

ÖZET

N-METİL-PARA-ANİSİDİNİN SELEKTİF ÜRETİMİNE YÖNELİK YÖNTEM

- 5 “N-metil-para-anisidinin selektif sentezine yönelik yöntem” buluşu, kimyasal teknoloji prosesleri ile, diğer bir deyişle aromatik aminlerin ve nitro bileşiklerin katalitik alkilasyonu ile ilgilidir. Buluş, heterojen katalizör üzerinde hidrojen varlığında veya hidrojen olmaksızın para-anisidin (para-amino anisol; para-metoksianilin) veya para-nitro anizolden (1-metoksi-4-nitrobenzen) ve
- 10 metanolden N-metil-para-anisidin (N-metil-para-metoksianilin; N-metil-para-amino anisol) sentezine yönelik yöntem ile ilgilidir. Önerilen yöntem, anilin ve 14-metilanilini elde etmeye yönelik kullanılan mevcut proses tesislerinin kullanılmasına olanak sağlar. Buluş amacı, son derece kazançlı endüstri ölçekli imalat prosesinin düzenlenmesine olanak sağlayan en az %98 saflığa ve yüksek
- 15 çıktıya sahip N-metil-para-anisidini üretmek üzere olasılık sağlamaktır.

İSTEMLER

1. N-metil-para-anisidinin sentezine yönelik bir prosestir, aşağıdaki adımı içerir: düzeltme yoluyla ürünlerin sonraki izolasyonu ile bir hidrojen ve nitrojen buharı içinde 180-260°C'lik bir sıcaklıkta ve atmosferik basınçta baryum, kalsiyum veya çinkonun oksitleri ile modifiye edilmiş Raney nikeli ve bakır-kromiyum katalizöründen oluşan gruptan seçilen bir hidrojen giderici katalizör üzerinde bir buhar fazında para-nitroanisolün ve/veya para-anisidinin N-alkillenmesi.
2. İstem 1'e göre prosestir, burada N-metil-para-anisidin, para-nitroanisolden üretilir.
3. İstem 1'e göre prosestir, burada N-metil-para-anisidin, para-anisidinden üretilir.
4. İstem 1'in prosesidir, burada katalizör, aşağıdaki bileşime sahiptir: CuO - %55; ZnO - %10,5; Cr₂O₃ - %13,5; Al₂O₃ - geri kalanı.
5. İstem 1'in prosesidir, burada katalizör, aşağıdaki bileşime sahiptir: CuO - %25-45; BaO - %2- 10; TiO₂ - %15-35; Cr₂O₃ - geri kalanı.
6. İstem 1'in prosesidir, burada katalizör, aşağıdaki bileşime sahiptir: CuO - %12-19; MnO - %2-3; Cr₂O₃ - %1,0-1,4; Fe₂O₃ - %1,0-1,4; Co₃O₄ - %0,5-0,8; Al₂O₃ - geri kalanı.
7. İstem 1'in prosesidir, burada BASF Cu-E403TR katalizörü, takip eden bileşim ile kullanılır: bakır kromit - %67-71, bakır - %11-15, bakır oksit - %8-21, grafit - %0 - 4, kromiyum (3+) oksit - %0-3.

8. İstem 1'in prosesidir, burada BASF Cu-0203T 1/8 katalizörü, takip eden bileşim ile kullanılır: bakır oksit - %75-100, kromiyum (3+) oksit - %0.1-1.
- 5 9. İstem 1'in prosesidir, burada BASF Cu-E406 TR katalizörü, aşağıdaki bileşim ile kullanılır: Cu - %36, Cr - %31, Ba - %6.
- 10 10. İstem 1'in prosesidir, burada N-alkilasyon prosesi, para-nitroanisol ve/veya para-anisidin ile bir 0,005-0,1: 1 molar oranda trietilaminin varlığında gerçekleştirilir.

TARİFNAME
N-METİL-PARA-ANİSİDİNİN SELEKTİF ÜRETİMİNE YÖNELİK
YÖNTEM

- 5 Buluş, kimyasal teknoloji prosesleri ile, diğer bir deyişle aromatik aminlerin ve nitrobileşiklerin katalitik alkilasyonu ile ilgilidir.

Buluş, rektifikasyon yoluyla ürünlerin sonra izole edilmesi ile 180-260°C'lik bir sıcaklıkta baryum, kalsiyum veya çinkonun oksitleri ile modifiye edilmiş bir
10 bakır-kromiyum veya Raney nikel katalizörü üzerinde hidrojen veya nitrojenin varlığında para-anisidin (para-amino anisol; para-metoksianilin) veya para-nitro anisol (1-metoksi-4-nitrobenzen) ve metanolden N-metil-para-anisidinin (N-metil-para-metoksianilin; N-metil-para-amino anisol) sentezi ile ilgilidir.

- 15 Önerilen yöntem, anilin ve 14-metilanilin imalatı ile ilgilenen mevcut proses tesislerinin kullanılmasına olanak sağlar.

Günümüzde N-metil-para-anisidin, motor yakıtına vuruntu önleyici katkı maddesi olarak kullanılır [Pat. 2 309 944, Rusya Federasyonu, IPC C07C217/82,
20 C07C235/24, C10L1/223, C10L1/224. Para-methoxyaniline derivatives that increase resistance of hydrocarbon fuel to detonation, and fuel composition (alternatives) / Yu. Ivanov, A. Frolov et al. - başvurusu yapılan 12.04.2006, 10.11.2007, Bul. No 31'de yayınlanan No 2006111933/04].

- 25 Basit, kompleks eter olan N-metil-para-anisidinin özgün özellikleri hesaba katılarak, benzine katkı maddeleri olarak uygulanması oldukça umut vericidir; ve bu sadece, endüstriyel ölçekli imalatın yokluğu ile kısıtlanır.

Bu bağlamda N-metil-para-anisidin sentezine yönelik uygun maliyetli endüstriyel
30 yöntemin geliştirilmesi önemli bir görevdir.

N-metil-para-anisidin sentezine yönelik proses bilinir[Pat. 2 309 944, Rusya Federasyonu, IPC C07C217/82, C07C235/24, C10L1/223, C10L1/224. Paramethoxyaniline derivatives that increase resistance of hydrocarbon fuel to detonation, and fuel composition (alternatives) / Yu. Ivanov, A. Frolov et al. - 5 12.04.2006'da başvurusu yapılan, 10.11.2007, Bul. No 31'de yayınlanan No 2006111933/04], bu belge N-metil-para-anisidinin fiili olarak sentezlendiğine dair güvenilir kanıtları içerir. Sonuçlar, bu yapıyı doğrulayan fiziksel-kimyasal ve spektral çalışmasından sonra verilir. Bu belgede N-metil-para-anisidin sentezinin iki yolu açıklanır: sülfürik asit ile kaynatma, sodyum hidroksit ekleme ve ayrıca 10 tolüen tarafından özütlemeye aynı zamanda tahmin edilen değerden %50 çıktı ile dimetilsülfat, sodyum hidrokarbonat, sodyum veya potasyum hidroksit kullanılarak [Weygand-Hilgetag. Experimental methods in organic chemistry. - Moskova: Chemistry, 1964. - 944 p.] içinde açıklanan yolun kullanılması yoluyla N-metil-para-anisidinden. Bunun ile birlikte bu sentez prosesleri, endüstriyel 15 ölçekte N-metil-para-anisidin sentezine yönelik preparatiftir ve kabul edilebilir değildir.

Periyodik ve patent literatürünün değerlendirilmesi, N-alkil-para-anisidin sentezinin prosesini açıklayan belgenin bulunmasına olanak sağlamıştır. Belgede 20 [Buluşçu belgesi 166036 USSR, IPC C07c. Method of producing N-alkyl-P-anisidines / L. Skripko (USSR). - 29.11.1962'de başvurusu yapılan; 10.11.1964, Bul. No 21-2c'de yayınlanan №805087/23-4] yöntem, alifatik alkolle ile para-anisidin alkilasyonuna yönelik olarak önerilir. Buna göre alkilasyon, geriakım yoğunlaştırıcı ile ve Raney nikeli kullanılarak alifatik alkol içinde para-anisidin 25 solüsyonunun kaynatılması sırasında gerçekleştirilmiştir. Proses sıcaklığı, para-anisidin solüsyonunun özellikle alifatik alkolün kaynama sıcaklığı ile tanımlanmıştır. Bu şekilde N-amil-para-anisidin, N-desil-para-anisidin, N-sikloheksil-para-anisidin elde edilmiştir. Hedef ürün çıktısı, tahmini değerden %91.5-98.3 olmuştur.

30

İyi sonuçlar vardır; ancak elde edilen değerlerin, önemli ölçüde fazla olabildiği

belirtilmelidir. Aslında alkilleştirilen ürünlerin çıktısı, saf N-alkilanisidinleri izole etmek üzere bir fırsat oluşturmayan basit katalizör distilasyonunun sonuçları üzerine buluşçunun belgesinde tanımlanmıştır.

- 5 Bir hedef yöntem değerlendirmesi yapmak üzere ayrıca, katalizör performans süreci (aynı katalizör yükü başına deney tekrar sayısı) hakkında veri eksikliği vardır; katalizör tüketimi, bu veriler olmaksızın kabul edilemez şekilde yüksektir.

- 10 Amaçlara yönelik kullanımı imkansız hale getiren bu prosesin temel dezavantajı, metanol içinde para-anisidin solüsyonunun, metanol dehidrasyonunun meydana gelmediği ve buna bağlı olarak metilasyonun yer almadığı 100°C altındaki bir sıcaklıkta kaynamasıdır.

- 15 Para-anisidinin veya para-nitroanisolün N-metilasyonu ile ilgili bilgi eksikliği, yeteri kadar tam açıklanan amaca benzer yapıya sahip N-alkilleştirilen anilinlerin sentezine dikkat etmeye teşvik etmiştir. Aynı zamanda para-anisidin içindeki nitrojen nükleofilisitenin, anilin içinde önemli ölçüde daha yüksek olduğu ve buna bağlı olarak para-anisidinin, N-alkilasyona ve N,N-dialkilasyona daha yüksek reaksiyon kapasitesine sahip olduğu anlaşılmıştır. Bu durum, para-anisidin veya
- 20 para-nitroanisolün N-metilasyonuna anilinlerin N-alkilasyonu sırasında elde edilen verileri aktarmak üzere belirli sınırlamalar koyar. Para-anisidinin eterik doğası, eter hidrolizi ile sonuçlanan N-alkilasyon yöntemlerini kullanmaya olanak vermeyen ikinci sınırlamadır.

- 25 Yukarıdaki sınırlamalar hesaba katılarak, N-alkilleştirilen aminlerin sentezi ile ilgili aşağıdaki veriler göz önünde tutulmuştur.

- Yöntem, reaksiyon ürününün ayrıca izolasyonu ile katalizöre doğru, 3-4 kat fazla şekilde alınan anilin ve alkol buharlarının birlikte geçirilmesi yoluyla 200-
- 30 250°C'lik bir sıcaklıkta %2-5 nikel oksit ile kaplanan alüminosilikat katalizörü üzerinde alkoller ile gaz-faz anilin alkilasyonuna yönelik olarak bilinir. Mono ve

5 dialkylanilinlerin çıktısı %95-98'dir. İzopropil, izobütil, bütil, nonil alkollerin türevleri elde edilmiştir [Buluşçu belgesi 666167 USSR, C07c 85/06, C07c 87/50, A01 N5/00. Process for N-alkyl anilines synthesis / G. Esipov, A. Yazlovitskiy, N. Onischenko, I. Kishkovskaya (USSR). - 10.05.1977'de başvurusu yapılan; 05.06.1979. Bul. No N° 21-3c'de yayınlanan No 2484138/23-04].

10 Prosesin, monoalkilaminlere doğru bu reaksiyonun katmasına olanak vermediğinin belirtilmesi nedeniyle bu kabul edilebilir değildir. N-metil-para-anisidini üretmek üzere bu uygulama durumunda bu durum, daha kötü hale gelebilir. Ayrıca reaksiyonda kullanılan katalizör asidiktir, bu durum para-anisidin eterik grubun hidrolizini arttırabilir.

15 Proses, anilin ve N-metilanilin ile sonuçlanan NTK serisinin heterojen bakır-kromiyum endüstriyel katalizörü üzerinde fazlı fazda nitrobenzen, metanol ve hidrojen anilin ve N-metilanilinin sentezine yönelik olarak bilinir. N-metilanilin ve anilin çıktısı, nitrobenzen olarak %95 ifade edilir [Pat. 2135460, Rusya Federasyonu, IPC⁶ C07C209/36, C07C209/16, C07C211/46, C07C211/48. Co-production of aniline and N-methylaniline / Yu. Batrin, Yu. Nikolaev et al. - 16.12.1997'de başvurusu yapılan, 27.08.1999'da yayınlanan No 97120738/04].

20

Bu yöntem ilgi çekicidir ve daha ucuz yeni materyallerin uygulanmasının hedef ürünü üretmesine olanak sağlar. Bunun ile birlikte, katalizör yıkımı ile sonuçlanan herhangi bir katalizör katmanındaki yüksek termal yük, prosesin önemli dezavantajıdır, dolayısıyla prosese yönelik olarak kullanılabilen katalizörlerin aralığı önemli ölçüde daralır. Ayrıca göreve uygulandığı üzere yüksek sıcaklık, para-anisidin ve N-metil-para-anisidin içinde eterik grubun hidrolisini arttırabilir. Yukarıda bahsedilen eksiklikler, içinde aromatik nitrobileşiklerin, ham materyal olarak kullanıldığı tüm sentez proseslerine yönelik olarak yaygındır. Tersiyer amin safsızlığının artırılmış içeriği ayrıca, özellikle ilk temas süresi sırasında yaygın bir eksikliktir.

25

30

Geliştirilmiş proses, arttırılmış sıcaklıkta buhar fazında metil ile karşılık gelen nitrobileşiklerin azaltılması yoluyla N-metil süstitüe aromatik aminleri üretmek üzere bilinir. Proses, ağırlıkça %0.3-10 miktarında nikel, paladyum veya platinyum ile modifiye edilen endüstriyel bakır içeren katalizör Virgon, C-40 veya

5 NTK-10-7F varlığında gerçekleştirilir. Proses genel olarak, 200-260°C'lik bir sıcaklık, atmosferik basınç ve ilk karışım içinde metanol ile aromatik nitrobileşik arasındaki oran, 1:1 ile 5:1 arasında tutulurken metanol ve aromatik nitrobileşikleri içeren likit ilk karışımın 0.5-2.5 saat⁻¹'lik akış hızında gerçekleştirilir. Aromatik aminlerin toplam çıktısı, %99.5'tir, ürün kapasitesi 0.4-

10 1.3 (g/g)*saattir. Kullanılan reaktiflerin oranına bağlı olarak proses, reaksiyon sırasında elde edilen N-metil süstitüeli ve süstitüesiz aromatik aminlerin oranının değiştirilmesine olanak sağlar [Pat. 2207335, Rusya Federasyonu, IPC⁷C07C211/48, C07C211/46, C07C209/36. Synthesis process for aromatic amines by reduction of corresponding nitro compounds / V. Vinokurov, V. Stytsenko et al. - 28.04.2001'de başvurusu yapılan, 27.06.2003'te yayınlanan No

15 2001111547/04].

Platinyum metal ile modifiye edilen maliyetli katalizörün uygulanması, önceki proseste listelenenlerden ayrı bu yöntemin bir diğer dezavantajıdır. Bu tür

20 katalizörün uygulanması, sadece patentte belirtilmeyen arttırılmış hizmet ömrü ile düzeltilebilir.

Geliştirilmiş proses, 220-260°C'lik bir sıcaklıkta bakır içeren katalizörler üzerinde formaldehit kullanılarak nitrobenzenin veya metanol ile karışımının alkilasyonu

25 yoluyla N-metilanilin sentezine yönelik olarak bilinir. Nitrobenzen ile alkilleyici ajan arasındaki molar oran genel olarak 1:(2.5-6.0) olur; ve alkilleyici ajan içinde formaldehit ile metanol arasındaki optimum oran, manganez, kromiyum, demir ve bir taşıyıcı olarak alüminyum oksit üzerinde kobalt oksitler ile arttırılan oksidik bakır içeren katalizörler üzerinde 1:1'dir. Aynı zamanda formaldehit, molar oran

30 nitrobenzen:hidrojen = 1:(3.0-6.0)'de hidrojen varlığında aköz solüsyonu olarak kullanılabilir. Önerilen proses, teknolojiyi basitleştirme ve değerini düşürmeyi ve

%100'e kadar nitrobenzen dönüşüm derecesinde enerji tüketimini ve hedef ürün çıktısını (N-metilanilin) %80-88 azaltmayı mümkün hale getirir. [Pat. 2240308, Rusya Federasyonu, IPC C07C211/48, C07C209/26. Synthesis process for N-methylaniline / B. Gorbunov, S. Slepov et al. -07.03.2003'te başvurusu yapılan, 5 20.11.2004'te yayınlanan No 2003106495/04].

Formaldehit aköz solüsyonun uygulanması, önemli bir dezavantajın, üretim prosesini maliyetli aynı zamanda formaldehiti polimerizasyona eğilimli hale kaçınılmaz şekilde getiren büyük su miktarını ortadan kaldırmak üzere ihtiyaç ile 10 sonuçlandırıldığı procestir.

Proses, çinko ve kromiyum bileşiklerini içeren bakır içeren katalizör üzerinde gazlı fazda nitrobenzen, metanol ve hidrojenden N-metilanilin sentezine yönelik olarak bilinir.

15 Bu durumda proses, iki seri halinde bağlanan kontak reaktörlerinde iki faz sırasında gerçekleştirilir. Nitrobenzen ve metanol, bir karışım olarak veya ayrı olarak her bir reaktör içine beslenir; nitrobenzen birinci reaktör içine beslenirken metanol ikinci reaktör içine beslenir. Katalizör, katman katman birinci reaktör içine yüklenir, dolayısıyla "cephe katman" oluşturulur, burada sıcaklık 350°C'yi 20 aşmamalıdır ve burada hacim, toplam katalizör hacminin %10-50'sidir. Birinci reaktörde kullanılan katalizör, takip eden bileşime sahiptir: bakır oksit - ağırlıkça %37-40, kromiyum oksit - ağırlıkça %18-20, çinko oksit - ağırlıkça %20, alüminyum oksit - geri kalan. İki reaktörde, takip eden bileşim ile bakır içeren katalizör kullanılabilir: bakır oksit - ağırlıkça % 21.4-26.4, kromiyum oksit - 25 ağırlıkça % 3.4-5.8, alüminyum oksit - ağırlıkça % 3.3-22.3; bakır ve çinko kromit (empirik formül $Zn_xCu_yCr_2O_4$, burada $x=0.8-10$; $y=0.4-0.9$) - ağırlıkça %54.5-71.9 [Pat. 2263107, Rusya Federasyonu IPC⁷ C07C211/48, C07C209/26. Two-stage method for N-methylaniline synthesis / B. Gorbunov, A. Utrobin et al. - 22.10.2003'te başvurusu yapılan, 27.10.2005'te yayınlanan No 2003131054/04]. 30 Bu prosesin temel eksikliği, işlem sırasında değişen farklı performansa sahip iki reaktörün işlemi uyumlu hale getirirken karmaşıktır.

Proses, nitrobenzenin veya bunun anilin ile karışımının indirgeyici alkilasyonu yoluyla N-metilanilin sentezine yönelik olarak bilinir. Alkilasyon, oksidik bakır-kromiyum katalizörü üzerinde metanol kullanılarak gazlı fazda gerçekleştirilir.

- 5 Sentez sırasında indirgeyici alkilasyon, su ile metanol buhar faz yoğunlaştırma yoluyla elde edilen yaklaşık 3:1 bir molar oranda hidrojen ve karbon dioksitin karışımında yer alır. Ayrı bir kontak reaktörü içinde hazırlanan hidrojen ve karbon dioksidi içeren karışım indirgeyici alkilasyona sağlanır. [Pat. 2275353, Rusya Federasyonu, IPC C07C209/36, C07C211/48. Process for N-methylaniline synthesis / B. Gorbunov, S. Slepov et al. - 15.03.2004'te başvurusu yapılan, 27.04.2006'da yayınlanan No 2004107764/04]. Proses eksikliği, belirgin pozitif sonuçlar olmaksızın katalitik tesisin karmaşıklığıdır. Boşaltmadan önce katalizör hizmet ömrü bilinmez.
- 15 Geliştirilen proses, anilinin indirgeyici N-alkilasyonu yoluyla N-metilaniline yönelik olarak bilinir. Önerilen proses, bakır oksidin eşdeğerinde ağırlıkça %9-60 bakır içeriği ile bakır içeren katalizörler üzerinde arttırılmış sıcaklıkta, genel olarak 180-280°C'de uygulanır. Proses, 180-200°C'de katalizör indirgemesi ve ayrıca, düzeltme kullanılarak katalizörden hedef ürünün izolasyonunu içerir.
- 20 Proses, hidrojen yerine harcanan gazlar içinde gerçekleştirilir; bu gazlar ayrıca, katalizör indirmeye yönelik olarak kullanılır. [Pat. 2270187, Rusya Federasyonu, IPC C07C209/36, C07C211/48. Method for N-methylaniline synthesis / V. Golovachev, V. Dogadaev. - 14.04.2004'te başvurusu yapılan, 20.02.2006'da yayınlanan No 2004111480/04]. Önceki prodesteki gibi katalizör hizmet ömrü bilinmez.
- 25

- Proses, alkilleştirilen anilinin likit faz katalitik sentezine yönelik olarak bilinir. Anilin, 55--65°C'lik bir sıcaklıkta ve 0.2-0.4 MPa'lık basınçta etil veya metil alkol içinde hareket ettirilebilir olmayan paladyum katalizörü üzerinde hidrojenin varlığında bir anilin:formalin = 1.6/1.1 oranında formalin ile alkilleştirilir. Proses, 120-160 dakika⁻¹ olan sallanma frekansı ile sallama cihazı üzerinde sabitlenen
- 30

silindirik reaktör içinde gerçekleştirilir. Gözenekli ambalajlı selüler paladyum katalizörü, reaktörün orta parçası içine konulur; bu aktif katman, paladyum nanopartiküller ile modifiye edilir; bu %70-95 gözenekliliğe ve %1.8-3.7 paladyum içeriğine sahiptir. Hidrojen, reaktör kapağı üzerinde konumlandırılan uç içinden beslenir. Bu yöntem, enerji tüketimini ve yan ürün kalitesini azaltmak üzere olarak sağlar. [Pat. 2270831, Rusya Federasyonu, IPC C07C211/48, C07C209/26, B01J23/44, B01J35/04. Process for liquid-phase catalytic alkylation of aniline / A. Revina, A. Kozlov et al. - 18.11.2004'te başvurusu yapılan, 27.02.2006'da yayınlanan No 2004133550/04]. Proses dezavantajı olarak, monometilanilin ile düşük selektivite belirtilmelidir. Özellikle proses, bu nedenden dolayı bir anilin:formalin = 1.6:1.1 oranında formalinsizlik ile gerçekleştirilir ve bu, herhangi bir şekilde selektiviteyi arttırmaya çalışır. Katalizör oldukça maliyetlidir; ve bunun maliyeti, bu prosesi endüstriyel uygulamaya yönelik tamamen uygunsuz hale getirir.

Proses, aromatik aminin likit faz katalitik alkilasyonuna yönelik olarak bilinir. Bu, heterojen bir katalizör üzerinde 50-70°C'lik bir sıcaklıkta hidrojen ve düşük alkollerin varlığında aromatik aminlerin alkilasyonunu içerir. Prosesin ayırt edici özelliği, alüminyum oksit ve aktif bileşene (ağırlıkça %1.3-2 içerik ile paladyum) bağlı olarak ambalajlı yüksek gözenekli (en az %70-95 gözeneklilik) selüler taşıyıcı ile doldurulan reaksiyon bölgesi ile reaktör içinde formalin ile amin alkilasyonudur.

Proses, ağırlıklı olarak monometilnili üretmeyi, katalizör içindeki paladyum içeriğinin yanı sıra katalizör katmanının reaksiyon basıncını ve akış direncini azaltmayı önerir. [Pat. 2285691, Rusya Federasyonu IPC C07C211/48, C07C209/26, B01J21/04, B01J23/44, B01J35/04. Process for liquid-phase catalytic alkylation of aromatic amines / A. Kozlov, V. Grunskiy, A. Bespalov. - 28.04.2005'te başvurusu yapılan, 20.10.2006'da yayınlanan No 2005112854/04]. Proses, öncekine yönelik tipik dezavantajlar ile nitelenir.

Geliştirilen proses, aköz metanol veya formaldehit solüsyonları kullanılarak

nitrobenzenin gazlı faz katalitik indirgenmesi yoluyla anilini ve N-metilanilini üretmek üzere bilinir. Anilin ve N-metilanilin sentezi sırasında indirgeme, bir nitrobenzen : metanol = 1:1.1-3.5 molar oranda ağırlıkça %60-80 aköz metanol solüsyonu ile gerçekleştirilir. [Pat. 2259350, Rusya Federasyonu IPC⁷ C07C211/48, C07C211/46, C07C209/26, C07C209/36. Process for synthesis of aniline and/or N-methylaniline and catalyst for this process / B. Gorbunov, S. Slepov. - 14.07.2003'te başvurusu yapılan, 27.02.2005'te yayınlanan No 2003121732/04]. Proses dezavantajı, prosesin ekonomik parametrelerini önemli ölçüde kötüleştiren tedavi ile ilgili büyük miktarda ilave kirlenmiş sudur.

10

Proses, bakır, kromiyum ve alüminyum içeren katalizör üzerinde metanolün varlığında hidrojen ile katalitik nitrobenzen hidrojenasyon yoluyla N-metilanilin sentezine yönelik olarak bilinir.

15 Proses, anilin dönüşüm derecesi bir nitrobenzen : metanol : hidrojen = 1:(2-4):(4-10) molar oranında en az %93 olana kadar nitrobenzen dönüşümünü tamamlamak üzere birinci bölgede 160-200°C'lik bir sıcaklıkta ve ikinci bölgede 210-240°C'de iki reaksiyon bölgesinde dizisel olarak gerçekleştirilir. Proses, %92'yi aşan çıktı ile hedef ürünü üretmeye olanak verir. [Pat. 2223258, Rusya Federasyonu IPC⁷C07C211/48, C07C209/36. Process for N-methylaniline synthesis / Yu. Batrin, M. Starovoitov et al. - 15.01.2003'te başvurusu yapılan, 10.02.2004'te yayınlanan No 2003100842/04].

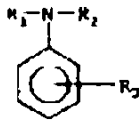
25 Bu patent, cephe katman etkisinin görüldüğü birinci bölgede sıcaklığı 160-200°C'de korumanın nasıl mümkün olduğunu açıklamaz. Bu sıcaklığın korunması sadece, pratik öneme sahip olmayan düşük reaktör performansında reaktör içine oldukça düşük nitrobenzen yükünde mümkündür.

İki evreli proses, metanol ile anilinin buhar faz katalitik N-alkilasyonu yoluyla N-metilanilin sentezine yönelik olarak bilinir: anilin ve metanol, 1:2'lik bir molar oranda birinci evreye beslenir; proses, N-metilaniline anilin dönüşüm derecesi,

%85-95 eşit olana kadar 230-260°C'lik bir sıcaklık ve 0.7-0.9 saat⁻¹'lik kontak yükünde gerçekleştirilir. Katalizör, anilin dönüşüm derecesi %98'i aşana kadar 220-240°C'de ikinci evreye (ilave alkilasyon) sağlanır. İki evrede kullanılan katalizör, manganez, demir, kromiyum, nikel, kobalt oksitler ile arttırılan bakır okside bağlıdır. Prosesin takip eden teknik sonuçları vardır: yağ parçasında 5 ağırlıkça yüzde %98'i aşan N-metilanilin ile katalizör, basitleştirilmiş düzeltme şeması kullanılarak nihai ürünün izole edilmesine olanak verir; güç tüketimi azalır; katalizörün daha uzun hizmet ömrü. [Pat. 2232749, Rusya Federasyonu IPC⁷ C07C211/48, C07C209/18. Two-stage process for N-methylaniline synthesis / N. Mitin, S. Slepov et al. - 07.08.2002'de başvurusu yapılan, 20.07.2004'te 10 yayımlanan No 2002121792/04].

Önceki gibi bu patentin, ham materyallerin tam dönüşümü ile solvent aminin selektif sentezi üzerinde teknik görevi çözmesi hedeflenir. Görev, reaktörün iki 15 bölgeye bölünmesi ile aynı şekilde çözülür; ayrıca sıcaklık koşulları neredeyse iki patentte aynıdır. Birinci bölge doğrultusunda bunlar tamamen, sıcaklık ve yükleme ile karşıttır. Genel olarak bu sorun, bir veya bir diğer yol (katalizörlerin seçimi, işlem modları, vb.) kullanılarak iki patentte göz önünde tutulan prostele 20 çözülür; ve muhtemelen bölgelere ayrılan yaklaşım ayrıca mümkündür.

Proses, yaygın formül



ile anilin türevleri ve alkolden N-alkilanilinlerin sentezine yönelik olarak bilinir

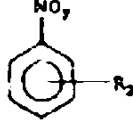
burada: R₁ H, CH₃, C₂H₅'ten seçilen bir radikaldir,

25 R₂ H, CH₃, C₂H₅'ten seçilen bir radikaldir,

R₃ H iyon veya CH₃, C₂H₅ radikaldir. Proses, 230-270°C'lik bir sıcaklıkta NTK serilerinin katalizörü üzerinde gerçekleştirilir ve önemli miktarda nitrobenzen veya bunun türevinin, gerekli reaktör sıcaklığını

korumak amacıyla reaksiyon karışımına eklenmesi ile karakterize edilir.

Nitrobenzen türevi, üretilen alkylaniline karşılık gelir ve yaygın formüle:



sahiptir, burada R3 H-iyon veya CH₃, C₂H₅ radikalidir.

- 5 [Application 2002130524, Rusya Federasyonu, IPC⁷ C07C211/48, C07C209/60. Process for N-alkylanilines synthesis / T. Rudakova, A. Kachegin et al. - 14.11.2002'de başvurusu yapılan, 27.01.2005'te yayınlanan No 2002130524/04].

- 10 Bu yöntem kullanılarak, bütün reaktör yerine sadece katalizör cephe katmanı içinde sıcaklığı korumak mümkündür.

- Proses, atmosferik basınç ve 230-270°C'de NTK serisi katalizörü üzerinde nitrobenzen ve metanolden N-metilanilin sentezine yönelik olarak bilinir. Proses, metanolün, 1:(4-10)'a eşit bir nitrobenzen : metanol molar oranda nitelikler/özellikler indirgemesine yönelik bir hidrojen kaynağı olarak kullanılması ile karakterize edilir. [Application 2003100063, Rusya Federasyonu, IPC⁷ C07C211/48, C07C209/18. Process for N-methylaniline synthesis / N. Belyakov, N. Vavilov et al. -09.01.2003'te başvurusu yapılan, 10.07.2004'te yayınlanan No 2003100063/04].
- 15
- 20

Fazla alkol, gazlı hidrojenin uygulanması olmaksızın alkoller ile arilamin alkilasyonunun tüm proseslerinde bir hidrojen kaynağı haline gelir.

- Proses, 170-300°C'lik ısı taşıyıcı sıcaklığı ve 350-450°C'lik katalizör sıcaklığında gazlı fazda nitrobenzen, metanol ve hidrojenden N-metilanilin sentezine yönelik olarak bilinir.
- 25

Proses, nihai ürün olarak anilin izolasyonu olmaksızın metanol ile ayrıca anilin alkilasyonu ile nitrobenzenin katalitik indirgenmesi yoluyla bir iki evreli reaktör içinde gerçekleştirilir; alkilasyon, çinko ve kromiyum bileşiklerini içeren bakır

oksit katalizörü üzerinde gerçekleştirilir. Yöntemin ayırt edici özelliği prosesin, iki evreli reaktörde gerçekleştirilmesidir, burada ikinci evre, taneli katalizör ile doldurulan bir kavite ısı geçirmez kontak reaktörüdür. [Application 2004104170, Rusya Federasyonu, IPC⁷C07C211/48. Process for N-methylaniline synthesis / Yu. Nikolaev, N. Belyakov. - 16.02.2004'te başvurusu yapılan, 27.07.2005'te yayınlanan No 2004104170/04]. Yöntem, takip eden dezavantajlar ile nitelenir: katalizör cephe katmanında oldukça yüksek sıcaklık, para-nitroanisol, para-anisidin ve N-metil-para-anisidin içinde eterik grubun yıkımı ile kaçınılmaz şekilde sonuçlanacaktır; cephe katman katalizörü, asidik türe sahiptir, dolayısıyla yıkım prosesini arttırır.

Katalitik üretim prosesi, düşük kaynama noktasına sahip alkoller ile karşılık gelen primer siklik aminin etkileşimi yoluyla sekonder siklik aminlere yönelik olarak bilinir. Bu yöntem, metalik bakır, alüminyum oksit ve metal oksitleri içeren katalitik karışımın varlığında reaksiyonlardan oluşur; bu nedenle siklik aminler, uygun maliyetli şekilde üretilir. Bu buluş, N-metilaniline anilin dönüşümünü önemli ölçüde arttıran ve N,N-dimetilanilin oluşumunu tamamen baskılayan alkol stokiyometrik fazlalığı kullanılarak anilin ve metanolden N-metilanilini üretmek üzere önerilir. Sonuç olarak karşılaştırmalı olarak saf ürün, reaksiyon sırasında oluşturulan reaksiyona girmemiş alkol ve suyu gidermesi hedeflenen distilasyon kullanılarak elde edilir. Reaktivasyonlar arasında katalizör işlem ömrü 250 saattir. [Pat. 2580284, ABD. Production of secondary aromatic amines / - Thomas J.Dea'h et al. - 25.12.1951'de yayınlanan]. Katalizör, çok miktarda asidik alüminyum oksidi içerir; bu nedenle eterik grup hidrolisi, N-metil-para-anisidinin üretimine yönelik bu proses kullanılırken oldukça olasıdır.

Proses, primer alifatik alkoller ile primer aromatik aminlerin doğrudan alkilasyonu yoluyla sekonder alkil-aromatik aminleri üretmek üzere bilinir. Sekonder amin saflığı, karşılık gelen solüsyondan distilasyon veya kristalizasyon yoluyla sağlanır. Nihai ürün çıktısı, normal alifatik alkoller kullanılırken %70-90 ve dallı alifatik alkoller kullanılırken %40-50 elde edilir. Raney nikeli, alkilasyon

katalizörü olarak kullanılır. [Pat. 2813124, ABD. Preparation of secondary aromatic amines / Rip G Rice - 12.11.1957 yayınlanan]. Düşük sekonder amin çıktısı proses eksikliğidir.

- 5 Proses, 150-300°C'lik bir sıcaklık ve 30-200 atm metanol basıncında likit fazda metanol ile anilin reaksiyonu yoluyla N-metilanilin sentezine yönelik olarak bilinir.

Proses, bakır ve kromiyumu içeren ve formül: $Cr \cdot Me^1 \cdot Me^2 \cdot O$ 'ya karşılık gelen katalizör üzerinde gerçekleştirilir, burada: Me^1 - Cu, Zn, Fe veya Ni; Me^2 - Ba,

- 10 Ca, Mg veya Mn, Cr. Katalizör içinde takip eden metal içeriği vardır: Cr - ağırlıkça %20-80., Me^1 - ağırlıkça %20-80., Me^2 - ağırlıkça %0-5. N-metilanilin çıktısı %95'tir. [Pat. 3819709, ABD. Synthesis of N-methylaniline / Koichi Murai et al. - 25.06.1974'te yayınlanan]. Proses sırasında oldukça yüksek basınç bunun bir eksikliğidir.

15

Katalizörlerin uygulanmasına atfedilen birçok belge vardır [Buluşçu belgesi 644526 USSR, B 01J 23/76, B 01J 21/06, C 07B 27/00. Catalyst for aromatic amine alkylation with alcohols / S. Dobrovolskiy, A. Grigorov et al. (USSR). - 09.06.1976'da başvurusu yapılan; 30.01.1979, Bul. No 4-3c'de yayınlanan

- 20 No 2370915/23-04.; Buluşçu belgesi 531319 USSR, B 01J 23/86. Copper-containing catalyst for aniline alkylation / S. Dobrovolskiy, R. Grizik et al. (USSR). - ; 04:07.1975'te başvurusu yapılan; 15.05.1984, Bul. No 18-2c'de yayınlanan No 2153141/04.; Pat. 2066563, Rusya Federasyonu, IPC6 B01J23/84, C07C211/48. Catalyst for synthesis if N-methylaniline / M. Yakushkin, Yu. Batrin et al. - 21.06.1995'te başvurusu yapılan, 20.09.1996'da yayınlanan No 95110306/04.; Pat. 2066679, Rusya Federasyonu, IPC 6 C07C211/48, B01J23/86. Production process for N-methylaniline / M. Yakushkin, Yu. Batrin et al. - 21.06.1995'te başvurusu yapılan, 20.09.1996'da yayınlanan No 95110305/04.; Pat. 2152382, Rusya Federasyonu, IPC⁷ C07C211/48, C07C209/36. Production process for N-alkylanilines / M. Starovoitov, Yu. Batrin et al. - 07.12.1998'de
30 başvurusu yapılan, 10.07.2000'de yayınlanan No 98122028/04 .; Pat. 2205067,

- Rusya Federasyonu IPC⁷ B01J23/86, C07C211/48. Catalyst for production of N-methylaniline / N. Mitin, S. Slepov - 12.10.2001'de başvurusu yapılan 27.05.2003'te yayınlanan No 2001127908/04.; Pat. 2274488, Rusya Federasyonu IPC C07C211/48, B01J37/02, B01J23/86. Production process for the catalyst used
- 5 for N-methylaniline synthesis / S. Slepov, A. Utrobin. - 18.10.2004'te başvurusu yapılan, 20.04.2006'da yayınlanan No 2004130567/04.; Pat. 7468342, ABD. Catalyst and process for aromatic amine production / Yoshinori Kanamori et al. - 23.12.2008'de yayınlanan].
- 10 Hidrojen giderici katalizörler kullanılarak N-alkilleştirilen aromatik aminleri elde etmek üzere yöntemlerin incelenmesi durdurulur ve su giderici katalizörler kullanılarak bunların hazırlanmasına yönelik yöntemler düşülmeye başlanır.
- Geliştirilmiş proses, fosforik asidi içeren taşıyıcının varlığında 180-450°C'lik bir
- 15 sıcaklıkta gazlı fazda aril aminler ve monoatomik doymuş alkoller ve/veya dialkil eterler arasında reaksiyon yoluyla N-alkilanilinlerin sürekli üretimine yönelik 50-500 m²/g olarak bilinir. Geliştirme, 50-500 m²/g'lik iç yüzey alanına sahip olan ve ağırlıkça %0.1-20 miktarında fosforik asidi içeren silisyumdan üretilen asidin uygulanmasının yanı sıra tüm proses boyunca katalizöre fosforik asit ve/veya alkil
- 20 fosfatın sürekli sağlanmasını içerir. N-monoalkilanilinlerin ve N,N-dialkilalanilinlerin çıktısı %95-98'dir. [Pat. 3957874, ABD. Continuous production of N-alkylarylamines / Toni Dockner et al. - 18.05.1976 yayınlanan].
- Proses, 150-280°C'lik bir sıcaklıkta eşdeğer nitrojene dönüşümde 0.01-1.0 mol
- 25 miktarında fosforik asidin varlığında düşük alifatik alkoller ile aromatik aminlerin birlikte ısıtılması sırasında N-alkilleştirilen aromatikaminlerin sentezine yönelik olarak bilinir. Akabinde, reaksiyondan sonra elde edilen likit faz, N-alkilleştirilen aromatik aminlerin ayrılması ile parçalara bölünür. Proses, ilk reaktiflere bağlı olarak 30-130 saat sürer. Aşağıdaki bileşikler, yukarıda açıklanan yöntem
- 30 kullanılarak üretilmiştir: dimetilanilin (%99.8), N,N-dimetil-o-tolidin (%99.4), N,N-dimetil-o-tolidin (%99.8), N,N-dimetil-p-tolidin (%99.8). [Pat. 3969411,

ABD. Process for N-alkylation of aromatic amines / Johim Schneider. - 13.07.1976 yayınlanan].

Proses, 1-6 karbon atomlarını içeren alifatik alkol ile amino grubunda nitrojen ile
5 bağlanan 1 hidrojen atomuna sahip aromatik amin arasında reaksiyon yoluyla N-alkilleştirilen aromatik aminlerin üretimine yönelik olarak bilinir. Reaksiyon, hidrosilikoflorik asit ile muamele edilen alüminyum oksidi içeren katalizörün varlığında 250-450°C'lik bir sıcaklıkta buhar fazında yer alır. Monoalkil amin çıktısı, yaklaşık %60 ilk aminlerin dönüşüm oranında yaklaşık %80'dir. Aynı
10 zamanda tersiyer aminlerin, yaklaşık %10 çıktı ile oluşturulur. Bu patentte açıklanan koşullara göre alkilleştirilebilen aromatik aminler, anilin, o-, m- ve p-toluidin, o-, m- ve p-kslidin, o-, m- ve p-anisidindir. Bu proses kullanılarak takip eden bileşikler üretilir: monoetil-m-tolidin (%48-92) ve dietil-m-toluidin (%8-22). Reaksiyona yönelik oldukça düşük sıcaklık kullanmak üzere olasılık proses
15 avantajıyla, aldehitler ve ketonların yüksek maliyetinin yanı sıra polimerizasyona yönelik eğilimleri eksiklidir.

Patent açıklaması, reaksiyon karışımı ve katalizör hizmet ömrü ile katalizör yüklemesi olarak bu tür önemli proses parametrelerini içermez. Bunun ile birlikte,
20 katalizör bileşiminin, prosesin bileşenlere katalizör bölünmesi ile bağlantılı zorluklardan dolayı endüstriyel uygulamaya yönelik az miktarda kullanıma sahip olduğunu göstermesi nedeniyle bu verilere ihtiyaç yoktur. [Pat. 4029707, CIIIA. Preparation of n-alkylated aromatic amines/ Charles W. Hargis - 14.06.1977 yayınlanan].

25

Proses, katalizör ve fosforlu oksihalitlerin varlığında arttırılmış sıcaklık ve basınçta alifatik veya sikloalifatik alkoller ile aromatik aminler arasında reaksiyon yoluyla N-alkilleştirilen aromatik aminlerin sentezine yönelik olarak bilinir. Alkilasyon sıcaklığı 200-400°C'dir, basınç 3-20 MPa'dır. Nihai ürün çıktısı, N-alkilanilinlere yönelik %43-46 ve N,N-dialkilanilinlere yönelik %3-8'dir; geri
30 kalan reaksiyona girmeyen aromatik amindir. [Pat. 4268458, ABD. Process for

production of N-alkylated aromatic amines / Werner Schulte-Hrman, Heinz Hemmerich. - 19.05.1981 yayınlanan].

- 5 Proses, aromatik ve sikloalifatik alkollerin varlığında aromatik aminler ile aromatik karbamino asit eterinin para-değiştirme reaksiyonu gerçekleştirilerek para-süstitüe aromatik aminlerin sentezine yönelik olarak bilinir.

- 10 Reaksiyon, 100-260°C ve azaltılmış veya atmosferik basınçta gerçekleştirilir. Takip eden bileşikler, açıklanan prosese göre para-süstitüsyonun bir sonucu olarak üretilmiştir: 4-t-pentilanilin (tahmine dilen değerden %83) ve 4-t-bütilanilin (tahmine dilen değerden %80). [Pat. 4359584, ABD. Production of para-substituted aromatic amines / Franz Merger, Gerhard Nestler - 16.11.1982 yayınlanan].

- 15 Proses, ZSM-5 katalizörü varlığında alkoller ile, tercihen metanol ve etanol ile anilinin alkilasyonu yoluyla N-alkil- ve N,N-dialkilanilinin sentezine yönelik olarak bilinir. Modifiyeli ZSM-5 katalizörünün uygulanması, N-alkilasyonunu gerçekleştirmek üzere selektivite artışını destekler. Aynı zamanda oluşum, toluidinler gibi istenmeyen yan ürünlere yönelik olarak baskılanır. Katalizör 20 üzerinde silikon oksit ve alüminyum oksidin molar oranı, 20:1 ila 700:1'dir; tercihen oran 30:1 ila 200:1'dir. Alüminosilikat, alkali, alkali-toprak, ve geçiş metallerin iyonları tercihen sezyum, potasyum, magnezyum ve demir ile modifiye edilebilir. Reaktifler, 300-500°C'lik bir sıcaklık, 1-3 atm'lik basınç ve alkolün ve anilinin 1-6'lık bir molar oranında katalizör varlığında temas eder. Besleme oranı, 25 saatte katalizör gramı başına 0.2-4 g ham materyaldir. Sonuç olarak N-metilanilin (%51-89) ve N,N-dimetilanilin (%9-40), uygulanan katalizörün türüne bağlı olarak üretilir.

[Pat. 4801752, ABD. Preparation of N-alkyl and N,N-dialkylaniline / Po Y. Chen et al. - 31.01.1989 yayınlanan].

30

Sorunlar, ZSM-5 zeolitleri üzerinde buhar fazında metanol ile anilin alkilasyonu

ile ilgili olarak araştırılmıştır. C- ve N-alkilasyonu ile selektivitenin, katalizörün asit-baz özelliklerine doğrudan bağlı olduğu; aynı zamanda N-alkilasyona doğru aktivite ve selektivitesinin, zeolit baz kuvvetinin artışında arttığı açıklığa kavuşturulmuştur. Hizmet ömrü, uygulanan katalizörlere yönelik olarak 5 gösterilmez. [Chen P.Y., Chu H.Y., Chuang T.K., Chem.Abst, v. 107, 1987]. Bu sonuç, asidik H- β -zeolit üzerinde metanol ile o-toluidinin N-alkilasyonu sırasında doğrulanmıştır. Dolayısıyla 2,4-ksilidin (%69) ve 2,6-ksilidin (%4'e kadar), 400°C'lik bir sıcaklıkta bu katalizör kullanılarak ağırlıklı olarak bu reaksiyon sırasında oluşturulmuştur; diğer bir deyişle C-alkilasyon ağırlıklı olarak yer 10 almıştır. Katalizör hizmet ömrü gösterilmemiştir. [Anand R., Maheswari R., Journal of molecular catalysis A: Chemical, 192, p.253, 2003]. Fosforik asit ve zeolitler ile katalizörler üzerinde elde edilen sonuçların karşılaştırması, bunların anilin metilasyonuna yönelik oldukça benzer olduğunu açıklığa kavuşturur. Aynı zamanda reaksiyon, anilin etilasyonuna yönelik zeolit varlığında daha iyidir.

15

Proses, protonları içeren ve en az 60 olan $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar oranına sahip olan zeolit pentasil tipi katalizörlerin varlığında artırılmış sıcaklıkta buhar fazında düşük alkoller veya dialkil eterler ile anilinlerin reaksiyonu yoluyla anilinlerin N-alkilasyonuna yönelik olarak bilinir.

20 Reaksiyonun yer aldığı sıcaklık, 220-370°C'dir. Takip eden bileşikler üretilmiştir: kullanılan katalizörün türüne ve bir alkol: anilin molar oranına bağlı olarak N-monometilanilin (%1-62), N,N-dimetilaniline (%5-93), N-etilanilin (%20-52), N,N-dietilanilin (%4-6), N-etil-m-toluidin (%50-52) ve N,N-dietil-m-toluidin (%5-6). Kullanılan katalizörün işlem ömrü gösterilmemiştir. [Pat. 5068434, ABD.

25 Process for the preparation of N-alkylated anilines / Gunter Klug et al. - 26.11.1991 yayınlanan].

Gaz-faz prosesi, N-alkilasyon reaksiyonunun gallosilikat kullanılarak gerçekleştirilmesi halinde 1-5 karbon atomuna sahip alkol veya eter ile primer 30 aromatik aminin (anilin veya süstitüe anilin) etkileşimi dahil olmak üzere bilinir. Reaksiyon, 200-500°C'lik bir sıcaklıkta ve atmosferik basınçta yer alır. Prosesin

bir sonucu olarak N-metilanilin üretilir. Alkilasyon prosesinin selektivitesi, kullanılan katalizör ve proses koşullarına bağlı olarak %40-90'dır. [Pat. 5159115, ABD. Catalytic gas-phase process for alkylation of aromatic primary amines / Peter G. Pappas et al. - 27.10.1992'de yayınlanan].

5

Su giderici katalizörler üzerinde buhar faz yöntemi kullanılarak aromatik aminlerin N-alkilasyonu aşağıdaki dezavantajlara sahiptir:

- Düşük proses dönüşümü ve selektivite, katalizör içinde ilk amin, dialkil
10 amin ve C-alkil aminin oldukça yüksek içeriği ile sonuçlanır dolayısıyla düzeltme yoluyla hedef monoalkil aminin izolasyonu karmaşıktır;
- Yüksek proses sıcaklığı, ısı taşıyıcıları ile sorunlara yol açar ve yapışkan olmasından dolayı katalizör işlem ömrünü azaltır;
- Düşük katalizör işlem ömrü, üretken zaman azalması, proses otomasyon
15 derecesinin azalması, ekipman ve çalışma saatlerine yönelik sermaye harcamalarının artması gibi bu tür negatif etkiler ile sonuçlanır.

Yukarıda bahsedilen verilere bağlı olarak, N-metil-para-anisidin üretimine yönelik su giderici katalizörler kullanılarak N-alkilasyonu gerçekleştirmek önerilmez.

20

N-alkil sübstitüe aromatik aminlerin üretimi ile ilgili literatür ve patent kaynakları analiz edilirken, prosesin, para-anisidinden veya para-nitroanisolden N-metil-para-anisidin sentezine yönelik olarak açıklanan ve proses parametrelerini içeren belgeler bulunabilmiştir. Belirli belgeler, para-anisidini içeren metilasyon
25 olasılığına dikkat çekmiştir; ancak hiçbir örnek verilmemiştir. Ayrıca belirli durumlarda bu, açıklanan prosesler kullanılarak N-metil-para-anisidini sentezlemek üzere ekonomik olarak önerilmez; veya açıklanan yöntemler, buluşun özü ile ilgili değildir. Olasılığın, ters yoğunlaştırıcı ile kaynama sırasında Renay nikel üzerinde likit fazda alifatik alkoller C5-C9 ile (metanol olmaksızın) para-
30 anisidini alkilleştirmek üzere incelendiği USSR buluşçu belgesi ayrıca bulunabilmiştir.

Bu bağlamda bu araştırma, buluşun özü ile ilgili değildir.

5 Aromatik aminin alkilasyonuna atfedilen birçok çalışma, bu prosesin yeteri kadar karmaşık olduğunu; ve ham materyaller, alkilleyici ajanlar, selektif, verimli ve stabil katalizör, işleme koşullarının seçiminin, her bir konuya yönelik ayrı görev olduğunu gösterir.

10 Buluşun amacı, son derece kazançlı ağır tonajlı üretim prosesini düzenlemeye olanak sağlayan en az %98 saflık ve yüksek çıktı ile N-metil-para-anisidinin sentezini sağlamaktır.

15 N-metil-para-anisidinin sentezine yönelik önerilen yola en yakını, NTK-4 heterojen bakır-kromiyum katalizörü üzerinde buhar fazda nitrobenzen ve metanolden anilin ve N-metilanilinin kombine sentezine yönelik prosestir [RF patent 2135460]. Bu patentte açıklana proses, ortak özelliklerin toplamı başına bir prototip olarak alınmıştır. Bu yöntemle göre anilin veya N-metilanilin, ağırlıklı olarak metanol: nitrobenzen oranına bağlı olarak üretilir. Bu yöntem, çok yönlü ve basit ekipmanın yanı sıra yüksek basıncın yokluğu ile nitelenir. Bu proses, N-metil-para-anisidini üretmek üzere kullanılmıştır.

20

Ayrıca Vijayaraj vd., "Selective mono-N-methylation of aniline substrates on $Cu_1xZnxFe_2O_4$ ", Applied Catalysis A: General, Elsevier Science, Amsterdam, NL, cilt 320, 20 Mart 2007, sayfalar 64-68, XP005912345, ISSN: 0926-860X, DOI: 10.1016/J.APCATA.2006.12.016, yüksek sıcaklıklarda ve ardışık düzeltme adımları olmaksızın anilin bileşiklerinin metilasyonunu açıklar.

25

30 Teknik sonuç, NTK serisi ve BASF endüstriyel katalizörleri dahil olmak üzere baryum, kalsiyum, çinko, vb.'nin oksitleri ile modifiye edilen hidrojen giderici katalizör Raney nikeli ve bakır-kromiyum katalizörü kullanılarak atmosferik basınç ve 180-260 °C'de buhar fazında metanol ile para-nitroanisolin veya para-

anisidinin N-alkilasyonu yoluyla sağlanır. Özellikle aşağıdaki bileşimler ile katalizörler kullanılmıştır:

- 5 CuO - %55; ZnO - %10.5; Cr₂O₃ - %13.5; Al₂O₃ - geri kalanı;
- CuO - %25-45; BaO - %2-10; TiO₃ - %15-35; Cr₂O₃ - geri kalanı;
- 10 CuO - %12-19; MnO - %2-3; Cr₂O₃ - %1.0-1.4; Fe₂O₃ - %1.0-1.4; Co₃O₄ - %0.5-0.8; Al₂O₃ - geri kalanı;
- Raney nikeli;
- 15 Takip eden bileşimler ile BASF Cu-E403TR katalizörü: bakır kromit - %67-71, bakır - %11-15, bakır oksit - %8-21, grafit - %0-4, kromiyum (3+) oksit - %0-3;
- Takip eden bileşim ile BASF Cu-0203T 1/8 katalizörü: bakır oksit - %75-100, kromiyum (3+) oksit - %0.1-1;
- 20 Takip eden bileşim ile BASF Cu-E406TR katalizörü: Cu-%36, Cr-%31, Ba-%6.

25 N-metil-para-anisidin ile ilgili proses selektivitesini arttırmak üzere, bir trietilamin:ilk nitrobileşik = (0.05-0.1):1 molar oranında N,N-dietil-para-anisidin safsızlığının oluşumunu inhibe eden reaksiyon karışımı içine trietilamini uygulamak önerilir.

30 0.05:1'den daha az bir molar oranda neredeyse sıfır etki gözlemlenir; 01:1'den daha fazla oranda zorluklar, trietilamin izolasyonu ve bunun temas etmeye geri dönüşü ile ortaya çıkar. Önerilen çözümün bir alternatifi olarak N-alkilasyon

prosesi, para-nitroanilin ve/veya para-anisidinin 0-0,1: 1'lik molar oranında trietilaminin varlığında gerçekleştirilir.

N-metil-para-anisidinin sentezi sırasında koşullar, aşağıdaki örnekler ile gösterilir:

- 5 Örnek 1. 100 mL atıl materyal (kırık kuvars, seramik Raschig halkaları) ve 100 mL bakır-kromiyum katalizörü, 45 mm'lik iç çapa sahip kuvars boru şeklindeki reaktör içine yüklenmiştir. Reaktörün boş hacmi, reaktör buharlaştırmasına yönelik olarak kullanılan atıl materyal ile tekrar doldurulmuştur. Nitrojen, 200 mL/dakikalık bir oran ile reaktör içinden
- 10 geçirilmiştir; reaktör 200°C'ye kadar ısıtılmıştır. Katalizör indirgemesi, reaktör içine %5 metanol aköz solüsyon sağlanarak bu sıcaklıkta başlatılmıştır; metanol besleme hızı, katalizör katmanı içindeki sıcaklığın, 300°C'yi aşmayacağı bir şekilde ayarlanmıştır. Katalizör indirgemesinin tamamlanması üzerinde (ısı emisyonu ve 200°C'ye kadar katalizör
- 15 katmanı içindeki sıcaklık düşüşü durdurularak) saf metanolün buharı, 1 saat reaktör içinden iletilmiştir. Metanol, para-nitroanisölün 1 molar parçasını ve metanolün 5 molar parçasını içeren karışım ile değiştirilmiştir. Bu karışım, 0.125-0.2 L/saatlik bir akış hızı ile beslenmiştir ve N-metil-para-anisidin sentezlenmiştir. Kontak gazları, cam küre yoğunlaştırıcı
- 20 içinde soğutulmuştur ve yoğunlaşık madde rezervuarı içinde toplanmıştır. Yoğunlaşık madde, faz ayırıcısı olan aköz ve organik katmana bölünmüştür. Organik katman, gaz-likit kromatografi kullanılarak analiz edilmiştir. Temas prosesi, katalizör organik katman içinde %5 para-nitroanisöl görünene kadar süre olarak gerçekleştirilmiştir. Bundan sonra reaksiyon
- 25 karışım temini durdurulmuştur ve tesis, katalizör reaktivasyon moduna değiştirilmiştir. Bu amaca yönelik olarak su buharı katalizör içine beslenmiştir; akabinde su buharı, en çok 350°C'de katalizör içindeki sıcaklık korunarak konsantrasyonu kademeli olarak artan hava ile seyreltilmiştir. Reaktivasyon prosesinin tamamlanması üzerine (ısının, katalizör katmanı içine yayılması durur) tesis, indirgeme moduna ve
- 30 akabinde temas moduna yukarıda açıklanmıştır) değiştirilmiştir. Ortalama

ürün çıktısı, temas süreci (200-250 saat) boyunca %80-85 olmuştur. Toplanan organik katman, periyodik düzeltme tesisinde ayrılmıştır, ara ürünler ve metanol, kantağa geri döndürölmüştür. Nihai N-metil-para-anisidin %98 konsantrasyona sahiptir.

5 Örnek 2. Örnek 1’de olduğu gibi: bunun ile birlikte par-anisidin, para-nitroanisol yerine kullanılmıştır. Katalizör üzerinde reaksiyon karışımının yükü 30-40 mL/saat olmuştur. Yağ katmanı içindeki katalizör, %0-10 para-anisidin, %88-95 N-metil-para-anisidin ve %2-5 N,N-dimetil-para-anisidini içerir. N-metil-para-anisidin, %83-88 çıktı ile elde edilmiştir.

10 Örnek 3. Örnek 1’de olduğu gibi; bunun ile birlikte proses, nitrojen buharında gerçekleştirilmiştir.

Örnek 4. Örnek 1’de olduğu gibi; bunun ile birlikte proses, para-nitroanisol : hidrojen = 1:(3-5) olan bir molar oranda hidrojen buharında gerçekleştirilmiştir.

15 Örnek 5. Örnek 2’de olduğu gibi; bunun ile birlikte proses, nitrojen buharında gerçekleştirilmiştir.

Örnek 6. Örnek 2’de olduğu gibi bunun ile birlikte proses para-anisidin -1 molar parça, metanol - molar parça, hidrojen - 3-5 molar parça olan oranda hidrojen buharında gerçekleştirilmiştir.

20 Örnek 7. Örnekler 1, 3, 4’te olduğu gibi; bunun ile birlikte para-anisölün 0.1:1 olan bir molar oranında trietilaminin varlığında. N-metil-para-anisidin, %92’ye kadar çıktı ile üretilmiştir.

Örnek 8. Örnekler 2, 5, 6’da olduğu gibi; bunun ile birlikte para-anisidinin 0.1:1 olan bir molar oranında trietilaminin varlığında. N-metil-para-anisidin, %95’e kadar çıktı ile üretilmiştir.

25 Örnekler No 1,2,3,4,5,6,7,8, aşağıdaki bileşim ile katalizör kullanılarak gerçekleştirilmiştir:

CuO - %55; ZnO - %10.5; Cr₂O₃ - %13.5; Al₂O₃ - geri kalanı;

CuO - %25; ZnO - %25; CaO - %5; Al₂O₃ - geri kalanı; (referans katalizör)

30 CuO - %25-45; BaO - %2-10; TiO₃ - %15-35; Cr₂O₃ - geri kalanı;

- CuO - %35-45; ZnO - %25-35; NiO - %3-8; Al₂O₃ - geri kalanı; (referans katalizör)
- CuO - %12-19; MnO - %2-3; Cr₂O₃ - %1.0-1.4; Fe₂O₃ - %1.0-1.4; Co₃O₄ - %0.5-0.8; Al₂O₃ - geri kalanı;
- 5 Raney nikeli katalizörü;
- Takip eden bileşimler ile BASF Cu-E403TR katalizörü: bakır kromit - %67-71, bakır - %11-15, bakır oksit - %8-21, grafit - %0-4, kromiyum (3+) oksit - %0-3;
- Takip bileşim ile BASF Cu-0203T 1/8 katalizörü: bakır oksit - %75-100,
- 10 kromiyum (3+) oksit - %0.1-1;
- Bileşim ile BASF Cu-E406 TR katalizörü: Cu-%36, Cr-%31, Ba-%6.

Benzer sonuçlar elde edilir. Katalizör işlem kaynağı 2,000 saattir.