizadas na presente invenção incluem trimetilamina, trietilamina e benzildimetilamina.

[0021] Conforme utilizado na presente invenção, o termo "dialdeído aromático" refere-se a um composto tendo pelo menos um anel aromático substituído com dois grupos aldeído. O anel aromático, tal como aqui utilizado, pode ser um anel de hidrocarboneto ou heterocíclico e pode ser selecionado dentre um grupo consistindo de benzeno, pireno, furano, tiofeno, tertiofeno, pirrol, piridina, terpiridina, óxido de piridina, pirazina, indol, quinolina, purina, quinazolina, bipyridina, fenantrolina, naftaleno, tetralina, bifenilo, ciclo-hexilbenzeno, indano, antraceno, fenantreno, fluoreno e azuleno, sendo cada um deles opcionalmente substituído com pelo menos uma substituição selecionada de um grupo que consiste em alquila C₁-C₂₄, amino, hidroxila, carboxila, éster, ciano, nitro, halogênio e oxigênio.

[0022] Exemplos particularmente preferidos do dialdeído aromático utilizado na invenção incluem aqueles que têm pelo menos um anel furano substituído com dois grupos aldeído, tal como 2,5-diformilfurano (DFF) e seus derivados.

[0023] Outros exemplos do dialdeído aromático utilizado na invenção

incluem, especialmente, ftalaldeído; isoftalaldeído; tereftalaldeído; 1,2-naftalenodicarboxaldeído; 1,3-naftalenodicarboxaldeído; 1,4-naftalenodicarboxaldeído; 1,6-naftalenodicarboxaldeído; 1,8-naftalenodicarboxaldeído; 2,6-naftalenodicarboxaldeído; 1,7-naftalenodicarboxaldeído; 2,5-naftalenodicarboxaldeído; 1,4-antracenodicarboxaldeído; 1,6-antracenodicarboxaldeído; 1,10-antracenodicarboxaldeído; 2,3-antracenodicarboxaldeído; 2,7-antracenodicarboxaldeído; 1,2-antracenodicarboxaldeído; 1,9-antracenodicarboxaldeído; 9,10-antracenodicarboxaldeído; 1,2-fenantrenodicarboxaldeído; 1,4-fenantrenodicarboxaldeído; 1,9-fenantrenodicarboxaldeído; 2,3-fenantrenodicarboxaldeído; 3,5-fenantrenodicarboxaldeído; 9,10-fenantrenodicarboxaldeído; 4,4'-bifenildicarboxaldeído; 3,3'-bifenildicarboxaldeído; 2,3-bifenildicarboxaldeído; 2,4-bifenildicarboxaldeído; 2,6-bifenildicarboxaldeído; 2,2''-(p-terfenil) dicarboxaldeído, 2,3-(o-terfenil) dicarboxaldeído, 2,6'-(m-terfenil) dicarboxaldeído, 1,4'-(o-terfenil) dicarboxaldeído, 4,4''-(p-terfenil) dicarboxaldeído; 3,3'-(p-terfenil) dicarboxaldeído; 2,6-(o-terfenil) dicarboxaldeído; e semelhantes.

[0024] Os dialdeídos aromáticos acima mencionados são conhecidos na técnica e podem ser prontamente preparados por, por exemplo, hidrólise de di-haletos, síntese de monóxido de carbono de Gattermanns usando cloreto de formila ou seu equivalente, e oxidação de vários materiais aromáticos.

[0025] O presente processo requer que, no início da reação de aminação, a razão molar da amina para o dialdeído aromático não seja inferior a 1:4, de preferência não inferior a 1:2, e mais preferivelmente não inferior a 1:1.

[0026] De preferência também, no início da reação de aminação, a razão molar da amina para o dialdeído aromático não é mais do que 4:1, de preferência não mais do que 3:1, e mais preferivelmente não mais do que 2:1.

No início da reação de aminação, a razão molar da amina para o dialdeído aromático pode então ser compreendida entre 1:4 e 4:1, mais preferivelmente compreendida entre 1:2 e 4:1 (limite inclusive).

[0027] Sem desejar estar ligado a qualquer teoria particular, acredita-se que o reagente de dialdeído aromático foi primeiro feito reagir com amina para formar um intermediário de di-imina, o qual é então hidrogenado na presença de amônia para formar o produto de diamina no sistema de reação.

[0028] No processo da presente invenção, podem ser utilizados amônia ou um composto liberador de amônia ou suas misturas. Exemplos de tais compostos liberadores de amônia incluem ureia, ácido úrico, sais de amônio e derivados de uma amida primária, por exemplo, carbamatos, carbaminatos, semicarbazidas e semicarbazóis simétricos e não simétricos, ou sais de amônio ou ésteres orgânicos/inorgânicos dos mesmos. Pode ser dada preferência ao uso de amônia em si, com amônia líquida ou gasosa sendo capaz de ser utilizada nesta forma de realização.

[0029] Como a razão molar preferida do dialdeído aromático para os equivalentes de amônia, que pode ser formada a partir da amônia introduzida e/ou do composto liberador de amônia ou a soma de tais compostos utilizados no processo, um valor na faixa de 1:2 a 1:50 e de preferência na faixa de 1:5 a 1:20 pode ser ajustado.

[0030] O catalisador de hidrogenação utilizável para o presente processo pode ser selecionado a partir de catalisadores de Raney tais como níquel de Raney, cobalto de Raney e cobre de Raney. Alternativamente, o referido catalisador de hidrogenação pode ser selecionado a partir de catalisadores suportados compreendendo um metal com atividade de hidrogenação tal como níquel, cobalto, platina, paládio, ródio, rutênio ou cobre em um suporte tal como Kieselguhr, sílica, alumina, sílica-alumina, argila, titânia, zircônia, magnésia, cálcia, óxido de lantânio, óxido de nióbio ou carbono. Estes catalisadores de hidrogenação podem ter qualquer forma tal

como pó, grãos ou glóbulos. A quantidade de catalisador de hidrogenação utilizada pode variar de acordo com a velocidade de reação desejada e é desejável em uma faixa de 0,01 a 30% em peso com base no peso da mistura de reação, mais preferivelmente em uma faixa de 0,1 a 10% em peso na mesma base. O catalisador de hidrogenação pode ser utilizado na forma de suspensão ou como um leito fixo. Os catalisadores de hidrogenação de níquel incluem os comercialmente disponíveis sob as designações comerciais "PRICAT 9908", "PRICAT 9910", "PRICAT 9920", "PRICAT 9932", "PRICAT 9936", "PRICAT 9939", "PRICAT 9953", "PRICAT 20/15 D", "PRICAT NI 52/35", "PRICAT NI 52/35 P", "PRICAT NI 55/5 P", "PRICAT NI 60/15 P", "PRICAT NI 62/15 P", "PRICAT NI 52/35T", "PRICAT NI 55/5 T" e "PRICAT NI 60/15 T" (disponível de Johnson Matthey Catalysts, Ward Hill, Mass.) (em que D = gotícula, P = pó e T = comprimido). O catalisador de hidrogenação pode também ser escolhido a partir de catalisadores de níquel tais como catalisadores Ni/PrO₂-CeO₂ e catalisadores CuNiO_x, opcionalmente compreendendo outro metal tal como Zn ou Pd, por exemplo.

[0031] Embora não esteja especificamente limitado, a reação de aminação do presente processo é desejavelmente realizada sob uma pressão parcial de hidrogênio em uma faixa de 0,1 a 25 MPa e mais preferivelmente em uma faixa de 0,5 a 20 MPa. Opcionalmente, pode ser adicionado hidrogênio durante a reação para compensar o consumo ou circular continuamente através da zona de reação.

[0032] De preferência, a reação de aminação do presente processo é realizada em uma fase líquida utilizando um solvente. O solvente utilizado deve ser líquido sob a temperatura e pressão ao longo da reação de aminação e substancialmente inerte aos reagentes e produtos na mistura de reação do presente processo. Exemplos adequados de tal solvente incluem: solvente alcoólico tal como metanol, etanol, 2-propanol, 1-butanol, álcool isoamílico e álcool n-octílico; um solvente de hidrocarboneto aromático tal como tolueno;

ou um solvente de éter tal como éter metil t-butilico, tetra-hidrofurano e 1,4-dioxano, entre os quais são preferidos metanol e etanol.

[0033] Estes solventes podem ser utilizados em qualquer quantidade sem restrições específicas, mas desejavelmente em uma quantidade que varia de 0,5 a 50 vezes o peso do dialdeído aromático utilizado e mais preferivelmente em uma quantidade de 2 a 10 vezes o peso do dialdeído aromático utilizado.

[0034] A temperatura de reação é desejável em uma faixa de 40 a 200°C, mais preferivelmente em uma faixa de 100 a 150°C.

[0035] A reação pode ser realizada de modo descontínuo ou continuamente. Em qualquer dos casos, é recomendado alimentar o dialdeído aromático de uma maneira a assegurar que a razão molar de amina para o dialdeído aromático não seja inferior a 1:4 ao longo da reação e esteja preferivelmente em uma faixa de 1:4 a 2:1, mais preferivelmente em uma faixa de 1:1 a 2:1.

[0036] Os recipientes de reação adequados para a realização da reação de aminação do presente processo podem ser selecionados de tipos convencionais de autoclaves e tipos convencionais de reatores tubulares. Dependendo do meio específico e/ou dependendo das condições específicas da respectiva reação, o reator pode ser operado sob a pressão atmosférica ou sob uma pressão parcial de 0,1 a 20 MPa, de preferência 0,5 a 10 MPa e mais preferivelmente 1 a 3 MPa. Esta pressão pode ser gerada por hidrogênio e amônia injetados e/ou por pressurização do reator com um outro gás preferivelmente inerte tal como nitrogênio ou argônio e/ou por formação de amônia *in situ* a partir de um composto liberador de amônia ou suas misturas e/ou por ajustamento da temperatura de reação desejada.

[0037] No presente processo, a sequência de adição de diferentes reagentes não é estritamente limitada. Em uma forma de realização da reação, um dialdeído aromático ou a sua solução em um solvente é alimentado em

conjunto com amônia a um recipiente de reação cheio com um catalisador de hidrogenação, uma amina, um solvente e hidrogênio. Em uma forma de realização alternativa, introduziu-se hidrogênio em um recipiente de reação contendo uma pré-mistura de um dialdeído aromático, amina, amônia e um catalisador de hidrogenação em um solvente. Ainda em outra forma de realização, o dialdeído aromático é adicionado gota a gota a um recipiente de reação contendo uma pré-mistura de uma amina, amônia, hidrogênio e catalisador de hidrogenação em um solvente.

[0038] A reação de aminação do presente processo origina uma diamina aromática correspondente ao dialdeído utilizado, por exemplo, 2,5-bis (aminometil)furano (FDA) obtido a partir de DFF; p-xililenodiamina a partir de tereftalaldeído; m-xililenodiamina a partir de isoftalaldeído e éter bis(5-amino-2-furfurílico) de éter bis(5-formil-2-furfurílico).

[0039] Dos produtos de diamina aromática acima mencionados, o FDA convertido por DFF é de particular interesse, uma vez que o FDA é um material de partida frequentemente utilizado em sínteses de poliamina, poliamida e poliuretano, enquanto que o DFF está amplamente disponível a partir de recursos derivados de biomassa.

[0040] A diamina aromática obtida a partir da reação de aminação pode ser purificada até uma pureza elevada pelo processo de purificação usual compreendendo a remoção por destilação de amônia e qualquer solvente presente a partir da mistura de reação a partir da qual o catalisador de hidrogenação foi separado e sujeitando o resíduo a destilação ou recristalização.

Descrição de Formas de Realização

[0041] Tendo descrito de forma geral a invenção, pode obter-se uma compreensão adicional por referência aos exemplos abaixo, que são fornecidos com o único objetivo de ilustração e não pretendem limitar a invenção. Se a descrição de quaisquer patentes, pedidos de patentes e

publicações que são aqui incorporados por referência entram em conflito com a descrição do presente pedido na medida em que pode tornar um termo pouco claro, a presente descrição terá precedência.

Exemplos

Exemplo 1

[0042] A um reator Parr de 100 ml contendo 200 mg de Co Raney, foram introduzidos 2,0 mmol de DFF e 6,0 mmol de N-butilamina com 25 ml de etanol. O reator foi então purgado com nitrogênio durante três vezes e a mistura foi agitada sob uma atmosfera de amônia (0,2 MPa) para dissolver aproximadamente 2 g de amônia no álcool. O hidrogênio foi então introduzido no reator para proporcionar uma pressão parcial de hidrogênio de 2 MPa, e a reação prosseguiu então a uma temperatura de 150°C durante 3 horas. Depois de se completar a reação, o reator foi deixado resfriar e a amônia não reagida foi liberada. A análise da fase líquida residual no reator por cromatografia gasosa revelou que se obtiveram 112 mg de FDA, dando um rendimento de 44% com base no DFF utilizado.

Exemplo Comparativo 1

[0043] O Exemplo 1 de US6696609 foi reproduzido neste Exemplo Comparativo, com condições experimentais idênticas para suprimir a geração de amina primária no sistema de reação.

[0044] Um reator Parr de 100 ml equipado com um agitador mecânico foi carregado com 25 ml de metanol e 150 mg de níquel Raney. Depois de ser enxaguada durante três vezes com nitrogênio, a autoclave foi então carregada com 2 g de amônia e, enquanto se aplicava uma pressão parcial de hidrogênio de 3 MPa, aquecida a uma temperatura de 140°C. Em seguida, uma solução metanólica obtida por dissolução de 620 mg (5 mmol) de DFF em 25 ml de metanol foi alimentada através de uma bomba de dosagem de alta pressão para a autoclave durante 1 hora. Após a conclusão da alimentação, a mistura de reação foi agitada durante mais 1 hora a 140°C. Foi observada a formação

de um precipitado maciço semelhante ao carvão vegetal no reator e a análise de GC-MS da solução residual mostrou que não foi formado produto aminado.

Exemplo 2

[0045] A um reator de Parr de 100 ml contendo 200 mg de Co Raney, 2,0 mmol de DFF e 6,0 mmol de metilamina (na forma de uma solução aquosa a 40% em peso) foi introduzido com 25 ml de metanol. O reator foi então purgado com nitrogênio durante três vezes, e a mistura foi agitada sob uma atmosfera de amônia (0,2 MPa) para dissolver aproximadamente 2 g de amônia no álcool. O hidrogênio foi então introduzido no reator para proporcionar uma pressão parcial de hidrogênio de 2 MPa, e a reação prosseguiu então a uma temperatura de 115-120°C durante 3 horas. Depois de se completar a reação, o reator foi deixado resfriar e a amônia não reagida foi liberada. A análise da fase líquida residual no reator por cromatografia gasosa revelou que foram obtidos 97 mg de FDA, dando um rendimento de 33% com base no DFF utilizado.

Exemplo Comparativo 3

[0046] A operação do Exemplo 1 foi repetida na ausência de n-butilamina, foi obtido apenas 18 mg de FDA, correspondendo a um rendimento de 7% com base no DFF utilizado.

Exemplo Comparativo 4

[0047] A operação do Exemplo 1 foi repetida, exceto que 0,4 mmol de n-butilamina foi introduzida na mistura de Co Raney e DFF. Foram obtidas 63 mg de FDA, correspondendo a um rendimento de 25% com base no DFF utilizado.

Exemplo 5

[0048] A operação do Exemplo 1 foi repetida, exceto que 2,0 mmol de n-butilamina foram introduzidas na mistura de Co Raney e DFF. Foram obtidas 96 mg de FDA, correspondendo a um rendimento de 38% com base

no DFF utilizado.

Exemplo 6

[0049] A um reator de Parr de 100 ml contendo 120 mg de Pricat Ni 52/35, 2,0 mmol de DFF e 6,0 mmol de n-butilamina foram introduzidos 25 ml de metanol. O reator foi então purgado com nitrogênio durante três vezes e a mistura foi agitada sob uma atmosfera de amônia a 0,2 MPa para dissolver aproximadamente 2 g de amônia no álcool. O hidrogênio foi então introduzido no reator para proporcionar uma pressão parcial de hidrogênio de 2 MPa, e a reação prosseguiu então a uma temperatura de 115-120°C durante 4 horas. Depois de se completar a reação, o reator foi deixado resfriar e a amônia não reagida foi liberada. A análise da fase líquida residual no reator por cromatografia gasosa revelou que foram obtidos 55 mg de FDA e 44 mg de tetra-hidrofurano-2,5-dimetilamina (THFDA), os rendimentos com base no DFF utilizado são de 22% e 17%, respectivamente.

Exemplo 7

[0050] A um reator Parr de 100 ml contendo 120 mg de um catalisador Ni/PrO₂-CeO₂, 2,0 mmol de DFF e 6,0 mmol de n-butilamina foram introduzidos 25 ml de metanol. O reator foi então purgado com nitrogênio durante três vezes e a mistura foi agitada sob uma atmosfera de amônia a 0,2 MPa para dissolver aproximadamente 2 g de amônia no álcool. O hidrogênio foi então introduzido no reator para proporcionar uma pressão parcial de hidrogênio de 2 MPa e a reação prosseguiu então a uma temperatura de 115-120°C durante 4 horas. Depois de se completar a reação, o reator foi deixado resfriar e a amônia não reagida foi liberada. A análise da fase líquida residual no reator por cromatografia gasosa revelou que foram obtidos 114 mg de FDA, dando um rendimento de 45% com base no DFF.

Exemplo 8

[0051] A um reator de Parr de 100 ml contendo 120 mg de um catalisador CuNiOx, 2,0 mmol de DFF e 6,0 mmol de n-butilamina foram

introduzidos 25 ml de metanol. O reator foi então purgado com nitrogênio durante três vezes e a mistura foi agitada sob uma atmosfera de amônia a 0,2 MPa para dissolver aproximadamente 2 g de amônia no álcool. O hidrogênio foi então introduzido no reator para proporcionar uma pressão parcial de hidrogênio de 2 MPa, e a reação prosseguiu então a uma temperatura de 115-120°C durante 4 horas. Depois de se completar a reação, o reator foi deixado resfriar e a amônia não reagida foi liberada. A análise da fase líquida residual no reator por cromatografia gasosa revelou que se obtiveram 124 mg de FDA, dando um rendimento de 49% com base no DFF.

Exemplo 9

[0052] A um reator de Parr de 100 ml contendo 120 mg de um catalisador CuNiOx, 2,0 mmol de DFF e 6,0 mmol de n-butilamina foram introduzidos 25 ml de metanol. O reator foi então purgado com nitrogênio durante três vezes e a mistura foi agitada sob uma atmosfera de amônia a 0,2 MPa para dissolver aproximadamente 2 g de amônia no álcool. O hidrogênio foi então introduzido no reator para proporcionar uma pressão parcial de hidrogênio de 2 MPa, e a reação prosseguiu então a uma temperatura de 80°C durante 15 horas. Depois de se completar a reação, o reator foi deixado resfriar e a amônia não reagida foi liberada. A análise da fase líquida residual no reator por cromatografia gasosa revelou que se obtiveram 211 mg de FDA, dando um rendimento de 84% com base no DFF.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de uma amina primária aromática, caracterizado pelo fato de que o processo compreende a reação de um dialdeído aromático com hidrogênio e amônia ou um composto liberador de amônia, na presença de um catalisador de hidrogenação e uma amina, em que a amina é:

- uma amina primária selecionada do grupo que consiste em metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, pentilamina, hexilamina, benzilamina, ciclo-hexilamina, ou

- uma amina secundária selecionada do grupo que consiste em dimetilamina, dietilamina, dietanolamina, diciclo-hexilamina, dialilamina, piperidina, pirolidina, morfolina, N-metilbenzilamina e dibenzilamina, ou

- uma amina terciária selecionada do grupo que consiste em trimetilamina, trietilamina, trietanolamina, di-isopropiletilamina, triciclo-hexilamina, trialilamina, benzildimetilamina, N-metilmorfolina e N-metildibenzilamina,

em que a razão molar da amina para o dialdeído aromático não é inferior a 1:4 no início da reação.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a amina é uma amina primária.

selecionada de um grupo que consiste em metilamina, butilamina, pentilamina e hexilamina; e mais preferivelmente selecionada de um grupo que consiste em metilamina e butilamina.

3. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o dialdeído aromático possui pelo menos um anel furano substituído com dois grupos aldeído.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a razão molar da amina para o dialdeído aromático não é inferior a 1:4, de preferência não inferior a 1:2, e mais

preferivelmente não inferior a 1:1, no início da reação.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a razão molar da amina para o dialdeído aromático não é superior a 4:1, de preferência não superior a 3:1, e mais preferivelmente não superior a 2:1, no início da reação.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que se utiliza um composto liberador de amônia.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que se utiliza amônia.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que a razão molar do dialdeído aromático em relação aos equivalentes de amônia está na faixa de 1:2-1:50 e de preferência entre 1:5-1:20 .

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que o dialdeído aromático é alimentado de modo a assegurar que a razão molar de amina para o dialdeído aromático não é inferior a 1:4 durante toda a reação e está preferivelmente em uma faixa de 1:4 a 2:1, mais preferivelmente em uma faixa de 1:1 a 2:1.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que a temperatura de reação está compreendida na faixa entre 40 e 200°C, de preferência entre 100 e 150°C.

11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que a diamina aromática é 2,5-bis (aminometil)furano e o dialdeído aromático é 2,5-diformilfurano.