

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

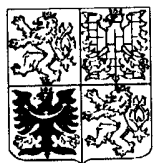
zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

3522-98

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **04. 02. 98**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **04.02.97**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **97JP/9700270**

(33) Země priority: **WO**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **16. 06. 99**
(Věstník č. 6/99)

(86) PCT číslo: **PCT/JP98/00464**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 98/33767**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.⁶:

C 07 C 255/58
C 07 C 253/30

// **B 01 J 25/02,**
B 01 J 25/04

(71) Přihlášovatel:

SHOWA DENKO K. K., Tokyo, JP;

(72) Původce:

Miura Motoo, Kawasaki-shi, JP;

Suyama Yuseki, Kawasaki-shi, JP;

Kondo Hideyuki, Kawasaki-shi, JP;

Morikawa Kouhei, Kawasaki-shi, JP;

(74) Zástupce:

**Korejzová Zdeňka JUDr., Spálená 29, Praha
1, 11000;**

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Způsob výroby aromatických methyla-
mínů**

(57) Anotace:

Řešení se týká způsobu výroby aromatických methylaminů s obsahem kyanoskupiny z aromatického dinitrilu, při němž se jako katalyzátor užije Raneyův katalyzátor, aktivovaný stykem s vodíkem v rozpouštědle a/nebo regenerovaný stykem s vodíkem v rozpouštědle, s výhodou v přítomnosti zásady. Tímto způsobem je možno dosáhnout vysokého výtěžku produktu a omezení vedlejších reakcí.

CZ 3522-98 A3

Způsob výroby aromatických methyaminů

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby aromatických methyaminů, obsahujících kyanoskupinu. Postup poskytuje vysoké výtěžky a je možno jej provádět při nízkých teplotách a nízkém tlaku.

Dosavadní stav techniky

Aromatické methylaminy, obsahující kyanoskupinu se užívají jako výchozí látky nebo meziprodukty pro výrobu farmaceutických látek, chemických látek pro použití v zemědělství, jako přísady do polymerů a dalších organických sloučenin. Například je možno hydrolýzou m- nebo p-kyanobenzylaminů získat odpovídající cennou kyselinu m- nebo p-aminomethylbenzoovou.

Způsob, při němž se získávají aromatické methylaminy, obsahující kyanoskupinu adicí vodíku na pouze jednu ze dvou nitrilových skupin aromatického dinitrilu byl popsán ve zveřejněné japonské patentové přihlášce č. 85041/1974. V tomto postupu se užívá katalyzátor, kterým je paladium na nosiči, je však důležité přidávat kapalný amoniak a anorganickou zásadu, mimoto je nutno reakci provádět při zvýšeném tlaku 200 kg/cm^2 .

Ve zveřejněné japonské patentové přihlášce č. 507909/1994 se popisuje způsob výroby aminonitrilu, v němž se pouze jedna z nitrilových skupin alifatického dinitrilu hydrogenuje při použití Raneyova niklu nebo Raneyova kobaltu jako katalyzátoru. Při popisu tohoto postupu se však nepopisuje aromatický dinitril a je pravděpodobné, že zvýšení přeměny alifa-

tického dinitrilu způsobí snížení selektivity reakce pro aminonitril.

Ve zveřejněné japonské patentové přihlášce č. 502040/1995 se uvádí způsob výroby aminonitrilu parciální hydrogenací nitrilu se dvěma nebo větším počtem nitrilových skupin. V průběhu tohoto postupu se jako katalyzátor užívá Raneyův nikl, předem zpracovaný působením alkoxidu, například methoxidu sodíku. Tento postup je však spojen s obtíží nutnosti použití rozpouštědla, zbaveného vody, mimoto je nutno postup provádět při tlaku 0,7 MPa a užívá se alkoxid, který je nákladný a při jehož použití je nutno dbát bezpečnostních opatření.

Bylo by tedy zapotřebí dosáhnout adice vodíku na aromatické dinitrily v přítomnosti běžných Raneyových katalyzátorů s obsahem niklu a/nebo kobaltu při běžnějších reakčních teplotách, tlaku vodíku při použití běžného rozpouštědla a po přijatelnou reakční dobu při použití obvyklého množství katalyzátoru. Bylo pozorováno, že v případě malého množství katalyzátoru byl nízký i stupeň přeměny aromatického dinitrilu, použitého jako výchozí látka a aromatický methylamin, obsahující kyanoskupinu nebylo možno získat v dostatečném výtěžku. Při zvýšení množství katalyzátoru došlo ke zvýšení stupně přeměny, avšak současně došlo také k současné hydrogenaci dvou nitrilových skupin aromatického dinitrilu, což vedlo ke zvýšené produkci diaminu spíše než ke zvýšení výtěžku požadovaného aromatického methylaminu, obsahujícího kyanoskupinu.

Bylo tedy velmi obtížné dosáhnout při hydrogenaci aromatického dinitrilu vysokého stupně přeměny a současně připravit ve vysokém výtěžku aromatický methylamin, obsahující kyanoskupinu při použití Raneyova niklu a/nebo Raneyova kobaltu.

Byly tedy vyvíjeny snahy získat katalyzátory, při jejichž použití by bylo možno uskutečnit reakci aromatického dinitrilu s vysokým stupněm přeměny a současně připravit ve vysokém výtěžku aromatický methylamin, obsahující kyanoskupinu. Bylo prokázáno, že uvedeného cíle je možno dosáhnout při použití Raneyova katalyzátoru, který byl podroben specifickému předběžnému zpracování.

Vynález si tedy klade za úkol rozřešit problémy, spojené se známými postupy a navrhnout způsob výroby aromatických methylaminů, obsahujících kyanoskupinu z aromatického dinitrilu tak, že dojde k hydrogenaci pouze jedné ze dvou nitrilových skupin aromatického dinitrilu, přičemž aromatický dinitril se podrobí adiční reakci vodíku za vysokého stupně přeměny při použití malého množství katalyzátoru při nízké teplotě a nízkém tlaku při vysokém výtěžku aromatického methylaminu, obsahujícího kyanoskupinu.

Podstata vynálezu

Podstatu vynálezu tvoří způsob výroby aromatického methylaminu, obsahujícího kyanoskupinu z aromatického dinitrilu, při němž se jako katalyzátor užije Raneyův katalyzátor aktivovaný předběžným stykem s vodíkem v rozpouštědle.

Ve výhodném provedení se postupuje tak, že se Raneyův katalyzátor, určený pro použití při výrobě aromatického methylaminu s obsahem kyanoskupiny z aromatického dinitrilu uvede do styku s vodíkem v rozpouštědle v přítomnosti zásady. Takto regenerovaný Raneyův katalyzátor se pak užije přímo pro reakci s aromatickým dinitrilem.

Při provádění způsobu podle vynálezu je žádoucí použít aktivovaný Raneyův katalyzátor v množství 0,1 až 10, s výhodou 0,5 až 5 % hmotnostních, vztaženo na aromatický dinitril

a/nebo se regenerovaný Raneyův katalyzátor užije v množství 0,1 až 50, s výhodou 0,5 až 20 % hmotnostních, vztaženo na aromatický dinitril.

Podle vynálezu se Raneyův katalyzátor s výhodou aktivuje stykem s vodíkem při teplotě místnosti až teplotě 200 °C za parciálního tlaku vodíku 0,1 až 50 kg/cm², s výhodou se tento postup provádí v přítomnosti zásady v množství 0,1 až 100 % hmotnostních, vztaženo na množství Raneyova katalyzátoru, který má být regenerován.

Při výrobě aromatického methylaminu s obsahem kyano-skupiny z aromatického dinitrilu způsobem podle vynálezu se s výhodou spolu s aktivovaným a/nebo regenerovaným Raneyovým katalyzátorem užije ještě alespoň jedna sloučenina ze skupiny železo nebo oxid nebo hydroxid železa.

Železo nebo sloučeniny železa se s výhodou užijí v celkovém množství 0,1 až 100 % hmotnostních, vztaženo na množství Raneyova katalyzátoru.

Při provádění způsobu podle vynálezu se jako Raneyův katalyzátor s výhodou užije Raneyův katalyzátor s obsahem niklu a/nebo kobaltu, zvláště výhodné je použití Raneyova niklu nebo modifikovaného Raneyova niklu.

Při provádění způsobu podle vynálezu se jako rozpouštědlo s výhodou použije rozpouštědlo s obsahem alkoholu, zvláště výhodně s obsahem methanolu.

Aromatickým dinitrilem, použitým jako výchozí látka, je při provádění způsobu podle vynálezu s výhodou ftalonitril, isoftalonitril nebo tereftalonitril.

Při provádění způsobu podle vynálezu pro výrobu aromatického methylaminu s obsahem kyanoskupiny hydrogenací pouze jedné nitrilové skupiny $N \equiv C-$ ze dvou nitrilových skupin aromatického dinitrilu se aromatický dinitril podrobí adici vodíku při vysokém stupni přeměny při nízké teplotě a nízkém tlaku při použití katalyzátoru v menším než obvyklém množství při vysokém výtěžku aromatického methylaminu s obsahem kyanoskupiny.

Způsob výroby aromatického methylaminu s obsahem kyanoskupiny podle vynálezu bude dále podrobněji popsán.

Při výrobě aromatického methylaminu s obsahem kyanoskupin z aromatického dinitrilu způsobem podle vynálezu se jako katalyzátor užije alespoň jeden z následujících katalyzátorů a) a b):

- a) Raneyův katalyzátor, aktivovaný stykem s vodíkem v rozpouštědle, který bude dále uváděn jako aktivovaný Raneyův katalyzátor a
- b) Raneyův katalyzátor, regenerovaný po použití pro výrobu aromatického methylaminu s obsahem kyanoskupiny z aromatického dinitrilu stykem s vodíkem v rozpouštědle, dále bude tento katalyzátor uváděn jako regenerovaný Raneyův katalyzátor.

Ve výhodném provedení se aktivovaný Raneyův katalyzátor užije v množství 0,1 až 10, s výhodou 0,5 až 5 % hmotnostních, vztaženo na množství aromatického dinitrilu a regenerovaný katalyzátor se užije v množství 0,1 až 50, s výhodou 0,5 až 20 % hmotnostních, vztaženo na množství aromatického dinitrilu.

Aktivace a regenerace Raneyova katalyzátoru

V průběhu přihlášky se pod pojmem "Raneyův katalyzátor" rozumí katalyzátor, určený pro aktivaci stykem s vodíkem v rozpouštědle, jde o porézní katalyzátor s obsahem kovu s velkým specifickým povrchem, získaný odstraněním části složek ze slitiny dvou nebo většího počtu kovů.

Specificky je Raneyův katalyzátor porézní kovový katalyzátor, získaný vymytím kovu, rozpustného v zásadě nebo kyselině ze slitiny s kovem, který je v zásadě nebo kyselině nerozpustný, jako je nikl, kobalt nebo oba tyto kovy, přičemž kovem, rozpustným v zásadě nebo kyselině je například hliník, křemík, zinek nebo hořčík.

Z uvedených Raneyových katalyzátorů se s výhodou užijí katalyzátory, obsahující nikl, kobalt nebo oba tyto kovy a s výhodou se užije katalyzátor s obsahem niklu.

Při provádění způsobu podle vynálezu je možno použít také modifikovaný Raneyův katalyzátor, získaný modifikováním Raneyova katalyzátoru v přítomnosti kovu s výjimkou niklu a kobaltu nebo v přítomnosti oxidu kovu s výjimkou oxidů niklu a kobaltu. Modifikovaný Raneyův nikl je například Raneyův nikl, modifikovaný železem a/nebo chromem.

Při provádění způsobu podle vynálezu je možno aktivaci Raneyova katalyzátoru s výhodou uskutečnit působením vodíku v rozpouštědle.

Na druhé straně při regeneraci Raneyova katalyzátoru stykem s vodíkem v rozpouštědle jde o regeneraci svrchu uvedené aktivace Raneyova katalyzátoru po použití k výrobě methylaminu s obsahem kyanoskupiny z aromatického dinitrilu.

Při provádění způsobu podle vynálezu se regenerace Raneyova katalyzátoru s výhodou provádí zpracováním Raneyova katalyzátoru vodíkem v rozpouštědle v přítomnosti zásady.

Při aktivaci a regeneraci se parciální tlak vodíku obvykle pohybuje v rozmezí 0,05 až 100, s výhodou 0,1 až 50 kg/cm² a teplota systému je obvykle v rozmezí 0 až 250 °C, s výhodou v rozmezí teploty místnosti, to znamená 15 až 25 °C, až 200 °C. V případě, že parciální tlak vodíku je nižší než 0,1 a zvláště nižší než 0,05 kg/cm² nebo v případě, že teplota je nižší než teplota místnosti, zvláště nižší než 0 °C, dochází ke snížení účinnosti aktivace a regenerace působením vodíku. V případě, že parciální tlak vodíku je vyšší než 50 a zvláště vyšší než 100 kg/cm² nebo v případě, že teplota je vyšší než 200 a zvláště vyšší než 250 °C, vzniká diamin, v němž obě nitrilové skupiny aromatického diaminu jsou hydrogenovány nebo dochází ke snížení účinnosti katalyzátoru, čímž se snižuje také výtěžek aromatického methylaminu, obsahujícího kyanoskupinu.

Při regeneraci Raneyova katalyzátoru je dále zapotřebí přidat zásadu, s výhodou jde o anorganickou zásadu, například hydroxid nebo uhličitán alkalického kovu nebo hydroxid nebo uhličitán kovu alkalických zemin nebo amoniak tak, aby došlo ke svrchu popsanému regeneračnímu účinku. Množství přidané zásady se obvykle pohybuje v rozmezí 0,01 až 200 a s výhodou 0,1 až 100 % hmotnostních, vztaženo na množství katalyzátoru, přestože závisí také na podmínkách regenerace.

Aktivace a regenerace Raneyova katalyzátoru může být prováděna kontinuálně za současného přivádění plynného vodíku nebo plynu obsahujícího vodík do systému pod tlakem, nebo

se postup provádí po vsázkách v uzavřeném systému pod tlakem vodíku.

Jako příklad rozpouštědel je možno uvést alkoholy, ethery nebo alifatické a alicyklické uhlovodíky, zejména nasycené alifatické a alicyklické uhlovodíky. Uvedená rozpouštědla mohou být užita ve směsi dvou nebo většího počtu rozpouštědel nebo samostatně. Je také možno použít směs rozpouštědel, obsahující jedno nebo větší počet svrchu uvedených rozpouštědel a mimoto další rozpouštědlo. Výhodnými rozpouštědly jsou zejména rozpouštědla s obsahem alkoholu, například methanolu, zvláště výhodný je methanol. Neexistuje žádné specifické omezení množství použitého rozpouštědla, avšak celkové množství se obvykle pohybuje v rozmezí 1 až 1000, s výhodou 2 až 500 hmotnostních dílů, vztaženo na 1 hmotnostní díl Raneyova katalyzátoru.

Doba, již je zapotřebí pro aktivaci nebo regeneraci Raneyova katalyzátoru může být zkrácena při zvýšení parciálního tlaku vodíku a může se prodloužit při poklesu tohoto tlaku. Například v případě, že parciální tlak vodíku je 50 kg/cm^2 , je k aktivaci nebo regeneraci zapotřebí 10 minut. V případě, že tlak je 1 kg/cm^2 , je zapotřebí několika desítek hodin. Reakční doba se však mění také v závislosti na typu aktivovaného nebo regenerovaného Raneyova katalyzátoru, na dalších podmínkách postupu a na typu a množství zásady, použité při regeneračním zpracování.

Příprava aromatického methylaminu s obsahem kyanoskupiny z aromatického dinitrilu

Při provádění způsobu podle vynálezu se aromatický dinitril podrobuje hydrogenaci v přítomnosti aktivovaného Raneyova katalyzátoru za vzniku aromatického methylaminu, obsahujícího kyanoskupinu.

Nejprve bude popsán aromatický dinitril, který se zpracovává hydrogenací.

Aromatický dinitril

Aromatický dinitril pro uvedené použití je sloučenina, v níž jsou 2 atomy vodíku, vázané na aromatický kruh, substituovány nitrilovými skupinami $N \equiv C$. Jako příklady aromatických kruhů je možno uvést benzenový kruh, naftalenový kruh a anthracenový kruh. Jeden nebo větší počet těchto aromatických kruhů mohou být spolu vázány, například za vzniku bifenyly a zbývající atomy vodíku, vázané na aromatické kruhy, mohou být nahrazeny atomy halogenu, alkylovými skupinami, s výhodou o 1 až 5 atomech uhlíku, alkokyskupinami, s výhodou o 1 až 5 atomech uhlíku nebo podobně. Z aromatických dinitrilů jsou výhodné zejména ty látky, které obsahují jeden benzenový kruh nebo jeden naftalenový kruh, výhodné jsou dikyanobenzen a dikyanonaftalen, z nichž každý obsahuje pouze dvě nitrilové skupiny.

Jako příklad aromatických výhodných dinitrilů lze uvést: dikyanobenzeny, například ftalonitril, isoftalonitril a tereftalonitril a

dikyanonaftaleny, například 1,3-dikyanonaftalen, 1,4-dikyanonaftalen, 1,5-dikyanonaftalen, 1,6-dikyanonaftalen, 2,3-dikyanonaftalen, 2,6-dikyanonaftalen a 2,7-dikyanonaftalen,

Z uvedených látek jsou zvláště výhodnými látkami ftalonitril, isoftalonitril a tereftalonitril ze skupiny dikyanobenzenů. Aromatický dinitril může mimoto kromě uvedených dvou nitrilových skupin nést další substituenty. Jako příklad těchto substituentů lze uvést atomy halogenu, jako fluoru a chloru, alkylové skupiny, s výhodou o 1 až 5 atomech

uhlíku, jako methyl a ethyl a alkoxy skupiny, s výhodou obsahující 1 až 5 atomů uhlíku, jako methoxy skupinu a ethoxy skupinu. Je také možno použít například 2-chlortereftalonitrilu, 2-chlor-4-methylisofthalonitril a podobně.

Hydrogenace aromatického dinitrilu

Dále budou popsány výhodné podmínky pro hydrogenaci aromatického dinitrilu.

Jako Raneyův katalyzátor se užije nejméně jeden aktivovaný nebo regenerovaný Raneyův katalyzátor, tak jak byly uvedeny svrchu. Aktivovaný Raneyův katalyzátor se obvykle užije v množství 0,1 až 10, s výhodou 0,5 až 5 % hmotnostních, vztaženo na hydrogenovaný aromatický dinitril, regenerovaný Raneyův katalyzátor se obvykle užije v množství 0,1 až 50, s výhodou 0,5 až 20 % hmotnostních, vztaženo na hydrogenovaný aromatický dinitril.

V případě, že se ve svrchu uvedeném množství užije aktivovaný Raneyův katalyzátor a/nebo regenerovaný Raneyův katalyzátor, je možno ve vysokém výtěžku získat aromatický methylamin, obsahující aminoskupinu, v němž je pouze jedna z obou nitrilových skupin aromatického dinitrilu hydrogenována. V případě, že je celkové množství katalyzátoru nižší než 0,1 % hmotnostních, dochází ke snížení rychlosti reakce. V případě, že množství aktivovaného Raneyova katalyzátoru je vyšší než 10 % hmotnostních, dochází ke vzniku většího množství diaminu, v němž jsou hydrogenovány obě nitrilové skupiny aromatického dinitrilu a tím se snižuje výtěžek aromatického methylaminu, obsahujícího kyanoskupinu. I když celkové množství Raneyova katalyzátoru převyší 70 % hmotnostních,

22.03.99

- 11 -

vztaženo na hydrogenovaný aromatický dinitril, obvykle nedochází ke změnám reakční rychlosti a není také možno pozorovat žádné rozdíly ve výtěžku aromatického methylaminu, obsahujícího kyanoskupinu ve srovnání s případem, kdy je použito 70 % hmotnostních katalyzátoru.

Aby bylo možno v průběhu způsobu podle vynálezu zvýšit výtěžek aromatického methylaminu, obsahujícího kyanoskupinu, je možno přidat alespoň jednu látku ze skupiny železo, oxid železa a hydroxid železa spolu s aktivovaným a/nebo regenerovaným Raneyovým katalyzátorem v průběhu hydrogenační reakce aromatického dinitrilu.

Jako příklad látek ze skupiny železo, oxid železa a hydroxid železa, je jako výhodné možno uvést elektrolytické železo, redukované železo, oxid železnatý, oxid železitý, oxyhydroxid železa a železo na různých nosičích, například na oxidu hlinitém nebo oxidu křemičitém. Železo, oxid železa a hydroxid železa mohou být užity obvykle v celkovém množství 0,01 až 200 % hmotnostních (jde o železo v případě železa na nosiči), s výhodou 0,1 až 100 % hmotnostních, vztaženo na množství Raneyova katalyzátoru.

V případě, že se železo, oxid železa a hydroxid železa užijí ve svrchu uvedeném celkovém množství, je možno získat ve vysokém výtěžku aromatický methylamin, obsahující kyanoskupinu, v němž pouze jedna ze dvou nitrilových skupin aromatického dinitrilu je hydrogenována. V případě, že celkové množství železa, oxidu železa a hydroxidu železa je nižší než 0,01 % hmotnostních, vztaženo na množství Raneyova katalyzátoru, vliv na výtěžek není možno pozorovat. I v případě, že se železo, oxid železa a hydroxid železa užijí v celkovém množství vyšším než 200 % hmotnostních, není možno pozorovat žádný prokazatelný rozdíl ve výtěžku aromatického methylaminu

22.03.99

- 12 -

s obsahem kyanoskupiny ve srovnání s případem, kdy bylo užito celkem 200 % hmotnostních uvedených látek.

Při hydrogenaci aromatického dinitrilu je obvykle možno užít rozpouštědlo. Jako příklad výhodných rozpouštědel je možno uvést alkoholy, ethery, alifatické a alicyklické uhlovodíky a nasycené alifatické a alicyklické uhlovodíky.

Tato rozpouštědla je možno uvést jednotlivě nebo ve směsi těchto látek. Výhodná jsou alkoholová rozpouštědla nebo směsi, obsahující alkohol, zvláště výhodným rozpouštědlem je methanol.

Rozpouštědlo, které se užije při hydrogenační reakci aromatického dinitrilu, nemusí být vždy totožné s rozpouštědlem, které se užije pro aktivaci nebo regeneraci Raneyova katalyzátoru působením vodíku, avšak v případě, že se užije totéž rozpouštědlo pro aktivaci nebo regeneraci katalyzátoru i pro hydrogenaci aromatického dinitrilu, znamená to velkou výhodu vzhledem k tomu, že rozpouštědlo není zapotřebí měnit.

Rozpouštědlo se obvykle užije v množství 1 až 30, s výhodou 1,5 až 10 hmotnostních dílů, vztaženo na jeden hmotnostní díl hydrogenovaného aromatického dinitrilu.

Aby bylo možno při provádění způsobu podle vynálezu omezit vedlejší reakce a tím zlepšit selektivitu postupu, přidává se do hydrogenační reakční směsi zásada, s výhodou anorganická zásada, například hydroxid nebo uhličitán alkalického kovu nebo hydroxid nebo uhličitán kovů alkalických zemin nebo amoniak. Množství těchto látek závisí na reakčních podmínkách, například hydroxid alkalického kovu se obvykle užívá v množství 0,1 až 200 % hmotnostních, vztaženo na množství katalyzátoru.

Při provádění způsobu podle vynálezu je možno hydrogenaci aromatického dinitrilu uskutečnit při teplotě místnosti (15 až 25 °C) až 200 °C, s výhodou při teplotě 50 až 130 °C. Při teplotě nižší než je teplota místnosti se nedosáhne dostatečně rychlého průběhu hydrogenační reakce. Na druhé straně i když se hydrogenační reakce provádí při teplotě vyšší než 200 °C, není již možno pozorovat žádné zvýšení reakční rychlosti, výtěžku a selektivity. Tlak, vyjádřený jako parciální tvar vodíku se v průběhu hydrogenační reakce obvykle pohybuje v rozmezí 1 až 100, s výhodou 2 až 30 kg/cm².

Plynný vodík pro použití při provádění způsobu podle vynálezu nemusí vždy mít vysokou čistotu a může obsahovat další plyn, pokud tento plyn neovlivní podstatnějším způsobem hydrogenační reakci. Může například být přítomen inertní plyn.

Je žádoucí, aby hydrogenační reakce byla ukončena v době, kdy je vodík absorbován reakčním systémem v teoretickém množství nebo přibližně teoretickém množství, zejména 100 až 120, s výhodou 100 až 110 % teoretického množství.

Při hydrogenační reakci aromatického dinitrilu způsobem podle vynálezu dochází k účinnému převedení jen jedné ze dvou nitrilových skupin $N \equiv C-$ aromatického dinitrilu na aminomethylovou skupinu H_2N-H_2C- a tím se získá aromatický methylamin, obsahující kyanoskupinu, který nese jednu nitrilovou skupinu a jednu aminomethylovou skupinu.

Přeměna aromatického dinitrilu závisí na typu katalyzátoru a dalších podmínkách, avšak obvykle je nejméně 90, s výhodou 95 % molárních a výtěžek aromatického methylaminu s obsahem kyanoskupiny je obvykle nejméně 70, s výhodou nejméně 75 %.

Při provádění způsobu podle vynálezu se redukce aromatického dinitrilu působením vodíku provádí v přítomnosti nejméně jednoho aktivovaného Raneyova katalyzátoru, s výhodou aktivovaného v atmosféře vodíku v rozpouštědle a obsahujícího nikl a/nebo kobalt, a/nebo regenerovaného Raneyova katalyzátoru, s výhodou regenerovaného v rozpouštědle v atmosféře vodíku a v přítomnosti zásady a obsahujícího nikl a/nebo kobalt, ve výhodném provedení se kromě tohoto katalyzátoru užije nejméně jedna látka ze skupiny železo, oxid železa a hydroxid železa v množství 0,1 až 100 % hmotnostních, vztaženo na množství Raneyova katalyzátoru, čímž se dosáhne vysokého stupně přeměny při nízké teplotě a nízkém tlaku při omezení produkce diaminu, v němž by byly hydrogenovány obě nitrilové skupiny aromatického dinitrilu. Při redukci aromatického dinitrilu vodíkem se aktivovaný Raneyův katalyzátor užije v množství 0,1 až 10, s výhodou 0,5 až 5 % hmotnostních, vztaženo na množství aromatického dinitrilu a regenerovaný Raneyův katalyzátor se užije v množství 0,1 až 50, s výhodou 0,5 až 20 % hmotnostních, vztaženo na množství aromatického dinitrilu. Touto hydrogenací je možno ve vysokém výtěžku připravit aromatický methylamin s obsahem kyanoskupiny, v němž pouze jedna ze dvou nitrilových skupin je hydrogenována.

Praktické provedení vynálezu bude osvětleno následujícími příklady, které však nemají sloužit k omezení rozsahu vynálezu.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Aktivace katalyzátoru

Do autoklávu s objemem 500 ml se vloží 180 ml methanolu a 2,0 g Raneyova niklu R-2400 (W. R. Grace Co.) jako katalyzátoru. Pak se směs míchá a obsah autoklávu se zahřívá při teplotě místnosti 24 °C až do dosažení tlaku vodíku 5 kg/cm² (přetlak, stejně jako v dalších příkladech) a obsah autoklávu se 2 hodiny udržuje na teplotě 100 °C. Maximální tlak v průběhu zahřívání byl 9 kg/cm². Pak byl obsah autoklávu zchlazen na teplotu místnosti a katalyzátor byl vysrážen a oddělen.

Hydrogenační reakce

Do autoklávu s objemem 500 ml se vloží 180 ml methanolu, 1,0 g Raneyova niklu, aktivovaného svrchu uvedeným způsobem, 50 g tereftalonitrilu a 0,2 g hydroxidu sodného. Pak se počně obsah autoklávu míchat a zahřívát od běžné teploty za tlaku vodíku 10 kg/cm² k zahájení hydrogenace tereftalonitrilu. Teplota systému se udržuje na 100 °C a průtok vodíku se sleduje průtokoměrem (Kojima Seisakusho). Jakmile množství absorbovaného vodíku dosáhne 105 % teoretické hodnoty, je reakce ukončena. Reakční produkt se zchladí na teplotu místnosti, pak se katalyzátor oddělí filtrací a reakční kapalina, získaná tímto způsobem se analyzuje plynovou chromatografií při použití vnitřního standardu. Stupeň přeměny tereftalonitrilu byl nejméně 90 % molárních, výtěžek p-kyanobenzylaminu byl 80 % a výtěžek p-xylendiaminu byl 5 %.

Srovnávací příklad 1

Do autoklávu s objemem 500 ml se vloží 180 ml methanolu, 1,0 g Raneyova niklu R-2400 (W. R. Grace Co.) jako katalyzátoru bez aktivačního zpracování vodíkem, 50 g tereftalonitrilu a 0,2 g hydroxidu sodného. Pak se zahájí míchání a zahřívání obsahu autoklávu od teploty místnosti při tlaku vodíku 10 kg/cm^2 k zahájení hydrogenace tereftalonitrilu. Teplota v autoklávu byla udržována na 100°C a byl sledován průtok vodíku v průběhu času. Jakmile množství absorbovaného vodíku dosáhlo 88 % teoretického množství, došlo k zastavení reakce. Reakční směs pak byla zchlazena na teplotu místnosti. Nezreagovaný tereftalonitril zůstal v kapalné reakční směsi a byl odstraněn filtrací spolu s katalyzátorem. Získaná kapalná reakční směs byla analyzována plynovou chromatografií při použití vnitřního standardu. Výtěžek p-kyanobenzylaminu byl 47 % a výtěžek p-xylendiaminu byl 2 %. Z hmotnosti odfiltrovaného tereftalonitrilu a analýzy kapalné reakční směsi plynovou chromatografií při použití vnitřního standardu bylo vypočítáno, že přeměna tereftalonitrilu byla 68 % molárních.

Příklad 2

Regenerace katalyzátoru

Do autoklávu s objemem 500 ml se vloží 180 ml methanolu, 1,0 g Raneyova niklu, již použitého pro hydrogenaci tereftalonitrilu za podmínek, uvedených v příkladu 1 a odděleného po ukončení reakce a 0,2 g hydroxidu sodného. Pak bylo zahájeno míchání a zahřívání obsahu autoklávu při teplotě místnosti 24°C a tlaku vodíku 5 kg/cm^2 a obsah autoklávu byl udržován 2 hodiny na 100°C . Nejvyšší tlak při zahřívání byl 7 kg/cm^2 . Pak byl obsah autoklávu zchlazen na teplotu místnosti.

Hydrogenační reakce

Do autoklávu s objemem 500 ml s obsahem svrchu získaného regenerovaného Raneyova niklu se přidá 50 g tereftalonitrilu. Pak se zahájí míchání a zahřívání obsahu autoklávu od teploty místnosti a tlaku vodíku 10 kg/cm^2 k zahájení hydrogenace tereftalonitrilu. Teplota systému se udržuje na 100°C a sleduje se rychlost průtoku vodíku. Jakmile množství absorbovaného vodíku dosáhne 105 % teoretické hodnoty, je reakce ukončena. Získaný reakční produkt se zchladí na teplotu místnosti. Pak se katalyzátor odfiltruje a získaná kapalná reakční směs se analyzuje plynovou chromatografií při použití vnitřního standardu. Stupeň přeměny tereftalonitrilu byl nejméně 99 % molárních, výtěžek p-kyanobenzylaminu byl 77 % a výtěžek p-xylendiaminu byl 5 %.

Srovnávací příklad 2

Regenerace katalyzátoru

Regenerace katalyzátoru byla prováděna za obdobných podmínek jako v příkladu 2 s tím rozdílem, že nebyl přidán hydroxid sodný.

Hydrogenační reakce

Hydrogenační reakce s použitím tereftalonitrilu byla prováděna v přítomnosti takto regenerovaného katalyzátoru za obdobných podmínek jako v příkladu 2. Reakční produkt byl zchlazen na teplotu místnosti. Pak byl katalyzátor odfiltrován a získaná kapalná reakční směs byla analyzována plynovou chromatografií při použití vnitřního standardu. Stupeň přeměny tereftalonitrilu byl nejméně 99 % molárních, avšak výtěžek p-kyanobenzylaminu byl 63 % a výtěžek p-xylendiaminu byl 6 %.

Příklad 3

Aktivace katalyzátoru

Aktivace katalyzátoru se provádí obdobným způsobem jako v příkladu 1.

Regenerace katalyzátoru

Regenerace katalyzátoru se provádí obdobným způsobem jako v příkladu 2.

Hydrogenační reakce

Do autoklávu s objemem 500 ml, obsahujícího svrchu získaný regenerovaný Raneyův nikl jako katalyzátor se přidá 0,5 g aktivovaného Raneyova niklu a 50 g tereftalonitrilu. Pak se zahájí míchání a zahřívání obsahu autoklávu při teplotě místnosti a tlaku vodíku 10 kg/cm^2 k zahájení hydrogenace tereftalonitrilu. Teplota systému se udržuje na 100°C a sleduje se rychlost průtoku vodíku. Jakmile množství absorbovaného vodíku dosáhne 105 % teoretické hodnoty, je reakce ukončena. Získaný reakční produkt se zchladí na teplotu místnosti. Pak se katalyzátor odfiltruje a kapalná reakční směs se analyzuje plynovou chromatografií při použití vnitřního standardu. Rychlost přeměny tereftalonitrilu byla nejméně 99 % molárních, výtěžek p-kyanobenzylaminu byl 79 % a výtěžek p-xylendiaminu byl 5 %.

Příklad 4

Aktivace katalyzátoru

Aktivace katalyzátoru se provádí obdobným způsobem jako v příkladu 1.

Hydrogenační reakce

Do autoklávu z příkladu 1 se vloží 1,0 g svrchu aktivovaného Raneyova niklu jako katalyzátoru, 0,2 g redukovaného železa, 50 g tereftalonitrilu a 0,2 g hydroxidu sodného a hydrogenace tereftalonitrilu se provádí za týchž podmínek jako v příkladu 1. Reakční produkt se zchladí na teplotu místnosti. Pak se katalyzátor a redukované železo odfiltrují a kapalná reakční směs se analyzuje plynovou chromatografií s použitím vnitřního standardu. Stupeň přeměny tereftalonitrilu byl nejméně 99 % molárních, výtěžek p-kyanobenzylaminu byl 85 % a výtěžek p-xylendiaminu byl 4 %.

Příklad 5

Regenerace katalyzátoru

Do autoklávu s objemem 500 ml se vloží 180 ml methanolu, přibližně 1,2 g Raneyova niklu jako katalyzátoru a redukované železo po použití pro hydrogenaci tereftalonitrilu a po oddělení po ukončení reakce v příkladu 4, mimoto se přidá 0,2 g hydroxidu sodného. Pak se zahájí míchání a zahřívání obsahu autoklávu při teplotě místnosti 24 °C za tlaku vodíku 5 kg/cm² a obsah autoklávu se udržuje 2 hodiny na teplotě 100 °C. Maximální tlak v průběhu zahřívání je 6,7 kg/cm². Po ukončení reakce se obsah autoklávu nechá zchladnout na teplotu místnosti.

Hydrogenační reakce

Do autoklávu s objemem 500 ml, obsahujícího regenerovaný Raneyův nikl jako katalyzátor se přidá 50 g tereftalonitrilu a hydrogenace tereftalonitrilu se provádí stejným způsobem jako v příkladu 1. Výsledná reakční směs se zchladí na teplotu místnosti. Pak se katalyzátor a redukované

železo odfiltrují a získaná tepelná reakční směs se analyzuje plynovou chromatografií při použití vnitřního standardu. Stupeň přeměny tereftalonitrilu byl nejméně 99 % molárních, výtěžek p-kyanobenzylaminu byl 83 % a výtěžek p-xylendiaminu byl 5 %.

Příklad 6

Aktivace katalyzátoru

Katalyzátor se aktivuje stejným způsobem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se methanol, použitý pro aktivaci katalyzátoru nahradí ethanolem.

Hydrogenační reakce

Hydrogenace tereftalonitrilu se provádí stejným způsobem jako v příkladu 1. Výsledná reakční směs se ochladí na teplotu místnosti. Pak se katalyzátor odfiltruje a kapalná reakční směs se analyzuje plynovou chromatografií při použití vnitřního standardu. Stupeň přeměny tereftalonitrilu byl nejméně 99 % molárních, výtěžek p-kyanobenzylaminu byl 77 % a výtěžek p-xylendiaminu byl 5 %.

Příklad 7

Aktivace katalyzátoru

Katalyzátor byl aktivován obdobným způsobem jako v příkladu 1.

Hydrogenační reakce

Hydrogenační reakce s použitím isoftalonitrilu byla prováděna za obdobných podmínek jako v příkladu 1 s tím

rozdílem, že místo tereftalonitrilu byl užit isoftalonitril. Reakční produkt byl zchlazen na teplotu místnosti. Katalyzátor byl odfiltrován a kapalná reakční směs byla analyzována plynovou chromatografií při použití vnitřního standardu. Stupeň přeměny isoftalonitrilu byl nejméně 99 % molárních, výtěžek m-kyanobenzylaminu byl 82 % a výtěžek m-xylendiaminu byl 6 %.

Příklad 8

Aktivace katalyzátoru

Katalyzátor se aktivuje obdobným způsobem jako v příkladu 1.

Hydrogenační reakce

Hydrogenace tereftalonitrilu se provádí za obdobných podmínek jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se užije 1,5 g katalyzátoru. Vzniklá reakční směs se zchladí na teplotu místnosti. Pak se katalyzátor odfiltruje a kapalná reakční směs se analyzuje plynovou chromatografií při použití vnitřního standardu. Stupeň přeměny tereftalonitrilu je nejméně 99 % molárních, výtěžek p-kyanobenzylaminu byl 79 % a výtěžek p-xylendiaminu byl 5 %.

Referenční příklad 1

Do autoklávu s objemem 500 ml se vloží 180 ml methanolu, 1,0 g Raneyova niklu, dříve použitého pro hydrogenační reakci tereftalonitrilu způsobem podle příkladu 1 a odděleného po ukončení reakce, avšak neregenerovaného, 50 g tereftalonitrilu a 0,2 g hydroxidu sodného. Pak se zahájí míchání a zahřívání obsahu autoklávu při teplotě místnosti a tlaku

vodíku 10 kg/cm^2 k zahájení hydrogenace tereftalonitrilu. Teplota systému se udržuje na 100°C a sleduje se rychlost průtoku vodíku. Jakmile množství absorbovaného vodíku dosáhne 105 % teoretického množství, je reakce ukončena. Získaný reakční produkt se zchladí na teplotu místnosti. Katalyzátor se odfiltruje a získaná kapalná reakční směs se analyzuje plynovou chromatografií při použití vnitřního standardu. Stupeň přeměny tereftalonitrilu je nejméně 99 % molárních, avšak výtěžek p-kyanobenzylaminu je pouze 58 % a výtěžek p-xylendiaminu je 3 %.

Referenční příklad 2

Aktivace katalyzátoru

Katalyzátor se aktivuje obdobným způsobem jako v příkladu 1.

Hydrogenační reakce

Hydrogenace tereftalonitrilu se provádí stejným způsobem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se užije 0,02 g katalyzátoru a 0,005 g hydroxidu sodíku. V důsledku této změny téměř nedochází k absorpci vodíku. Stupeň přeměny tereftalonitrilu je méně než 1 % molární.

Referenční příklad 3

Aktivace katalyzátoru

Katalyzátor se aktivuje obdobným způsobem jako v příkladu 1.

22.03.99

- 23 -

Hydrogenační reakce

Hydrogenace tereftalonitrilu se provádí stejným způsobem jako v příkladu 1 s tím rozdílem, že se užije 10 g katalyzátoru, tlak vodíku v průběhu reakce je $5,0 \text{ kg/cm}^2$ a reakční teplota je 60°C .

Po ukončení reakce se teplota směsi sníží na teplotu místnosti. Katalyzátor se odfiltruje a získaná kapalná reakční směs se analyzuje plynovou chromatografií při použití vnitřního standardu. Stupeň přeměny tereftalonitrilu byl nejméně 99 % molárních, výtěžek p-kyanobenzylaminu byl 73 % a výtěžek p-xylendiaminu byl 17 %.

Zastupuje:

22.03.99

- 24 -

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby aromatických methyaminů s obsahem kyanoskupiny z aromatického dinitrilu, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako katalyzátor užije Raneyův katalyzátor, aktivovaný stykem s vodíkem v rozpouštědle.

2. Způsob regenerace Raneyova katalyzátoru, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se Raneyův katalyzátor, použitý pro výrobu aromatického methylaminu s obsahem kyanoskupiny z aromatického dinitrilu uvede do styku s vodíkem v rozpouštědle v přítomnosti zásady.

3. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako katalyzátor užije Raneyův katalyzátor, regenerovaný způsobem podle nároku 2.

4. Způsob podle nároku 1 nebo 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se aktivovaný Raneyův katalyzátor užije v množství 0,1 až 10 % hmotnostních, vztaženo na aromatický dinitril a/nebo se regenerovaný Raneyův katalyzátor užije v množství 0,1 až 50 % hmotnostních, vztaženo na množství aromatického dinitrilu.

5. Způsob podle nároku 1 nebo 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se aktivovaný Raneyův katalyzátor užije v množství 0,5 až 5 % hmotnostních, vztaženo na množství aromatického dinitrilu a/nebo se regenerovaný Raneyův katalyzátor užije v množství 0,5 až 20 % hmotnostních, vztaženo na množství aromatického dinitrilu.

6. Způsob podle některého z nároků 1, 4 a 5, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se užije Raneyův katalyzátor,

aktivovaný při teplotě místnosti až teplotě 200 °C a při parciálním tlaku vodíku 0,1 až 50 kg/cm².

7. Způsob podle některého z nároků 2 až 5, v y - z n a č u j í c í s e t í m, že se užije Raneyův katalyzátor, získaný regenerací Raneyova katalyzátoru, již použitého pro výrobu aromatického methyaminu s obsahem kyanoskupiny z aromatického dinitrilu, při teplotě místnosti až teplotě 200 °C, při parciálním tlaku vodíku 0,1 až 50 kg/cm² a v přítomnosti zásady v množství 0,1 až 100 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost regenerovaného Raneyova katalyzátoru.

8. Způsob podle některého z nároků 1 až 7, v y - z n a č u j í c í s e t í m, že se spolu s aktivovaným Raneyovým katalyzátorem a/nebo regenerovaným Raneyovaným katalyzátorem užije látka ze skupiny železo, oxid železa a hydroxid železa.

9. Způsob podle nároku 8, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se alespoň jedna látka ze skupiny železo, oxid železa a hydroxid železa užije v množství 0,1 až 100 % hmotnostních, vztaženo na množství Raneyova katalyzátoru.

10. Způsob podle některého z nároků 1 až 9, v y - z n a č u j í c í s e t í m, že se užije Raneyův katalyzátor, obsahující nikl a/nebo kobalt.

11. Způsob podle některého z nároků 1 až 9, v y - z n a č u j í c í s e t í m, že se jako Raneyův katalyzátor užije Raneyův nikl nebo modifikovaný Raneyův nikl.

12. Způsob podle některého z nároků 1 až 11, v y - z n a č u j í c í s e t í m, že se provádí v rozpouštědle, které obsahuje alkohol.

22.03.99

- 26 -

13. Způsob podle některého z nároků 1 až 11, v y -
z n a č u j í c í s e t í m, že se reakce provádí v
methanolu jako rozpouštědlo.

14. Způsob podle některého z nároků 1 až 13, v y -
z n a č u j í c í s e t í m, že se jako aromatický di-
nitril užije nejméně jedna sloučenina ze skupiny ftalo-
nitril, isoftalonitril a tereftalonitril.

Zastupuje: