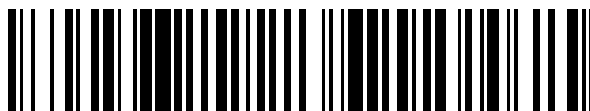


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 700 786**

51 Int. Cl.:

C07C 211/48 (2006.01)

C07C 213/08 (2006.01)

C07C 217/84 (2006.01)

C07C 209/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.11.2011** **PCT/RU2011/000901**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.04.2013** **WO13048279**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.11.2011** **E 11873063 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.09.2018** **EP 2784056**

54 Título: **Método para la producción selectiva de N-metil-para-anisidina**

30 Prioridad:

28.09.2011 RU 2011139487

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

19.02.2019

73 Titular/es:

**IFOTOP LIMITED LIABILITY COMPANY (100.0%)
3, Lesnaya Street
Moscow, 125047, RU**

72 Inventor/es:

**FROLOV, ALEXANDER YURIEVICH;
IVANOV, YURIY ALEXANDROVICH y
BELIAKOV, NIKOLAY GRIGORIEVICH**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 700 786 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

Método para la producción selectiva de N-metil-para-anisidina

La invención se refiere a procedimientos de tecnología química, a saber, a la alquilación catalítica de aminas aromáticas y nitrocompuestos.

5 La invención se refiere a la síntesis de N-metil-para-anisidina (N-metil-para-metoxianilina; N-metil-para-amino-anisol) a partir de para-anisidina (para-amino-anisol-, para-metoxianilina) o para-nitroanisol (1-metoxi-4-nitrobenzeno) y metanol en presencia de hidrógeno o nitrógeno sobre un catalizador de cobre-cromo o níquel-Raney modificado con óxidos de bario, calcio o zinc a una temperatura de 180-260 °C con aislamiento posterior de los productos mediante rectificación.

10 El método propuesto permite usar instalaciones de procedimientos existentes que están destinadas a la fabricación de anilina y 14-metil-anilina.

En la actualidad, la N-metil-para-anisidina es usada como un aditivo antidetonante para combustibles de motor [Patente 2.309.944, de la Federación Rusa, IPC C07C217/82, C07C235/24, C10L1/223, C10L1/224. Derivados de parametoxianilina que aumentan la resistencia de combustibles de hidrocarburos a la detonación y composición de combustible (alternativos)/Yu. Ivanov, A. Frolov *et al.* - nº 2006111933/04, presentada el 12.04.2006, publicada el 10.11.2007, Bul. nº 31].

Teniendo en cuenta las propiedades únicas de la N-metil-para-anisidina, que es el éter complejo simple, su aplicación como aditivos para la gasolina es bastante alentadora y está restringida solo por la ausencia de una fabricación a escala industrial.

20 A este respecto, el desarrollo de un método industrial económico para la síntesis de N-metil-para-anisidina es una tarea crítica.

El procedimiento para la síntesis de N-metil-para-anisidina es conocido [Patente 2.309.944, Federación Rusa, IPC C07C217/82, C07C235/24, C10L1/223, C10L1/224. Derivados de para-metoxianilina que aumentan la resistencia de combustibles de hidrocarburos a la detonación y composición de combustible (alternativos)/Yu. Ivanov, A. Frolov *et al.* - nº 2006111933/04, presentada el 12.04.2006, publicada el 10.11.2007, Bul. nº 31], que contiene evidencias 25 fiables de que la N-metil-para-anisidina es realmente sintetizada. Se proporcionan resultados después de su estudio físico-químico y espectral que confirman su estructura. En este documento se describen dos formas de síntesis de N-metil-para-anisidina: a partir de N-metil-N-acetil-para-anisidina mediante ebullición con ácido sulfúrico, adición de hidróxido de sodio y extracción adicional por medio de tolueno, así como usando el modo descrito en [Weygand-Hilgetag. Métodos experimentales en química orgánica. Moscú: Chemistry, 1964. pág. 944] usando sulfato de 30 dimetilo, hidrocarbonato de sodio, hidróxido de sodio o potasio con una producción del 50% del valor previsto. Sin embargo, estos procedimientos de síntesis son preparativos y no son aceptables para la síntesis de N-metil-para-anisidina a escala industrial.

La valoración de la bibliografía periódica y de patentes permitió encontrar el documento que describe el 35 procedimiento de síntesis de N-alquil-para-anisidina. En el documento [Certificado de inventor 166036 URSS, IPC C07C. Método para producir N-alquil-P-anisidinas/L. Skripko (URSS). - nº 805087/23-4; presentado el 29.11.1962; publicado el 10.11.1964, Bul. nº 21-2c.], El método se propone para la alquilación de para-anisidina con alcoholes alifáticos. Según el mismo, la alquilación se lleva a cabo durante la ebullición de la solución de para-anisidina en alcohol alifático con condensador de reflujo usando níquel-Raney. La temperatura del procedimiento se definió 40 mediante la temperatura de ebullición de la solución de para-anisidina en un alcohol alifático particular. De este modo, se obtuvo N-amil-para-anisidina, N-decil-para-anisidina, N-ciclohexil-para-anisidina. La preparación del producto diana fue un 91,5-98,3% del valor previsto.

Hay buenos resultados; sin embargo, se debe apreciar que los valores obtenidos pueden ser considerablemente 45 excesivos. De hecho, la producción de productos alquilados se definió en este certificado de inventor a partir de los resultados de una destilación catalizada simple, que no ofrece la oportunidad de aislar N-alquil-anisidinas puras.

Para preparar una evaluación del método objetiva, hay también una falta de datos sobre la duración del rendimiento del catalizador (el número de repeticiones del experimento por la misma carga de catalizador); el consumo de catalizador es inaceptablemente elevado sin estos datos.

La principal desventaja de este procedimiento, que hace imposible su uso para los fines de la presente invención, es 50 que la solución de para-anisidina en metanol entra en ebullición a una temperatura por debajo de 100 °C, a la que no se produce la deshidratación de metanol y, correspondientemente, no tiene lugar una metilación.

La falta de información relativa a para-anisidina o para-nitroanisol forzó a prestar atención a la síntesis de anilinas N-alquiladas, que tienen la estructura similar al objeto de la invención, que se describe de forma suficientemente

completa. Al mismo tiempo, se entiende que el carácter nucleofílico del nitrógeno en la para-anisidina es significativamente mayor que en anilina y, correspondientemente, la para-anisidina tiene una capacidad de reacción superior a la N-alquilación y a la N,N-dialquilación. Este hecho impone ciertas limitaciones a transferir los datos obtenidos durante la N-alquilación de anilinas o la N-metilación de para-anisidina o para-nitroanisol. La naturaleza etérea de la para-anisidina es la segunda limitación, que no permite usar métodos de N-alquilación que den lugar a una hidrólisis del éter.

Teniendo en cuenta las limitaciones anteriores, se consideraron los datos que siguen relativos a la síntesis de aminas N-alquiladas.

El método es conocido para la alquilación de anilina en fase gaseosa con alcoholes sobre el catalizador de aluminosilicato cubierto con 2-5% de óxido de níquel a una temperatura de 200-250 °C haciendo pasar conjuntamente vapores de anilina y alcohol, que se toma en un exceso de 3-4 veces, a través del catalizador con un aislamiento adicional del producto de reacción. La producción de la mezcla de mono- y di-alquilanilinas es de 95-98%. Se obtuvieron derivados de alcoholes isopropílico, isobutílico, butílico, o nonílico [certificado de inventor 666167 URSS, C07C 85/06, C07C 87/50, A01 N5/00. Procedimiento para la síntesis de N-alquil anilinas/G. Esipov, A. Yazlovitskiy, N. Onischenko, I. Kishkovskaya (URSS). nº 2484138/23-04; presentado el 10.05.1977; publicado el 05.06.1979. Bul. nº 21-3c.].

Como está establecido que el procedimiento no hace posible cambiar esta reacción hacia monoalquil-aminas, no es aceptable para la presente invención. En el caso de su aplicación para producir N-metil-para-anisidina, la situación se vuelve aún peor. Aparte de esto, el catalizador usado en la reacción es ácido y favorece la hidrólisis del grupo éter de para-anisidina.

El procedimiento es conocido por la síntesis de anilina y N-metilanilina a partir de nitrobenzono, metanol e hidrógeno en fase gaseosa sobre el catalizador industrial de cobre-cromo heterogéneo de la serie NTK dando lugar a anilina y N-metilanilina. La producción para N-metilanilina y anilina es de 95% expresada como nitrobenzono [Patente 2135460, Federación Rusa, IPC⁶ C07C209/36, C07C209/16, C07C211/46, C07C211/48. Coproducción de anilina y N-metilanilina/Yu. Batrin, Yu. Nikolaev *et al.* nº 97120738/04, presentada el 16.12.1997, publicada el 27.08.1999].

Este método es interesante para la presente invención y permite la aplicación de materias primas más baratas para producir el producto diana. Sin embargo, la elevada carga térmica en cualquier capa de catalizador que da lugar a una destrucción del catalizador es una desventaja significativa del procedimiento, por tanto, limita considerablemente la gama de catalizadores, que puede ser usada para el procedimiento. Aparte de esto, aplicada a esta tarea, la temperatura elevada puede favorecer la hidrólisis del grupo éter en la para-anisidina y la N-metil-para-anisidina. Los inconvenientes anteriormente mencionados son comunes para todos los procedimientos de síntesis en los que se usan nitrocompuestos aromáticos como materia prima. El contenido aumentado de una impureza de amina terciaria es también un inconveniente común, especialmente durante el período inicial de contacto.

Es conocido un procedimiento mejorado para producir aminas aromáticas sustituidas con N-metilo mediante la reducción de los correspondientes nitrocompuestos con metanol en fase de vapor a temperatura aumentada. El procedimiento se lleva a cabo en presencia de un catalizador industrial que contiene cobre, Virgon, C-40 o NTK-10-7F modificado con níquel, paladio o platino en una cantidad de 0,3-10% p. El procedimiento se lleva a cabo habitualmente a una temperatura de 200-260 °C, a presión atmosférica y una velocidad de 0,5-2,5 h⁻¹ de la mezcla inicial líquida que contiene metanol y nitrocompuestos aromáticos mientras se mantiene la relación entre metanol y nitrocompuesto aromático en la mezcla inicial entre 1:1 y 5:1. La producción total de aminas aromáticas es hasta el 99,5%, la capacidad del producto es de 0,4-1,3 (g/g) * h. Dependiendo de la relación de reactivos usada, el procedimiento permite cambiar la relación de aminas aromáticas N-metil sustituidas y no sustituidas obtenidas durante la reacción [Patente 2207335, Federación Rusa, IPC⁷ C07C211/48, C07C211/46, C07C209/36. Procedimiento de síntesis de aminas aromáticas mediante reducción de correspondientes nitrocompuestos/V. Vinokurov, V. Stytsenko *et al.* nº 2001111547/04, presentada el 28.04.2001, publicada el 27.06.2003].

La aplicación de un catalizador caro modificado con metales de platino es otra desventaja de este método, aparte de los citados en el procedimiento previo. La aplicación de este catalizador puede estar justificada solamente por su vida de servicio aumentada, que no se establece en la patente.

Es conocido un procedimiento mejorado para la síntesis de N-metilanilina mediante alquilación de nitrobenzono o su mezcla con metanol usando formaldehído sobre catalizadores que contienen cobre a una temperatura de 220-260 °C. La relación en moles entre nitrobenzono y agente de alquilación es habitualmente de 1:(2,5-6,0); y la relación óptima entre formaldehído y metanol en el agente de alquilación es 1:1 sobre catalizadores que contienen cobre oxidado favorecida por óxidos de manganeso, cromo, hierro y cobalto con óxido de aluminio como soporte. Al mismo tiempo, se puede usar formaldehído en su solución acuosa en presencia de hidrógeno a una relación en moles de nitrobenzono:hidrógeno = 1: (3,0-6,0). El procedimiento propuesto hace posible simplificar y abaratar la tecnología y disminuir el consumo de energía a un grado de conversión de nitrobenzono hasta 100% y una producción de producto diana (N-metilanilina) de 80-88%. [Patente 2240308, Federación Rusa, IPC C07C211/48, C07C209/26.

Procedimiento para la síntesis de N-metilnilina/B. Gorbunov, S. Slepov *et al.* - nº 2003106495/04, presentada el 07.03.2003, publicada el 20.11.2004].

La aplicación de una solución acuosa de formaldehído es la desventaja significativa del procedimiento que dar lugar a la necesidad de disponer una gran cantidad de agua que inevitablemente hace que el procedimiento de producción sea caro, así como la tendencia del formaldehído a una polimerización.

El procedimiento es conocido para la síntesis de N-metilnilina a partir de nitrobenzono, metanol e hidrógeno en fase gaseosa sobre un catalizador que contiene cobre y que contiene compuestos de zinc y cromo. En este caso, el procedimiento se lleva a cabo durante dos fases en reactores de contacto conectados en dos series. Se alimentan nitrobenzono y metanol en cada reactor en una mezcla o separado: el nitrobenzono es alimentado al primer reactor mientras que el metanol es alimentado al segundo. El catalizador es introducido en el primer reactor capa a capa, formando así la "capa frontal", cuya temperatura no debe sobrepasar los 350 ° C, y cuyo volumen es del 10-50% del volumen total de catalizador. El catalizador usado en el primer reactor tiene la siguiente composición: óxido de cobre - 37-40% p, óxido de cromo - 18-20% p, óxido de zinc - 20% p, óxido de aluminio - el resto. En ambos reactores, se puede usar un catalizador que contiene cobre con la siguiente composición: óxido de cobre - 21,4-26,4% p, óxido de cromo - 3,4-5,8% p, óxido de aluminio - 3,3-22,3% p; cromita de cobre y zinc (con fórmula empírica $Zn_xCu_yCr_2O_4$, en la que: $x = 0,8-10$; $y = 0,4-0,9$) - 54,5-71,9% p [Patente 2263107, Federación Rusa IPC⁷ C07C211/48, C07C209/26. Método en dos etapas para la síntesis de N-metilnilina/B. Gorbunov, A. Utrobin *et al.* - nº 2003131054/04, presentada el 22.10.2003, publicada el 27.10.2005]. El inconveniente principal de este procedimiento es la complejidad mientras armoniza el funcionamiento de dos reactores con un rendimiento diferente, que cambia durante el funcionamiento.

El procedimiento es conocido para la síntesis de N-metilnilina mediante alquilación reductora de nitrobenzono o su mezcla con anilina. La alquilación se lleva a cabo en fase gaseosa usando metanol sobre un catalizador de cobre oxidado-cromo.

Durante la síntesis, la alquilación reductora tiene lugar en la mezcla de hidrógeno y dióxido de carbono a una relación en moles de aprox. 3:1, que se obtiene mediante condensación en fase vapor de metanol con agua. La mezcla que contiene hidrógeno y dióxido de carbono, que se prepara en un reactor de contacto separado, es suministrada a la alquilación reductora. [Patente 2275353, Federación Rusa, IPC C07C209/36, C07C211/48. Procedimiento para la síntesis de N-metilnilina/B. Gorbunov, S. Slepov *et al.* - nº 2004107764/04, presentada el 15.03.2004, publicada el 27.04.2006]. El inconveniente del procedimiento es la sofisticación de la instalación catalítica sin resultados positivos obvios. El tiempo de vida de servicio del catalizador antes de la descarga es desconocido.

Es conocido un procedimiento mejorado para la síntesis de N-metilnilina mediante N-alquilación reductora de anilina. El procedimiento propuesto se pone en práctica a una temperatura aumentada, habitualmente a 180-280 °C, sobre catalizadores que contienen cobre con contenido de cobre de 9-60% p en un equivalente de óxido de cobre. El procedimiento incluye la reducción catalítica a 180-200 °C y un aislamiento adicional del producto diana del catalizador usando una rectificación. El procedimiento se lleva a cabo en gases agotados en lugar de hidrógeno; estos gases también son usados para la reducción del catalizador. [Patente 2270187, Federación Rusa, IPC C07C209/36, C07C211/48. Método para la síntesis de N-metilnilina/V. Golovachev, V. Dogadaev. - nº 2004111480/04, presentada el 14.04.2004, publicada el 20.02.2006]. Como en el procedimiento previo, la vida de servicio del catalizador es desconocida.

El procedimiento es conocido para la síntesis catalítica en fase líquida de anilina alquilada. La anilina es alquilada con formalina a una relación de anilina:formalina = 1,6/1,1 en presencia de hidrógeno sobre un catalizador de paladio no desplazable en alcohol etílico o metílico a una temperatura de 55-65 °C y una presión de 0,2-0,4 MPa. El procedimiento se lleva a cabo en un reactor cilíndrico fijado sobre un dispositivo de oscilación con una frecuencia de oscilación 120-160 min⁻¹. El catalizador de paladio celular de envasado poroso se coloca en la parte media del reactor; su capa activa se modifica con nanopartículas de paladio; tiene una porosidad 70-95% y contenido de paladio 1,8-3,7%. Se alimenta hidrógeno a través de la boquilla colocada en la cubierta del reactor. Este método permite disminuir el consumo de energía y la cantidad de subproductos. [Patente 2270831, Federación Rusa, IPC C07C211/48, C07C209/26, B01J23/44, B01J35/04. Procedimiento para la alquilación catalítica en fase líquida de anilina/A. Revina, A. Kozlov *et al.* - nº 2004133550/04, presentada el 18.11.2004, publicada el 27.02.2006]. En cuanto a la desventaja del procedimiento, se debe apreciar la baja selectividad por la monometilnilina. En particular, el procedimiento se lleva a cabo con falta de formalina a una relación de anilina: formalina = 1,6:1,1, debido a esta razón y se intenta aumentar la selectividad de este modo. El catalizador es demasiado caro; su precio hace que este procedimiento sea completamente inapropiado para una aplicación industrial.

El procedimiento es conocido para la alquilación catalítica en fase líquida de aminas aromáticas. Comprende la alquilación de aminas aromáticas en presencia de hidrógeno y alcoholes inferiores a una temperatura de 50-70 °C sobre un catalizador heterogéneo. La característica distintiva del procedimiento es la alquilación de aminas con formalina en el reactor con la zona de reacción rellena con un soporte celular altamente poroso (porosidad al menos

70-95%) envasado basado en óxido de aluminio y un componente activo-paladio con un contenido en peso de 1,3-2%. El procedimiento ofrece producir principalmente monometilanilina, reducir el contenido de paladio en el catalizador, así como la presión de la reacción y la resistencia al flujo de la capa de catalizador. [Patente 2285691, Federación Rusa IPC C07C211/48, C07C209/26, B01J21/04, B01J23/44, B01J35/04. Procedimiento para la alquilación catalítica en fase líquida de aminas aromáticas/A. Kozlov, V. Grunskiy, A. Bepalov. - nº 2005112854/04, presentada el 28.04.2005, publicada el 20.10.2006]. El procedimiento se caracteriza por las desventajas típicas del previo.

Es conocido un procedimiento mejorado para producir anilina y N-metilanilina mediante reducción catalítica en fase gaseosa de nitrobenzono usando metanol acuoso o soluciones de formaldehído. Durante la síntesis de anilina y N-metilanilina, la reducción se lleva a cabo con solución acuosa de metanol al 60-80% p a una relación en moles de nitrobenzono:metanol = 1:1,1-3,5. [Patente 2259350, Federación Rusa IPC⁷ C07C211/48, C07C211/46, C07C209/26, C07C209/36. Procedimiento para la síntesis de anilina y/o N-metilanilina y catalizador para este procedimiento/B. Gorbunov, S. Slepov. - nº 2003121732/04, presentada el 14.07.2003, publicada el 27.02.2005]. La desventaja del procedimiento es la gran cantidad adicional de agua contaminada dirigida a tratamiento, que empeora considerablemente los parámetros económicos del procedimiento.

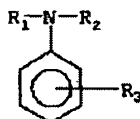
Es conocido el procedimiento para la síntesis de N-metilanilina mediante la hidrogenación catalítica de nitrobenzono con hidrógeno en presencia de metanol sobre el catalizador que contiene cobre, cromo y aluminio. El procedimiento se lleva a cabo secuencialmente en dos zonas de reacción a una temperatura de 160-200 °C en la primera zona para completar la conversión de nitrobenzono y a 210-240 °C en la segunda zona hasta un grado de conversión de anilina de al menos 93% a una relación en moles de nitrobenzono: metanol:hidrógeno = 1:(2-4):(4-10). El procedimiento permite producir el producto diana con una producción que sobrepasa 92%. [Patente 2223258, Federación Rusa IPC⁷C07C211/48, C07C209/36. Procedimiento para la síntesis de N-metilanilina/Yu. Batrin, M. Starovoitov *et al.* - nº 2003100842/04, presentada el 15.01.2003, publicada el 10.02.2004].

Esta patente no describe cómo es posible mantener la temperatura de 160-200 °C en la primera zona, mientras aparece el efecto de la capa frontal. El mantenimiento de esta temperatura es posible solamente para una carga muy baja de nitrobenzono en el reactor, a un bajo rendimiento del reactor, que no tiene importancia práctica.

Es conocido un procedimiento en dos fases para la síntesis de N-metilanilina mediante N-alquilación catalítica en fase vapor de anilina con metanol:anilina y el metanol que se alimentan a la primera fase a una relación en moles 1:2; el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura de 230-260 °C y una carga de contacto de 0,7-0,9 h⁻¹ hasta que el grado de conversión de anilina en N-metilanilina se hace igual a 85-95%. Se suministra catalizador a la segunda fase (alquilación adicional) a 220-240 °C hasta que el grado de conversión de anilina sobrepasa el 98%. El catalizador usado en ambas fases está basado en óxidos de cobre mejorados con óxidos de manganeso, hierro, cromo, níquel o cobalto. Se dan los siguientes resultados técnicos del procedimiento son: catalizar con un porcentaje en peso de N-metilanilina que sobrepase el 98% en la fracción de aceite haciendo posible aislar el producto final usando el esquema de rectificación simplificado; disminución del consumo de energía; vida de servicio más prolongada del catalizador. [Patente 2232749, Federación Rusa IPC⁷ C07C211/48, C07C209/18. Procedimiento en dos fases para la síntesis de N-metilanilina/N. Mitin, S. Slepov *et al.* - nº 2002121792/04, presentada el 07.08.2002, publicada el 20.07.2004].

Esta patente, como la previa, está destinada a resolver la tarea técnica de la síntesis selectiva de una amina secundaria con la conversión completa de las materias primas. La tarea se resuelve del mismo modo dividiendo el reactor en dos zonas; además, las condiciones de temperatura son casi iguales en ambas patentes. En cuanto a la primera zona, son completamente opuestas tanto en temperatura como en carga introducida. Generalmente, este problema se resuelve en cualquier procedimiento considerado en patentes usando una u otra forma (selección de catalizadores, modos de funcionamiento, etc.); y, probablemente, es también posible una consideración por zonas.

El procedimiento es conocido para la síntesis de N-alquilanilinas a partir de derivados de anilina y alcohol con la fórmula común

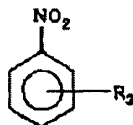


en la cual: R₁ es un radical seleccionado entre H, CH₃, C₂H₅,

R₂ es un radical seleccionado de H, CH₃, C₂H₅,

R₃ es un ion H o un radical CH₃, C₂H₅. El procedimiento se lleva a cabo sobre el catalizador de la serie NTK a una temperatura de 230-270 °C y se caracteriza porque se añade la cantidad necesaria de nitrobenzono o su derivado a la mezcla de reacción con el fin de mantener la temperatura necesaria del reactor. El derivado de nitrobenzono

corresponde a la alquilanilina producida y tiene la fórmula común:



en la que R_3 es ion H o un radical CH_3 , C_2H_5 . [Solicitud 2002130524, Federación Rusa, IPC⁷ C07C211/48, C07C209/60. Procedimiento para la síntesis de N-alquilanilinas/T. Rudakova, A. Kachegin *et al.* - nº 2002130524/04, presentada el 14.11.2002, publicada el 27.01.2005].

Usando este método, es posible mantener la temperatura solamente en la capa frontal del catalizador en lugar de en la totalidad del reactor.

El procedimiento es conocido para la síntesis de N-metilanilina a partir de nitrobenzono y metanol sobre el catalizador de la serie NTK a presión atmosférica y 230-270 °C. El procedimiento se caracteriza porque se usa metanol como una fuente de hidrógeno para la reducción de nitrobenzono a una relación en moles de nitrobenzono:metanol igual a 1:(4-10). [Solicitud 2003100063, Federación Rusa, IPC⁷ C07C211/48, C07C209/18. Procedimiento para la síntesis de N-metilanilina/N. Belyakov, N. Vavilov *et al.* - nº 2003100063/04, presentada el 09.01.2003, publicado el 10.07.2004].

El alcohol en exceso se convierte en una fuente de hidrógeno en todos los procedimientos de alquilación de arilamina con alcoholes sin aplicación de hidrógeno gaseoso.

El procedimiento es conocido para la síntesis de N-metilanilina a partir de nitrobenzono, metanol e hidrógeno en fase gaseosa a la temperatura del soporte de calor de 170-300 °C y una temperatura del catalizador 350-450 °C. El procedimiento se lleva a cabo en un reactor de dos fases mediante una reducción catalítica de nitrobenzono con alquilación de anilina adicional con metanol sin aislamiento de anilina como producto final; la alquilación se lleva a cabo sobre un catalizador de óxido de cobre que contiene compuestos de zinc y cromo. La característica distintiva del método es que el procedimiento se realiza en un reactor de dos fases, cuya segunda etapa es un reactor de contacto adiabático en cavidad relleno con catalizador en granos. [Solicitud 2004104170, Federación Rusa, IPC⁷ C07C211/48. Procedimiento para la síntesis de N-metilanilina/Yu. Nikolaev, N. Belyakov. - nº 2004104170/04, presentada el 16.02.2004, publicada el 27.07.2005]. El método se caracteriza por las siguientes desventajas: temperatura muy elevada en la capa frontal del catalizador que inevitablemente dará lugar a una destrucción del grupo éter en el para-nitroanisol, para-anisidina y N-metil-para-anisidina; El catalizador de la capa frontal es de tipo ácido, mejorando por tanto el procedimiento de destrucción.

El procedimiento de producción catalítica es conocido para aminas cíclicas secundarias mediante la interacción de una amina cíclica primaria correspondiente con alcoholes que tienen un bajo punto de ebullición. Este método consiste en unas reacciones en presencia de una mezcla catalítica que contiene óxido metálico de cobre o aluminio y óxidos de metales, este es el motivo por el que pueden ser producidas aminas cíclicas de forma económica. Esta invención se ofrece para producir N-metilanilina a partir de anilina y metanol usando un exceso estequiométrico de alcohol, que aumenta significativamente la conversión de anilina en N-metilanilina y suprime completamente la formación de N,N-dimetilanilina. Como consecuencia, se obtiene un producto comparativamente puro usando una destilación destinada a separar el alcohol no reaccionado y el agua formada durante la reacción. La vida de funcionamiento del catalizador entre las reactivaciones es de 250 horas. [Patente 2580284, EE.UU., Producción de aminas aromáticas secundarias/- Thomas J. Dea'h *et al.* - publicada el 25.12.1951]. El catalizador contiene una gran cantidad de óxido de aluminio ácido; este es el motivo por el que la hidrólisis del grupo éter es muy probable mientras se usa este procedimiento para la producción de N-metil-para-anisidina.

El procedimiento es conocido para producir aminas alquil-aromáticas secundarias mediante alquilación directa de aminas aromáticas primarias con alcoholes alifáticos primarios. La pureza de la amina secundaria se consigue mediante destilación o cristalización a partir de la correspondiente solución. La producción final de producto alcanza un 70-90% mientras se usan alcoholes alifáticos normales y 40-50% mientras se usan alcoholes alifáticos ramificados. Se usa níquel Raney como el catalizador de alquilación. [Patente 2813124, EE.UU., Preparación de aminas aromáticas secundarias/Rip G Rice - publicada el 12.11.1957]. La baja producción de aminas secundarias es el inconveniente del procedimiento.

Es conocido un procedimiento para la síntesis de N-metilanilina mediante reacción de anilina con metanol en fase líquida a una temperatura de 150-300 °C y una presión de metanol de 30-200 atm. El procedimiento se lleva a cabo sobre el catalizador que contiene cobre y cromo y que corresponde a la fórmula: $Cr^*Me^1*Me^2*O$, en la que: Me^1 - Cu, Zn, Fe o Ni; Me^2 - Ba, Ca, Mg o Mn, Cr. Se da el siguiente contenido de metales en el catalizador: Cr - 20-80% p, Me^1 - 20-80% p, Me^2 - 0-5% p. La producción para N-metilanilina es del 95%. [Patente 3819709, EE.UU., Síntesis de N-metilanilina/Koichi Murai *et al.* - publicado el 25.06.1974]. Una presión muy elevada durante el procedimiento es su inconveniente.

Hay muchos documentos dedicados a la aplicación de catalizadores [Certificado de inventor 644526 URSS, B01J 23/76, B01J 21/06, C07B 27/00. Catalizador para la alquilación de aminas aromáticas con alcoholes/S. Dobrovolskiy, A. Grigorov *et al.* (URSS). - nº 2370915/23-04; presentado el 09.06.1976; publicado el 30.01.1979, Bul. nº 4-3c; Certificado de inventor 531319 URSS, B01J 23/86. Catalizador que contiene cobre para la alquilación de anilina/S. Dobrovolskiy, R. Grizik *et al.* (URSS). - nº 2153141/04; presentado 04: 07.1975; publicado el 15.05.1984, Bul. nº 18-2c; Patente 2066563, Federación Rusa, IPC⁶ B01J23/84, C07C211/48. Catalizador para la síntesis de N-metilnililina/M. Yakushkin, Yu. Batrin *et al.* - nº 95110306/04, presentada el 21.06.1995, publicada el 20.09.1996; Patente 2066679, Federación Rusa, IPC 6 C07C211/48, B01J23/86. Procedimiento de producción para N-metilnililina/M. Yakushkin, Yu. Batrin *et al.* - nº 95110305/04, presentada el 21.06.1995, publicada el 20.09.1996; Patente 2152382, Federación Rusa, IPC⁷ C07C211/48, C07C209/36. Procedimiento de producción para N-alquilnililinas/M. Starovoitov, Yu. Batrin *et al.* - nº 98122028/04, presentada el 07.12.1998, publicada el 10.07.2000; Patente 2205067, Federación Rusa IPC⁷ B01J23/86, C07C211/48. Catalizador para la producción para N-metilnililina/N. Mitin, S. Slepov - nº 2001127908/04, presentada 12.10.2001, publicada el 27.05.2003; Patente 2274488, Federación Rusa IPC C07C211/48, B01J37/02, B01J23/86. Procedimiento de producción para el catalizador usado para la síntesis de N-metilnililina/S. Slepov, A. Utrobin. - nº 2004130567/04, presentada el 18.10.2004, publicada el 20.04.2006; Patente 7468342, EE.UU., Catalizador y procedimiento para la producción de aminas aromáticas/Yoshinori Kanamori *et al.* - publicada el 23.12.2008].

Con esto termina la exposición de las formas de obtener aminas aromáticas N-alquiladas usando catalizadores de deshidrogenación y comenzamos a considerar los métodos para su preparación usando catalizadores de deshidratación.

Es conocido un procedimiento mejorado para la producción continua de N-alquilnililinas mediante la reacción entre arilaminas y alcoholes saturados monoatómicos y/o dialquil-éteres en fase gaseosa a una temperatura de 180-450 °C en presencia del soporte que contiene ácido fosfórico. La mejora comprende la aplicación de ácido silícico, que tiene un área superficial interna de 50-500 m²/g y contiene ácido fosfórico en una cantidad de 0,1-20% p, así como un suministro continuo de ácido fosfórico y/o alquil-fosfato al catalizador durante la totalidad del procedimiento. La producción de N-monoalcanilnililinas y N,N-dialquilnililinas es del 95-98%. [Patente 3957874, EE.UU., Producción continua de N-alquilnililaminas/Toni Dockner *et al.* - publicada el 18.05.1976].

El procedimiento es conocido por la síntesis de aminas aromáticas N-alquiladas durante el calentamiento conjunto de aminas aromáticas con alcoholes alifáticos inferiores en presencia de ácido fosfórico en una cantidad de 0,01-1,0 mol en conversión para nitrógeno equivalente a una temperatura de 150-280 °C. Seguidamente, la fase líquida obtenida después de la reacción se divide en fracciones con separación de amina aromática N-alquilada. El procedimiento dura 30-130 horas dependiendo de los reactivos iniciales. Se produjeron los siguientes compuestos usando el método anteriormente descrito: dimetilnililina (99,8%), N,N-dimetil-o-tolidina (99,4%), N,N-dimetil-o-tolidina (99,8%), N,N-dimetil-p-tolidina (99,8%). [Patente 3969411, EE.UU., Procedimiento para la N-alquilación de aminas aromáticas/Johim Schneider. - publicada el 13.07.1976].

El procedimiento es conocido para la producción de aminas aromáticas N-alquiladas mediante reacción entre un alcohol alifático que contiene 1-6 átomos de carbono y una amina aromática que tiene 1 átomo de hidrógeno unido con nitrógeno en el grupo amino. La reacción tiene lugar en fase vapor a una temperatura de 250-450 °C en presencia del catalizador que comprende óxido de aluminio tratado por medio de ácido hidrosilicofluórico. La producción de monoalquil-amina es aproximadamente de 80% a la velocidad de conversión de aminas iniciales de aproximadamente 60%. Al mismo tiempo, se forman aminas terciarias con una producción de aproximadamente 10%. Las aminas aromáticas, que pueden ser alquiladas según las condiciones descritas en esta patente, son anilina, o-, m- y p-toluidina, o-, m- y p-xilidina, o-, m- y p-anisidina. Usando este procedimiento, se producen los siguientes compuestos: monoetil-m-toluidina (48-92%) y dietil-m-toluidina (8-22%). La posibilidad de usar una temperatura relativamente baja para la reacción es la ventaja del procedimiento, mientras que el elevado precio de los aldehídos y las cetonas es el inconveniente, así como su tendencia a la polimerización. La descripción de la patente no contiene parámetros importantes del procedimiento como la carga de introducción de catalizador por la mezcla de reacción y la vida de servicio del catalizador. Sin embargo, no hay necesidad de estos datos ya que incluso la composición de catalizador muestra que el procedimiento es de poco uso para una aplicación industrial debido a las dificultades relacionadas con la división del catalizador en forma de componentes. [Patente 4029707, CIIIA. Preparación de aminas aromáticas N-alquiladas/Charles W. Hargis - publicada el 14.06.1977].

El procedimiento es conocido para la síntesis de aminas aromáticas N-alquiladas mediante la reacción entre alcoholes alifáticos o cicloalifáticos y aminas aromáticas a temperatura y presión aumentadas en presencia de catalizador y oxihaluros de fósforo. La temperatura de alquilación es de 200-400 °C y la presión es de 3-20 MPa. La producción de productos finales es de 43-46% para N-alquilnililinas y 3-8% para N,N-dialquilnililinas; El resto es de amina aromática sin reaccionar. [Patente 4268458, EE.UU., Procedimiento para la producción de aminas aromáticas N-alquiladas/Werner Schulte-Hrmann, Heinz Hemmerich. - publicada el 19.05.1981].

El procedimiento es conocido para la síntesis de aminas aromáticas sustituidas en para realizando una reacción de sustitución en para de carbamino-ácido-éter aromático con amina aromática en presencia de alcoholes alifáticos y

cicloalifáticos. La reacción se lleva a cabo a 100-260 °C y a presión disminuida o atmosférica. Se produjeron los siguientes compuestos como consecuencia de la sustitución en para según el procedimiento descrito: 4-t-pentilnilina (83% a partir del valor previsto) y 4-t-butilnilina (80% a partir del valor previsto). [Patente 4359584, EE.UU., Producción de aminas aromáticas sustituidas en para/Franz Merger, Gerhard Nestler - publicada el 16.11.1982].

El procedimiento es conocido para la síntesis de N-alquil y N,N-dialquilnilina mediante alquilación de anilina con alcoholes, preferentemente con metanol y etanol, en presencia de catalizador ZSM-5. La aplicación del catalizador ZSM-5 modificado favorece el aumento de la selectividad para realizar la N-alquilación. Al mismo tiempo, la formación es suprimida para subproductos no deseables como toluidinas. La relación en moles de óxido de silicio y óxido de aluminio en el catalizador es de 20:1 a 700:1; preferentemente la relación es de 30:1 a 200:1. El aluminosilicato puede ser modificado mediante iones de metales alcalinos, alcalinotérreos y de transición, preferentemente cesio, potasio, magnesio y hierro. Los reactivos entran en contacto en presencia del catalizador a una temperatura de 300-500 °C, presión 1-3 atm y una relación en moles de alcohol y anilina de 1-6. La velocidad de alimentación es de 0,2-4 g de materias primas por gramo del catalizador por hora. Como consecuencia, se producen N-metilnilina (51-89%) y N,N-dimetilnilina (9-40%) dependiendo del tipo de catalizador aplicado. [Patente 4801752, EE.UU., Preparación de N-alquilo y N,N-dialquilnilina/Po Y. Chen *et al.* - publicada el 31.01.1989].

Se estudiaron los aspectos relativos a la alquilación de anilina por metanol en fase de vapor sobre zeolitas ZSM-5. Se puso de manifiesto que la selectividad mediante la C- y N-alquilación depende directamente de las propiedades ácido-base del catalizador; al mismo tiempo, la actividad y la selectividad hacia la N-alquilación aumenta con el aumento de la resistencia a las bases de la zeolita. El tiempo de servicio no se indica para los catalizadores aplicados. [Chen P.Y., Chu H.Y., Chuang T.K., Chem. Abst, v. 107, 1987]. Esta conclusión se confirmó durante la N-alquilación de o-toluidina con metanol sobre la H-β-zeolita ácida. Por tanto, se formaron principalmente 2,4-xilidina (69%) y 2,6-xilidina (hasta un 4%) durante esta reacción usando este catalizador a una temperatura de 400 °C, es decir, tuvo lugar principalmente una C- alquilación. La vida de servicio del catalizador no se indicó. [Anand R., Maheswari R., Journal of molecular catalysis A: Chemical, 192, pág. 253, 2003]. La comparación de los resultados obtenidos sobre catalizadores con ácido fosfórico y zeolitas pone de manifiesto que son muy similares para la metilación de anilina. Al mismo tiempo, la reacción es mejor en presencia de zeolita para la etilación de anilina.

El procedimiento es conocido para la N-alquilación de anilinas mediante reacción de anilinas con alcoholes inferiores o dialquil-éteres en fase de vapor a temperatura aumentada en presencia de catalizadores de tipo zeolita pentasil que contienen protones y que tienen una relación en moles de SiO₂/Al₂O₃ de al menos 60. La temperatura a la que tiene lugar la reacción es de 220-370 °C. Se produjeron los siguientes compuestos: N-monometilnilina (1-62%), N,N-dimetilnilina (5-93%), N-etilnilina (20-52%), N,N-dietilnilina (4-6%), N-etil-m-toluidina (50-52%) y N,N-dietil-m-toluidina (5-6%) dependiendo del tipo de catalizador usado y la relación en moles de alcohol:anilina. La vida de funcionamiento del catalizador usado no se indicó. [Patente 5068434, EE.UU., Procedimiento para la preparación de anilinas N-alquiladas/Gunter Klug *et al.* - publicado el 26.11.1991].

Se conoce un procedimiento en fase gaseosa que incluye la interacción de una amina aromática primaria (anilina o anilina sustituida) con un alcohol que tiene 1-5 átomos de carbono o un éter si la reacción de N-alquilación se realiza usando galiosilicato. La reacción tiene lugar a una temperatura de 200-500 °C y a presión atmosférica. Como resultado del procedimiento se produce N-metilnilina. La selectividad del procedimiento de alquilación es de 40-90% dependiendo del catalizador usado de las condiciones procedimiento. [Patente 5159115, EE.UU., Procedimiento catalítico en fase gaseosa para la alquilación de aminas primarias aromáticas/Peter G. Pappas *et al.* - publicada el 27.10.1992].

La N-alquilación de aminas aromáticas usando un método de fase de vapor en catalizadores de deshidratación tiene las siguientes desventajas:

- Conversión selectividad del procedimiento bajas dando lugar a un contenido muy elevado de amina inicial, dialquil-amina y C-alquil-amina en el catalizador, complicando así el aislamiento de la monoalquil-amina diana por rectificación;
- Temperatura de procedimiento elevada que lugar a problemas con los portadores de calor y reduce el tiempo de funcionamiento del catalizador debido a su engomado;
- Vida de funcionamiento del catalizador baja dando lugar a efectos posteriores como disminución del tiempo productivo, disminución del grado de automatización del procedimiento, aumento de las inversiones de capital para instalaciones y horas de trabajo.

Basándose en los datos anteriormente mencionados, no se aconseja realizar la N-alquilación usando catalizadores de deshidratación para la producción para N-metil-para-anisidina.

Al analizar las fuentes bibliográficas y de patentes relativas a la producción de aminas aromáticas N-alquil-

sustituidas, no fue posible encontrar documentos, en los que se describiera el procedimiento para la síntesis de N-metil-para-anisidina a partir de para-anisidina o para-nitroanisol y que contenga parámetros de procedimiento. Algunos documentos indican la posibilidad de metilación, que incluye para-anisidina; sin embargo, no se proporcionan ejemplos. Aparte de esto, en ciertos casos, es económicamente desaconsejable sintetizar N-metil-para-anisidina usando los procedimientos descritos; o los métodos descritos no se refieren a la esencia de la presente invención. Fue posible también encontrar un certificado de inventor de la URSS, en el que se examina la posibilidad de alquilar para-anisidina con alcoholes alifáticos C_5-C_9 (no con metanol) en fase líquida sobre níquel-Raney durante la ebullición con un condensador de inversión. A este respecto, este estudio no se refiere a la esencia de la presente invención.

Una gran cantidad de trabajos dedicados a la alquilación de aminas aromáticas muestra que este procedimiento es bastante complicado y la selección de materias primas, agentes de alquilación, catalizador selectivo, eficaz y estable y las condiciones de tratamiento son una tarea individual para cada caso.

El objeto de la invención es proporcionar la síntesis de N-metil-para-anisidina con una pureza de al menos 98% y una producción elevada que permita disponer de un procedimiento de producción de alto tonelaje y altamente rentable.

Lo más próximo al modo propuesto para la síntesis de N-metil-para-anisidina es el procedimiento [Patente de la Federación Rusa 2135460] para la síntesis combinada de anilina y N-metilanilina a partir de nitrobenzono y metanol en fase de vapor sobre un catalizador de cobre-cromo heterogéneo NTK-4. Se tomó el procedimiento descrito en esta patente como un prototipo por la totalidad de características comunes. Según este método, se produce anilina o N-metilanilina dependiendo principalmente de la relación de metanol:nitrobenzono. Este método expone características de flexibilidad y una instalación sencilla, así como la ausencia de presiones elevadas. Este procedimiento no se usó para producir N-metil-para-anisidina.

Además, la publicación Vijayaraj *et al.*, "Selective mono-N-methylation of aniline substrates on $Cu_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ", Applied Catalysis A: General, Elsevier Science, Amsterdam, NL, vol. 320, 20 de marzo de 2007, págs. 64-68, XP005912345, ISSN: 0926-860X, DOI: 10.1016/J.AP-CATA.2006.12.016 describe la metilación de compuestos de anilina a temperaturas elevadas y sin etapas sucesivas de rectificación.

El resultado técnico se consigue mediante la N-alquilación de para-nitroanisol o para-anisidina con metanol en fase de vapor a presión atmosférica y 180-260 °C usando un catalizador níquel-Raney de deshidrogenación y catalizador de cobre-cromo modificado con óxidos de bario, calcio, zinc, etc., que incluyen las series NTK y catalizadores industriales BASF. En particular, se usaron catalizadores con la siguiente composición:

CuO - 55%; ZnO - 10,5%; Cr_2O_3 - 13,5%; Al_2O_3 - el resto;

CuO - 25-45%; BaO - 2-10%; TiO_3 - 15-35%; Cr_2O_3 - el resto;

CuO - 12-19%; MnO - 2-3%; Cr_2O_3 - 1,0-1,4%; Fe_2O_3 - 1,0-1,4%; Co_3O_4 - 0,5-0,8%; Al_2O_3 - el resto;

Níquel Raney;

El catalizador Cu-E403 TR de BASF con la siguiente composición: cromito de cobre - 67-71%, cobre - 11-15%, óxido de cobre - 8-21%, grafito - 0-4%, óxido de cromo (3+) - 0-3 %;

Catalizador Cu-0203T 1/8 de BASF con la siguiente composición: óxido de cobre - 75-100%, óxido de cromo (3+) - 0,1-1%;

Catalizador Cu-E406 TR de BASF con la siguiente composición: Cu - 36%, Cr - 31%, Ba - 6%.

Para aumentar la selectividad del procedimiento relativa a N-metil-para-anisidina, se propuso introducir trietilamina en la mezcla de reacción, que inhibe la formación de impureza de N,N-dimetil-para-anisidina, en una relación en moles de trietilamina:nitrocompuesto inicial = (0,05-0,1):1.

A una relación en moles de menos de 0,05:1, no se observa casi ningún efecto; a la relación, más de 0,1:1 aparecen dificultades con el aislamiento de trietilamina y su retorno al contacto. Como una alternativa de la solución propuesta, el procedimiento de N-alquilación se lleva a cabo en presencia de trietilamina en una relación en moles respecto a para-nitroanilina y/o para-anisidina de 0-0,1:1.

Las condiciones durante la síntesis de N-metil-para-anisidina se ilustran mediante los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1. Se introdujeron 100 ml de material inerte (cuarzo triturado, anillos de Raschig cerámicos) y 100 ml de catalizador de cobre-cromo en el reactor tubular de cuarzo con un diámetro interno de 45 mm. El volumen vacío del reactor se llenó nuevamente con material inerte usado para la evaporación de reactivos. Se hizo pasar nitrógeno a

- través del reactor con una velocidad de 200 ml/min; el reactor se calentó hasta 200 °C. La reducción del catalizador se comenzó a esta temperatura suministrando solución acuosa de metanol al 5% al reactor; la velocidad de alimentación de metanol se ajustó de forma que la temperatura en la capa del catalizador no sobrepasara 300 °C. Tras completarse la reducción del catalizador (detención de la emisión de calor y disminución de la temperatura en la capa de catalizador hasta 200 °C), se transmitió vapor de metanol puro a través del reactor durante 1 hora. Se sustituyó metanol por la mezcla que contenía 1 parte en moles de para-nitroanisol y 5 partes en moles de metanol. Esta mezcla se alimentó a una velocidad de 0,125-0,2 l/h y se sintetizó N-metil-para-anisidina. Los gases de contacto se enfriaron en un condensador de bola de vidrio y se recogieron en el depósito de condensado. El condensado se dividió en una capa acuosa y orgánica en el separador de fases. La capa orgánica se analizó usando cromatografía de gases-líquidos. El procedimiento de contacto se llevó a cabo continuamente hasta la aparición de 5% de para-nitroanisol en la capa orgánica del catalizador. Posteriormente se detuvo el suministro de mezcla de reacción y la instalación se cambió al modo de reactivación del catalizador. Para estos fines, se alimentó vapor de agua al catalizador; seguidamente, el vapor de agua se diluyó con aire aumentado gradualmente su concentración y manteniendo la temperatura en la capa de catalizador como máximo a 350 °C. Tras completarse el procedimiento de reactivación (se deja de emitir calor en la capa de catalizador), la instalación se cambió al modo de reducción y seguidamente al modo de contacto (anteriormente descrito). La producción media de productos fue de 80-85% durante el período de contacto (200-250 horas). La capa orgánica recogida se separó en la instalación de rectificación periódica, los productos intermedios y el metanol se hicieron volver al contacto. La N-metil-para-anisidina final tiene una concentración de 98%.
- 20 Ejemplo 2. Como en el ejemplo 1; sin embargo, se usó para-anisidina en lugar de para-nitroanisol. La carga de la mezcla de reacción en el catalizador fue de 30-40 ml/h. El catalizador en la capa de aceite contiene para-anisidina 0-10%, N-metil-para-anisidina 88-95% y N,N-dimetil-para-anisidina 2-5%. Se obtuvo N-metil-para-anisidina con una producción de 83-88%.
- Ejemplo 3. Como en el ejemplo 1; pero el procedimiento se llevó a cabo en la corriente de nitrógeno.
- 25 Ejemplo 4. Como en el ejemplo 1, pero el procedimiento se llevó a cabo en la corriente de hidrógeno a una relación en moles de para-nitroanisol:hidrógeno = 1:(3-5).
- Ejemplo 5. Como en el ejemplo 2, pero el procedimiento se llevó a cabo en la corriente de nitrógeno.
- Ejemplo 6. Como en el ejemplo 2, sin embargo, el procedimiento se llevó a cabo en la corriente de hidrógeno a una relación de para-anisidina - 1 parte en moles, metanol - 2 partes en moles, hidrógeno - 3-5 partes en moles.
- 30 Ejemplo 7. Como en los ejemplos 1, 3 y 4; sin embargo, en presencia de trietilamina a una relación en moles respecto a para-anisidina de 0,1:1. Se produjo N-metil-para-anisidina con una producción hasta 92%.
- Ejemplo 8. Como en los ejemplos 2, 5 y 6; sin embargo, en presencia de trietilamina a una relación en moles respecto a para-anisidina de 0,1:1. Se produjo N-metil-para-anisidina con una producción hasta 95%.
- Los ejemplos n^{os} 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8 se llevaron a cabo usando catalizadores con la siguiente composición:
- 35 CuO - 55%; ZnO - 10,5%; Cr₂O₃ - 13,5%; Al₂O₃ - el resto;
- CuO - 25%; ZnO - 25%; CaO - 5%; Al₂O₃ - el resto; (catalizador de referencia)
- CuO - 25-45%; BaO - 2-10%; TiO₃ - 15-35%; Cr₂O₃ - el resto;
- CuO - 35-45%; ZnO - 25-35%; NiO - 3-8%; Al₂O₃ - el resto; (catalizador de referencia)
- CuO - 12-19%; MnO - 2-3%; Cr₂O₃ - 1,0-1,4%; Fe₂O₃ - 1,0-1,4%; Co₃O₄ - 0,5-0,8%; Al₂O₃ - el resto;
- 40 Catalizador de níquel-Raney;
- Catalizador Cu-E403 TR de BASF con la siguiente composición: cromito de cobre - 67-71%, cobre - 11-15%, óxido de cobre - 8-21%, grafito - 0-4%, óxido de cromo (3+) - 0-3 %;
- Catalizador Cu-0203T 1/8 de BASF con la siguiente composición: óxido de cobre - 75-100%, óxido de cromo (3+) - 0,1-1%;
- 45 Catalizador Cu-E406 TR de BASF con la composición: Cu-36%, Cr-31%, Ba-6%.
- Se obtuvieron resultados similares. La capacidad de funcionamiento del catalizador es 2000 horas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la síntesis de N-metil-para-anisidina que comprende: N-alquilación de para-nitroanisol y/o para-anisidina en fase de vapor sobre un catalizador de deshidrogenación seleccionado entre el grupo que consiste en un catalizador níquel-Raney y de cobre-cromo modificado con óxidos de bario, calcio o zinc a una temperatura de 180-260 °C y presión atmosférica en una corriente de hidrógeno o nitrógeno con posterior aislamiento de los productos mediante rectificación.
2. El procedimiento sobre la reivindicación 1, en el que la N-metil-para-anisidina es producida a partir de para-nitroanisol.
3. El procedimiento sobre la reivindicación 1, en el que la N-metil-para-anisidina es producida a partir de para-anisidina.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador tiene la siguiente composición: CuO - 55%; ZnO - 10,5%; Cr₂O₃ - 13,5%; Al₂O₃ - el resto.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador tiene la siguiente composición: CuO - 25-45%; BaO - 2-10%; TiO₂ - 15-35%; Cr₂O₃ - el resto.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el catalizador tiene la siguiente composición: CuO - 12-19%; MnO - 2-3%; Cr₂O₃ - 1,0-1,4%; Fe₂O₃ - 1,0-1,4%; Co₃O₄ - 0,5-0,8%; Al₂O₃ - el resto.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que se usa un catalizador Cu-E403 TR de BASF con la siguiente composición: cromito de cobre - 67-71%, cobre - 11-15%, óxido de cobre - 8-21%, grafito - 0-4%, óxido de cromo (3+) - 0-3%.
8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que se usa un catalizador Cu-0203T 1/8 de BASF con la siguiente composición: óxido de cobre - 75-100%, óxido de cromo (3+) - 0,1-1%.
9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que se usa un catalizador Cu-E406 TR de BASF con la siguiente composición: Cu - 36%, Cr - 31%, Ba - 6%.
10. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el procedimiento de N-alquilación se lleva a cabo en presencia de trietilamina en una relación en moles con para-nitroanisol y/o para-anisidina de 0,005-0,1:1.