(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C07C 311/43
C07C 209/36
C07C 303/22

(45) 공고일자 2003년12월18일
(11) 등록번호 10-0400419
(24) 등록일자 2003년09월22일

(21) 출원번호 10-1997-0708254
(22) 출원일자 1997년11월18일
번역문제출일자 1997년11월18일
(86) 국제출원번호 PCT/EP1996/01889
(86) 국제출원일자 1996년05월07일
(81) 지정국 국내특허 : 아일랜드 알바니아 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 중국 체코 에스토니아 그루지야 헝가리 아이슬란드 일본 북한 대한민국 스리랑카 라이베리아 리투아니아 라트비아 마다가스카르 마케도니아 몽고 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 폴란드 루마니아
AP ARIPO특허 : 케냐 레소토 말라위 수단 스와질랜드
EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 핀랜드 프랑스 영국 그리스 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼

(65) 공개번호 특1999-0014908
(43) 공개일자 1999년02월25일
(87) 국제공개번호 WO 1996/36597
(87) 국제공개일자 1996년11월21일

(30) 우선권주장 1495/95 1995년05월19일 스위스(CH)

(73) 특허권자 신젠타 파티서페이션즈 아게
스위스 4058 바젤 슈바르츠발달레 215
(72) 발명자 스투더, 마르틴
스위스 체하-4054 바젤 임 짐머호프 2
바우마이스터, 페터
스위스 체하-4112 플뤼 세인트 안나베크 24
(74) 대리인 김영, 위혜숙

심사관 : 김용

(54) 방향족니트로화합물의촉매적수소화방법

명세서

<1> 본 발명은 공지된 수소화 촉매, 전형적으로 로듐, 루테늄, 백금, 팔라듐, 이리듐, 니켈 또는 코발트 존재 하에 수소를 사용하여 비치환 또는 치환된 방향족 니트로 화합물을 수소화시키며, 이 때 1 종 이상의 바나듐 화합물의 수소화 촉매량이 반드시 존재하는 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 공지된 수소화 촉매 존재 하에 수소를 사용하는 방향족 니트로 화합물의 촉매적 수소화에서 바나듐 화합물의 용도에 관한 것이다.

<2> 방향족 니트로 화합물의 촉매적 수소화는 예를 들어, 농업 화학 약품, 염료 및 형광 표백제를 위한 중간체 제조에 있어서 공업적으로 중요한 반응이다. 스틸벤 형광 표백제의 제조에 있어서 예를 들어, 4,4'-디니트로스틸벤-2,2'-디술폰산은 4,4'-디아미노스틸벤-2,2'-디술폰산으로 환원되어야 하며, 이는 전형적인 환원 방법 또는 촉매적 수소화에 의해서 달성될 수 있다. 아조 염료의 제조는 상응하는 아민으로부터 제조되는 많은 양의 디아조늄염을 요구한다.

<3> 방향족 니트로 화합물의 상응하는 방향족 아민으로의 촉매적 수소화는 여러 중간 단계를 경유하여 진행한다. 이들 중 중요한 화합물은 상응하는 니트로소 화합물, 특히, 엠. 프레이펠더 (M. Freifelder)에 의한 문헌[Handbook of Practical Catalytic Hydrogenation, Verlag Wiley-Interscience, New York, 1971]에 기재된 히드록실아민 중간체가 중요하다.

<4> 이 히드록실아민 중간체는 특별한 조건 하에서 반응 용액 중에 대량으로 축적될 수 있기 때문에 실용에 있어서 특별한 문제를 갖는다. 이는 특별히 방향족 니트로 화합물에 적용되며, 이 화합물의 수소화는 비교적 안정한 아릴히드록실아민을 생성한다. 이는 수소화가 슬러리 회분식 반응기 내에서 수행될 경우에 특히 심각하다. 따라서, 극단적인 경우, 수 톤의 아릴히드록실아민이 생성될 수 있다.

<5> 아릴히드록실아민은 많은 면에서 문제점이 있다. 하나는 그러한 화합물은 종종 열에 불안정하고 H_2 첨가 또는 첨가없이 가열하는 동안, 강한 열의 방출과 함께 불균형을 이룰 수 있다고 알려져 있다. 방출된 열은 추가의 분해 반응을 일으켜 강한 폭발과 같은 현상을 초래할 수 있다. 더블유. 알. 통 (W.R. Tong) 등의 문헌[AICHE Loss Prev. 1977, (11), 71-75]에 3,4-디클로로니트로벤젠을 3,4-디클로로아닐린으로 환원하는 동안의 그러한 현상을 기재하고 있다.

<6> 이러한 불안정성으로 인해 수소화 혼합물의 철저하고 세심한 열적 검사가 필수적이다. 특히, 있음직한 히드록실아민 중간체의 열적 거동이 철저하게 검사되어야 한다. 에프. 스토에셀 (F. Stoessel)의

문헌[J. Loss Prev. Process Ind., 1993, Vol 6, No 2, 79-85]에 예를 들어, 니트로벤젠의 아닐린으로의 수소화를 사용하여 이러한 과정을 기재하고 있다.

<7> 아릴히드록실아민은 또한 강한 발암성 물질로서 알려져 있으며, 따라서 중단된 또는 불완전한 수소화의 경우에 매우 위험한 가능성을 포함한다 (J. A. Miller, Cancer Res. 3 (1970), 559).

<8> 순수한 아민의 제조는 제3의 복잡한 문제를 갖는다. 수소화하는 동안 또는 반응의 마지막에서, 아릴히드록실아민이 상당량 존재할 경우, 이는 원치않는 염색된 아조 또는 아족시 생성물의 생성과 함께 축합을 초래할 수 있다. 아릴히드록실아민의 양은 배치들 마다 다를 수 있으므로, 얻어지는 생성물의 품질은 순도 및 외관에서 다르다.

<9> 상기 나타낸 문제들은 공지되고 널리 연구된 방법에서조차 이러한 히드록실아민 중간체의 농도 또는 심지어 가능한 최대 농도조차도 예측될 수 없다는 사실에 의해서 더 악화된다. 극미량의 불순물 존재로 인해 예측할 수 없는 방식으로 히드록실아민 중간체의 자발적인 축적을 일으킬 수 있다. 예를 들어, 제이. 알. 코삭 (J. R. Kosak)의 문헌 [Catalysis of Organic Reactions, Vol 18, (1988), 135]에서, $NaNO_3$ 1 %의 단순 첨가는 초기 5 % 미만 내지 약 30 %의 3,4-디클로로니트로벤젠의 수소화 동안 상기 축적을 증가시킨다고 기재하고 있다.

<10> 이러한 문제를 해결하기 위해서, 다른 방법들이 이전 기술에서 제안되고 있다. 예를 들어, DE-OS-25 19 838에는 0.5 내지 3 mm의 촉매 입자가 고정 베드 내에 배열되어 있고 니트로 화합물이 살수상 (trickling phase)으로 운반되는, 니트로 화합물의 상응하는 아미노 화합물로의 촉매적 수소화의 연속 방법을 기재하고 있다. 촉매는 바람직하게는 담체, 전형적으로 산화 알루미늄 또는 규산에 도포된다.

<11> 유사한 연속 방법이 DE-OS-22 14 056에 기재되어 있다. 이 방법에서 니트로 화합물은 또한 고정된 촉매 위에 통과된다. 상기 촉매는 팔라듐 및 바나듐 또는 바나듐 화합물이 고정되는 담체로서 알루미늄 스피넬 (spinel)로 이루어진다.

<12> DE-OS-28 49 002는 담체 물질 1 ℓ 당 귀금속 1 내지 20 g 및 예를 들어 바나듐 또는 바나듐 화합물 1 내지 20 g을 포함하는 다성분 담체 촉매의 존재 하에서 연속 방법으로 기상에서 니트로벤젠을 수소화하는 방법을 기재하고 있다.

<13> 회분식 반응에서 방향족 니트로 화합물의 환원에 대해서, US-A-4 212 824는 수소화를 위한 철-개질 백금 촉매의 사용을 제안하고 있다. 그러나, 실제로 이러한 철-개질 백금 촉매는 완전히 만족될 수 없다. 많은 경우에, 히드록실아민의 생성이 완전히는 억제되지 않으면서도, 수소화 속도가 뚜렷하게 감소될 수 있다.

<14> 이들 종래 기술의 모든 제안은 사용되는 촉매를 개질하여 그의 활성을 조절함으로써 특히 연속 공정에서 다량의 히드록실아민이 축적되지 않도록 하는 것을 공통점으로 하고 있다. 연속 공정은 실제 반응 용량 중에 에덕트 (educt) 및 생성물의 양이 실질적으로 작으므로 연속 공정에서는 어떤 경우에나 회분식 공정에서보다는 이러한 문제점이 실질적으로 덜 중요하다. 한편, 연속 공정은 많은 톤 수로 생산하는 경우에 경제적이어서, 본질적으로 히드록실아민 축적없이 쉽게 조절가능한 반응에 대한 필요가 여전히 존재한다. 이것은 회분식 반응에 있어서 특히 중요하다.

<15> 또한, 상기 서술한 고정 베드 촉매의 제조는 많은 경비가 들어가고, 복잡하여 그러한 작업 공정의 경제성을 감소시킨다.

<16> 놀랍게도, 방향족 니트로 화합물의 촉매적 수소화에서, 히드록실아민의 축적은 바나듐 화합물을 촉매량 첨가함으로써 거의 완전히 억제될 수 있으며, 통상적으로 1 % 미만의 히드록실아민 농도가 얻어진다는 것이 본 발명에 따라 밝혀졌다.

<17> 이 결과는 임의의 시판용 수소화 촉매를 사용하여 달성될 수 있다. 종래 기술로부터 공지된 바와 같은 촉매의 특별한 전처리 또는 개질은 필요없다.

<18> 아조 또는 아족시 화합물이 거의 생성되지 않기 때문에, 얻어지는 수소화된 생성물은 바나듐 화합물 첨가없이 얻어진 것들보다 좀 더 백색이다 (순수하다). 특히, 최종 단계에서의 수소화는 첨가하지 않은 경우보다 좀더 빨리 진행한다. 따라서, 품질 유지 및 경제성에 대한 실질적인 잇점이 얻어진다.

<19> 종래 기술과 비교하여, 본 발명은 바나듐 화합물의 촉매량이 반응 매질 중에 쉽게 용해되거나 분산되어, 우수한 수소화를 가능하게 할 수 있다는 실질적인 잇점을 갖는다.

<20> 본 발명의 목적은 수소 및 1 종 이상의 귀금속 촉매, 니켈 촉매 또는 코발트 촉매 존재 하에 용액 또는 용융물 중에서 방향족 니트로 화합물을 촉매적 수소화시키며, 이 때 산화 상태가 0, II, III, IV 또는 V인 1 종 이상의 바나듐 화합물이 촉매량 존재하는 것을 특징으로 하는 방법이다.

<21> 바람직한 방법은 바나듐 화합물이 반응 매질 중에 촉매량으로 용해되거나 분산되는 것이다; 바람직하게는 용해된다.

<22> 다른 유사한 바람직한 방법은 바나듐 화합물이 촉매와 혼합되거나 촉매에 도포되는 경우에 얻어진다.

<23> 또한, 바나듐 화합물을 먼저 적합한 담체에 도포하고 나서, 그것을 반응 매질 중에 이러한 형태로 분산시키는 것이 바람직하다.

<24> 적당한 담체 물질로는 예를 들어, 하기에 나타낸 것들과 같은 분말 형태의 시판용 수소화 촉매의 제조에 사용되는 모든 것들이다.

<25> 촉매 또는 담체 물질에의 도포는 전형적으로 바나듐 화합물을 용해시키고, 이 용액 중에 촉매 또는 담체 물질을 현탁시키며, 후속적으로 여과하는 단순한 방식으로 수행된다.

<26> 바나듐 화합물이 반응 매질 중에 용해하지 않을 경우, 그 때는 그들을 슬러리화된 촉매와 함께 분산 슬러리 형태로 혼합하여 함께 여과시킬 수도 있다.

<27> 산화 상태 0, II, III, IV 또는 V의 적당한 바나듐 화합물에는 바나듐 원소 뿐 아니라 순수한 무기 화합물이 있지만, 예를 들어, 옥살레이트 또는 아세틸아세토네이트와의 유기 착물도 가능하다.

<28> 바람직한 바나듐 화합물은 V_2O_5 또는 순수한 무기염, 옥소염, 또는 순수한 무기염 또는 옥소염의 수화물을 이루는 것들이다. 전형적인 예로는 $VOCl_3$, VCl_6^-, $[VO(SCN)_4]^{2-}$, $VOSO_4$, NH_4VO_3, VCl_3, VCl_2, 또는 F 또는 Br를 갖는 상응하는 할라이드가 있다. 화합물은 pH에 따라서 다른 수화물 형태로 수성 용액 중에서 얻어진다 (F.A. Cotton, G. Wilkinson, Anorganische Chemie, Verlag Chemie Weinheim, 1968, 2nd edition, pages 757-766)

<29> 특히 바람직한 바나듐산염 또는 바나듐산염의 수화물은 산화 상태 V의 것들이다. 바나듐산 암모늄, 바나듐산 리튬, 바나듐산 나트륨 또는 바나듐산 칼륨 또는 이들 바나듐산염의 수화물이 매우 바람직하다.

<30> 수소화되는 방향족 니트로 화합물을 기준으로, 1 내지 2000 ppm, 특히 바람직하게는 5 내지 500 ppm의 바나듐 화합물을 사용하는 것이 바람직하다.

<31> 바나듐 화합물 대 촉매의 중량비는 바람직하게는 1:1 내지 1:10,000, 특히 바람직하게는 1:10 내지 1:1000 및 매우 특히 바람직하게는 1:50 내지 1:7500이다.

<32> 방향족 니트로 화합물은 수소화하는 동안 불활성인 임의의 기 또는 올레핀기와 같은 수소화될 수 있는 또다른 기에 의해서 치환될 수 있다. 모든 기의 동시적인 수소화가 때때로 요구될 수 있다.

<33> 방향족 니트로 화합물은 1개 이상의 니트로기를 포함할 수 있다.

<34> 방향족 니트로 화합물의 몇몇 예는 방향족 탄화수소, 전형적으로 벤젠, 폴리시클릭 탄화수소 (또한, 부분적으로 수소화된 것들, 예를 들어, 테트랄린), 비페닐, 시클로펜타디에닐 음이온 및 시클로헵타트리에닐 음이온, 헤테로방향족, 전형적으로 피리딘, 피롤, 아졸, 디아진, 트리아진, 트리아졸, 푸란, 티오펜 및 옥사졸, 축합된 아로메이트, 전형적으로 나프탈렌, 안트라센, 인돌, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 카르바졸, 푸린, 프탈라진, 벤조트리아졸, 벤조푸란, 신놀린, 퀴나졸, 아크리딘 및 벤조티오펜이 있다. 또한, 상기 화합물은 니트로기가 공액 방향족계의 방향족 부분에 결합되어 있다는 조건 하에, 스틸벤 또는 시아닌과 같은 공액 방향족계를 포함하는 것으로 이해될 것이다.

<35> 바람직한 아족은 방향족 라디칼이 친전자기에 의해서 치환되는 방향족 니트로 화합물에 의해서 형성된다.

<36> 친전자기로는 전형적으로 할로겐, 술폰산 라디칼 및 그들의 유도체, 카르복실산 라디칼 또는 그의 유도체, 예를 들어 에스테르, 산 클로라이드 또는 니트릴이 있다.

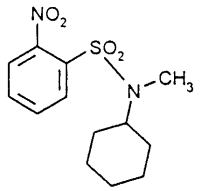
<37> 할로겐은 플루오로, 클로로, 브로모 또는 요오도이다. 플루오로, 클로로 또는 브로모가 바람직하다.

<38> 바람직한 친전자기는 할로겐, $-SO_3M$, -COX (식 중, M은 수소 또는 알칼리 금속이고, X는 할로겐 또는 O-C_1-C_{12}알킬임)이다.

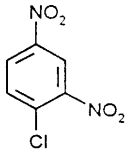
<39> C_1-C_{12}알킬은 메틸, 에틸, 이소프로필, n-프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸 이외에 다른 이성체성 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실 및 도데실 라디칼일 수 있다.

<40> 방향족 니트로 화합물 4,4'-디니트로스틸벤-2,2'-디술폰산 또는 화학식 II, III 또는 IV의 화합물이 매우 특히 바람직하다.

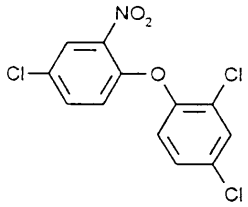
화학식 II



화학식 III



화학식 IV



<44> 원칙적으로, 이 방법은 산업적인 대규모 상에서 수행되는 방향족 니트로기의 방향족 아민으로의 모든 환원에 있어서 적당하다. 전형적인 예로는 농업 화학 약품, 형광 표백제 및 염료의 중간체이다.

<45> 본 발명의 방법은 특히 유럽 특허 공개 제42357호에 기재된 것과 같은, 아조 염료의 합성에서 디아조늄염의 제조시에 사용되는 방향족 아미노 화합물의 제조에 특히 적당하다.

<46> 반응하는 동안 불활성인 적당한 용매의 용액 중에서 반응이 수행될 수 있지만, 에덕트의 용융물 중에서도 수행될 수 있다.

<47> 적당한 용매로는 전형적으로 물, 알코올 예를 들어, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이성체성 부탄올 및 시클로헥산올, 에테르, 에스테르 및 케톤, 전형적으로 디에틸 에테르, 메틸-tert-부틸 에테르, 테트라히드로푸란, 디옥산, 디메톡시에탄, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 부티로락톤, 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 메틸-이소부틸케톤 또는 시클로헥사논, 카르복실산, 전형적으로 아세트산 및 프로피온산, 쌍극성/비양성자성 용매 예를 들어, 디메틸 포름아미드, N-메틸피롤리돈, 디메틸아세트아미드, 술폴란, 디메틸 술폭시드 또는 아세토니트릴, 무극성 용매, 전형적으로 톨루엔 또는 크실렌, 염소화 방향족 탄화수소, 전형적으로 메틸렌 클로라이드, C_3-C_7알칸 또는 시클로헥산이 있다.

<48> 이들 용매는 순수 형태 또는 혼합물 형태로 사용될 수 있다.

<49> 귀금속 촉매는 귀금속으로서 로듐, 루테늄, 이리듐, 팔라듐 또는 백금을 포함할 수 있다. 또한, 니켈 촉매 또는 코발트 촉매도 적당하다.

<50> 니켈 촉매는 예를 들어, 라니 (Raney) 니켈일 수 있다.

<51> 본 발명의 바람직한 실시태양에서, 귀금속 촉매는 담체에 도포되는 금속 또는 산화된 형태의 백금, 팔라듐, 이리듐, 로듐 또는 루테늄이다. 금속 형태가 특히 바람직하다.

<52> 특히, 백금 또는 팔라듐이 매우 바람직하다.

<53> 특히 적당한 담체로는 활성탄, 규산, 실리카겔, 산화알루미늄, 탄산칼슘, 인산칼슘, 황산칼슘, 황산바륨, 산화티타늄, 산화마그네슘, 산화철, 산화납, 황산납 또는 탄산납이 있다. 특히, 활성탄, 실리카겔, 산화알루미늄 또는 탄산칼슘이 매우 바람직하다.

<54> 방향족 니트로 화합물을 기준으로 0.1 내지 5 중량%의 귀금속 촉매를 사용하는 것이 바람직하다.

<55> 방법은 바람직하게는 $1 \cdot 10^5$ 내지 $2 \cdot 10^7$ 파스칼의 압력에서 수행된다.

<56> 방법은 바람직하게는 0 내지 300 ℃, 특히 바람직하게는 20 내지 200 ℃의 온도에서 수행된다.

<57> 방법은 회분식 또는 연속 공정으로 수행될 수 있다. 회분식 공정이 바람직하다.

<58> 또한, 본 발명은 수소 및 1 종 이상의 귀금속 촉매, 니켈 촉매 또는 코발트 촉매의 존재 하에 용액 또는 용융물 중에서 방향족 니트로 화합물의 촉매적 수소화를 위한, 하기 청구항 1에 따른 바나듐 화합물의 용도에 관한 것이다.

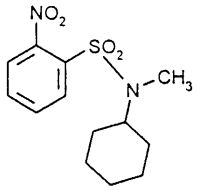
실시예

<59> 하기 실시예는 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 반응 속도는 NMR 분광분석법에 의해서 측정하였고, 백분율은 중량으로 나타내었다.

<60> <실시예 1>

<61> 스파저 (sparger)가 설치된 300 ml 오토클레이브를 압력 하에서 화학식 II

<62> <화학식 II>



<64> 의 화합물 77 g로 충전시키고 나서, 무수 테트라히드로푸란 (Merck p. a. (머크 피. 에이.)) 110.5 ml, 5 % Pd/C (Johnson Matthey 87 L (존슨 매테이 87엘)) 530 mg 및 NH_4VO_3 19.4 mg을 가하였다. 오토클레이브 내의 공기를 N_2로 대체하고 반응 혼합물을 120 ℃로 가열하였다. 120 ℃에서 N_2를 H_2 (20 bar)로 대체하고, 스파저를 작동시켰다.

<65> 반응 시간 120 분 후, 아미노 화합물 100 % 및 히드록실아민 0 %를 얻었다. 반응 내내, 히드록실아민의 생성을 감지할 수 없었다.

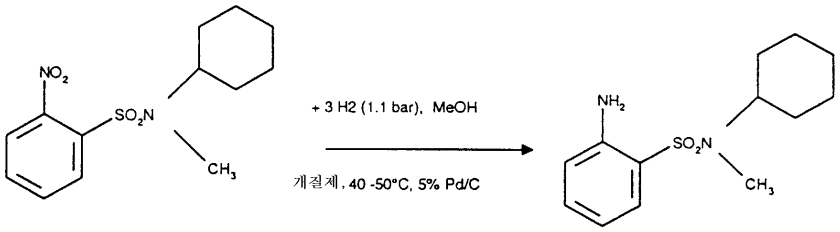
<66> <비교실시예 1a>

<67> NH_4VO_3 첨가없이, 실시예 1을 반복하였다.

<68> 반응 시간 150 분 후, 아미노화합물 84 % 및 히드록실아민 16 %를 얻었다. 반응하는 동안, 히드록실아민의 최대 농도는 41 %이었다.

<69> <실시예 2>

<70> 아닐린-2-술폰산-(N-시클로헥실-N-메틸)아미드의 제조



<72> 500 ml의 진동 플라스크에 니트로벤젠-2-술폰산-(N-시클로헥실-N-메틸)아미드 13.0 g, 메탄올 130 g, 5 % Pd/C 0.895 g 및 바나듐 개질제 (표 1)를 충전시켰다. 진동 플라스크를 3 회 배기하고, 수소로 플러쉉하였다. 온도를 40 내지 50 ℃로 올리고, 반응을 시작하였다 (수소 1.1 bar). 반응하는 동안, 4 내지 5 개의 시료를 취하여 반응을 확인하였다. 이들 시료 뿐 아니라 반응 생성물도 1H-NMR로 분석하였다. 표 1의 결과를 얻었다.

[표 1]

<73>

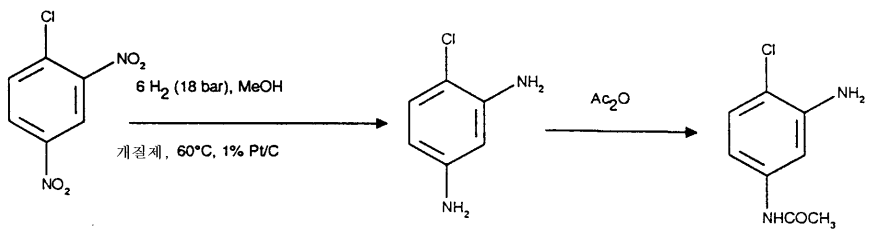
실시예	개질제	양	t_R*	t_R에 따른 [아민]	t_R에 따른 [히드록실아민]	최대 히드록실아민
2a	-	-	275 분	90 %	10 %	33 %
2b	NH_4VO_3	1.9 mg	110 분	100 %	0 %	10 %
2c	$VOSO_4 \cdot 5\ H_2O$	4.1 mg	77 분	100 %	0 %	14 %
2d	3 % V_2O_5/SiO_2	30 mg	89 분	95 %	5 %	22 %
2e	NH_4VO_3/C**	2.5 mg	110 분	100 %	0 %	8 %

* t_R= 반응 시간

** 활성탄 상에 퇴적된 NH_4VO_3

<74> <실시예 3>

<75> 3-아미노-4-클로로-아세트아닐라이드의 제조



<77> <실시예 3a>

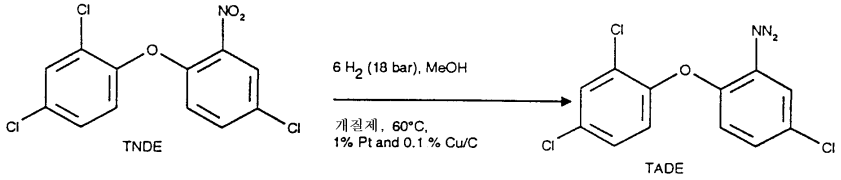
<78> 수소화 반응기를 50 ℃의 질소 기체 하에서 아세트산 나트륨 15 부, $NaHCO_3$ 60 부, MeOH 1320 부 및 1-클로로-2,4-디니트로클로로벤젠 1015 부로 채우고 나서, 1 % Pt/C 11 부, NH_4VO_3 0.15 부 및 물 66 부를 가하였다. 수소화를 60 ℃ 및 18 bar에서 수행하였다. 생성물은 3-아미노-4-클로로아세트아닐라이드로서 단리하였다 (785 부, 이론치의 85%).

<79> <실시예 3b>

<80> 0.3 ℓ의 하스탈로이 (Hastalloy) B 오토클레이브에 1-클로로-2,4-디니트로클로로벤젠 40.8 g, 메탄올 120 ml 및 5 % Pt/C 촉매 0.21 g을 채웠다. 혼합물을 질소로 플러싱시키고 나서, 60 ℃ 및 10 bar에서 수소로 수소화하였다. 탈할로겐에 대한 선택도는 66 %였다.

<81> <실시예 4>

<82> 2,4,4'-트리클로로-2'-아미노디페닐 에테르 (TADE)의 제조



<84> 2 ℓ의 강철 오토클레이브에 2,4,4'-트리클로로-2'-니트로디페닐 에테르 330 g, MeOH 330 g, 1 % Pt + 0.1 % Cu/C 2.8 g을 채웠다. 오토클레이브를 닫고, 질소로 플러싱하였다. 수소화를 12 bar의 수소압 및 60 ℃하에서 수행하였다. 계산된 수소량을 특정 분율 소비시킨 후, 수소화를 중단하고, 하나의 시료를 반응 혼합물로부터 취하였다. 시료를 4 ℃/분으로 온도-프로그램된 DSC에서 가열하고, 방출된 분해 에너지를 측정하였다. 아릴히드록실아민의 불균형이 100 ℃ 미만에서 일찍이 볼 수 있는 열적 신호를 주었다. 반응 혼합물 (rm) 중에 여전히 존재하는 니트로 화합물의 분해는 > 200 ℃에서 시작하였다. 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[표 2]

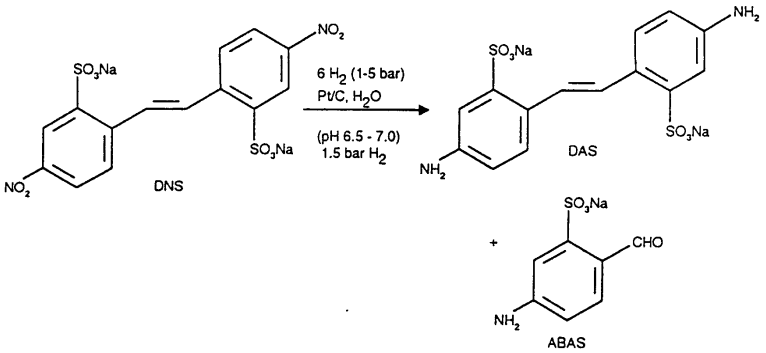
<85>

실시예	개질제	H_2 소비 [이론치의 %]	< 100 ℃ 분해 에너지 [kJ/kg rm]	> 200 ℃ 분해 에너지 [kJ/kg rm]
4a	없음	75 %	-127	-1423
4b	NH_4VO_3 110 mg	60 %	0	-1273

<86> 축적된 아릴히드록실아민의 자발적인 분해가 니트로 화합물의 분해를 일으킬 위험을 뚜렷이 감소시킬 수 있었다.

<87> <실시예 5>

<88> 소듐 4,4'-디아미노스틸벤-2,2'-디술포네이트 (DAS)의 제조



<90> 300 ml의 강철 오토클레이브에 소듐 4,4'-디니트로스틸벤-2,2'-디술포네이트 48 g, 물 174 g, 5 M H_2SO_4 0.15 ml, 활성탄 1.4 g, 5 % Pt/C 64 mg 및 NH_4VO_3 12 mg을 채웠다. 오토클레이브를 닫고, 질소로 플러싱하였다. 수소화를 2.5 Nl/시 (최대 4 내지 5 bar의 수소)로 수소 첨가를 조절하여 70 ℃에서 수행하였다. 수소화를 종결하고 오토클레이브가 작동을 멈춘 후에, 촉매를 여과 제거하고 반응 혼합물을 HPLC로 분석하였다. 그 결과를 표 3에 나타내었다.

<91>

실시예	NH_4VO_3	탄소	DAS 함량	ABAS	아조 및 아족시 화합물	미지 물질
5a	-	-	94.9 %	3.5 %	0.3 %	1.3 %
5b	-	1.44 g	93.8 %	4.1 %	0.4 %	1.7 %

5c	12 mg	-	94.7 %	3.9 %	0.3 %	1.1 %
5d	12 mg	1.44 g	98.3 %	1.0 %	0.4 %	0.3 %

<92> DNS의 수소화 선택도는 촉매 표면 상의 수소 이용성에 매우 의존적이다. 그러므로, 바람직하게는 가스 처리가 잘 된 반응기 내의 고압 하에서 수소화를 수행한다. 설명된 방법에 따라서, 낮은 H_2 부분압에서 수소화를 수행할 수 있고, 여전히 우수한 품질의 생성물을 얻을 수 있다. 수소화 생성물은 형광 표백제의 제조를 위한 중간체이다. 반응 속도 및 수소화로부터 생성되는 열류는 H_2 투여량에 의해서 조절될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

수소, 및 담체 위에 퇴적되고 분말 상태로 존재하는 1 종 이상의 귀금속 촉매, 니켈 촉매 또는 코발트 촉매의 존재 하에 용액 또는 용융물 중에서 방향족 니트로 화합물을 촉매적 수소화시키며, 이 때 산화 상태가 0, II, III, IV 또는 V인 1 종 이상의 바나듐 화합물이 촉매량 존재하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 바나듐 화합물이 반응 매질 중에 촉매량으로 용해되거나 분산되는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 바나듐 화합물이 촉매와 혼합되거나 촉매에 도포되는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 바나듐 화합물이 담체 물질과 혼합되거나 담체 물질에 도포되는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 바나듐 화합물이 V_2O_2 또는 순수한 무기염, 옥소염, 또는 순수한 무기염 또는 옥소염의 수화물인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 바나듐 화합물이 산화 상태 V의 바나듐산염 또는 바나듐산염의 수화물인 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 바나듐 화합물이 바나듐산 암모늄, 바나듐산 리튬, 바나듐산나트륨 또는 바나듐산 칼륨 또는 이들 염의 수화물인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 바나듐 화합물을 수소화될 방향족 니트로 화합물 기준으로 1 내지 2000 ppm으로 사용하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 바나듐 화합물을 수소화될 방향족 니트로 화합물 기준으로 5 내지 500 ppm으로 사용하는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 바나듐 화합물 대 촉매의 중량비가 1:1 내지 1:10,000인 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 바나듐 화합물 대 촉매의 중량비가 1:10 내지 1:1000인 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 바나듐 화합물 대 촉매의 중량비가 1:50 내지 1:750인 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 촉매가 귀금속으로서 로듐, 루테늄, 이리듐, 팔라듐, 백금, 또는 비(卑)금속으로서, 니켈 또는 코발트를 포함하는 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 로듐, 루테늄, 이리듐, 백금 또는 팔라듐이 담체 위에 금속 또는 산화된 형태로 도포되어 있는 귀금속 촉매를 사용하는 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 담체가 활성탄, 규산, 실리카겔, 산화알루미늄, 탄산칼슘, 인산칼슘, 황산칼슘, 황산바륨, 산화티타늄, 산화마그네슘, 산화철, 산화납, 황산납 또는 탄산납인 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 담체가 활성탄, 실리카겔, 산화알루미늄 또는 탄산칼슘인 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 촉매가 백금 또는 팔라듐을 포함하는 방법.

청구항 18

제1항에 있어서, 귀금속 촉매가 방향족 니트로 화합물을 기준으로 0.1 내지 5 중량%로 사용되는 방법.

청구항 19

제1항에 있어서, $1 \cdot 10^5$ 내지 $2 \cdot 10^7$ 파스칼의 압력에서 수행되는 방법.

청구항 20

제1항에 있어서, 0 내지 300 ℃의 온도 범위에서 수행되는 방법.

청구항 21

제1항에 있어서, 20 내지 200 ℃의 온도 범위에서 수행되는 방법.

청구항 22

제1항에 있어서, 회분식 공정으로 수행되는 방법.

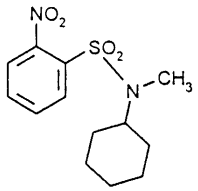
청구항 23

제1항에 있어서, 방향족 니트로 화합물이 친전자성 치환체를 포함하는 방법.

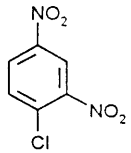
청구항 24

제1항에 있어서, 방향족 니트로 화합물이 4,4'-디니트로스틸벤디술폰산 또는 화학식 II, III 또는 IV의 화합물인 방법.

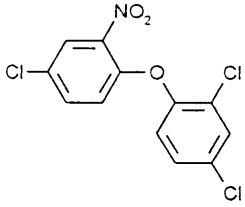
<화학식 II>



<화학식 III>



<화학식IV>



요약

본 발명의 목적은 수소 및 1 종 이상의 귀금속 촉매, 니켈 촉매 또는 코발트 촉매 존재 하에 용액 또는 용융물 중에서 방향족 니트로 화합물을 촉매적 수소화시키며, 이 때 산화 상태가 0, II, III, IV 또는 V인 1 종 이상의 바나듐 화합물이 촉매량 존재하는 것을 특징으로 하는 방법이다.

방향족 니트로 화합물의 촉매적 수소화에서, 히드록실아민의 축적은 바나듐 화합물의 촉매량 첨가에 의해서 거의 완전히 억제될 수 있으며, 통상적으로 히드록실아민 농도가 1 % 미만으로 된다는 것을

알았다.

아조 또는 아족시 화합물이 거의 생성되지 않기 때문에, 얻어지는 수소화된 생성물은 바나듐 화합물 첨가없이 얻어진 것들보다 좀 더 백색이다 (순수하다). 특히, 최종 단계에서의 수소화는 상기 첨가하지 않은 것보다 더 빨리 진행된다. 따라서, 질적 지속성 및 비용에 대한 실질적인 잇점을 얻는다.