



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 137193

(51) Int. Cl.² C 07 C 87/54

(21) Patentsøknad nr. 2573/73

(22) Inngitt 21.06.73

(23) Løpedag 21.06.73

(41) Alment tilgjengelig fra 28.12.73

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 10.10.77

(30) Prioritet begjært 24.06.72, Italia, nr. 26169 A/72

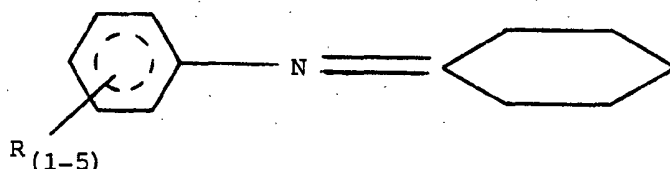
(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte for fremstilling av difenylamin og derivater derav.

(71)(73) Søker/Patenthaver
SNAM PROGETTI S.P.A.,
Corso Venezia 16,
Milano,
Italia.

(72) Oppfinner
PIETRO ANTONIO MOGGI,
Milano,
UGO ROMANO, Milano,
Italia.

(74) Fullmektig Siv.ing. Audun Kristensen,
J. K. Thorsens Patentbureau, Oslo.
(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av difenylamin og derivater derav, hvor et imin med den generelle formel



hvor R er en substituent valgt fra alkyl, hydrogen, fenyl, amin, alkoksy, hydroksy eller halogen omsettes med oksygen eller en oksygenholdig gass ved temperatur fra 300° til 450°C , og det særegne ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er at omsetningen utføres ved et molart forhold mellom oksygen og imin fra 0,2:1 til 20:1, fortrinnsvis fra 0,8:1 til 10:1, idet omsetningen utføres i nærvær av et inert fortynningsmiddel valgt fra nitrogen, argon, karbondioksyd, vanndamp, benzen eller mettede hydrokarboner som er bestandige ved reaksjonsbetingelsene, og i nærvær av kontaktmasser valgt fra silisiumdioksyd, aluminiumoksyd, silisiumdioksyd-aluminiumoksyd, silisiumdioksydaluminat og oksyder eller oksydblandinger eller forbindelser av metaller tilhørende gruppene fra og med gruppe III til og med gruppe VIII i det periodiske system.

Slike iminer kan lett syntetiseres i henhold til fremgangsmåter beskrevet i litteraturen, f.eks. ved å gå ut fra aromatiske aminer (spesielt anilin og derivater derav inneholdende substituenten i benzenringen) og cykloheksanon.

Ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er det således mulig å oppnå difenylamin og substituerte derivater derav ved i dampfase å omsette N-cykloheksylidenanilin og derivater derav med molekylært oksygen eller oksygenholdig gass, fortrinnsvis luft.

Omsetningen utføres ved høye temperaturer og i nærvær av inerte fortynningsmidler som nitrogen, argon, karbondioksyd, vanndamp, benzen og mettede hydrokarboner som er bestandige ved reaksjonsbetingelsene.

Molforholdet mellom oksygen og imin i tilførselen avhenger av iminstrukturen. Under enhver omstendighet varierer det fra 0,2:1 til 20:1 og fortrinnsvis fra 0,8:1 til 10:1.

Omsetningen utføres i nærvær av egnede katalysatorer og som eksempler på anvendbare katalysatorer eller kontaktmasser nevnes slike som vanligvis anvendes som oksydasjonskatalysatorer, f.eks. silisiumdioksyd, aluminiumoksyd, silisiumdioksyd-aluminiumoksyd, silisiumdioksyd-aluminater samt oksyder eller oksydblandinger eller forbindelser av metaller tilhørende gruppene III til og med VIII i det periodiske system.

En spesiell måte å utføre fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen på består i å omsette et imin med molekylært oksygen, eller oksygenholdig gass i dampfase ved temperatur varierende fra 300° til 450°C på et kontaktmateriale, hovedsakelig bestående av aktivt silisiumdioksyd.

Omsetningen kan utføres i hvilken som helst reaktortype, d.v.s. med fast, beveget eller fluidisert skikt.

Det anvendes som nevnt en temperatur varierende fra 400° til 450°C og trykket kan variere fra noen få mm Hg opp til 10 atmosfærers trykk, men det foretrekkes å arbeide ved atmosfæretrykk.

Kontakttiden mellom reagensene og katalysatoren velges mellom 0,1 og 20 sekunder, spesielt mellom 0,5 og 10 sekunder. Med kontaktid menes forholdet mellom reaktorvolumet hvori omsetningen

finner sted og strømmingen av reagensene i gassformig tilstand ved reaksjonsbetingelsene.

Oppfinnelsen vil lettere kunne forståes ut fra de følgende eksempler som er ment å illustrere noen av de mulige anvendelser av fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen for fremstilling av difenylamin og derivater derav og som kan ha industriell interesse.

I eksemplene skal uttrykkene omdannelse, selektivitet og utbytte forståes som følger:

$$\text{omdannelse} = \frac{\text{omsatt imin i mol}}{\text{tilført imin i mol}} \times 100$$

$$\text{selektivitet} = \frac{\text{oppnådd difenylamin (eller derivater) i mol}}{\text{omsatt imin i mol}} \times 100$$

$$\text{utbytte} = \frac{\text{oppnådd difenylamin (eller derivater) i mol}}{\text{tilført imin i mol}} \times 100$$

Eksempel 1

I en reaktor med ca. 38 mm innvendig diameter ble innført 600 cm³ katalysator bestående av silisiumdioksyd oppnådd ved å gå ut fra en kolloidal silisiumdioksydgel med 30% SiO₂ stabilisert med NH₃ ("Silica Ludox AS") som ved forstøvning og ekstrudering ble formet til tabletter med 4 mm diameter og derefter kalsinert ved 500°C.

I reaktoren ble innført N-cykloheksylidenanilin, luft og vann i et molforhold 1:30:60 ved 420°C og en kontakttid på 5 sekunder. Det ble oppnådd en omdannelse av imin på 38% ved en selektivitet til difenylamin på 65%.

Eksempel 2

600 cm³ katalysator bestående av platina (0,7%) på silisiumdioksyd ble innført i samme reaktor som i eksempel 1. N-cykloheksylidenanilin, luft og vann i et molforhold 1:7:20 ble innført i reaktoren ved 450°C og en kontakttid på 2 sekunder. Det

137193

ble oppnådd en iminomdannelse på 43% og en selektivitet til difenylamin på 50%.

Eksempel 3

600 cm³ katalysator bestående av celitt ble innført i samme reaktor som i eks. 1. N-cykloheksyliden-para-toluidin, luft og vann i et molforhold på 1:10:50 ble innført i reaktoren ved 430°C med en kontakttid på 2,5 sekunder.

Det ble oppnådd en omdannelse på 43% med en selektivitet til 4-metyldifenylamin på 61%.

Eksempel 4

Det ble gjort bruk av den samme katalysator og reaktor som i eks. 3. Det ble i reaktoren innført N-cykloheksyliden-para-kloranilin, luft og vann i et molforhold på 1:10:50 ved 410°C og 5 sekunder som kontakttid.

Det ble oppnådd 4-klordifenylamin ved 63% selektivitet og en iminomdannelse på 29%.

Eksempel 5

N-cykloheksyliden-para-metoksyanilin, luft og vann ble innført i samme reaktor og under anvendelse av samme katalysator som i eks. 3 i et molforhold på 1:8:30 ved 420°C og 3 sekunders kontakttid.

Det ble oppnådd 4-metoksydifenylamin ved 58% selektivitet og en iminomdannelse på 35%.

Eksempel 6

Det ble gjort bruk av samme reaktor som ble tilført 600 cm³ av en katalysator med sammensetning $0,6V_2O_5 \cdot 1Bi_2O_3 \cdot 1,6MoO_3$ på 15 % silisiumdioksyd som katalysatorbærer. Det ble i reaktoren innført

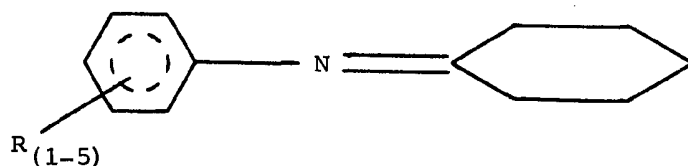
137193

N-cykloheksylidenanilin, luft og vann i et molforhold på 1:7:50 ved 450°C og en kontakttid på 2 sekunder.

Det ble oppnådd difenylamin ved en selektivitet på 46% og en iminomdannelse på 48%.

PATENTKRAV

Frengangsmåte for fremstilling av difenylamin og derivater derav, hvor et imin med den generelle formel



hvor R er en substituent valgt fra alkyl, hydrogen, fenyl, amino, alkoksy, hydroksey eller halogen, omsettes med oksygen eller en oksygenholdig gass ved temperatur fra 300°C til 450°C, karakterisert ved at omsetningen utføres ved et molart forhold mellom oksygen og imin fra 0,2:1 til 20:1, fortrinnsvis fra 0,8:1 til 10:1, idet omsetningen utføres i nærvær av et inert fortynningsmiddel valgt fra nitrogen, argon, karbondioksyd, vanddamp, benzen eller mettede hydrokarboner som er bestandige ved reaksjonsbetingelsene, og i nærvær av kontaktmasser valgt fra silisiumdioksyd, aluminiumoksyd, silisiumdioksyd-aluminiumoksyd, silisiumdioksydaluminat og oksyder eller oksydblandinger eller forbindelser av metaller tilhørende gruppene fra og med gruppe III til og med gruppe VIII i det periodiske system.