

431617

30 NOV. 1974

P.- 58.940
10356-803
Kb/Mcs

Int. Cl.: C07c // A01N

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION

A nombre de ESZAKMAGYARORSZÁGI VEGYMŰVEK

entidad húngara

establecida en Sajóbábony, Hungría

por:

"PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE N-ISOPROPILANILINA"

(Clase Internacional C07c)

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de N-isopropilanilina a partir de anilina y de acetona por hidrogenación catalítica en atmósfera hidrogenante en presencia de productos de adición a base de alcohol y/o de éter.

La N-isopropilanilina es un producto intermedio importante utilizado con ventaja para la producción de agentes de conservación de las plantas. La N-isopropilanilina, como alcohilarilamina secundaria, contiene un átomo de hidrógeno susceptible de reaccionar, unido al átomo de nitrógeno, y presenta un carácter básico acusado, propiedades que la hacen utilizable como materia de partida de un gran número de compuestos interesantes. Este compuesto es, además, un buen disolvente y, en comparación con otras aminas secundarias, es muy poco sensible a la temperatura. A pesar de su punto de ebullición relativamente elevado (204 a 208°C) a la presión atmosférica, la N-isopropilanilina es fácilmente destilable, lo que permite separarla de la mezcla de reacción en la que se ha utilizado como disolvente o como reactivo en exceso, y purificarla con vistas a su reutilización.

La N-isopropilanilina se puede obtener con ayuda de diferentes métodos, todos ellos a partir de anilina. Según un procedimiento conocido, la anilina se so-

mete a alcoholación en N con ayuda de bromuro de isopropilo, métodos que, por el hecho del coste elevado de los agentes de alcoholación, no pueden adaptarse a una producción en escala industrial (J. Hickenbottom; J. Chem. Soc. 1936, 992 a 994).

En los procedimientos conocidos se procede en general por adición de propileno a la anilina (R. Storch; Angew. Chemie 69, 124, -1957). La reacción es catalizada por una anilida alcalina para la obtención de la cual se hace reaccionar la anilina con un metal alcalino tal como, por ejemplo, sodio. Un inconveniente de este procedimiento es que conduce a rendimientos bajos (40 a 60%). Otro inconveniente es que requiere un tiempo de reacción importante, de una duración de varias horas, y que no ha permitido resolver de modo satisfactorio el problema de la recuperación del catalizador con vistas a su reutilización. Conviene igualmente hacer no tar que las proporciones importantes de propano que se forman en el curso de la reacción como subproductos y que, por consiguiente, reducen la conversión del propileno y aumentan el coste de la síntesis, son igualmente in convenientes.

Es igualmente posible proceder por alcoholación de la anilina con ayuda de acetona. Esta reacción se produce por regla general en atmósfera hidrogenante,

a presión elevada y en presencia de un catalizador. Aun cuando estas condiciones de reacción conducen a un mejor grado de conversión, la selectividad y el rendimiento obtenidos son todavía escasos. Para obtener la alcoholación con ayuda de acetona, es necesario disponer de masas de contacto tales como cromito de cobre o platino. Sin embargo, el cromito de cobre no permite obtener un rendimiento satisfactorio más que después de un período de tiempo extremadamente largo, del orden de 5 horas (F.S. Dovel, I & EC Prod. Res. Dev., 1, 179 a 181, (1962). No obstante, en este caso, la cantidad de acetona utilizada en exceso se hidrogena a isopropanol y, por tanto, se pierde. Asimismo, cuando se utiliza la masa de contacto formada por platino, el procedimiento no es tampoco satisfactorio. Las reacciones parásitas no deseadas pueden reducirse, por ejemplo, por el hecho del envenenamiento de los catalizadores por sulfuros (K. Turner: Chem. Proc. mayo 1968, 79-80). Un envenenamiento del catalizador provoca igualmente una reducción importante del poder de alcoholación, así como un alargamiento de la duración de la reacción. Esta sulfuración es en sí misma una reacción relativamente complicada y que entraña numerosos inconvenientes, la cual, por otra parte, debe producirse después de cada regeneración de la masa de contacto.

El procedimiento de preparación de N-isopropilanilina conforme a la presente invención evita los inconvenientes de los procedimientos conocidos y permite preparar la N-isopropilanilina de manera fácil, y de la calidad deseada, al mismo tiempo que con un buen rendimiento.

Ha sido posible comprobar que la alcohilación de la anilina por la acetona en atmósfera hidrogenante en presencia de una masa de contacto formada por platino conduce, de modo sorprendente, a una buena selectividad y a un buen rendimiento y es fácilmente realizable en escala industrial si se añade a la mezcla de reacción un producto de adición formado por uno o varios alcoholes y/o uno o varios éteres a razón de 0,01 a 10% en peso, y de modo preferible de 0,02 a 5% en peso expresados con relación al peso de la mezcla de reacción.

La presente invención tiene igualmente por objeto un procedimiento de preparación de N-isopropilanilina por alcohilación de anilina con ayuda de acetona, en atmósfera hidrogenante y en presencia de masas de contacto formadas por platino, caracterizándose este procedimiento por el hecho de que la alcohilación se produce en presencia de 0,01 a 10% en peso, y con preferencia de 0,02 a 5% en peso, expresados con relación al peso de la mezcla de reacción, de un producto de adición formado

por uno o varios alcoholes y/o uno o varios éteres.

El producto de adición no reduce la actividad de alcoholación de la masa de contacto, sino que reduce por el contrario en gran parte las posibilidades inconvenientes de hidrogenación de la acetona.

Conforme al procedimiento de acuerdo con la presente invención, es posible emplear como producto de adición cualquier alcohol o cualquier mezcla de alcoholes, aun cuando se empleen de modo preferente aquéllos que contienen de 3 a 20 átomos de carbono o sus mezclas. Los alcoholes pueden ser lineales o ramificados, primarios, secundarios o terciarios, alifáticos, aromáticos o cíclicos. Por lo que se refiere a los éteres, es posible emplear en particular cualquier éter que se haya obtenido a partir de un radical dialcohilo lineal o ramificado, de un radical alcoholarilo o de un radical alcohol-alcoholarilo lineal o ramificado, de un radical cicloalcoholarilo o de un radical cíclico. Se han obtenido igualmente resultados excelentes utilizando, de acuerdo con la presente invención, mezclas de alcoholes y/o de éteres.

De acuerdo con un modo de realización preferido de la presente invención, es preferible emplear como producto de adición una sustancia cuya temperatura de ebullición difiere de modo importante de la temperatura de ebullición elevada de la N-isopropil-anilina, de tal

modo que su separación y su reutilización puedan producirse con facilidad. Conforme a este modo de realización preferido, se emplean ventajosamente productos de adición tales como éter dietílico, alcohol butílico terciario o tetrahidrofurano.

La conversión se produce en presencia de una masa de contacto constituida por platino que, como es usual en catálisis, puede ser incorporada a cualquier soporte. De acuerdo con la presente invención, se puede emplear cualquier masa de contacto formada por platino o a base de platino disponible en el comercio (tales como carbón activo, óxido de aluminio en las formas γ y η , gel de sílice, sulfato de bario, etc.).

La alcoholación se produce en una gama de temperatura comprendida entre 100 y 250°C, con preferencia entre 140 y 220°C, en una gama de presiones comprendida entre 10 y 150 bares absolutos, y con preferencia entre 20 y 100 bares absolutos. La relación molar acetona/anilina debe estar comprendida entre 0,8/1 y 10/1, y con preferencia entre 0,2/1 y 5/1, en tanto que la cantidad de producto de adición necesaria, expresada con relación al peso total de la masa de reacción, debe estar comprendida entre 0,01 y 10% en peso, y con preferencia entre 0,02 y 5% en peso.

El procedimiento de acuerdo con la presente

invención puede llevarse a cabo tanto de modo continuo como de modo discontinuo. Si se procede por cargas sucesivas (método denominado en "batch"), los reactivos, el catalizador y el producto de adición se introducen en un reactor apropiado en el que se instaura la presión adecuada de hidrógeno; el reactor se calienta a continuación a la temperatura pescria. El hidrógeno consumido en el curso de la reacción se reemplaza periódicamente. El desarrollo de la reacción se determina a intervalos regulares por medio de toma de muestras. Una vez que se ha alcanzado el grado de conversión deseado (es decir, por ejemplo, una vez que se ha detenido el consumo de nítrógeno), se interrumpe el calentamiento y se deja luego que se enfríe el reactor, recuperándose por último el producto de acuerdo con los métodos conocidos.

En los procedimientos continuos, el reactor, previamente purificado de toda traza de herrumbre y lleno de una masa de contacto granular, se alimenta con hidrógeno hasta la obtención de la presión deseada, y luego se inicia el calentamiento. Una vez que se ha alcanzado la temperatura a la que debe producirse la reacción, se introduce en el reactor la mezcla de reacción líquida, el producto de adición y una cierta cantidad suplementaria de hidrógeno. Los productos de la reacción van a parar a un recipiente en el que se pueden llevar a cabo los

tratamientos ulteriores de acuerdo con los métodos conocidos.

5 El producto de adición se puede introducir en la masa de contacto en la forma de una mezcla con los productos de partida o en una forma independiente. En este último caso, la masa de contacto debe barrerse periódicamente con ayuda del producto de adición, mientras que según la primera variante el procedimiento se puede efectuar de un modo totalmente continuo. En el caso de tal
10 funcionamiento continuo, la velocidad de introducción puede ser del orden de 2 vol/vol. l./hora, lo que conduce a un rendimiento que sobrepasa el 95% y a la hidrogenación del 10% como máximo de la acetona en exceso.

15 El producto de adición de acuerdo con la presente invención debe emplearse con preferencia en los procedimientos continuos. El producto de adición reduce de manera apreciable la eventual hidrogenación de la acetona, lo que no conduce más que a una pérdida de acetona del orden de algunas unidades por ciento, y por tanto a
20 un consumo de materia prima más interesante. El desarrollo térmico de la reacción es menos exotérmico que en el caso de la alcoholación sin producto de adición. La actividad de la masa de contacto permanece estable durante un gran período de tiempo no haciéndose sentir una reducción de esta actividad más que después de un período de
25

funcionamiento del orden de 500 horas aproximadamente.

Otra ventaja de la presente invención es la que la cantidad de hidrógeno necesaria para la alcoholación se ha reducido notablemente.

5 Otros objetivos y ventajas de la presente invención aparecerán durante la lectura de la descripción y de los ejemplos que siguen, los cuales se dan con una finalidad no limitativa.

EJEMPLO 1

10 En un reactor de acero inoxidable constituido por un tubo que tiene un volumen de 1000 ml y un diámetro de 45 mm, provisto de una camisa de calentamiento eléctrico, se introducen 500 ml de una masa catalítica formada por un soporte de óxido de aluminio γ que contiene 1% de platino. Se introduce en este reactor una mezcla formada por anilina y acetona según una relación molar 1/4 y que contiene además 5% de alcohol butílico terciario, con un caudal de 1 litro/litro x hora. La temperatura de reacción se mantiene a 160°C, en tanto que la presión de hidrógeno se lleva en el reactor a 50 bares absolutos. Se recogen 5000 g de producto, el cual, después de secado, se trata en una columna con vistas a la obtención de dos fracciones, respectivamente denominadas a y b, cuyos puntos de ebullición son inferior a 100°C y superior a 100°C.

15

20

25

Estas fracciones tienen las composiciones siguientes:

a : fracción cuyo punto de ebullición es inferior a 100°C:

| | | |
|---|----------------------------|---------------|
| 5 | acetona | 89,3% en peso |
| | isopropanol | 3,7% en peso |
| | alcohol butílico terciario | 7,0% en peso. |

b : fracción cuyo punto de ebullición es superior a 100°C:

| | | |
|----|--------------------|---------------|
| 10 | N-isopropilanilina | 96,0% en peso |
| | anilina | 3,1% en peso |
| | diversos | 0,9% en peso. |

EJEMPLO 2

15 Con ayuda del mismo aparato utilizado en el ejemplo 1, y en las mismas condiciones, se trata la misma mezcla anilina/acetona, conteniendo el reactor sin embargo como producto de adición 2% en peso de tetrahydrofurano.

20 Después de la separación de los productos de reacción en dos fracciones, se comprueba que éstas tienen las composiciones siguientes:

a : fracción cuyo punto de ebullición es inferior a 100°C:

| | | |
|----|------------------|---------------|
| 25 | acetona | 93,3% en peso |
| | isopropanol | 4,1% en peso |
| | tetrahydrofurano | 2,6% en peso |

b : fracción cuyo punto de ebullición es su
perior a 100°C:

| | |
|--------------------|---------------|
| N-isopropilánilina | 96,7% en peso |
| anilina | 2,7% en peso |
| diversos | 0,6% en peso |

5

EJEMPLO 3

Se opera como en el método del ejemplo 1, con la diferencia, sin embargo, de que la mezcla de reacción que se introduce en el reactor contiene un producto de adición constituido por 6% en peso, con relación a la mezcla de reacción, de ciclohexanol. Se obtienen dos fracciones que tienen la composición siguiente:

10

a : fracción cuyo punto de ebullición es inferior a 100°C:

15

| | |
|--------------|---------------|
| acetona | 85,5% en peso |
| isopropanol | 6,6% en peso |
| ciclohexanol | 7,9% en peso |

b : fracción cuyo punto de ebullición es superior a 100°C:

20

| | |
|--------------------|---------------|
| N-isopropilánilina | 98,1% en peso |
| anilina | 1,5% en peso |
| diversos | 0,4% en peso |

EJEMPLO 4

25

Se opera como en el método del ejemplo 1, con la diferencia, sin embargo, de que la mezcla de reacción

introducida en el reactor contiene 5% en peso de éter isopropílico que forma el producto de adición. Se obtienen dos fracciones que tienen la composición siguiente:

- 5 a : fracción cuyo punto de ebullición es inferior a 100°C:
- | | |
|-------------------|---------------|
| acetona | 87,7% en peso |
| isopropanol | 6,0% en peso |
| éter isopropílico | 6,3% en peso. |
- 10 b : fracción cuyo punto de ebullición es superior a 100°C:
- | | |
|--------------------|---------------|
| N-isopropilánilina | 98,5% en peso |
| anilina | 1,0% en peso |
| diversos | 8,5% en peso. |

15 EJEMPLO 5

Este ejemplo se da a título de ejemplo testigo y, aun cuando se lleva a cabo de acuerdo con el método del ejemplo 1, no se introduce producto de adición alguno en el reactor. Se obtienen dos fracciones que tienen la composición siguiente:

- 20 a : fracción cuyo punto de ebullición es inferior a 100°C:
- | | |
|-------------|---------------|
| acetona | 51,2% en peso |
| isopropanol | 48,8% en peso |
- 25 b : fracción cuyo punto de ebullición es supe

rior a 100°C:

| | |
|--------------------|---------------|
| N-isopropilánilina | 97,1% en peso |
| anilina | 1,5% en peso |
| diversos | 1,4% en peso |

5 Bien entendido, la invención no se limita a los modos de realización representados, sino que la misma es susceptible de otras numerosas variantes accesibles al experto en la técnica, de acuerdo con las aplicaciones de que se trate, sin apartarse del espíritu de
10 la invención.

15

REIVINDICACIONES

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Introducción, por DIEZ años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

25 1a.- Procedimiento de preparación de N-isopropilánilina por alcoholación de anilina con ayuda de

acetona, en atmósfera hidrogenante y en presencia de ma
sas de contacto formadas por platino, caracterizado por
el hecho de que la alcoholación se produce en presencia
de 0,01 a 10% en peso, y con preferencia de 0,02 a 5%
5 en peso, expresado con relación al peso de la mezcla de
reacción, de un producto de adición formado por uno o va
rios alcoholes y/o uno o varios éteres.

2a.- Un procedimiento de acuerdo con la rei
vindicación 1a, caracterizado por el hecho de que el al
10 cohol es lineal o ramificado, primario, secundario o ter
ciario, alifático, aromático o cíclico.

3a.- Un procedimiento de acuerdo con la rei
vindicación 2a, caracterizado por el hecho de que el al
cohol está formado por uno o varios alcoholes que contie
15 nen de 3 a 20 átomos de carbono.

4a.- Un procedimiento de acuerdo con una cual
quiera de las reivindicaciones 1a a 3a, caracterizado por
el hecho de que el éter es uno o varios de los éteres ob-
tenidos a partir de un radical dialcohilo lineal o rami-
20 ficado, de un radical alcoholarilo lineal o ramificado, de
un radical cicloalcoholarilo o de un radical cíclico.

5a.- Un procedimiento de acuerdo con una cual
quiera de las reivindicaciones 1a a 4a, caracterizado por
el hecho de que la alcoholación se efectúa a una tempera-
25 tura comprendida entre 100 y 250°C y con preferencia entre

140 y 220°C.

6a.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1a a 5a, caracterizado por el hecho de que la presión está comprendida entre 10 y 5 150 bares absolutos, y con preferencia entre 20 y 100 bares absolutos.

7a.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1a a 6a, caracterizado por el hecho de que la relación molar acetona/anilina está 10 comprendida entre 0,8/1 y 10/1, y con preferencia entre 0,2/1 y 3/1.

8a.- "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE N-ISO-PROPILANILINA".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an 15 tecedede, y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diez y seis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 NOV. 1974

P. A,

Oscar de Elizaburu
Por Poder.

