

416625

PATENTE DE INVENCION

| |
|------------------------------|
| Int. Cl. ² : C07C |
| |
| |

F.C. 27-5-75

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE DIFENILAMINA Y SUS
DERIVADOS SUBSTITUIDOS"

Solicitante: SNAM PROGETTI S.p.A.

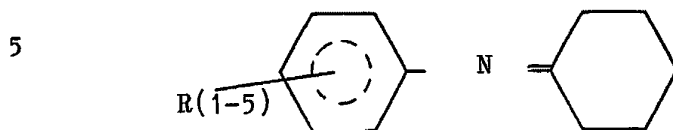
Entidad italiana, establecida en
MILAN (Italia), Corso Venezia, 16.

Prioridad: Solicitud de Patente No. 26169 A/72,
depositada en Italia en
24 de Junio de 1972.



416625

La presente invención tiene por objeto un procedimiento para la producción de difenilamina y sus derivados substituidos, partiendo de iminas del tipo



donde R es un substituyente elegido entre los grupos alquilos, H, fenil, amino, alcoxi, hidroxil ó halógeno.

Tales iminas pueden ser fácilmente sintetizadas según métodos descritos en la literatura, por ejemplo a
10 partir de aminas aromáticas (particularmente anilina y sus derivados substituidos en el anillo bencénico) y ciclohexanonas.

Se ha descubierto ahora, y ello constituye el objeto de la presente invención, que es posible obtener difenilamina y sus derivados substituidos haciendo reaccionar en
15 fase vapor la N-ciclohexiliden anilina y sus derivados con oxígeno molecular o gas conteniendo oxígeno, preferentemente constituido por aire.

La reacción es conducida a alta temperatura y puede
20 ser efectuada en presencia de diluyentes inertes como nitrógeno, argón, anhídrido carbónico, vapor de agua, benceno o hidrocarburos saturados estables en las condiciones de reacción.

La relación molar entre oxígeno e imina en la alimentación depende de la estructura de la imina, pudiendo sin
25

416625



embargo estar comprendida en 0,2:1 y 20:1, y preferentemente entre 0,8:1 y 10:1.

La reacción puese ser realizada en ausencia de materiales de contacto, o bien pueden emplearse catalizadores
5 adecuados. Ejemplos no limitativos de materiales de contacto utilizables son los normalmente utilizados como catalizadores de oxidación como sílice, alúmina, silice-alúmina, silice-aluminados, óxidos y mezclas de óxidos y compuestos
10 del sistema periódico.

Una forma de realización particularmente apropiada en la ejecución del procedimiento objeto de la invención consiste en la reacción entre una imina y oxígeno molecular o gas conteniendo oxígeno en fase vapor a una temperatura
15 comprendida entre 300 y 450°C sobre un material de contacto constituido esencialmente por sílice activa.

La reacción puede ser realizada en cualquier tipo de reactor, con lecho fijo, móvil o flúido. Un intervalo de temperatura particularmente preferido es el comprendido entre
20 400 y 450°C; la presión puede variar en un intervalo comprendido entre algunos milímetros de mercurio y 10 atmósferas, aunque se considere preferible trabajar a la presión atmosférica.

El tiempo de contacto aparante entre reactivos y catalizador es elegido en el intervalo entre 0,1 y 20 segundos,
25 particularmente entre 0,5 y 10 segundos.

Como tiempo de contacto se entiende la relación entre

416625



el volumen del reactor en el cual se lleva a cabo la reacción y el volumen de los reactivos en estado gaseoso en las condiciones de reacción.

La invención será más claramente comprendida examinando los ejemplos siguientes, los cuales no deben entenderse como limitativos de la misma, sino que tienen el único objeto de ilustrar alguna de las posibles utilidades del procedimiento del presente invento en la preparación de difenilamina y sus derivados de interés industrial.

En los ejemplos los términos conversión, selectividad y rendimiento deben interpretarse según las definiciones siguientes:

$$\text{Conversión: } \frac{\text{moles imina reaccionada}}{\text{moles imina alimentada}} \times 100$$

$$\text{Selectividad: } \frac{\text{moles difenilamina (o derivados) obtenida}}{\text{moles de imina que han reaccionado}} \times 100$$

$$\text{Rendimiento: } \frac{\text{moles difenilamina (o derivados) obtenida}}{\text{moles de imina alimentada}} \times 100$$

EJEMPLO 1

En un reactor de 37,8 mm de diámetro interno fueron cargados 600 cm³ de un catalizador constituido por sílice preparada a partir de un sol de sílice coloidal, al 30% de SiO₂, estabilizado con N H₃ (Sílice Ludox AS), por medio de atomización y extrusión en pastillas cilíndricas de 4 mm de diámetro, que fueron sucesivamente calcinadas a 500°C.

En el reactor fueron introducidos N-ciclohexiliden



416625

anilina, aire y agua en una relación 1/30/60 a 420°C con un tiempo de contacto de 5 segundos.

Se obtuvo así una conversión de la imina en un 38% con una selectividad de difenilamina del 65%.

5 EJEMPLO 2

En el mismo reactor fueron cargados 600 cm³ de un catalizador constituido por Pt (0,7%) sobre SiO₂. En el reactor fueron introducidos N-ciclohexiliden anilina, aire y agua en relación 1/7/20 a 450°C con un tiempo de contacto de 2 segundos. Se obtuvo una conversión de la imina de un 43% con selectividad de difenilamina del 50%.

EJEMPLO 3

En el mismo reactor fueron cargados 600 cm³ de un catalizador constituido por celita. Al reactor fueron enviados N-ciclohexiliden p-toluidina, aire y agua en relación 1/10/50 a 430°C con un tiempo de contacto de 2,5 segundos.

Se obtuvo una conversión del 43% con una selectividad de 4-metil difenilamina del 61%.

EJEMPLO 4

20 Al mismo reactor, con el mismo catalizador del ejemplo 3, fueron enviados N-ciclohexiliden p-cloroanilina, aire y agua en relación 1/10/50 a 410°C y 5 segundos de tiempo de contacto.

Se obtuvo 4-cloro-difenilamina con selectividad del 63% y conversión de la imina del 29%.

EJEMPLO 5

Al mismo reactor, con el mismo catalizador del ejemplo 3,



416625

fueron enviados N-ciclohexiliden p-metoxi anilina, aire y agua en relación 1/8/30 a 420°C y 3 segundos de tiempo de contacto. Se obtuvo 4-metoxi difenilamina con selectividad del 58% y conversión de la imina del 35%.

5 EJEMPLO 6

En el mismo reactor, cargado con 600 cm³ de un catalizador de composición 0,6 V₂O₅. 1 Bi₂O₃. 1,6 MoO₃ soportado al 15% sobre sílice, fueron introducidos N-ciclohexiliden anilina, aire y agua en relación 1/7/50 y un tiempo de contacto de 2 segundos a 450°C.

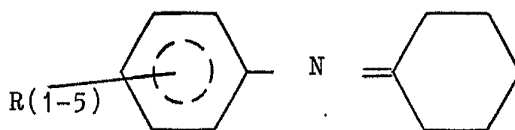
Se obtuvo difenilamina con selectividad del 46% y conversión de la imina del 48%.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamental, puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que esta invención corresponde a la Solicitud de Patente No. 26169 A/72, depositada en Italia en 24 de Junio de 1972 cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:

25 1ª.- Procedimiento para la producción de difenilamina y sus derivados sustituidos, caracterizado porque se hace reaccionar una imina de fórmula

ME



donde R es un substituyente elegido entre alquilo, H,
 fenil, amina, alcoxi, hidroxí y halógeno, con oxígeno o
 gas conteniendo oxígeno a una temperatura comprendida en-
 5 tre 300°C y 450°C.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
 caracterizado por el hecho de que la reacción es realiza-
 da en una relación molar de alimentación entre oxígeno e
 imina comprendida entre 0,2:1 y 20:1 y preferentemente en-
 10 tre 0,8:1 y 10:1.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones pre-
 cedentes, caracterizado por el hecho de que la reacción
 es efectuada en presencia de un diluyente inerte elegido
 entre nitrógeno, argón, anhídrido carbónico, vapor de agua,
 15 benceno o hidrocarburos saturados estables en las condicio-
 nes de reacción.

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones prece-
 dentes, caracterizado por el hecho de que la reacción es
 efectuada en presencia de masas de contacto elegidas entre
 20 sílice, alúmina, sílice-alúmina, sílice-aluminados, óxidos
 ó mezclas de óxidos ó compuestos de metales pertenecientes
 a los grupos tercero al octavo del sistema periódico.

5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones prece-
 dentes, caracterizado por el hecho de que la reacción es

m/e

416625



realizada a una presión variable desde pocos milímetros de mercurio a 10 atmósferas.

6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la reacción es
5 efectuada en un tiempo de contacto aparente entre reactivos y catalizador elegido en un intervalo entre 0,1 y 20 segundos, particularmente entre 0,5 y 10 segundos.

7ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE DIFENILAMINA Y SUS DERIVADOS SUBSTITUIDOS,
10 tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de ocho hojas mecanografiadas por una sola cara.

BARCELONA, 23 de Junio de 1973.

SNAM PROGETTI S.p.A.
P.P.

J. GOMEZ-ACEBO Y MODEI

~~Dr. P. Firmador W. Stöckel Stoney~~

amE