

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 901 968**

51 Int. Cl.:

C07C 249/02 (2006.01)

C07C 251/04 (2006.01)

C07C 213/02 (2006.01)

C07C 217/84 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.09.2016** **PCT/RU2016/000569**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.03.2018** **WO18048320**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.09.2016** **E 16915834 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.10.2021** **EP 3511315**

54 Título: **Procedimiento para producir N-metil-para-anisidina**

30 Prioridad:

07.09.2016 RU 2016134238

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

24.03.2022

73 Titular/es:

**OBSHESTVO S OGRANICHENNOI
OTVETSTVENNOSTYU "IFOTOP" (100.0%)
Ul. Lesnaya 3
Moscow 125047, RU**

72 Inventor/es:

**FROLOV, ALEXANDR YURIEVICH y
BELYAKOV, NIKOLAY GRIGORIEVICH**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 901 968 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para producir N-metil-para-anisidina

5 Campo de la invención

La invención se refiere a procesos tecnológicos químicos y, en particular, a procedimientos catalíticos en fase líquida para producir para-anisidina alquilada en presencia de hidrógeno y al uso de para-anisidina como producto químico o aditivo para gasolina para incrementar su índice de octano.

10 Antecedentes de la invención

Existe un procedimiento conocido para la alquilación catalítica en fase líquida de anilina, divulgado en el documento RU 2270831 C1, publ. 27/02/2006. El procedimiento implica la alquilación de anilina en presencia de hidrógeno y un catalizador de paladio fijo en alcohol etílico o metílico a una temperatura de 55-65 °C y una presión de 0,2-0,4 MPa. En este caso, la alquilación se lleva a cabo con formol en una proporción anilina:formol de 1,6/1,1, el proceso se lleva a cabo en un reactor cilíndrico montado en un asiento basculante con un número de balanceo de 120-160 min⁻¹, en la parte media del que se coloca un catalizador de paladio celular de bloque poroso, con una capa activa que se modifica por nanopartículas de paladio, con una porosidad de un 70-95 % y un contenido en paladio de un 1,8-3,7 %, alimentándose hidrógeno a través del empalme de la tapa del reactor.

La desventaja del procedimiento de la técnica anterior es el rendimiento bajo de N-metilanilina (no más de un 55 %).

Un procedimiento de alquilación catalítica en fase líquida de aminas aromáticas se divulga en el documento RU 2285691 C1, publ. 20/10/2006. El procedimiento incluye la alquilación de aminas aromáticas en un catalizador heterogéneo en presencia de hidrógeno y alcoholes inferiores a una temperatura de 50-70 °C. La alquilación se lleva a cabo con formol en un reactor con una zona de reacción llena de un catalizador que consiste en un portador de alúmina celular de bloque altamente poroso con una porosidad de un 70-95 % y el componente activo, que es paladio con un contenido en masa igual a un 1,3-2,0 %.

La desventaja de este procedimiento de la técnica anterior es el rendimiento bajo de N-metilanilina (no superior a un 57 %).

La alquilación de para-anisidina en las condiciones descritas en la patente RU2285691 dio como resultado un rendimiento bajo similar de N-metil-para-anisidina y valores altos del derivado dimetilico, lo que no permite considerar este procedimiento como aceptable para la producción industrial del producto deseado N-metil-para-anisidina.

J. Barluenga *et al.*, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1984, (20), 1334-1335 divulga un procedimiento para la preparación de N-metil-p-anisidina por reacción de una solución de p-anisidina y metóxido de sodio en metanol con una suspensión de paraformaldehído seguido de la reducción del intermedio con borohidruro de sodio. El rendimiento producido por este procedimiento es de un 65 %.

45 Sumario de la invención

El objetivo del grupo de invenciones reivindicado es desarrollar un procedimiento para producir N-metil-para-anisidina, que haga posible obtener N-metil-para-anisidina con un rendimiento de más de un 70 % y un valor mínimo de su derivado dimetilico.

El resultado técnico del grupo de invenciones reivindicado es incrementar el rendimiento de N-metil-para-anisidina y reducir el rendimiento del derivado dimetilico.

El resultado técnico indicado se logra por el procedimiento para producir N-metil-para-anisidina en una fase líquida, que comprende la alquilación de una solución de para-anisidina con formol en un flujo simultáneo separado en un mezclador localizado en un reactor inmediatamente antes de una zona de reducción catalítica con formación del intermedio azometino, 4-metoxi-(N-fenilmetanimina), seguido de su reducción en un catalizador de hidrogenación a una temperatura de 20-120 °C, preferentemente 75-85 °C, en presencia de hidrógeno a una presión elevada de 10,1325-10132,5 kPa (0,1-100 atm) preferentemente 506,625-1013,25 kPa (5-10 atm) y la posterior selección del producto objetivo, N-metil-para-anisidina.

Se aplica formol que contiene un 28-30 % en peso de formaldehído, el uso de soluciones más concentradas da lugar a la obstrucción del mezclador formada por azometina y soluciones menos concentradas da lugar a un incremento en la cantidad de agua de lastre.

Se debe usar formol que contiene un 28-30 % en peso de formaldehído, el uso de soluciones más concentradas

da lugar a la obstrucción del mezclador por la azometina resultante, y soluciones menos concentradas incrementarán la cantidad de agua de lastre.

El proceso de alquilación se lleva a cabo en modo por lotes o continuo.

En la alquilación, se pueden usar estabilizantes en una cantidad de 5-10 % mol de la carga de para-anisidina. Preferentemente se usan como aminas alifáticas terciarias trietilamina, tetrametiletilendiamina, diisopropiletilamina, dimetilbencilamina, diazabiciclooctano, tripropilamina, una solución acuosa de trimetilamina.

En la alquilación, se pueden usar estabilizantes en forma de soluciones acuosas de hidróxidos de sodio y potasio de ácidos saturados inferiores diluidos o concentrados, tales como fórmico, acético, propiónico y sus sales de sodio y potasio.

El estabilizante se introduce en el reactor durante la carga del catalizador de hidrogenación y/o durante el suministro de una solución de para-anisidina.

El catalizador de hidrogenación se usa como suspensión o como lecho fijo.

La solución de para-anisidina se obtiene disolviéndola en un disolvente seleccionado de los alcoholes alifáticos más simples, tales como metanol, etanol, isopropanol, etc. La concentración preferente de para-anisidina en la solución es de 15-35 % mol.

Se obtiene una suspensión del catalizador de hidrogenación agitándolo en un reactor con un disolvente seleccionado de los alcoholes alifáticos más simples, tales como metanol, etanol, isopropanol, etc.

La separación de N-metil-para-anisidina se lleva a cabo por destilación fraccionada.

El estabilizante se recupera del catalizado por destilación simple o destilación fraccionada, con posterior reutilización.

Como catalizador de hidrogenación, es posible usar metales del grupo VIII, tales como níquel, cobalto, hierro puro (catalizadores primarios) o en soportes tales como diátomeas, carbón vegetal, alúmina, silicatos, etc.

El catalizador de hidrogenación puede ser metales seleccionados del grupo del platino (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), incluyendo metales depositados en los portadores mencionados anteriormente.

El catalizador de hidrogenación puede ser cobre Raney o cobre en los portadores mencionados anteriormente.

Los catalizadores de hidrogenación divulgados anteriormente se pueden modificar con titanio, cromo, wolframio y otros metales.

El procedimiento permite realizar el proceso en un reactor agitado o en un aparato de tipo columna.

Descripción detallada de la invención

La variante preferente de la invención se divulga aquí. El procedimiento para producir N-metil-para-anisidina en fase líquida se lleva a cabo por alquilación de para-anisidina con formol en un reactor, que es una autoclave que funciona en modo por lotes y hecho de acero X18H10T, con una capacidad de 0,5 l, equipado con un agitador de turbina de alta velocidad con un accionamiento eléctrico protegido, funda para el refrigerante, manguito de termopar, los empalmes de carga superior y descarga inferior. La temperatura se midió con un termopar de clorato de potasio colocado en un manguito incorporado en la tapa de la autoclave, y su registro se llevó a cabo usando el dispositivo de control de temperatura "Oven" UKT38-Sch4. La absorción de hidrógeno se controló por un manómetro. La autoclave se equipó con dos buretas calibradas de vidrio consumibles con una capacidad de 200 ml, una microbomba de doble flujo (tipo MMC, República Checa) con caudales ajustables en ambas corrientes y mantenimiento automático de la proporción de flujo en los flujos. La tapa del empalme de carga se reemplazó por una especial, provista de dos boquillas metálicas de 3 mm de diámetro, soldadas en ella, dispuestas para el suministro separado de para-anisidina y formol. Desde el interior de la tapa, se combinaron dos boquillas en una, formando un mezclador para mezclar dos corrientes de para-anisidina y formol.

Las buretas se conectaron a una bomba de doble flujo y a continuación a tubos fluoroplásticos con un mezclador, diseñado para presiones de hasta 507 kPa (50 atm).

Se cargó un catalizador de hidrogenación en la autoclave preparado en una cantidad de 5-20 % en masa de la carga de para-anisidina y suficiente metanol para lograr el nivel de las paletas del agitador. La boquilla de carga de la autoclave se cerró con un tapón de mezcla. Una de las buretas se llenó con formol en una cantidad de un 16-20 % en peso del volumen de trabajo libre del reactor, en otra para-anisidina o su solución en la cantidad de un

32-60 % en peso del volumen de trabajo libre del reactor (dependiendo de la concentración de para-anisidina), pedidos los caudales de materias primas, en base al cálculo del vaciado completo simultáneo de buretas durante 1 hora. Se encendió el sistema de seguimiento automático para la proporción de flujo, se encendió la bomba. Después del llenado completo de tubos PTFE, la bomba se apagó y estos tubos se conectaron al mezclador. En caso necesario, se cargaron estabilizantes en la autoclave, preferentemente en una cantidad de 5-10 % mol de la carga de para-anisidina. Se introduce un estabilizante en el reactor cuando se carga el catalizador de hidrogenación y/o cuando se suministra para-anisidina.

La autoclave se selló y se purgó con nitrógeno para retirar el aire de dentro y a continuación hidrógeno para desplazar el nitrógeno. Después de eso, la presión de hidrógeno en la autoclave se estableció a 10,1325-10132,5 kPa (0,1-100 atm), la temperatura se estableció a 20-120 °C e incluyó un termostato. Tras lograr la temperatura establecida en la autoclave, se encendieron el accionamiento del agitador y la microbomba. Se bombeó formol y para-anisidina o su solución desde buretas al mezclador, donde las corrientes se mezclaron y la para-anisidina interactuó con formaldehído para formar una solución de agua-metanol de base de Schiff (azometina)-4-metoxi-(N-fenilmetanimina) la concentración de este último, preferentemente de 8,8-12,7 % mol y proporción molar de componentes de base de Schiff:metanol:agua = 1:(2-5):(4,9-5,3). La solución resultante de azometina en forma de gotitas vino del mezclador al catalizador, por ejemplo, una suspensión de níquel Raney en metanol, donde se hidrogenó rápidamente para formar una amina secundaria. El control del caudal en los flujos se realizó con la ayuda de buretas, disminuyendo el nivel de líquido durante determinados periodos de tiempo.

Después de que se agotaron completamente los reactivos de las buretas (aproximadamente 1 hora), se apagó la bomba, se dio la velocidad de obturador durante 0,5 horas, después de esto se apagaron el calentamiento de la autoclave y el agitador. La autoclave, en caso necesario, se enfrió hasta + 35 °C, el catalizador se descargó a través del fondo y el filtro de cartucho en el depósito receptor.

Se separaron por destilación metanol, agua e impurezas de bajo punto de ebullición del catalizado obtenido a presión atmosférica, se separó por destilación la masa restante a una presión residual de 2,66645 kPa (20 mmHg).

Se recibió la composición de producto: N-metil-para-anisidina, N,N-dimetil-para-anisidina, para-anisidina. A continuación, a partir de la composición resultante durante la rectificación, se aisló el producto objetivo, N-metil-para-anisidina.

El reactor también puede funcionar en modo continuo. A diferencia del modo por lotes, para la implementación de un proceso de alquilación continuo, la autoclave se equipó adicionalmente con un filtro de níquel metalocerámico en el tubo ascendente para el muestreo y una válvula de control en el empalme para el muestreo para organizar continuamente el proceso. Se estableció un filtro que bloquea la salida del catalizador de la autoclave a aproximadamente la mitad de la altura de la autoclave. Después de vaciar las buretas, el proceso no se detuvo, sino que se volvió a verter con una solución de para-anisidina y formol, y esta operación se repitió periódicamente según fue necesario. La autoclave se fue llenando gradualmente. Después de aproximadamente 1,5 horas, aparecieron las primeras gotas de catalizado en la boquilla de descarga de la válvula de control, que se enviaron al depósito receptor, como todas las posteriores. Después de 75 horas de funcionamiento continuo, se planeó detener el proceso con alta actividad catalítica. Después de eso, el catalizado se descargó de la autoclave y se combinó con el catalizado seleccionado a través de la válvula de control.

La temperatura de reacción afecta principalmente a su velocidad y su elección depende de la tarea y el equipo.

Ejemplo 1

Se cargó una autoclave preparada con una capacidad de 400 cm³ con 5 g de níquel Raney y 100 ml de metanol, lo que corresponde a un 10 % en peso de la carga de para-anisidina. La boquilla de carga de la autoclave se cerró con un tapón de mezcla. En una de las buretas se vertieron 40,87 g de formol que contenían un 29,8 % en peso de formaldehído, lo que corresponde a la masa de un 18,2 % del volumen de trabajo libre del reactor, en otra solución de 50 g de para-anisidina en 80 ml de metanol, lo que corresponde a un 59 % en peso del volumen de trabajo libre del reactor y la concentración de para-anisidina en una solución de 44,1 % en peso (17 % mol), pedidos los caudales de materias primas, en base al cálculo del vaciado completo simultáneo de buretas durante 1 hora. Se encendió el sistema de seguimiento automático para la proporción de flujo, se encendió la bomba. Después del llenado completo de tubos PTFE, la bomba se apagó y estos tubos se conectaron al mezclador.

La autoclave se selló y se purgó con nitrógeno para retirar el aire de dentro y a continuación con hidrógeno para el desplazamiento de nitrógeno, creando una presión de hidrógeno de 506,625 kPa (5 atm), la temperatura se estableció en +80 °C e incluyó un termostato. Tras lograr la temperatura establecida en la autoclave, se encendieron el accionamiento del agitador y la microbomba. Se bombearon formol y la solución de para-anisidina desde buretas al mezclador, donde las corrientes se mezclaron y la para-anisidina reaccionó con formaldehído para formar una solución de agua-metanol de base de Schiff (azometina)-4-metoxi-(N-fenilmetanimina). La solución resultante de 4-metoxi-(N-fenilmetanimina) con una proporción molar de componentes de base de Schiff:metanol:agua = 1:4,88:4,92 en forma de gotitas vino del mezclador a una suspensión de níquel Raney en

metanol, donde se hidrogenó rápidamente para formar una amina secundaria. El control del caudal en los flujos se realizó con la ayuda de buretas, disminuyendo el nivel de líquido durante determinados periodos de tiempo.

Después de que se agotaron completamente los reactivos de las buretas (aproximadamente 1 hora), se apagó la bomba, se dio la velocidad de obturador durante 0,5 horas, después de esto se apagaron el calentamiento de la autoclave y el agitador. La autoclave se enfrió hasta +35 °C, el catalizador se descargó a través del fondo y el filtro de cartucho en el depósito receptor.

Se separaron por destilación metanol, agua e impurezas de bajo punto de ebullición del catalizado obtenido a presión atmosférica, se separó por destilación la masa restante a una presión residual de 2,66645 kPa (20 mmHg).

Se recibieron 53,48 g del producto de la composición: N-metil-para-anisidina, 75,44 %, N,N-dimetil-para-anisidina, 17,85 %, para-anisidina, 6,7 %.

La producción de N-metil-para-anisidina, 72,44 %

Ejemplo 2

Este ejemplo revela el funcionamiento continuo de la autoclave, que corresponde al funcionamiento de la autoclave del ejemplo 1, pero la autoclave se equipó adicionalmente con un filtro sinterizado de níquel y metalocerámico en el tubo ascendente para el muestreo y una válvula de control en la boquilla de muestreo con el propósito de organización continua del proceso. Se estableció un filtro que bloquea la salida del catalizador de la autoclave a aproximadamente la mitad de la altura de la autoclave.

Después de cargar los componentes iniciales del ejemplo 1, la presión de hidrógeno se estableció en 506,625 kPa (5 atm) en la válvula de control y a continuación se actuó como en el ejemplo 1, pero después de vaciar las buretas, el proceso no se detuvo, sino que se volvió a verter con soluciones de para-anisidina y formaldehído y esta operación se repitió periódicamente según fue necesario. La autoclave se fue llenando gradualmente.

Después de aproximadamente 1,5 horas, aparecieron las primeras gotas de catalizado en la boquilla de descarga de la válvula de control, que se enviaron al depósito receptor, como todas las posteriores. Después de 75 horas de funcionamiento continuo, se detuvo el proceso. Se produjo la descarga del catalizado de la autoclave, como en el ejemplo 1, y se combinó con el catalizado seleccionado a través de la válvula de control.

Después de la destilación del catalizado como en el ejemplo 1, se obtuvieron 4135,07 g de producto de composición: N-metil-para-anisidina, 78,0 %, N,N-dimetil-para-anisidina, 12,812 %, para-anisidina, 9,88 %.

La producción de N-metil-para-anisidina, 77,2 %.

Ejemplo 3

En un tubo con un diámetro de 25 mm y una altura de 500 mm, hecho de acero inoxidable X18H10T, equipado con un mezclador debajo, como en el ejemplo 2 y un empalme para suministro de hidrógeno, una válvula de control superior, una funda para calentar con agua caliente y un manguito de termopar, el catalizador de níquel Raney con piezas de 3-5 mm de tamaño en una cantidad de 250 ml. El mezclador, como en el ejemplo 2, se conectó a los tubos fluoroplásticos al sistema de bomba de bureta, el empalme de hidrógeno se conectó a la tubería de hidrógeno.

La temperatura se estableció en +80 °C en el termostato y la presión en la válvula de control fue de 506,625 kPa (5 atm), el termostato se encendió. Cuando se logró la temperatura establecida, se encendió la bomba, como en el ejemplo 2, y se suministró hidrógeno. El consumo total de componentes líquidos fue de 1 hora⁻¹ e hidrógeno 0,3 min⁻¹. Los productos de reacción líquidos se recogieron en la recogida. Se trabajó de forma continua durante 75 horas.

Después de la destilación del catalizado, se obtuvo un producto de 6068,49 g: N-metil-para-anisidina, 80,2 %, N,N-dimetil-para-anisidina, 10,25 %, para-anisidina, 9,54 %.

El rendimiento de N-metil-para-anisidina es de un 79,2 %.

Ejemplo 4

El procedimiento para producir N-metil-para-anisidina en el ejemplo 4 corresponde al ejemplo 1, excepto que se añadieron 0,41 g de un estabilizante de trietilamina a una solución de metanol de para-anisidina (1 % mol de la carga de para-anisidina).

Después de la finalización del proceso, se separó por destilación el metanol del catalizado obtenido conjuntamente

con trietilamina, que se enviaron para su reutilización, a continuación se separaron por destilación agua e impurezas de bajo punto de ebullición a presión atmosférica, la masa restante a una presión residual de 2,66645 kPa (20 mmHg).

- 5 Se recibieron 54,69 g de la composición de producto: N-metil-para-anisidina, 81,3 %, N,N-dimetil-para-anisidina, 11,5 %, para-anisidina, 7,2 %.

El rendimiento de N-metil-para-anisidina es de un 79,7 %.

- 10 Este ejemplo muestra que cuando se añade un estabilizante es menos de un 5 % mol de la carga de para-anisidina, el rendimiento del derivado dimetilico se incrementa.

Ejemplo 5

- 15 El procedimiento para producir N-metil-para-anisidina de acuerdo con el ejemplo 5 corresponde al ejemplo 4, excepto por 2,05 g de un estabilizante de trietilamina (5 % mol de la carga de para-anisidina).

Se recibieron 54,6 g de la composición de producto: N-metil-para-anisidina, 85,6 %, N,N-dimetil-para-anisidina, 7,6 %, para-anisidina, 6,8 %.

- 20 El rendimiento de N-metil-para-anisidina es de un 83,8 %.

Ejemplo 6

- 25 Un procedimiento para producir N-metil-para-anisidina del ejemplo 6 corresponde al ejemplo 4, excepto que a una solución metanólica de para-anisidina se le añadieron 4,1 g de estabilizante de trietilamina (10 % mol de la carga de para-anisidina).

- 30 Se recibieron 54,58 g de la composición de producto: N-metil-para-anisidina, 88,4 %, N,N-dimetil-para-anisidina, 5,5 %, para-anisidina, 6,1 %.

El rendimiento de N-metil-para-anisidina es de un 86,6 %.

Ejemplo 7

- 35 Un procedimiento para producir N-metil-para-anisidina del ejemplo 7 corresponde al ejemplo 4, excepto que a una solución metanólica de para-anisidina se le añadieron 6,15 g de estabilizante de trietilamina (15 % mol de la carga de para-anisidina).

- 40 Se recibieron 54,59 g de la composición de producto: N-metil-para-anisidina, 87,6 %, N,N-dimetil-para-anisidina, 6,0 %, para-anisidina, 6,4 %.

El rendimiento de N-metil-para-anisidina es de un 85,8 %.

- 45 El ejemplo muestra que la adición de un estabilizante es más de un 10 % mol, no da lugar a un incremento adicional en el rendimiento del producto ni a una disminución del derivado dimetilico.

Ejemplo 8

- 50 Un procedimiento para producir N-metil-para-anisidina del ejemplo 8 corresponde al ejemplo 1 excepto que en la autoclave a una suspensión metanólica de catalizador de níquel Raney se le añadieron 4,1 g de trietilamina (10 % mol de la carga de para-anisidina).

- 55 Se recibieron 54,61 g de la composición de producto: N-metil-para-anisidina, 85,5 %, N,N-dimetil-para-anisidina, 7,6 %, para-anisidina, 6,9 %.

El rendimiento de N-metil-para-anisidina es de un 83,7 %.

Ejemplo 9

- 60 Un procedimiento para producir N-metil-para-anisidina del ejemplo 9 corresponde al ejemplo 1, excepto que se añadieron a proporciones iguales una solución metanólica de para-anisidina y la autoclave, un total de 4,1 g de trietilamina (10 % mol molar de la carga de para-anisidina).

- 65 Se recibieron 54,2 g de la composición de producto: N-metil-para-anisidina, 89,4 %, N,N-dimetil-para-anisidina, 6,1 %, para-anisidina, 4,5 %.

La producción de N-metil-para-anisidina, 87,0 %.

Ejemplo 10

Un procedimiento para producir N-metil-para-anisidina del ejemplo 10 corresponde al ejemplo 1, excepto que se añadieron a proporciones iguales una solución metanólica de para-anisidina y la autoclave, un total de 4,72 g de tetrametiletilendiamina (10 % mol molar de la carga de para-anisidina).

Se recibieron 54,43 g de la composición de producto: N-metil-para-anisidina, 91,6 %, N,N-dimetil-para-anisidina, 2,8 %, para-anisidina, 5,6 %.

El rendimiento de N-metil-para-anisidina fue del 89,5 %.

Ejemplo 11

Un procedimiento para producir N-metil-p-anisidina del ejemplo 11 corresponde al ejemplo 1, excepto que se añadieron a proporciones iguales una solución metanólica de para-anisidina y la autoclave, un total de 5,16 g de diisopropiletilamina (10 % mol de la carga de para-anisidina).

Se recibió un 55,2 % de la composición de producto: N-metil-para-anisidina, 76,1 %, N,N-dimetil-para-anisidina, 8,0 %, para-anisidina, 15,9 %.

El rendimiento de N-metil-para-anisidina es de un 75,4 %.

Ejemplo 12

Un procedimiento para producir N-metil-p-anisidina del ejemplo 12 corresponde al ejemplo 1, excepto que se añadieron a proporciones iguales una solución metanólica de para-anisidina y la autoclave, un total de 5,48 g de dimetilbencilamina (10 % mol de la carga de para-anisidina).

Se recibieron 55,57 g de la composición de producto: N-metil-para-anisidina, 93,4 %, N,N-dimetil-para-anisidina, 2,2 %, para-anisidina, 4,4 %.

El rendimiento de N-metil-para-anisidina es de un 93,2 %.

Ejemplo 13

Un procedimiento para producir N-metil-para-anisidina del ejemplo 13 corresponde al ejemplo 11 excepto que en lugar de hidrogenar el catalizador de níquel Raney, se usó paladio al 1 % en peso sobre carbón.

Se recibieron 55,25 g de la composición de producto: N-metil-para-anisidina, 90,1 %, N,N-dimetil-para-anisidina, 5,4 %, para-anisidina, 4,5 %.

El rendimiento de N-metil-para-anisidina fue del 89,4 %.

Ejemplo 14

Un procedimiento para producir N-metil-para-anisidina del ejemplo 14 corresponde al ejemplo 12 excepto que se usó paladio al 3 % en peso sobre carbón.

Se recibieron 55,5 g de la composición de producto: N-metil-para-anisidina, 94,5 %, N,N-dimetil-para-anisidina, 1,9 %, para-anisidina, 3,6 %.

El rendimiento de N-metil-para-anisidina fue del 94,2 %.

Ejemplo 15

Un procedimiento para producir N-metil-para-anisidina del ejemplo 15 corresponde al ejemplo 11 excepto que en lugar de níquel Raney se usó níquel al 54 % en peso sobre diatomeas.

Se recibieron 55,57 g de la composición de producto: N-metil-para-anisidina, 92,2 %, N,N-dimetil-para-anisidina, 2,4 %, para-anisidina, 5,4 %.

El rendimiento de N-metil-para-anisidina fue del 92,0 %.

La tabla 1 presenta algunos de los resultados característicos de las producciones de N-metil-para-anisidina y derivados dimetilílicos, obtenidos en la implementación del procedimiento reivindicado.

5 Como se puede observar de la tabla 1, el procedimiento reivindicado permite obtener un rendimiento alto del producto objetivo, N-metil-para-anisidina, y reducir el rendimiento de subproductos, derivados dimetilílicos.

Por tanto, la invención permite obtener un procedimiento en fase líquida con alto contenido de líquido para producir un producto monoalquilado, N-metil-para-anisidina, con un rendimiento de más de 70.

10 La invención se divulgó anteriormente con referencia a un modo de realización específico de la misma. Otros modos de realización de la invención que no cambian su naturaleza, como se divulga en el presente documento, pueden resultar evidentes para los expertos en la técnica. En consecuencia, la invención se debe considerar limitada en su alcance solo por las siguientes reivindicaciones.

15 Tabla 1

N.º	Estabilizante	Presión de hidrógeno, 506,625 kPa (atm)	Temperatura en el reactor, °C	Concentración, % mol		El rendimiento del producto objetivo en porcentaje, %	La producción de derivados dimetilílicos
				en solución de PA	en suspensión de catalizador		
1	prototipo	506,625 (5)	80			54,74	29,962
2	Sin estabilizante					74,54	17,85
3	Trietilamina (TEA)			1	0	79,7	11,5
4	TEA			5	0	83,8	7,6
5	TEA			10	0	86,6	5,5
6	TEA			15	0	85,8	6,0
7	TEA			0	10	83,7	7,6
8	TEA			5	5	87,0	5,94
9	Tetrametiletilendiamina (TMED)			5	5	89,5	2,7
10	Diisopropiletilamina (DIEA)			5	5	75,4	8,0
11	Dimetilbencilamina (DMBA)			5	5	93,2	2,2
12	DMBA			5	5	94,2	1,9
13	Sin estabilizante	10,1325 (0,1)	120	-	-	70,3	24,7
14	Sin estabilizante	10132,5 (100)	20	-	-	76,1	13,4

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir N-metil-para-anisidina en una fase líquida, que comprende alquilar para-anisidina con formol, ya que formol y una solución de para-anisidina se alimentan por separado simultáneamente en un mezclador dispuesto en un reactor, directamente corriente arriba de una zona de reducción catalítica, produciendo por tanto un intermedio azometina, 4-metoxi-(N-fenilmetanimina), y posteriormente reducir dicho intermedio en un catalizador de hidrogenación a una temperatura de 20-120 °C, en un ambiente de hidrógeno a presión elevada, y a continuación separar el producto objetivo, N-metil-para-anisidina.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la alquilación se lleva a cabo en modo por lotes.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la alquilación se lleva a cabo en modo continuo.
4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que se usan estabilizantes en una cantidad de un 5-10 % en mol en el proceso de alquilación.
5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que se usan estabilizantes en forma de aminas alifáticas terciarias seleccionadas del grupo: trietilamina, tetrametiletilendiamina, diisopropiletilamina, dimetilbencilamina, diazabicyclooctano, tripropilamina, solución acuosa de trimetilamina.
6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que se usan estabilizantes en forma de soluciones acuosas de hidróxido de sodio o potasio, ácido fórmico, ácido acético o ácido propiónico diluido o concentrado.
7. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el estabilizante se introduce en el reactor durante la carga del catalizador de hidrogenación y/o durante el suministro de para-anisidina.
8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador de hidrogenación se usa en forma de suspensión o en forma de capa fija.
9. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la para-anisidina se usa en forma de solución, donde el disolvente se selecciona de metanol, etanol e isopropanol.
10. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la suspensión del catalizador de hidrogenación se obtiene agitándolo en un disolvente seleccionado entre metanol, etanol e isopropanol.
11. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la separación de N-metil-para-anisidina se lleva a cabo por destilación fraccionada.
12. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que el estabilizante se aísla del catalizado por destilación simple o destilación fraccionada, seguido de su posterior reutilización.