

(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. ⁷
C07C 209/60

(11) 공개번호 특2002 - 0003402
(43) 공개일자 2002년01월12일

(21) 출원번호 10 - 2001 - 7015399
(22) 출원일자 2001년11월30일
 번역문 제출일자 2001년11월30일
(86) 국제출원번호 PCT/US2000/14287
(86) 국제출원출원일자 2000년05월24일

(87) 국제공개번호 WO 2000/76952
(87) 국제공개일자 2000년12월21일

(81) 지정국 국내특허 : 오스트레일리아, 브라질, 캐나다, 중국, 체코, 이스라엘, 일본, 대한민국, 멕시코, 노르웨이, 폴란드, 싱가포르, 슬로바키아, 터키, 유고슬라비아,
 EA 유라시아특허: 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크메니스탄,
 EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴,

(30) 우선권주장 09/332,304 1999년06월14일 미국(US)

(71) 출원인 유니로얄 캐미칼 캄파니 인크
 미합중국, 06749 코네티컷, 미들버리, 벤슨로드

(72) 발명자 칸, 모하메드, 에이
 미국, 코네티컷 06002, 브룸필드, 크로이든 드라이브 26

(74) 대리인 신영무

심사청구 : 없음

(54) 치환된 방향족 아민의 제조방법

요약

본 발명에 따른 아닐린과 같은 방향족 아민이 금속 펜타시아노 페레이트(II) 착물의 존재하에서 산소 또는 과산화수소로 산화되는 N - 페닐 - p - 페닐렌디아민과 같은 방향족 아민의 제조방법은 적어도 두개의 8족 금속을 갖는 금속 촉매, 바람직하게는 단일 지지체상의 플래티늄과 루테튬을 조합시킨 금속 촉매 또는 탄소 지지체상에 각각 분리된 금속 촉매의 존재하에서 수소화에 의한 착물의 연속적인 촉매적 환원을 포함한다.

색인어

방향족아민*촉매반응*루테튬*플래티늄

명세서

기술분야

본 발명은 페닐 - p - 페닐렌디아민(PPDA) 및 고급 아민의 촉매적 제조방법에 관한 것이다.

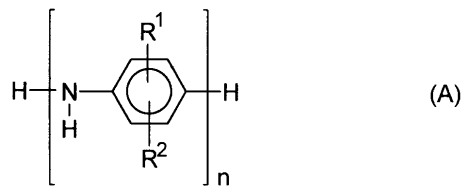
배경기술

p - 페닐렌디아민과 그의 유도체의 제조는 널리 퍼져있고, 이것의 용도는 널리 알려져 있다. 미국 특허 제5,117,063호에는 아닐린과 니트로벤젠이 특이 조건하에서 반응되는 N - 페닐 - p - 페닐렌디아민을 제조하는 다양한 방법이 기재되어 있다.

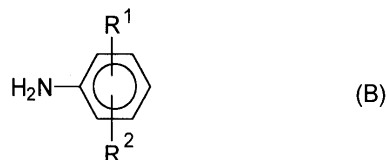
다른 문헌에서는 N - 페닐 - p - 페닐렌디아민을 제조하기 위해 아닐린를 산화 이합체화하는 것이 기재되어 있다. 영국 특허 제1,400,767호 및 유럽 특허 제261,096호에는 알칼리 금속 페리시아나이드를 이용하는 반면, 유럽 특허 제272,238호에서는 하이포할라이트(hypohalite) 산화제를 이용한다. 이들 공정 어느 것도 매우 선택적이지 않을 뿐만 아니라 이들은 우수한 전환(conversions)을 제공하지 못한다.

미국 특허 제5,858,321호에는 PPDA의 제조에서 개선된 화학양론(stoichiometry)을 얻기 위해 트리소듐 펜타시아노아미노페레이트(II) 착물의 사용을 기재하고 있다. 보다 상세하게는, 이 특허는 하기 식(B)의 방향족 아민으로부터 PPDA와 하기 식 (A)의 고급 아민의 제조방법을 기재하고 있다.

화학식 1



화학식 2



여기서, n은 2 내지 5이고, R¹ 및 R²는 하기에 설명하고, R¹ 및 R²는 동일하거나 다를 수 있으며, 아미노기에 대해서 오르토 또는 메타가 되어야 하고, 수소, C₁ - C₄ 알킬, C₁ - C₄ 알콕시, 할로젠, 시아노, 카르복실산염, 카르복실산의 아미드 또는 그의 혼합물일 수 있다.

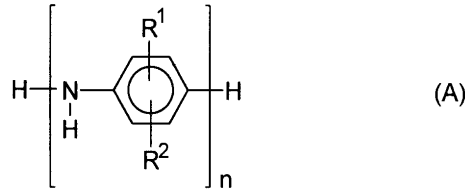
본 명세서에 기재된 하나의 방법에서, 트리소듐 펜타시아노페레이트(II) 착물의 존재는 다양한 수용성 리간드, 예를 들면 암모니아, 모노 알킬 아민, 디알킬 아민, 및 트리알킬 아민을 포함하고, 산화제로서 산소와 과산화수소를 사용한다. 이어서 상기 착물은 적합한 금속 촉매를 사용하여 수소화에 의해 환원된다.

아직도 PPDA를 제조하기 위한 공정 중에서는 개선해야 할 필요성이 남아 있다. 특히, 현재 촉매 공정은 촉매독과 과량의 촉매 사용으로 시달리고 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 하기 식(A)의 치환된 방향족 아민의 제조방법을 제공한다.

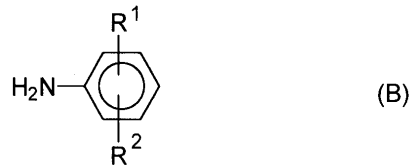
화학식 3



여기서, R^1 및 R^2 는 동일하거나 다른 치환체일 수 있고, 아미노기에 대해서 오르토 또는 메타일 수 있고, 수소, $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 알킬, $\text{C}_1 - \text{C}_4$ 알콕시, 할로젠, 시아노, 카르복실산염, 및 카르복실산의 아마이드 또는 그의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되며, 및 n 은 2 내지 5이다. 상기 제조방법은 다음과 같은 단계를 포함한다:

a) 알릴렌디아미노펜타시아노 페레이트 착물을 제공하기 위해 하기 식(B)의 방향족 아민 용액을 산화제 및 착물의 일 부로서 수용해성 리간드를 갖는 수용해성 타입의 금속 펜타시아노 페레이트(II) 착물의 존재하에서 산화하는 단계; 및

화학식 4



여기서, R^1 및 R^2 는 앞에서 진술된 것을 의미한다

b) 치환된 방향족 아민(A)을 제조하기 위해 상기 알릴렌디아미노펜타시아노 페레이트 착물을 환원제를 가지고 원소 주기율표 상의 8족 원소들로부터 선택된 두개 이상의 금속을 갖는 촉매의 존재하에서 환원시키는 단계.

본 명세서에서 설명된 방법은 아닐린의 산화 이합체화를 통해 N - 페닐 - p - 페닐렌디아민을 제조하기 위해 경제적으로 실행가능한 공정을 제공하는 매우 낮은 수준으로 사용될 수 있는 내독성(poison - resistant) 촉매를 바람직하게 사용한다.

실시예

N - 페닐 - p - 페닐렌디아민(PPDA)을 제조하기 위한 본 발명의 바람직한 방법은 (a) N - 페닐 - p - 페닐렌디아민 - 펜타시아노 페레이트 착물을 제공하기 위해 트리소듐 펜타시아노 페레이트 (II) 착물과 산화제의 존재하에서 방향족 아민(B)를 산화하는 단계, 이어서 (b) 다중 금속 촉매의 존재하에서 환원제를 가지고 N - 페닐 - p - 페닐렌디아민 - 펜타시아노 페레이트 착물을 환원시키는 단계를 포함하며, 이하에 더욱 상세히 설명한다.

첫번째 단계에서, 산소 또는 과산화수소를 포함하는 임의의 적합한 산화제는 산화제로서 사용될 수 있다. 산소는 바람직한 산화제이다. 보다 바람직하게는 산화속도를 증가시키고, 단계(a)의 완성을 촉진하기 위해 압력하에서 산소를 사용하는 것이다.

일반적으로, 산화제의 양은 방향족 아민(B)의 몰에 기초하여 약 1 내지 10몰의 범위일 수 있고, 바람직하게는 약 1 내지 2몰이다. 산소가 산화제로서 사용되는 경우, 약 1 내지 70atm의 범위의 압력하에서 제공될 수 있다.

본 발명에서 유용한 금속 펜타시아노 페레이트(II) 착물은 착물의 일부로서 수용해성 리간드를 갖는 수용해성 타입이어야 한다. 이런 착물은 일반식 $M_3 [Fe(CN)_5 Y] \cdot xH_2O$ 을 가지며, 여기서 x는 약 3 내지 6이다. M은 금속, 바람직하게는 알칼리 금속이고, 가장 바람직하게는 나트륨 또는 칼륨이다. Y는 수용해성 리간드, 예를 들면 암모니아, 메틸, 에틸, 프로필, 또는 부틸 아민과 같은 모노 알킬 아민, 디메틸 또는 디에틸 아민과 같은 디알킬 아민 및 트리메틸 아민 또는 트리에틸 아민과 같은 트리알킬 아민이 있다. 기타 사용될 수 있는 아민은 N,N - 디메틸아미노에탄올, N,N,N',N' - 테트라메틸에틸렌디아민, 및 치환 또는 비치환 피리딘이 있다. 다양한 기타 리간드가 사용될 수 있지만, 이들의 용해성 및 이들의 아닐린에 의해 교체될 수 있는 능력 및 이들의 안정성에 의해서만 제한된다. 이 바람직한 착물에 대한 바람직한 구조는 $Na_3 [Fe(CN)_5 NH_3] \cdot xH_2O$ 또는 그의 이합체이다. 암모니아 이외의 리간드를 함유하는 소듐 펜타시아노 페레이트(II)는 암모니아 착물을 과량의 적절한 리간드로 치환하는 것으로 제조될 수 있다.

일반적으로 펜타시아노 페레이트(II) 착물의 양은 아민 몰당 약 0.1 내지 10.0 몰일 수 있고, 가장 바람직하게는 0.5몰 내지 1.0몰이다.

바람직한 반응의 두번째 단계에서, N - 페닐 - p - 페닐렌디아민 - 펜타시아노 페레이트 착물은 수소 또는 히드라진과 같은 환원제로 이종의 다중 금속, 특히 두금속 촉매를 사용하여 환원된다. 이 촉매는 원소 주기율표(CAS 버전)의 8족 금속, 예를 들면 팔라듐, 플래티늄, 루테튬 또는 로듐과 같은 것으로부터 선택된다. 상기 촉매는 지지될 수도 지지 안 될 수도 있다. 지지되는 경우, 지지체는 탄소, 알루미늄, 실리카, 실리코알루미늄에이트 및 등등일 수 있고, 이들 중 대다수는 이 분야에서 친숙한 것으로 알려져 있다.

반응 산물인 아닐린과 PPDA의 혼합물은 적합한 용매로 추출된다. 이어서 이종 촉매를 여과해 낸다. 적합한 용매는 수불혼화성이며 용이하게 재생될 수 있는 것들을 포함한다. 소듐 펜타시아노 아미노 페레이트(II) 착물을 함유한 수성 층은 이어서 재생된다.

본 발명의 화합물은 다음과 같은 일반적인 방법에 의해 바람직하게 합성될 수 있다. PPDA의 제조에 대한 바람직한 방법은 이어지는 실시예에서 포함된다.

본 발명의 바람직한 공정의 제 1 단계는 소듐 펜타시아노아미노 페레이트(II)을 물중에서, 바람직하게 약 10 내지 25%의 농도 범위로 용해시키는 것을 포함한다. 소듐 펜타시아노아미노 페레이트(II)의 합성은 공지된 것이다. 이들은 문헌[G. Brauer " Handbook of Preparative Inorganic Chemistry" , 2nd ed. VolII, Academic Press, New York, NY, (1965) p.1511]의 방법에 따라 제조될 수 있다.

트리소듐 펜타시아노아미노 페레이트(II)의 다른 제조방법은 차아인산으로 바람직하게 안정화시킨 염화제1철 또는 황산제1철의 수용액, 및 시안화나트륨을 수산화암모늄의 수용액에 1 대 5당량의 비율로 동시 첨가하는 것이다. 반응 혼합물을 계속적으로 교반하고, 약 0 내지 30°C의 온도에서 바람직하게 유지시키고, 가장 바람직하게는 10 내지 15°C에서 유지시키는 것이다. 수산화암모늄 수용액은 염화제1철 또는 황산제1철에 기초한 1당량에서부터 과량으로 어디서나 포함할 수 있다. 바람직한 범위는 수산화암모늄 2 내지 10당량이고, 가장 바람직한 것은 6 내지 10 당량이다.

동시 첨가는 1 내지 3시간에 걸쳐 행해지고, 이어서 용액은 필요하다면 소량의 철 수산화물을 제거하기 위해 여과되고, 착물은 이소프로판올 또는 임의의 편리한 수용해성 유기용매를 첨가하는 것으로 침전될 수 있다. 상기 착물은 건조되거나 또는 건조없이 물에 재용해될 수 있고, 직접 사용될 수 있다. 과량의 암모니아 및 이소프로판올은 회수된다.

아닐린의 첨가를 위해, 수혼화성 유기 용매가 아닐린의 용해를 돕기 위해 첨가될 수 있다. 본 발명에서, 이 반응은 유기 용매 없이 진행될 수도 있다. 이런 용매의 실예는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜 및 트리에틸렌 글리콜이 있다.

활성 착물 몰당 아닐린 2몰이 첨가되고 혼합물은 이어서 산환된다. 산소 또는 과산화수소는 사용될 수 있는 두개의 가능한 산화제이다. 산화 반응은 약 5 내지 70°C의 온도에서, 보다 바람직하게는 약 15 내지 50°C의 온도에서, 및 약 30 내지 1,000psig의 산소 압력하에서, 보다 바람직하게는 약 200 내지 1,000psig의 산소 압력하에서 행해지는 것이 바람직하다.

본 발명의 공정의 두번째 단계에서, N - 페닐 - p - 페닐렌디아미노 리간드를 함유한 산화된 착물은 이중의 다중 금속성 촉매(이하에 설명)의 존재하에서 환원된다. 적합한 환원제는 예를 들면 수소 및 히드라진을 포함한다. 수소는 환원에 바람직하기 때문에, 이하 수소화라는 용어로 설명될 것이다. 이것은 첨가된 용매 없이 또는 적합한 수불혼화성 용매의 존재하에서 행해질 수 있다. 이 범주의 가능한 용매는 부틸 아세테이트, 헥사놀, 2 - 에틸 - 1 - 부탄올, 헥실 아세테이트, 에틸 부틸 아세테이트, 아밀 아세테이트 또는 아닐린 등을 포함한다. 수소화 후, 이중 촉매가 여과에 의해 제거되고 유기층은 분리된다. 용매, 아닐린 및 N - 페닐 - p - 페닐렌디아민은 증류에 의해 회수된다. 소듐 펜타시아노아미노 페레이트 착물은 이어서 재생된다.

pH는 사용된 리간드에 따라서 필요에 따라 조정된다. 이 pH의 조정은 임의의 적절한 산, 예를 들면, 아세트산의 첨가에 의해 또는 착물에 사용된 리간드로 성취된다. 착물의 pH는 8.0 내지 13.0으로 다양해질 수 있다. 보다 바람직한 pH의 범위는 10 내지 12이다.

수소 압력은 약 1 내지 100기압 또는 약 14.7 내지 1,470psig의 범위이다. 이들 압력의 바람직한 범위는 약 2 내지 75기압 또는 약 30 내지 1,000psig이다.

수소화 온도는 약 5 내지 70°C, 바람직하게는 약 5 내지 50°C, 가장 바람직하게는 약 25 내지 50°C이다. 사용된 온도는 반응 속도 및 공정의 수율을 최대화하기 위해 인자의 균형을 요구할 것이다. 고온은 착물을 천천히 분해할 것이다. 저온은 착물의 용해성을 낮추고, 반응 속도를 감소한다.

본 발명에서 사용된 촉매는 적어도 두개의 다른 8족 금속을 포함하고, 이들은 탄소와 같은 지지체상에 독립적으로 존재하거나 또는 단일 지지체상에 두금속으로 존재한다. 특히 바람직한 것은 루테튬과 조합된 플래티늄이다. Pt 대 Ru의 금속 비율은 약 0.5:1 내지 10:1의 범위이고, 바람직하게는 약 0.4:1 내지 3:1이다. 전체 8족 금속류의 전체 중량으로서 계산된 본 명세서에서 사용된 촉매의 양은 방향족 아민 반응물(B)의 kg당 약 50mg 내지 1,000mg의 일반적인 범위이고, 바람직하게는 약 150mg 내지 700mg 및 보다 바람직하게는 100mg 내지 300mg이다. 본 발명자들은 루테튬이 산화 반응에서 암모니아의 산화에 의해 발생될 수도 있는 소듐 니트로푸루사이드(nitroprusside) 및 산화질소 유형의 불순물과 같은 촉매독을 선택적으로 흡수하는 효과적인 금속인 것을 발견하였다. 게다가, 루테튬은 환원을 촉진시키는 펜타시아노아미노 페레이트 착물에 대해 전자 공여체일 수 있다. 또한, 본 발명자들은 활성 루테튬이 다중 금속 촉매에서 더욱 용이하게 얻어질 수 있다는 것을 발견하였다. 이하에 나타난 바와 같이, 촉매 레벨은 단일 금속 Pt 또는 Pd 금속과 달리 Pt/Ru 두금속 촉매를 사용하여 약 300% 또는 그 이상 낮아질 수 있다.

촉매 금속은 지지되지 않을 수 있거나 또는 바람직하게는 탄소, 알루미늄, 실리카, 실리코알루미늄이트 등과 같은 통상적인 지지체에 지지될 수도 있다. 활성 탄소가 바람직하다. 선택적으로, 본 명세서에서 두금속 촉매는 반응의 산화 단계에서 사용될 수 있다.

비교예 1 내지 4는 종래 기술의 예(단일 금속 촉매 사용)를 나타낸 것이고, 실시예 1 내지 7은 본 발명의 방법을 나타낸다.

일반 조건일반 조건

이하에 설명된 환원 반응은 50°C 및 1000psig 수소하 1 - L 배치 반응기에서 일어난다. 교반속도는 1400rpm이었다.

헥사놀의 우수한 용매인 것으로 여겨지지만 부틸 아세테이트를 용매로서 사용하였다. Pt:Ru 또는 Pd:Ru 비율을 다양하게 한 두금속 촉매를 연구하고, 통상적인 단일 금속 촉매에 대해서 비교하였다. 촉매 성능을 반응 속도, 독성에 대한 감수성, 촉매 수명 및 내독성에 기초하여 평가하였다. 반응을 UV - 가시 분광 분석법을 사용하여 모니터링하였다. 소듐 펜타시아노(N - 페닐 - 페닐렌디아민)철(III) 중간체를 최대 흡광도 600nm에서 모니터링하였다. 환원된 상태에서 소듐 펜타시아노아미노 페레이트(II) 또는 소듐 펜타시아노아닐리노 페레이트(II) 착물은 최대 흡광도 400nm에서 모니터링하였다. 아닐린 및 아미노 시아노 - 철(II) 착물 모두는 400nm에서 최대 흡광도를 갖는다. 반응 속도는 10분 간격으로 반응이 완결될 때까지 분광기 기록에 의해 결정하였다. 7개의 다른 금속 촉매에 대한 반응 속도는 표 1에 기재되어 있다. 다양한 Pt:Ru 금속 비율을 포함한 5개의 다른 촉매에 대한 반응 속도는 표 2에 기재되어 있다.

비교예 1 비교예 1

아닐린의 산화 이합체화는 환원 반응에서 이중 촉매로서 5% Pd/C를 사용하여 연구하였다. 산소를 산화제로서 사용하였다. 산화 반응은 1 - L 스테인레스 스틸 오토크레이브에서 아닐린 50.0g, 소듐 펜타시아노아미노페레이트(II) 30.0g, 염화 나트륨 4.5g, 탈이온수 270g 및 1000psig 산소를 사용하여 50°C에서 15분간 행하였다. 산화된 소듐 펜타시아노(N - 페닐 - p - 페닐렌디아민)페레이트 중간체를 반응기로부터 제거하고, 탄소상에 지지된 5% 팔라듐 촉매 0.050g 및 부틸 아세테이트 265g, 수산화 암모늄 수용액 48g을 함유한 두번째 1 - L 용기중으로 1000psig 수소 압력 및 50°C에서 펌프했다. 상기 반응은 240분 동안 99.0% 완성되었다.

비교예 2 비교예 2

아닐린의 산화 이합체화는 환원 반응에서 이중 촉매로서 4% Pt/C를 사용하여 연구하였다. 산소를 산화제로서 사용하였다. 산화 반응은 1 - L 스테인레스 스틸 오토크레이브에서 아닐린 50.0g, 소듐 펜타시아노아미노페레이트(II) 30.0g, 염화 나트륨 4.5g, 탈이온수 270g 및 1000psig 산소를 사용하여 50°C에서 15분간 행하였다. 산화된 소듐 펜타시아노(N - 페닐 - p - 페닐렌디아민)페레이트 중간체를 반응기로부터 제거하고, 탄소상에 지지된 4% 플래티늄 촉매 0.025g 및 부틸 아세테이트 265g, 수산화 암모늄 수용액 48g을 함유한 두번째 1 - L 용기중으로 1000psig 수소 압력 및 50°C에서 펌프했다. 상기 반응은 90분 동안 98.8% 완성되었다.

비교예 3 비교예 3

아닐린의 산화 이합체화는 환원 반응에서 이중 촉매로서 5% Ru/C를 사용하여 연구하였다. 산소를 산화제로서 사용하였다. 산화 반응은 1 - L 스테인레스 스틸 오토크레이브에서 아닐린 50.6g, 소듐 펜타시아노아미노 페레이트(II) 30.0g, 염화 나트륨 4.5g, 탈이온수 270g 및 1000psig 산소를 사용하여 50°C에서 15분간 행하였다. 산화된 소듐 펜타시아노(N - 페닐 - p - 페닐렌디아민)페레이트 중간체를 반응기로부터 제거하고, 탄소상에 지지된 5% 루테늄 촉매 0.061g 및 부틸 아세테이트 265g, 수산화 암모늄 수용액 48g을 함유한 두번째 1 - L 용기중으로 1000psig 수소 압력 및 50°C에서 펌프했다. 상기 반응은 반응의 120분 후에 촉매 독이 발생되기 전에 39.5%만 완성되었다.

상기 반응은 수소 흡착 및 분광분석에서 변화가 관찰되지 않는 경우 종결하였다.

비교예 4 비교예 4

아닐린의 산화 이합체화는 환원 반응에서 이중 촉매로서 4% Ru/C를 사용하여 연구하였다. 산소를 산화제로서 사용하였다. 산화 반응은 1 - L 스테인레스 스틸 오토크레이브에서 아닐린 50.6g, 소듐 펜타시아노아미노 페레이트(II) 30.

0g, 염화 나트륨 4.5g, 탈이온수 270g 및 1000psig 산소를 사용하여 50°C에서 15분간 행하였다. 산화된 소듐 펜타시아노(N - 페닐 - p - 페닐렌디아민)페레이트 중간체를 반응기로부터 제거하고, 탄소상에 지지된 4% 로듐 촉매 0.064g 및 부틸 아세테이트 265g, 수산화 암모늄 수용액 48g을 함유한 두번째 1 - L 용기중으로 1000psig 수소 압력 및 50°C에서 펌프했다. 상기 반응은 220분 동안 98.2% 완성되었다.

실시예 1 실시예 1

아닐린의 산화 이합체화는 환원 반응에서 이중 촉매로서 5% Pd/1% Ru/C를 사용하여 연구하였다. 산소를 산화제로서 사용하였다. 산화 반응은 1 - L 스테인레스 스틸 오토크레이브에서 아닐린 50.6g, 소듐 펜타시아노아미노 페레이트(II) 30.0g, 염화 나트륨 4.5g, 탈이온수 270g 및 1000psig 산소를 사용하여 50°C에서 15분간 행하였다. 산화된 소듐 펜타시아노(N - 페닐 - p - 페닐렌디아민)페레이트 중간체를 반응기로부터 제거하고, 탄소상에 지지된 5% 팔라듐/1% 루테튬 촉매 0.055g 및 부틸 아세테이트 265g, 수산화 암모늄 수용액 48g을 함유한 두번째 1 - L 용기중으로 1000psig 수소 압력 및 50°C에서 펌프했다. 상기 반응은 240분 동안 99.2% 완성되었다.

실시예 2 실시예 2

아닐린의 산화 이합체화는 환원 반응에서 이중 촉매로서 4% Pt/3% Ru/C를 사용하여 연구하였다. 산소를 산화제로서 사용하였다. 산화 반응은 1 - L 스테인레스 스틸 오토크레이브에서 아닐린 50.6g, 소듐 펜타시아노아미노 페레이트(II) 30.0g, 염화 나트륨 4.5g, 탈이온수 270g 및 1000psig 산소를 사용하여 50°C에서 15분간 행하였다. 산화된 소듐 펜타시아노(N - 페닐 - p - 페닐렌디아민)페레이트 중간체를 반응기로부터 제거하고, 탄소상에 지지된 4% 플래티늄/3% 루테튬 촉매 0.009g 및 부틸 아세테이트 265g, 수산화 암모늄 수용액 48g을 함유한 두번째 1 - L 용기중으로 1000psig 수소 압력 및 50°C에서 펌프했다. 상기 반응은 60분 동안 99.2% 완성되었다.

실시예 3 실시예 3

아닐린의 산화 이합체화는 환원 반응에서 두금속 이중 촉매로서 2.5% Pt/3.75% Ru/C를 사용하여 연구하였다. 산소를 산화제로서 사용하였다. 산화 반응은 1 - L 스테인레스 스틸 오토크레이브에서 아닐린 50.6g, 소듐 펜타시아노아미노 페레이트(II) 30.0g, 염화 나트륨 4.5g, 탈이온수 270g 및 1000psig 산소를 사용하여 50°C에서 15분간 행하였다. 산화된 소듐 펜타시아노(N - 페닐 - p - 페닐렌디아민)페레이트 중간체를 반응기로부터 제거하고, 탄소상에 지지된 2.5% 플래티늄/3.75% 루테튬 촉매 0.014g 및 부틸 아세테이트 265g, 수산화 암모늄 수용액 48g을 함유한 두번째 1 - L 용기중으로 1000psig 수소 압력 및 50°C에서 펌프했다. 상기 반응은 70분 동안 99.0% 완성되었다.

실시예 4 실시예 4

아닐린의 산화 이합체화는 환원 반응에서 두금속 이중 촉매로서 2.5% Pt/3.0% Ru/C를 사용하여 연구하였다. 산소를 산화제로서 사용하였다. 산화 반응은 1 - L 스테인레스 스틸 오토크레이브에서 아닐린 50.6g, 소듐 펜타시아노아미노 페레이트(II) 30.0g, 염화 나트륨 4.5g, 탈이온수 270g 및 1000psig 산소를 사용하여 50°C에서 15분간 행하였다. 산화된 소듐 펜타시아노(N - 페닐 - p - 페닐렌디아민)페레이트 중간체를 반응기로부터 제거하고, 탄소상에 지지된 2.5% 플래티늄/3.0% 루테튬 촉매 0.014g 및 부틸 아세테이트 265g, 수산화 암모늄 수용액 48g을 함유한 두번째 1 - L 용기중으로 1000psig 수소 압력 및 50°C에서 펌프했다. 상기 반응은 70분 동안 98.9% 완성되었다.

실시예 5

아닐린의 산화 이합체화는 환원 반응에서 두금속 이중 촉매로서 3.0% Pt/1.0% Ru/C를 사용하여 연구하였다. 산소를 산화제로서 사용하였다. 산화 반응은 1-L 스테인레스 스틸 오토크레이브에서 아닐린 50.6g, 소듐 펜타시아노아미노 페레이트(II) 30.0g, 염화 나트륨 4.5g, 탈이온수 270g 및 1000psig 산소를 사용하여 50°C에서 15분간 행하였다. 산화된 소듐 펜타시아노(N-페닐-p-페닐렌디아민)페레이트 중간체를 반응기로부터 제거하고, 탄소상에 지지된 3.0% 플래티늄/1.0% 루테튬 촉매 0.012g 및 부틸 아세테이트 265g, 수산화 암모늄 수용액 48g을 함유한 두번째 1-L 용기중으로 1000psig 수소 압력 및 50°C에서 펌프했다. 상기 반응은 40분 동안 99.7% 완성되었다.

실시예 6

아닐린의 산화 이합체화는 환원 반응에서 두금속 이중 촉매로서 3.0% Pt/2.0% Ru/C를 사용하여 연구하였다. 산소를 산화제로서 사용하였다. 산화 반응은 1-L 스테인레스 스틸 오토크레이브에서 아닐린 50.6g, 소듐 펜타시아노아미노 페레이트(II) 30.0g, 염화 나트륨 4.5g, 탈이온수 270g 및 1000psig 산소를 사용하여 50°C에서 15분간 행하였다. 산화된 소듐 펜타시아노(N-페닐-p-페닐렌디아민)페레이트 중간체를 반응기로부터 제거하고, 탄소상에 지지된 3.0% 플래티늄/2.0% 루테튬 촉매 0.012g 및 부틸 아세테이트 265g, 수산화 암모늄 수용액 48g을 함유한 두번째 1-L 용기중으로 1000psig 수소 압력 및 50°C에서 펌프했다. 상기 반응은 60분 동안 99.2% 완성되었다.

실시예 7

아닐린의 산화 이합체화는 환원 반응에서 두금속 이중 촉매로서 4.0% Pt/3.0% Ru/C를 사용하여 연구하였다. 산소를 산화제로서 사용하였다. 산화 반응은 1-L 스테인레스 스틸 오토크레이브에서 아닐린 50.6g, 소듐 펜타시아노아미노 페레이트(II) 30.0g, 염화 나트륨 4.5g, 탈이온수 270g 및 1000psig 산소를 사용하여 50°C에서 15분간 행하였다. 산화된 소듐 펜타시아노(N-페닐-p-페닐렌디아민)페레이트 중간체를 반응기로부터 제거하고, 탄소상에 지지된 4.0% 플래티늄/3.0% 루테튬 촉매 0.009g 및 부틸 아세테이트 265g, 수산화 암모늄 수용액 48g을 함유한 두번째 1-L 용기중으로 1000psig 수소 압력 및 50°C에서 펌프했다. 상기 반응은 70분 동안 98.2% 완성되었다.

[표 1]

실시예	촉매	로딩(g) ^a	반응시간(분)	완성률(%) ^b
비교예 1	5% Pd/C	0.050	240	99.0
비교예 2	4% Pt/C	0.025	90	98.9
비교예 3	5% Ru/C	0.061	120	39.5
비교예 4	4% Rh/C	0.064	220	98.2
실시예 1	5% Pd/1% Ru/C	0.055	240	99.2
실시예 2	4% Pt/3% Ru/C	0.009	60	99.2

a : 건조 촉매 그램

b : UV - 가시 분광 측정

상기 데이터로부터 나타나는 바와 같이, 실시예 2는 비교예 1에서의 240분과 비교해서 60분만에 99.2%의 완성률을 얻었고, 비교예 2에서의 촉매와 비교해 약 35%만 사용하였다.

[표 2]

실시예	촉매:Pt/Ru/CPt(중량%) Ru(중량%)		로딩(g) ^a	반응시간(분)	완성률(%) ^b
3	2.5	3.75	0.014	70	99.0
4	2.5	3.0	0.014	70	98.9
5	3.0	1.0	0.012	40	99.7
6	3.0	2.0	0.012	60	99.2
7	4.0	3.0	0.009	70	98.2

a : 건조 촉매 그래프

b : UV - 가시 분광 측정

실시예 3 내지 7은 다양한 Pt:Ru 비율로 탄소상의 두금속 Pt/Ru 촉매의 사용이 Pt 또는 Ru 단독으로 사용하는 것과 비교하여 우수한 결과를 얻음을 보여주고 있다. 예를 들면, 실시예 4에서 두금속 촉매(2.5% Pt/3.0% Ru/C)는 0.014g의 촉매 로딩으로 70분만에 98.9% 완성을 얻은 반면, 비교예 2의 4% Pt/C 단일 금속 촉매는 0.025g의 촉매 로딩으로 상기와 같은 완성률을 얻기 위해서는 90분이 요구되었다. 또한, 비교예 3의 5% Ru/C 촉매는 0.061g의 로딩에서 39.5% 완성율을 얻는데 120분이 요구되었다.

실시예 8 실시예 8

아닐린의 산화 이합체화는 환원 반응에서 독립된 지지체상의 두가지 개개의 이중 촉매를 사용하여 연구하였다. 산소를 산화제로서 사용하였다. 산화 반응은 1 - L 스테인레스 스틸 오토크레이브에서 아닐린 14.1g, 소듐 펜타시아노아미노페레이트(II) 33.2g, 황산 나트륨 분말 12.4g, 탈이온수 220g 및 1000psig 산소를 사용하여 50°C에서 15분간 행하였다. 산화된 소듐 펜타시아노(N - 페닐 - p - 페닐렌디아민)페레이트 중간체를 반응기로부터 제거하고, 탄소상에 지지된 4% 플래티늄 촉매 0.008g 및 탄소상에 지지된 5% 루테늄 촉매 0.0005g 및 1 - 헥사놀 200g, 수산화 암모늄 수용액(28%) 52.8g을 함유한 두번째 1 - L 용기중으로 1000psig 수소 압력 및 50°C에서 펌프했다. 상기 반응은 70분 후에 98.4% 완성되었다.

실시예 9 실시예 9

아닐린의 산화 이합체화는 환원 반응에서 독립된 지지체상의 두가지 개개의 이중 촉매를 사용하여 연구하였다. 이중 촉매 시스템은 탄소상에 지지된 4% 플래티늄과 탄소상에 지지된 5% 루테늄 촉매의 물리적 혼합물로 이루어졌다. 산소를 산화제로서 사용하였다. 산화 반응은 1 - L 스테인레스 스틸 오토크레이브에서 아닐린 14.1g, 소듐 펜타시아노아미노페레이트(II) 33.2g, 황산 나트륨 분말 12.4g, 탈이온수 220g 및 1000psig 산소를 사용하여 50°C에서 15분간 행하였다. 산화된 소듐 펜타시아노(N - 페닐 - p - 페닐렌디아민)페레이트 중간체를 반응기로부터 제거하고, 탄소상에 지지된 4% 플래티늄 0.008g 및 탄소상에 지지된 5% 루테늄 0.015g 및 1 - 헥사놀 200g, 수산화 암모늄 수용액(28%) 52.8g을 함유한 두번째 1 - L 용기중으로 1000psig 수소 압력 및 50°C에서 펌프했다. 상기 반응은 60분 후에 98.9% 완성되었다.

[표 3]

실시예	촉매:Pt/C+Ru/C 물리적 혼합Pt(중량%) Ru(중량%)		로딩(g) ^a Pt/C(g) Ru/C(g)		Pt:Ru비율	반응시간(분)	완성률(%) ^b
8	4.0	5.0	0.008	0.005	1.3	70	98.4
9	4.0	5.0	0.008	0.015	0.4	60	98.9

a : 건조 촉매 그래ם

b : UV - 가시 분광 측정

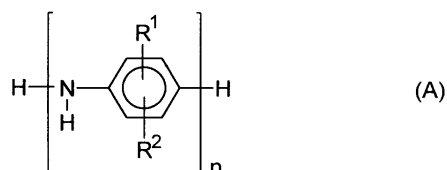
상기 설명은 많은 특이성을 포함하지만, 이들 특이성이 본 발명의 범위를 한정해서는 안되며, 이들은 바람직한 구현예의 실례일 뿐이다. 당업자들은 여기에 첨부된 청구항에서 정의된 바와 같은 발명의 범위 및 본질 내에서 많은 가능한 변형을 이해할 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

하기 식(A)의 치환 방향족 아민의 제조방법에서,

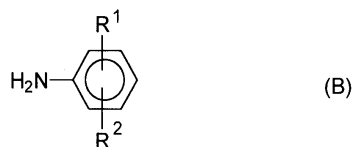
화학식 5



여기서, R¹ 및 R²는 동일하거나 다른 치환체일 수 있고, 아미노기에 대해 오르토 또는 메타이고, 수소, C₁ - C₄알킬, C₁ - C₄알콕시, 할로젠, 시아노, 카르복실산염, 카르복실산 아미드 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되고, n은 2 내지 5,

a) 알릴렌디아미노펜타시아노 페레이트 착물을 제조하기 위해 하기 식(B)의 방향족 아민 용액을 산화제 및 착물의 일부로서 수용해성 리간드를 갖는 수용해성 타입의 금속 펜타시아노 페레이트(II) 착물의 존재하에서 산화시키는 단계; 및

화학식 6



여기서, R¹ 및 R²는 상기와 같은 것을 의미한다

b) 상기 식(A)의 치환된 방향족 아민을 제공하기 위해 주기율표 8족 원소로부터 선택된 두개 이상의 금속을 갖는 촉매와 환원제를 이용하여 상기 알릴렌디아미노펜타시아노 페레이트를 환원시키는 단계;를 포함하는 상기 식(A)의 치환 방향족 아민의 제조방법.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 촉매의 8족 금속은 팔라듐, 플래티늄, 루테튬 및 로듐으로 이루어진 군에서 선택되는 두개 이상의 금속인 치환 방향족 아민의 제조방법.

청구항 3.

제 2항에 있어서, 상기 금속의 적어도 하나는 루테튬인 치환 방향족 아민의 제조방법.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 상기 촉매는 루테튬 및 플래티늄을 함유하는 두금속 촉매인 치환 방향족 아민의 제조방법.

청구항 5.

제 4항에 있어서, 플래티늄 대 루테튬의 비율은 중량으로 0.5:1 내지 10:1의 범위인 치환 방향족 아민의 제조방법.

청구항 6.

제 4항에 있어서, 플래티늄 대 루테튬의 비율은 중량으로 0.8:1 내지 3:1의 범위인 치환 방향족 아민의 제조방법.

청구항 7.

제 1항에 있어서, 상기 촉매는 촉매 지지체를 포함하는 것인 치환 방향족 아민의 제조방법.

청구항 8.

제 7항에 있어서, 촉매 지지체는 탄소인 치환 방향족 아민의 제조방법.

청구항 9.

제 8항에 있어서, 지지된 촉매의 금속 함량은 1 내지 10중량%의 범위인 치환 방향족 아민의 제조방법.

청구항 10.

제 1항에 있어서, 상기 산화제는 산소 또는 과산화수소인 치환 방향족 아민의 제조방법.

청구항 11.

제 1항에 있어서, 상기 산화제는 산소이고, 환원제는 수소이며, 여기서 산소는 1 내지 100기압의 범위의 압력하에서 사용되는 것인 치환 방향족 아민의 제조방법.

청구항 12.

제 11항에 있어서, 산화단계에서의 산소와 환원단계에서의 수소는 각각 2 내지 75기압의 범위의 압력하에서 선택되는 치환 방향족 아민의 제조방법.

청구항 13.

제 1항에 있어서, 금속 펜타시아노 페레이트(II) 착물은 식 $M_3 [Fe(CN)_5 Y] x H_2 O$ 을 가지며, 여기서 M은 알칼리 금속이고, Y는 암모니아, 모노알킬아민, 디알킬아민 및 트리알킬아민으로 이루어진 군에서 선택된 수용해성 리간드이고, x는 3 내지 6인 치환 방향족 아민의 제조방법.

청구항 14.

제 1항에 있어서, 금속 펜타시아노 페레이트(II) 착물은 암모니아, 모노알킬 아민, 디알킬 아민, 트리알킬 아민, N,N-디메틸아미노에탄올, N,N,N'-테트라메틸에틸렌디아민 및 피리딘으로 이루어진 군에서 선택된 수용해성 리간드를 포함한 소듐 펜타시아노 페레이트(II) 착물인 치환 방향족 아민의 제조방법.

청구항 15.

- a) N - 페닐 - p - 페닐렌디아미노펜타시아노 페레이트 착물을 제조하기 위해 산소와 트리소듐 펜타시아노 페레이트(II) 착물의 존재하에서 아닐린을 산화시키는 단계; 및
- b) N - 페닐 - p - 페닐렌디아민을 얻기 위해, 수소와, 플래티늄 및 루테튬을 함유한 촉매를 가지고 N - 페닐 - p - 페닐렌디아미노펜타시아노 페레이트 착물을 환원시키는 단계를 포함하는 N - 페닐 - p - 페닐렌디아민의 제조방법.

청구항 16.

제 15항에 있어서, 촉매중에서 플래티늄 대 루테튬의 비율은 중량으로 0.5:1 내지 10:1의 범위인 방법.

청구항 17.

제 15항에 있어서, 촉매중에서 플래티늄 대 루테튬의 비율은 중량으로 0.8:1 내지 3:1의 범위인 방법.

청구항 18.

제 15항에 있어서, 촉매는 지지된 촉매를 형성하기 위해 촉매 지지체를 포함하는 것인 방법.

청구항 19.

제 18항에 있어서, 촉매 지지체는 탄소인 방법.

청구항 20.

제 18항에 있어서, 지지된 촉매의 금속 함량은 1 내지 10중량%인 방법.

청구항 21.

제 1항에 있어서, 상기 촉매는 독립된 지지체 상에서 주기율표의 8족 원소로부터 선택된 두개의 금속을 포함하는 것인 방법.

청구항 22.

제 1항에 있어서, 상기 촉매는 독립된 지지체상에 루테튬과 플래티늄 금속을 포함하는 것인 방법.

청구항 23.

제 22항에 있어서, 촉매중에서 플래티늄 대 루테튬의 비율은 중량으로 0.4:1 내지 3:1인 방법.