

416626

PATENTE DE INVENCION

416626

F.c. 11-6-75

Int. Cl.²: CO7CMEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA OBTENER DIFENILAMINA Y SUS DERIVADOS"

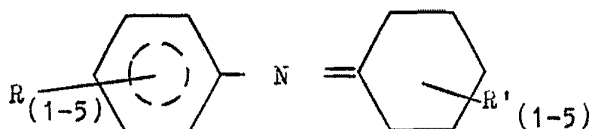
Solicitante: SNAM PROGETTI S.p.A.,  
entidad italiana, establecida en  
MILAN (Italia), Corso Venezia, 16.

Prioridad: Solicitud de Patente N° 26170 A/72,  
depositada en Italia en  
24 de Junio de 1972.

# 416626



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



5 donde R y R' son substituyentes elegidos entre los grupos alquilo, H, fenilo, amino, alcoxi e hidroxí.

Dichas iminas pueden ser fácilmente sintetizadas con métodos ampliamente descritos en la literatura, por ejemplo a partir de aminas aromáticas (anilina y sus derivados substituídos en el núcleo bencénico) y ciclohexanonas y sus derivados.

Es sabido que la difenilamina se sintetiza industrialmente haciendo reaccionar la anilina en presencia de oportunos catalizadores de autocondensación ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$ , halogenuros de amonio, ácidos minerales) en fase líquida a  $300^\circ\text{--}400^\circ\text{C}$ .  
15 Las conversiones de anilina obtenidas son del 50% con selectividades cercanas al 90%.

Un procedimiento alternativo consiste en hacer pasar anilina a  $T > 400^\circ\text{C}$  sobre catalizadores a base de alúmina o  $\text{TiO}_2$ . Las conversiones son inferiores al 20% con selectividad de aproximadamente un 90%.

20 La patente inglesa N<sup>o</sup> 989.257 de la Monsanto Chemical Company reivindica un método de síntesis de aminas aromáticas a partir de cetonas alicíclicas y aminas en presencia de

416626



un catalizador de deshidrogenización. La reacción es efectuada en fase líquida a temperatura inferior a 350° C con un método discontinuo a elevados tiempos de contacto.

Según este procedimiento es posible obtener buenos  
5 rendimientos solamente cuando se efectúa a partir de la imina sintetizada precedentemente. Ha sido descubierto ahora, y ello constituye el objeto del presente invento, que es posible obtener difenilamina y sus derivados substituidos con rendimientos elevados según un método continuo  
10 que consiste en enviar en fase de vapor, sobre un catalizador de deshidrogenación la N-ciclohexiliden anilina ó sus derivados substituidos. Los catalizadores de deshidrogenación que son preferentemente empleados son los constituidos por Ni, Pt, Pd, Cu-Cr soportados.

15 Ejemplos típicos, no limitativos, del procedimiento del presente invento pueden ser la preparación de difenilamina a partir de N-ciclohexiliden anilina, 4-metil difenilamina, de N-4 metil ciclohexiliden-anilina, 2-etil difenilamina de N-ciclohexiliden ortoetil anilina, 4-metoxi difenilamina  
20 de N-ciclohexiliden para -anisidina, 3-dimetilamino-difenilamina de N-ciclohexiliden-3 dimetilamina anilina y otros.

Según el procedimiento del presente invento la imina se hace reaccionar a temperaturas comprendidas entre 300 y  
25 500 °C sobre uno de los catalizadores indicados.

La reacción puede ser efectuada en presencia de diluyentes inertes y de hidrógeno, cuyo empleo es ventajoso con el

416626



fin de aumentar la selectividad de la reacción y la vida del catalizador.

La relación entre diluyente e imina alimentada varía de 0:1 a 100:1, preferentemente entre 20:1 y 50:1.

5 Como diluyente puede emplearse hidrógeno puro o un gas inerte puro o una mezcla de hidrógeno y de un gas inerte.

10 La presión puede variar de algunos mmHg hasta 20 atmósferas. El tiempo de contacto aparente entre reactivos y catalizador es elegido en el intervalo entre 0,01 y 20 segundos, particularmente entre 0,05 y 5 segundos.

15 Como tiempo de contacto se entiende la relación entre el volumen del reactor en el cual se lleva a cabo la reacción y el volumen de los reactantes en estado gaseoso en las condiciones de reacción.

Los siguientes ejemplos, que no deben considerarse limitativos, ilustran algunas de las posibles utilizaciones del procedimiento del presente invento en la preparación de difenilamina y sus derivados de interés industrial.

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

Conversión:  $\frac{\text{Moles de imina que han reaccionado}}{\text{Moles de imina alimentada}} \times 100$

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

# 416626



Rendimiento:  $\frac{\text{Moles de difenilamina (o su derivado) obtenida}}{\text{Moles de imina alimentada.}} \times 100$

## EJEMPLO 1

5 En un reactor de 37,8 mm de diámetro interno fueron cargados 225 cm<sup>3</sup> de un catalizador a base de Ni (14%) sobre alúmina. En el reactor fueron alimentados N-ciclohexiliden anilina, hidrógeno y nitrógeno en una relación 1/7,5/45 y un tiempo de contacto de 0,5 segundos a 370° C. Se obtuvo difenilamina con selectividad del 90% y conversión del 100%.

## 10 EJEMPLO 2

En el mismo reactor y con el mismo catalizador fueron alimentados ciclohexilidenanilina e hidrógeno en relación 1/7 y con un tiempo de contacto de 6 segundos a 425° C. Se obtuvo una selectividad de difenilamina del 55% con una conversión del 100%.

15 Puede observarse, comparando los ejemplos 1 y 2, el efecto positivo sobre la selectividad de la dilución con inerte y de la disminución del tiempo de contacto.

## EJEMPLO 3

20 En el mismo reactor y con el mismo catalizador fueron alimentados N-4 metilciclohexiliden anilina, hidrógeno y nitrógeno en una relación 1/7/30 a 39° C y 0,7 segundos. Se obtuvo 4-metil-difenilamina con selectividad del 81% y conversión del 100%.

## 25 EJEMPLO 4

En el mismo reactor y con el mismo catalizador fueron alimentados N-ciclohexiliden 2-etilanilina con hidrógeno y



416626

nitrógeno en relación 1/7/40 a 360° C y 0,6 segundos. Se obtuvo 2-etil difenilamina con selectividad del 79% y con conversión del 100%.

EJEMPLO 5

5 En el mismo reactor y con el mismo catalizador fueron alimentados N-ciclohexiliden-para-anisidina con hidrógeno y nitrógeno en relación 1/7/40 y tiempo de contacto de 0,5 segundos. Se obtuvo 4-metoxi difenilamina con selectividad del 80% y conversión del 100%.

10 EJEMPLO 6

En el mismo reactor y con el mismo catalizador fueron alimentados N-ciclohexiliden 3-dimetilamino anilina, hidrógeno y nitrógeno en relación 1/7/40 y tiempo de contacto de 0,5 segundos.

15 Se obtuvo 3-dimetilamino-difenilamina con selectividad del 78% y conversión del 100%.

EJEMPLO 7

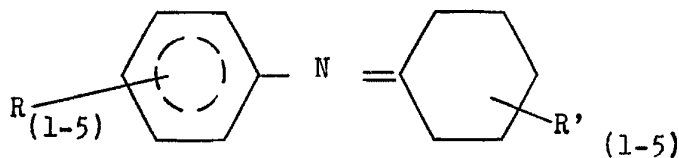
20 En el mismo reactor cargado con catalizador a base de Cu-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> fueron enviados N-ciclohexiliden anilina, hidrógeno y nitrógeno en relación 1/10/8 a 410 °C con tiempo de contacto de 3,6 segundos. Se obtuvo difenilamina con selectividad del 40% y conversión del 75%.

N O T A

25 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 descrita en la solicitud de Patente N° 26170 A/72, depositada en Italia en 24 de Junio de 1972, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor,  
 5 siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:

1ª.- Procedimiento para obtener difenilamina y sus derivados, caracterizado porque una imina de fórmula



10 donde R y R' son substituyentes elegidos entre los grupos alquilo, H, fenilo, amino, alcoxí e hidroxí, se hace reaccionar sobre un catalizador de deshidrogenación, a una temperatura comprendida entre 300 y 500 C.

15 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que la reacción se verifica en presencia de un catalizador de deshidrogenación elegido entre aquellos a base de Ni, Pt, Pd ó Cu-Cr.

20 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la reacción se efectúa en presencia de un diluyente que puede ser escogido entre hidrógeno puro, gas inerte puro o una mezcla de hidrógeno y de un gas inerte.

416626



4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la reacción es efectuada en una relación molar entre diluyente y amina alimentada comprendida entre 0:1 y 100:1 y preferentemente entre 20:1 y 50:1.

5 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la reacción es llevada a cabo en una presión variable entre algunos mmHg y 20 atmósferas.

10 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que la reacción es llevada a cabo en un tiempo de contacto aparente entre reactivos y catalizador elegido en el intervalo entre 0,01 y 20 segundos y preferentemente entre 0,05 y 5 segundos.

15 7ª.- PROCEDIMIENTO PARA OBTENER DIFENILAMINA Y SUS DERIVADOS,  
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.

GOMEZ-ACEBO Y MODEI  
P. P. firmado W. Stöckel-Sloner

ME