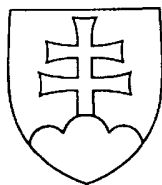


SLOVENSKÁ REPUBLIKA

(19) SK



ÚRAD
PRIEMYSELNÉHO
VLASTNÍCTVA
SLOVENSKEJ REPUBLIKY

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

287818

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl. (2011.01):

C07C 209/00

- (21) Číslo prihlášky: **1734-2000**
(22) Dátum podania prihlášky: **14. 5. 1999**
(24) Dátum nadobudnutia účinkov patentu: **4. 11. 2011**
Vestník ÚPV SR č.: **11/2011**
(31) Číslo prioritnej prihlášky: **60/085 887, 09/243 719**
(32) Dátum podania prioritnej prihlášky: **18. 5. 1998, 3. 2. 1999**
(33) Krajina alebo regionálna organizácia priority: **US, US**
(40) Dátum zverejnenia prihlášky: **6. 8. 2001**
Vestník ÚPV SR č.: **08/2001**
(47) Dátum sprístupnenia patentu verejnosti: **19. 10. 2011**
(62) Číslo pôvodnej prihlášky v prípade vylúčenej prihlášky:
(67) Číslo pôvodnej prihlášky úžitkového vzoru v prípade odbočenia:
(86) Číslo podania medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **PCT/US99/10743**
(87) Číslo zverejnenia medzinárodnej prihlášky podľa PCT: **WO99/59956**
(96) Číslo podania európskej patentovej prihlášky:

(73) Majiteľ: **Flexsys America L. P., Akron, OH, US;**

(72) Pôvodca: **Rains Roger Keranen, Richfield, OH, US;**
Genetti Ralph Albert, Copley, OH, US;
Lambers Edward Albert, Copley, OH, US;
Van Hengstum Antonius Johannes, Deventer, NL;

(74) Zástupca: **Fajnorová Mária, Ing., Bratislava, SK;**

(54) Názov: **Spôsob prípravy voliteľne substituovaných 4-aminodifenylamínov a ich alkylových derivátov**

(57) Anotácia:
Spôsob prípravy voliteľne substituovaného 4-aminodifenylamínu, ktorý zahŕňa (i) reagovanie voliteľne substituovaného anilínu a voliteľne substituovaného nitrobenzénu v prítomnosti vody a zásady, pričom sa kontroluje množstvo vody vo vzťahu k zásade tak, že to zabezpečí molový pomer vody k dávkovanej zásade nie menej než 4 : 1 na začiatku kopulačnej reakcie a nie menej než 0,6 : 1 na konci kopulačnej reakcie, čo je časový bod, v ktorom najviac 2,0 % hmotnostné obmedzujúce činidlo zostávajú v dávke nezreagované, pričom spotrebovaný čas od začiatku pridávania nitrobenzénu po ukončenie úplného reakčného kroku (i) nepresahuje 3,5-hodiny, čím sa tvorí 4-nitrodifenylamín a/alebo 4-nitrózodifenylamín, a/alebo ich soli oddestilovaním vody; (ii) hydrogenovanie reakčného produktu z kroku (i) v prítomnosti hydrogenačného katalyzátora a pridanej vody tak, že to zabezpečí molový pomer celkovej vody k zásade najmenej 4 : 1 na konci hydrogenácie; (iii) oddelenie hydrogenačného katalyzátora z reakčnej zmesi; (iv) získanie vodnej a organickej fázy z reakčnej zmesi, oddelenie organickej fázy od vodnej fázy a izolovanie voliteľne substituovaného 4-aminodifenylamínu z organickej fázy; a (v) opätovné použitie vodnej fázy z kroku (iv) obsahujúcej recyklačnú zásadu v kroku (i). Opísaný je tiež spôsob prípravy alkylovaných derivátov voliteľne substituovaných 4-aminodifenylamínov redukčnou alkyláciou

voliteľne substituovaných 4-aminodifenylamínov získaných uvedeným spôsobom.

SK 287818 B6

Oblasť techniky

Vynález sa týka spôsobu prípravy 4-aminodifenylamínov. Vynález sa tiež týka spôsobu prípravy alkylderivátov týchto 4-aminodifenylamínov.

Doterajší stav techniky

4-Aminodifenylamíny sú široko používané ako medziprodukty pri výrobe alkylderivátov, kde majú použitie ako antiozonanty a antioxidanty, ako stabilizátory pre monoméry a polyméry a v rôznych špeciálnych aplikáciách. Napríklad redukčná alkylácia 4-aminodifenylamínu (4-ADPA) s metylizobutylketónom poskytuje *N*-(1,3-dimetylbutyl)-*N'*-fenyl-*p*-fenyléndiamín, ktorý je užitočný antiozonant na ochranu rôznych kaučukových výrobkov.

4-Aminodifenylamíny sa môžu pripraviť rôznymi spôsobmi. Atraktívnou syntézou je reakcia voliteľne substituovaného anilínu s voliteľne substituovaným nitrobenzénom v prítomnosti zásady s následnou katalytickou hydrogenáciou reakčného produktu, ako je opísaná napríklad v US 5,608,111 (Stern a spol.) a US 5,739,403 (Reinartz a spol.).

US 5,608,111 opisuje spôsob prípravy voliteľne substituovaného 4-ADPA, kde voliteľne substituovaný anilín a voliteľne substituovaný nitrobenzén reagujú (kopulujú) v prítomnosti zásady. Potom sa k vzniknutému produktu pridá voda a výsledná reakčná zmes sa katalyticky hydrogenuje. Katalyzátor, ktorým typicky býva drahý kov na nosiči, sa z hydrogenačnej reakčnej zmesi odstráni, organická fáza sa oddelí, čím sa izoluje 4-ADPA a vodná fáza, ktorá obsahuje zásadu, sa vráti do ďalšieho cyklu iniciácie reakčnej zmesi. V pracovných príkladoch anilín a nitrobenzén reagujú v prítomnosti tetrametylamóniumhydroxidu ako zásady, a voda a anilín sa azeotropicky odstránia počas kopulačnej reakcie.

US 5,739,403 opisuje spôsob kopulačnej reakcie porovnateľnej s príkladom 13 v US 5,608,111 a potom katalytickú hydrogenáciu, kde množstvo pridanej vody je 25 až 80 % hmotnostných v pomere k hmotnosti kopulačnej (kondenzačnej) reakčnej zmesi. Príklad 1 z US 5,739,403 je odlišný od príkladu 13 US 5,608,111 v tom, že predpisuje 4-hodinovú dobu zdržania s kontinuálnou destiláciou po dokončení pridávania nitrobenzenu. Po hydrogenácii sa pridá toluén, katalyzátor sa odfiltruje a organická a vodná fáza sa oddelia. V príklade 1 sa konštatuje: „Analýza vodnej fázy ukazuje, že sa môže izolovať 99,7 % hmotnostných vloženého tetra-metylamóniumhydroxidu. Výsledná vodná fáza sa môže vrátiť do reakčnej zmesi bez straty reaktivity.“

Jedným z cieľov tohto vynálezu je obnova zásady a recyklovanie zásady. US 5,739,403 neuvádza nič vzhľadom na recyklovanie zásady s čo najmenšou možnou stratou reaktivity (vrátane účinku na aktivitu hydrogenačného katalyzátora). Pretože dokument neopisuje druhý cyklus kopulačnej a hydrogenačnej reakcie, reaktivita obnovennej zásady v opísanom procese je v skutočnosti neznáma.

Ďalšou nevýhodou procesu opísaného v US 5,739,403 je to, že sa používa relatívne veľké množstvo aromatického rozpúšťadla na rozdelenie organickej a vodnej fázy. Použitie veľkých množstiev organickeho rozpúšťadla v operačnej jednotke na rozdelenie vrstiev je veľmi nežiaduce v procesoch v komerčnom rozsahu, pretože v nákladoch je zahrnuté obnovenie a spracovanie takéhoto rozpúšťadla. Preto je ďalším predmetom tohto vynálezu uľahčenie oddelenia organickej a vodnej fázy.

Iným cieľom tohto vynálezu je recyklovanie hydrogenačného katalyzátora a prebytku anilínu. Žiaden z citovaných odkazov sa nedotýka tohto javu.

Ďalším cieľom tohto vynálezu je ovládanie tvorby vedľajších produktov, ako napríklad azobenzenu a azoxybenzenu, ktoré sa tu môžu alebo nemusia vyskytovať.

Podstata vynálezu

Podstatou vynálezu je spôsob prípravy voliteľne substituovaného 4-aminodifenylamínu, ktorý zahrnuje:

- (i) reagovanie voliteľne substituovaného anilínu a voliteľne substituovaného nitrobenzenu v prítomnosti vody a zásady, pričom sa kontroluje množstvo vody vo vzťahu k zásade, takže to zabezpečí molový pomer vody k dávkovanej zásade nie menej než asi 4 : 1 na začiatku kopulačnej reakcie a nie menej než asi 0,6 : 1 na konci kopulačnej reakcie, čím sa tvorí 4-nitrodifenylamín a/alebo 4-nitrozodifenylamín, a/alebo ich soli;
- (ii) hydrogenačnú reakciu produktu z kroku (i) v prítomnosti hydrogenačného katalyzátora a pridanej vody, takže to zabezpečí molový pomer celkovej vody k zásade najmenej asi 4 : 1 na konci hydrogenácie;
- (iii) oddelenie hydrogenačného katalyzátora z reakčnej zmesi;
- (iv) získanie vodnej fázy a organickej fázy z reakčnej zmesi, oddelenie organickej fázy od vodnej fázy, spätné získanie prebytku voliteľne substituovaného anilínu z organickej fázy a izolovanie voliteľne substituovaného 4-amino-difenylamínu zo zostávajúcej organickej fázy.

V inom uskutočnení tento vynález zahrnuje uvedené kroky (i) až (iv) a ďalšie kroky zahrnujúce:

(v) opätovné použitie vodnej fázy a regenerovaného prebytku voliteľne substituovaného anilínu, čím sa tvorí reakčná zmes pre následný krok (i);

(vi) opätovné použitie hydrogenačného katalyzátora v následnom kroku (ii) hydrogenácie; a

(vii) hydrogenáciu azobenzénu a/alebo azoxybenzénu, ktorý sa môže tvoriť počas kroku (i) a/alebo (ii) na anilín a izolovanie anilínu na opätovné použitie v reakčnej zmesi v následnom kroku (i) spolu s regenerovaným prebytkom anilínu v kroku (v).

Iné uskutočnenia tohto vynálezu zahŕňujú podrobnosti o schémach a reakčných zmesiach, ktoré sú všetky ďalej v tomto dokumente opísané v nasledujúcej diskusii jednotlivých aspektov tohto vynálezu.

Tento vynález je zameraný na spôsob výroby 4-ADPA, ktorý je ekonomicky atraktívny. Konkrétnejšie a v prvom uskutočnení vynález poskytuje spôsob, v ktorom sa zásada, anilín a hydrogenačný katalyzátor recyklovali spôsobom, ktorý robí tento spôsob ekonomicky atraktívnym. Zistilo sa, že zásada a anilín sa môžu recyklovať s minimálnou stratou reaktivity pre kopuláciu anilínu s nitrobenzénom a že hydrogenačný katalyzátor sa tiež môže recyklovať s minimálnou stratou reaktivity, kontrolovaním hladiny nečistôt v recyklovaných tokoch a pomocou starostlivej kontroly množstva vody vo vzťahu k zásade počas oboch reakčných krokov. Ďalej sa zistilo, že použitie v separačnom kroku nežiaducich množstiev organického rozpúšťadla, ako je napríklad toluén, môže byť zmiernené pomocou prídavku vody po hydrogenačnom kroku, pred filtráciou, čím sa regeneruje katalyzátor pre recyklovanie a pomocou vhodného výberu zariadenia na oddeľovanie zmesi kvapalina-kvapalina.

Napríklad, ak nie je počas kopulačnej reakcie množstvo vody vo vzťahu k zásade kontrolované tak starostlivo, ako by malo byť v spôsobe podľa tohto vynálezu, vzniknú pri komerčnej výrobe 4-ADPA premenlivé hydrogenačné výsledky v zmysle výťažku a/alebo využitia katalyzátora a/alebo reakčného času. Zistilo sa, že ak zostáva príliš málo vody na konci kopulačnej reakcie, dochádza k rozkladu zásady. Tiež sa zistilo, že použitie dlhej doby pokračujúcej destilácie na dosiahnutie konca reakcie je nepriaznivé tým, že ďalej zvyšuje rozklad zásady. Produkty rozkladu zásady môžu generovať látky, ako napríklad formaldehyd a produkty reakcie formaldehydu, ktoré môžu pôsobiť ako jed hydrogenačného katalyzátora. Pretože tieto látky sa prenášajú do hydrogenačného reaktora, hydrogenačný katalyzátor bude otravovaný spôsobom, ktorý sa nedá predpovedať. V dôsledku toho sa bude tiež nepredpovedateľne meniť aktivita katalyzátora. To je neprijateľné v spôsobe, ktorý má mať komerčné využitie, pretože jednoducho dávkované množstvo katalyzátora vyžadované pre každú dávku na dosiahnutie rozumne krátkeho rovnomerného hydrogenačného cyklu od dávky k dávke by malo byť spoľahlivo známe vopred. Treba rozumieť, že presné minimálne množstvo vody vo vzťahu k zásade, ktoré je vyžadované na ochranu zásady, závisí od práve použitej zásady, pretože tetraalkylamóniumhydroxidy a príbuzné látky, ako napríklad uhličitany, sú rôzne z hľadiska svojej tepelnej stability.

Z druhej strany, ak sa nechá na konci kopulačnej reakcie príliš veľa vody, reakčný výťažok sa zníži, pretože vzrastie tvorba vedľajších produktov, ako napríklad azobenzén a/alebo vzrastú hladiny nezreagovaného nitrobenzénu. To môže byť ekonomicky neatraktívne, pretože vyššie množstvo vody a vyššia hladina vedľajších produktov a/alebo nitrobenzénu zvyšuje veľkosť zariadenia pre kopuláciu, hydrogenáciu, separáciu, destiláciu a regeneráciu vedľajších produktov. Môže však byť výhodné nechať na konci trochu viac vody v takom rozsahu, že rozklad zásady sa zníži, pretože nezreagovaný nitrobenzén sa môže regenerovať ako azobenzén a anilín v kroku (ii) a kroku (vii) hydrogenácií. Odborník môže určiť praktickú hornú hranicu pre daný komerčný spôsob.

Podľa skúsenosti autorov tohto vynálezu, pri uskutočnení reakcie v prevádzkovom meradle, vždy existuje istá miera rozkladu zásady počas kroku kopulačnej reakcie. Tento rozklad sa tiež pozoruje v laboratórnom a poloprevádzkovom meradle. Preto celková regenerácia „99,7 % zavedeného tetrametylammóniumhydroxidu“, ako je zmienené v uvedenom doterajšom stave techniky, je nerealistická. Je pravdepodobnejšie, že táto účinnosť regenerácie zodpovedá regenerácii TMAH z konečnej hydrogenačnej dávky, pretože 0,3 % strata TMAH z organickej fázy je reálna. Ďalšou skúsenosťou autorov tohto vynálezu je, že pri uskutočnení reakcie v prevádzkovom meradle existuje často istá strata reaktivity recyklovanej zásady, čo spôsobuje nižší výťažok (selektivitu) kondenzácie anilínu s nitrobenzénom. Navyše, kopulačná reakčná zmes urobená s recyklovanou zásadou môže vyžadovať podstatne viac katalyzátora pre hydrogenačný krok oproti čerstvej zásade. Tieto účinky v dôsledku nečistôt rozpustených v prúde recyklovanej zásady sa tiež pozorujú v laboratórnom a poloprevádzkovom meradle.

Pracovné príklady z US 5,739,403 sú konzistentné s otravou katalyzátora so vzácnym kovom ako dôsledkom toho, že na konci kopulačnej reakcie bolo príliš málo vody, zohľadňujúc relatívne veľké množstvo hydrogenačného katalyzátora použitého v príkladoch (t. j. asi 1,21 miligramov atómov Pt na mol nitro/nitrózo látky; za predpokladu rovnakého 95,5 % výťažku z nitrobenzénu ako v príklade 13 z US 5,608,111, pretože je podobný na US 5,739,403 pracovné príklady), dlhý hydrogenačný reakčný čas (4 hodiny), a silnú premenlivosť v výťažkoch (v rozsahu od 82 do 92 %). Skúsený praktik môže vypočítať množstvo vody zostávajúce v dávke z príkladu 13 v US 5,608,111 na konci dávkovania nitrobenzénu z literárnych údajov pre azeotropickú zmes voda/anilín pri pracovnom tlaku a poradiť v príklade koľko azeotropickej zmesi odstrániť počas dávkovania nitrobenzénu. Pretože príklad 1 v US 5,739,403 je v podstate kópiou zmieneného príkladu 13 až

do konca dávkovania nitrobenzénu, môže sa uzavrieť, že vypočítaný konečný obsah vody v príklade 13 sa aplikuje tak ako v príklade 1 na konci dávkovania nitrobenzénu. Tento vypočítaný obsah vody zodpovedá molovému pomeru voda/TMAH asi 0,3 : 1. Pretože je to východiskový bod pre 4-hodinovú dobu zdržania v príklade 1, počas ktorej pokračuje azeotropická destilácia zmesi voda/anilín, konečný obsah vody pre príklad 1 sa môžu očakávať pod molovým pomerom voda/TMAH 0,3 : 1. Rozsiahly rozklad zásady očakávaný pri tomto spôsobe práce ľahko vysvetľuje vysokú náplň katalyzátora a dlhý hydrogenačný čas demonštrovaný príkladom 1 z US 5,739,403.

Ďalej sa zistilo, že určité minimálne množstvo vody vo vzťahu k zásade počas hydrogenačnej reakcie je tiež kritické, ak tento spôsob má mať komerčné využitie. Zásada sa uvoľňuje počas hydrogenácie 4-nitro- a/alebo 4-nitrozodifenylamínovej soli a skončí vo vodnej fáze. Zistilo sa, že v tejto vodnej fáze uvoľnená zásada musí byť prítomná v množstve, ktoré nepresahuje maximálnu hladinu, ako je opísané. Molový pomer celkovej vody k zásade na konci hydrogenácie by mal byť najmenej asi 4 : 1, hoci treba rozumieť, že presné minimálne množstvo vody vo vzťahu k zásade, ktoré je vyžadované na ochranu zásady, závisí od aktuálne použitej zásady, pretože tetraalkylamóniumhydroxidy a príbuzné látky, ako napríklad uhličitany, sú rôzne z hľadiska ich tepelnej stability.

Prijateľná nitrobenzénová selektivita sa môže získať pri čase pridávania nitrobenzénu nepresahujúcom 180 minút. Všeobecne by čas pridávania mal byť čo najkratší, v zhode so schopnosťou odstrániť vodu pomocou destilácie. Kratší čas pridávania, ako napríklad 80 až 100 minút, podporuje nižší rozklad zásady a kratší celkový čas cyklu znižuje veľkosť zariadenia. Je prijateľné pridávanie časti alebo všetkého anilínu súbežne s nitrobenzénom.

Typické príklady substituovaných anilínov, ktoré sa môžu používať v zhode so spôsobom podľa tohto vynálezu zahrnujú, ale nie sú na ne obmedzené, 2-metoxyanilín, 4-metoxyanilín, 4-chlóranilín, *p*-toluidín, 4-nitroanilín, 3-brómanilín, 3-bróm-4-aminotoluén, kyselinu *p*-aminobenzoovú, 2,4-diaminotoluén, 2,5-dichlóranilín, 1,4-fenyléndiamín, 4,4'-metyléndianilín, 1,3,5-triaminobenzén a ich zmesi.

Typické príklady substituovaných nitrobenzénov, ktoré sa môžu používať v zhode so spôsobom podľa tohto vynálezu, zahrnujú, ale nie sú na ne obmedzené, *o*- a *m*-metylnitrobenzén, *o*- a *m*-etylnitrobenzén, *o*- a *m*-metoxynitrobenzén, a ich zmesi.

Hoci spôsob podľa tohto vynálezu je užitočný pre prípravu substituovaného 4-ADPA, t. j. vychádzajúc zo substituovaného anilínu a/alebo substituovaného nitrobenzénu, bude spôsob podľa vynálezu ďalej v tomto dokumente opísaný vzhľadom na výrobu 4-ADPA samotnej, vychádzajúc z anilínu a nitrobenzénu.

Typicky je molový pomer anilínu k nitrobenzému v spôsobe podľa tohto vynálezu od asi 1 : 1 po asi 10 : 1. Výhodne je v rozsahu od asi 3 : 1 do asi 7 : 1.

Zásadou je typicky tetraalkylamóniumhydroxid. Príklady zahrnujú, ale nie sú na ne obmedzené, tetrametylamóniumhydroxid, tetrapropylamóniumhydroxid, benzyltrimetylamóniumhydroxid, tetrabutylamóniumhydroxid, fenyltrimetylamóniumhydroxid, uhličitánové soli ktorejkoľvek z predchádzajúcich látok a ich zmesi. Výhodne je zásadou tetrametylamóniumhydroxid. Pre praktické účely je výhodné začať od komerčne dostupného vodného roztoku 25 % hmotnostných tetrametylamóniumhydroxidu. V kroku (i) tvorby reakčnej zmesi sa zásada môže buď pridávať ako amóniumhydroxid, alebo sa môže generovať *in situ* pomocou použitia kombinácie tetraalkylamóniumhalogenidu a hydroxidu alkalického kovu, ako napríklad kombinácia tetrametylamóniumbromidu a hydroxidu sodného alebo draselného.

Počas reakcie medzi anilínom a nitrobenzénom, t. j. krok (i), sa voda oddestiluje a molový pomer vody k zásade je starostlivo kontrolovaný. Treba poznamenať, že voda sa môže oddestilovať vo forme azeotropickej zmesi voda/anilín, ak je a keď je anilín prítomný v reaktore v molovom prebytku vo vzťahu k nitrobenzému v reaktore. Výhodne je molový pomer vody k zásade nie menej než asi 4,5 : 1 na začiatku kopulačnej reakcie, čo je časový bod, v ktorom anilín, nitrobenzén a zásada vstupujúce do vzájomného reakčného kontaktu, a nie menej než asi 1,0 : 1 na konci kopulačnej reakcie, čo je časový bod, v ktorom najviac 2,0 % hmotnostné obmedzujúceho činidla, ktorým je typicky nitrobenzén, normálne zostávajú v dávke nezreagované. V závislosti od toho, ako dobre je kontrolovaná rýchlosť odstraňovania vody, sa môže vyžadovať doba zdržania po konci dávkovania nitrobenzénu na úplné odstránenie vody a/alebo na dokončenie reakcie. Pokračovanie krokov predbežného odstránenia vody a kopulačnej reakcie sa môže monitorovať pomocou merania množstva vody odstránenej pomocou destilácie. To sa môže urobiť pomocou merania hmotnosti alebo objemu vody v destiláte, s príspevkom množstva anilínu v destiláte. Možno je tiež monitorovať vodu priamo v kopulačnej dávke pomocou inštrumentálnej metódy, ako napríklad infračervenej spektroskopie. Ďalej je možné monitorovať reakciu priamo pre nitrobenzén v kopulačnom reaktore pomocou inštrumentálnej metódy, ako napríklad infračervená spektroskopie.

Treba rozumieť, že pre výpočtové účely je množstvom zásady celkové množstvo zásady prítomné v reaktore, čo je voľná zásada a/alebo zásada zahrnutá v 4-nitrozo- a/alebo 4-nitrodifenylamínovej soli. Množstvo vody zahŕňa vodu, ktorá hydratuje zásadu a/alebo iné látky tvorené v tomto spôsobe.

Molový pomer zásady k nitrobenzému môže byť v rozsahu od asi 0,7 do asi 4 : 1, výhodne v rozsahu od asi 0,9 : 1 do asi 1,5 : 1.

Podmienky teploty a tlaku počas kopulačnej reakcie a počas krokov predbežného odstránenia vody zahŕňujú teploty v rozsahu asi 10 °C až asi 150 °C, výhodne asi 50 °C až asi 100 °C, a tlaky v rozsahu od asi 2,0 do asi 20,0 kPa (od asi 20 do asi 200 mbar), výhodne v rozsahu od asi 5,0 do asi 15,0 kPa (od asi 50 do asi 150 mbar). Rutinné experimentovanie v týchto rozsahoch umožní odborníkom dosiahnuť rýchlosti odstránenia vody pri udržiavaní hodnôt parametrov v zhode so spôsobom vynálezu. Kopulačný reakčný čas, vrátane času na pridávanie nitrobenzénu a času zdržania, ale nie vrátane krokov predbežného odstránenia vody, by mal výhodne byť menej než asi 3,5-hodiny. Reakčná zmes sa pretrepáva počas celej kopulačnej reakcie. Pretrepávanie je odporúčované počas odstránenia vody po pridaní anilínu a je voliteľné počas odstránenia vody pred pridaním anilínu.

Podmienky teploty a tlaku počas kroku (ii) hydrogenačnej reakcie zahŕňujú teploty v rozsahu od asi 50 °C do asi 150 °C, výhodne asi 50 °C až asi 100 °C, a pretlak v rozsahu od asi 0,1 do asi 2,5 MPa (od asi 1 do asi 25 barg), výhodne v rozsahu od asi 0,3 do asi 2,0 MPa (od asi 3 do asi 20 barg). Rutinné experimentovanie v týchto rozsahoch umožní odborníkom dosiahnuť atraktívne hydrogenačné rýchlosti. Potreba pretrepávania reakčnej zmesi závisí od typu použitého reaktora. Najbežnejšou situáciou je to, že reaktor má mechanické pretrepávanie. Ale v inom type reaktora cirkuluje reakčná zmes cez výmenník tepla na odstránenie tepla a späť do reaktora cez ejektor. V tomto prípade vracajúca sa kvapalina s vysokou objemovou prietokovou rýchlosťou premiešava objem kvapaliny vo vlastnom reaktore. V ďalšom type reaktora, nazývanom reaktor s plynovým miešaním, cirkuluje vysoký objemový tok vodíka, čo poskytne pretrepávanie.

Uskutočnenie kroku (ii) hydrogenačnej reakcie vyžaduje pridávanie vody a hydrogenačného katalyzátora do kopulačnej reakčnej zmesi. Na ochranu pred významnými hladinami tepelného rozkladu sa musí v hydrogenačnom reaktore používať dostatočné množstvo vody. Pridávanie vody tiež zlepšuje aktivitu recyklovaného katalyzátora. Ale, keď sa robí kopulačná reakcia podľa tohto spôsobu, zvýšenie dávky vody nezlepšuje aktivitu čerstvého katalyzátora, v kontraste s tvrdením v US 5,739,403 vo výroku, že „Je zvlášť významné, že hydrogenácia podľa tohto vynálezu, v ktorej sa používa vyšší obsah vody než v doteraz známych spôsoboch, poskytuje značne kratší reakčný čas...“.

Množstvo vody pridanej do hydrogenačnej reakcie musí byť také, že to zabezpečí, že molový pomer celkovej vody k zásade na konci reakcie je najmenej asi 4 : 1 a výhodne najmenej asi 6 : 1. Treba rozumieť, že celková voda znamená sumu vody zostávajúcej po kopulačnej reakcii a vody pridanej do hydrogenačnej reakcie. Ďalej treba rozumieť, že pre výpočtové účely sa množstvo zásady má brať ako celková zásada prítomná na začiatku hydrogenačnej reakcie, teda: voľná zásada (ak je prítomná), zásada zahrnutá v 4-nitrózo- a/alebo 4-nitrodifenylaminovej soli a znečisťujúcich látkach, ktoré uvoľňujú zásady počas hydrogenácie.

Hydrogenácia sa môže uskutočniť použitím katalyzátora nesúceho vzácny kov, ako napríklad ródium-na-uhlíku, ruténium-na-uhlíku, platina-na-uhlíku, paládium-na-uhlíku, alebo zmesi vzácných kovov-na-uhlíku, alebo iné konvenčné hydrogenačné katalyzátory, ako napríklad Raneyov nikl alebo Raneyova meď. Môžu sa použiť ďalšie nosiče, ako napríklad oxid hlinitý pre Pd, Pt, Rh, Ru a zmiešané kovové katalyzátory. Výhodné katalyzátory sú platina-na-uhlíku alebo paládium-na-uhlíku. Ale výber katalyzátora nie je ohraničený na niektoré z týchto menovaných katalyzátorov. Katalytická hydrogenácia použitím katalyzátora so vzácnym kovom sú dobre známe v odbore a sú opísané podrobne v Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis, P.N. Rylander, Academic Press, N.Y., 1979, p. 299 a iných ľahko dostupných textoch. Bez recyklovania katalyzátora je množstvo čerstvého katalyzátora pridávané v hydrogenačnom kroku také, že na mol 4-nitrózo- a/alebo 4-nitrodifenylaminovej látky je prítomné 0,01 až 0,75 miligramov atómov kovu, výhodne 0,01 až 0,5 miligramov atómov kovu, a najvýhodnejšie 0,01 až 0,25 miligramov atómov kovu. Pri recyklovaní katalyzátora zvyšková aktivita recyklovanej hmoty môže byť v rozsahu od veľmi nízkej po dosť vysokú na vynechanie jedného alebo viacerých pridávaní čerstvého katalyzátora. Ale aj recyklovaný katalyzátor veľmi nízkej zvyškovej aktivity poskytuje kratší hydrogenačný čas v kombinácii s čerstvým katalyzátorom než rovnaké množstvo čerstvého katalyzátora samotného. Preto pri recyklovaní katalyzátora, aj po opakovaných cykloch použitia katalyzátora, množstvo čerstvého katalyzátora pridávané k recyklovanej katalyzátorovej hmote v hydrogenačnom kroku je také, že na mol 4-nitrózo- a/alebo 4-nitrodifenylaminovej látky je prítomné 0,0 až 0,4 miligramov atómov nového kovu, výhodne 0,0 až 0,25 miligramov atómov nového kovu, a najvýhodnejšie 0,0 až 0,15 miligramov atómov nového kovu. Výhodné sú hmotnostné pomery 1 : 1 a vyššie pre recyklovanú katalyzátorovú hmotu k vstupnej dávke čerstvého katalyzátora, ale akékoľvek množstvo recyklovaného katalyzátora môže byť užitočné.

Spôsob podľa tohto vynálezu dovoľuje krátke hydrogenačné časy, nielen v prvom cykle, ale tiež v mnohých ďalších, napríklad v každom cykle. Hydrogenačné časy menej než 4 hodiny, výhodne menej než 3 hodiny, výhodnejšie menej než 2 hodiny, a najvýhodnejšie menej než 1,5-hodiny, sa ľahko realizujú v rozsahu parametrov v spôsobe podľa tohto vynálezu. Úplnosť hydrogenácie sa indikuje tým, keď pohltenie vodíka a vývoj tepla dosiahnu predpísané minimálne hodnoty, ktoré môže určiť odborník v tejto oblasti pre daný reaktorový systém a zloženie zmesi kopulačnej reakcie.

Dávka čerstvého katalyzátora sa môže tiež znížiť pomocou predpracovania dávky do kroku (ii), hoci aj s nízko aktívnym recyklovaným katalyzátorom, kontaktovaním dávky s katalyzátorom pod atmosférou vodíka pri teplote od asi 50 °C do asi 150 °C a pretlaku vodíka od asi 0,1 do asi 2,5 MPa (od asi 1 do asi 25 barg).

Po ukončení hydrogenačnej reakcie sa katalyzátor oddelí z reakčnej zmesi a oddelia sa vrstvy kvapalnej organickej a vodnej fázy. Voliteľne sa môže pridávať voda k reakčnému produktu, aby sa tak uľahčila filtrácia ako aj separácia organickej fázy a vodnej fázy. Posledne menovaná fáza obsahuje zásadu. Táto možnosť je zvlášť výhodná, ak množstvo vody použité počas hydrogenačnej reakcie je nedostatočné na umožnenie ľahkej separácie vrstiev. Pri molovom pomere voda k zásade pod 9,4 (t. j. nad asi 35 % hmotnostných zásady vo vodnej fáze) sa bude najpravdepodobnejšie vyžadovať dodatočná voda a/alebo organické rozpúšťadlo pre účinnú filtráciu a separáciu fáz. Pri molovom pomere 12,3 : 1 (29 % hmotnostných zásady), by pravdepodobne pre účinnú filtráciu a separáciu fáz nebolo potrebné pridávať ďalšiu vodu. Ale v každom prípade (ak nie je recyklovaná zásada slabá, ako napríklad 21 % hmotnostných alebo menej) je potrebné extrahovať organickú fázu s ďalšou vodou, aby sa znížilo množstvo zásady a zásaditých solí, ktoré idú do destilácie. Tieto látky sa rozkladajú a reagujú v destilačnom systéme, čím sa tvoria nečistoty, ktoré sa nedajú ľahko oddeliť od 4-ADPA pomocou destilácie. Je teda pravdepodobne potrebná istá kombinácia pridávania vody a/alebo extrakcie po hydrogenácii. Organické rozpúšťadlo sa môže použiť pri akejkolvek hladine vody na zlepšenie separácie fáz a aby sa znížil obsah 4-ADPA v recyklovanej zásade pomocou zvýšenia distribúcie do organickej fázy. Ale výhodne tento spôsob, keď je vhodne riadený, nepotrebuje organické rozpúšťadlo.

Je tiež možné pridávať vodu po oddelení katalyzátora z reakčnej zmesi, ak vysoký obsah zásady nespôsobuje, že dávka je príliš viskózná pre účinnú filtráciu a teda vyžaduje zriedenie s vodou.

Po oddelení vrstiev môže byť potrebné alebo žiaduce, aby sa znížil molový pomer voda k zásade vo vodnej fáze na opätovné použitie vodnej fázy v následnom kroku (i) reakcie. To sa môže uskutočniť pomocou oddestilovania vody alebo pomocou pridania čerstvej koncentrovanej zásady, alebo kombinácie destilácie vody a pridania čerstvej zásady. Je možné generovať koncentrovaný roztok zásady v oddelenej nádobe od reaktora na kopuláciu alebo v predbežnom kroku v kopulačnom reaktore, ako je opísané v typickom postupe laboratórnej prípravy. Na udržanie reaktivity zásady pre kopulačnú reakciu a aktivity katalyzátora pre hydrogenačnú reakciu je dôležité kontrolovať hladiny nečistôt v recyklovanej zásade. To sa robí pomocou účinného oddelenia vodnej a organickej fázy v kroku (iv), pomocou kontroly tvorby nečistoty v kroku (i) kopulačného reaktora, najmä pomocou udržiavania pracovných podmienok nad minimálnym obsahom vody počas kopulačnej reakcie, pomocou maximálneho kopulačného reakčného času (prívod nitrobenzénu viac zdržaný), pomocou riadenia tvorby nečistoty v kroku (ii) hydrogenačného reaktora, najmä pomocou udržiavania pracovných podmienok nad minimálnym obsahom vody počas cyklu hydrogenačnej dávky a pomocou minimalizovania množstva nečistôt, ako napríklad 4-ADPA, metanolu a katalyzátora, v recyklovanej zásade a recyklovanom anilíne.

Vodná fáza sa používa znova, čo tvorí nový krok (i) reakčnej zmesi. Čerstvá zásada sa pridáva na nahradenie zásady stratenej rozkladom, tvorbou vedľajších produktov a rozpustnosťou v oddelenej organickej fáze, ale v závislosti od toho, ako je vodná fáza spracovaná, pridávanie čerstvej zásady môže byť minimálne alebo len periodicky potrebné. Prebytok anilínu regenerovaný pomocou destilácie z organickej fázy, pomocou destilácie z konverzie azobenzén/azoxybenzénu na anilín a z destilátu kopulačného reaktora sa spojí s pripraveným čerstvým anilínom na recyklovanie, čo tvorí reakčnú zmes pre nový krok (i). Hydrogenačný katalyzátor sa môže použiť znova pre nový krok (ii) hydrogenácie s čerstvým katalyzátorom pridávaným podľa potreby.

Existuje skutočne užitočný účinok použitia čerstvého katalyzátora spolu s hmotou recyklovaného katalyzátora, ktorý má nízku zvyškovú aktivitu. Zistilo sa, že použitie takého recyklovaného katalyzátora s menším prívodom čerstvého katalyzátora spôsobí kratší hydrogenačný čas. Bez recyklovaného katalyzátora by bola potrebná väčšia dávka čerstvého katalyzátora, aby sa získal rovnaký hydrogenačný čas.

Zistilo sa, že 4-ADPA a metanol obsiahnutý v recyklovanom anilíne a recyklovanej zásade sú kritickými nečistotami pre kopulačnú reakciu, ktoré sa musia udržiavať na nízkej hladine. Relatívne nízke hladiny 4-ADPA vedú k neprijateľne nízkym výťažkom kopulačnej reakcie a silnému otráveniu hydrogenačného katalyzátora. Je prekvapujúce, že také malé množstvá aromatického amínu podobného na anilín by mali mať také silné následky. Dobre kontrolovaná hladina 4-ADPA v recyklovanej zásade a recyklovanom anilíne je taká, že v kopulačnom reaktore je molový pomer 4-ADPA/nitrobenzén menej než asi 0,05, výhodne menej než asi 0,03 a najvýhodnejšie menej než asi 0,015. Metanol aktivuje účinok 4-ADPA a spôsobuje tvorbu formaldehydu, ktorý je katalyzátorovým jedom. Prijateľná hladina metanolu v tomto spôsobe nebola pevne stanovená, ale najlepšie je mať hladinu čo možno najnižšiu. Hydrogenačný katalyzátor môže tiež byť škodlivou nečistotou, ak sa vyskytuje v recyklovanej zásade, takže je najlepšie, ak má čo možno najnižšiu hladinu.

Treba rozumieť, že recyklovanie zásady obsahujúcej vodnej fázy môže, ale nie je to potrebné, byť simultánne s recyklovaním hydrogenačného katalyzátora. Konkrétnejšie, v závislosti od usporiadania prevádzky, vodná fáza a hydrogenačný katalyzátor, ktoré vychádzajú zo jedného cyklu procesu, môžu skončiť v rôznych následných cykloch. Navyše je normálne zbierať recyklovanú zásadu v zbernom tanku, takže sa identita dávky úplne stráca.

V jednom výhodnom uskutočnení spôsobu podľa tohto vynálezu sa hydrogenačný katalyzátor po jeho oddelení z hydrogenačnej reakčnej zmesi premýva s vodou a premývaný katalyzátor sa používa znova na vytvorenie reakčnej zmesi pre následný krok (ii). Typické premývanie katalyzátora zahŕňa opakované, teda až do štyrikrát, premývanie katalyzátora asi s 50 až asi 500 litrami vody (typicky demineralizovanej) na 1,0 kg katalyzátora (suchého). Je zvláštnym rysom spôsobu podľa tohto vynálezu, že týmto spôsobom sa aktivita katalyzátora môže udržiavať na vysokej úrovni a že variabilita od dávky k dávke sa drží na ustálenom minime. Uvažuje sa, že zachovávanie pomerov voda k zásade a minimálne recyklovanie 4-ADPA a metanolu do kroku (i) reakcie v zhode so spôsobom podľa tohto vynálezu bráni tvorbe - aj po opakovaných cykloch - jedov, ktoré sa nemôžu odstrániť z hydrogenačného katalyzátora pomocou takého atraktívneho jednoduchého prostriedku, ako je premývanie vodou.

V inom výhodnom uskutočnení spôsobu podľa tohto vynálezu sa hydrogenačný katalyzátor po jeho oddelení z hydrogenačnej reakčnej zmesi uchováva ako kaša vo vode. Zistilo sa, že uchovanie katalyzátora vo vodnej kaši medzi cyklami je tiež užitočné pre uchovanie aktivity katalyzátora na požadovane vysokej hladine a minimalizovanie variability od dávky k dávke. V takejto kaši, ktoré sa môžu udržiavať v konštantnom pohybe, napríklad pomocou premiešavania a/alebo pomocou pumpovania cez recirkulačné potrubie, sa pomer tuhá látka k kvapaline môže meniť v širokých hraniciach, ale všeobecne je tento pomer v rozsahu asi 0,01 až asi 0,25, výhodne v rozsahu asi 0,02 až asi 0,15. Keď sa katalyzátor má použiť znova, môže sa to urobiť pomocou jeho pridania do hydrogenačného reaktora vo forme kaše, v ktorej sa uchovával. Evidentne je tiež možné odvodniť kašu na vyšší obsah tuhých látok v kaši, alebo dokonca na pastu, pred pridávaním katalyzátora do hydrogenačného reaktora.

Kroky spôsobu podľa tohto vynálezu na prípravu 4-aminodifenylamínov sa môžu uskutočniť ako dávkové procesy alebo sa môžu uskutočňovať kontinuálne použitím prostriedkov a zariadení dobre známych odborníkom.

Iné rysy tohto spôsobu zahŕňajú regeneráciu anilínu, ak je anilín použitý v molovom prebytku vo vzťahu k nitrobenzénu. V tomto uskutočnení, keď sa 4-aminodifenylamín izoluje z organickej fázy, typicky pomocou destilácie, sa anilín regeneruje v rovnakej destilačnej operácii a potom prechádza do zberného tanku, z ktorého sa môže použiť znova, čím tvorí reakčnú zmes pre následný krok (i). Najlepším prístupom by bolo použitie radu destilačných kolón na spätné získanie anilínu a čistenie 4-ADPA.

Ďalšie uskutočnenie spôsobu podľa tohto vynálezu je zamerané na problém tvorby, počas reakcie medzi anilínom a nitrobenzénom, neočakávaných vedľajších produktov, konkrétne azobenzénu a/alebo azoxybenzénu. V závislosti od reakčných podmienok kroku (i) sa tieto látky tvoria v množstvách v rozsahu od asi 1 % hmotnostného do asi 25 % hmotnostných, vzhľadom na obmedzujúce činidlo, ktorým typicky je nitrobenzén. V spôsobe podľa tohto vynálezu takéto produkty prechádzajú do hydrogenačného reaktora kroku (ii), pričom azobenzén a azoxybenzén môžu byť konvertované na hydrazobenzén a možno čiastočne na anilín. Pretože hydrazobenzén sa bude tepelne degradovať v destilačnom systéme na nečistoty, tvorba hydrazobenzénu by tu mala byť výhodne, ale nie nevyhnutne, minimalizovaná. Trochu azobenzénu a/alebo azoxybenzénu sa môže tiež tvoriť v kroku (ii) hydrogenácie z nezreagovaného nitrobenzénu ponechaného v reakčnej zmesi kroku (i).

Zistilo sa, že azobenzén a/alebo azoxybenzén tvorené počas kopulačnej a/alebo hydrogenačnej reakcie sa môžu konvertovať na anilín pomocou katalytickej hydrogenácie bez tvorby nebezpečnej látky benzidínu. V literatúre je známe, že vysoká koncentrácia kyseliny podporuje katalytickú hydrogenáciu azobenzénu na hydrazobenzén na anilín, ale že kyselina tiež podporuje prešmyk hydrazobenzénu na benzidín. Ale použitie katalytických množstiev kyseliny nebolo opísané pre hydrogenáciu azobenzénu na anilín.

Počas spracovania organickej fázy po hydrogenačnej reakcii sa azobenzén a azoxybenzén oddestilujú a prechádzajú do oddeleného reaktora, v ktorom sú podrobené hydrogenácii v prítomnosti katalyzátora so vzácnym kovom so spolu-katalyzátorom zahrňujúcim slabú kyselinu, slabú zásadu alebo pH neutrálnu zložku, čím sa tvorí anilín. Vhodné katalyzátory sú rovnaké ako katalyzátory použité v hydrogenačnom kroku (ii). Spolu-katalyzátor, ktorým môže vhodne byť slabá organická kyselina, ako napríklad kyselina octová, kyselina stearová, kyselina oktanová a/alebo kyslé uhlie, ako napríklad komerčne dostupné aktívne uhlie, výhodne s viazanou aciditou, bude podporovať tvorbu anilínu bez tvorby benzidínu. Slabá kyselina alebo slabá zásada, alebo pH neutrálny spolu-katalyzátor sa môžu zaviesť spolu s hydrogenačným katalyzátorom a/alebo ako časť hydrogenačného katalyzátora. Prikladom posledne menovaného by mohlo byť kyslé aktívne uhlie, výhodne s viazanou aciditou, ako nosič hydrogenačného katalyzátora, ako je napríklad platina alebo paládium na uhlí. Anilín sa môže použiť ako rozpúšťadlo, kde množstvo nie je kritické, a/alebo ako vhodné médium pre narábanie s recyklovaným katalyzátorom ako kašou. Pracovnými podmienkami môžu byť teplota od asi 70 °C do asi 250 °C a pretlak od asi 0,1 do asi 2,5 MPa (od asi 1 do asi 25 barg). Vhodné reaktory sú rovnaké, ako je opísané pre krok (ii) hydrogenácie. Po odstránení katalyzátora a spolu-katalyzátora sa anilín regeneruje pomocou destilácie. Fenazín, fenazín-*N*-oxid a iné nečistoty, ktoré sa oddestilujú s azobenzénom a azoxybenzénom z hydrogenačného kroku (ii), majú veľmi vysoké teploty varu, podobne ako hydrogenačné produkty nečistôt. Preto sa nebudú recyklovať, pretože sa neoddestilujú s anilínom po kroku hydrogenácie so spolu-katalyzátorom, v ktorom sa anilín tvorí.

Takto regenerovaný anilín sa môže potom používať, čím sa tvorí časť reakčnej zmesi kroku (i).

Zistilo sa, že hydrogenačný katalyzátor a kyslý spolu-katalyzátor na uhlí môžu účinne byť znova použité alebo recyklované na hydrogenáciu azobenzénu a/alebo azoxybenzénu na anilín v následných dávkach azobenzén a/alebo azoxybenzén obsahujúcich prúdoch s minimálnym zvýšením reakčného času.

Tento vynález sa ďalej týka spôsobu prípravy alkylovaných derivátov voliteľne substituovaných 4-aminodifenylamínov, konkrétne prípravy alkylderivátov 4-ADPA samotného, ktoré sú užitočné na ochranu gumových produktov, v tomto spôsobe sa voliteľne substituovaný anilín a voliteľne substituovaný nitrobenzén kopulujú a následne sa hydrogenujú podľa spôsobu tohto vynálezu, po čom sa takto získaný 4-aminodifenylamín redukčne alkyluje na alkylovaný derivát 4-aminodifenylamínu podľa spôsobov známych odborníkom v tejto technickej oblasti. Typicky 4-ADPA a vhodný ketón alebo aldehyd reagujú v prítomnosti vodíka a katalyzátora, ako napríklad chromitan meďnatý, platina-na-uhlíku alebo paládium-na-uhlíku. Vhodné ketóny zahŕňajú acetón, metylizobutylketón, metylizoamylketón a 2-oktanón. Pozri napríklad US 4,463,191 a Banerjee a spol., J. Chem. Soc. Chem. Comm. 18, 1275 - 1276 (1988). Iné vhodné katalyzátory môžu byť rovnaké, ale nie sú na ne obmedzené, ako katalyzátory opísané pre krok (ii) hydrogenácie.

Vynález je ilustrovaný pomocou nasledujúcich príkladov.

Príklady uskutočnenia vynálezu

Typický postup laboratórnej prípravy:

1 barg = 1×10^5 Pa pretlak, t. j. vzhľadom na tlak atmosféry,
1 mbara 1×10^2 Pa absolútny tlak, t. j. vzhľadom na nulový tlak,
1 bara = 1×10^5 Pa absolútny tlak.

Typické postupy podľa tohto vynálezu pre kopulačnú a hydrogenačnú reakciu sú opísané neskôr. Variácie molových pomerov a pracovných podmienok týchto postupov sú komentované v príkladoch. Tieto variácie sú v rozsahu vynálezu s výnimkou toho, keď sú použité pre porovnanie. Aktuálne náplne sa menia podľa veľkosti zariadenia a niektoré reakčné zmesi obsahovali na začiatku koniec z predchádzajúcej reakčnej dávky.

1 242 g vodného roztoku 25 % hmotnostných tetrametylamóniumhydroxidu (TMAH) sa skoncentrovalo na asi 35 % hmotnostných, pri tlaku v rozsahu 7,0 kPa (70 mbara) a s teplotou rastúcou od asi 40 °C do asi 60 °C. Potom sa pridalo 1 547 g anilínu a odstránenie vody pokračovalo pomocou destilácie azeotropickej zmesi voda-anilín, pri tlaku asi 9,0 kPa (90 mbara) a s teplotou stúpajúcou od asi 50 °C do asi 80 °C, kým sa nedosiahol konečný molový pomer voda/TMAH 4,0 až 6,0. Počas 2 hodín sa pridalo 382 g nitrobenzénu, pričom pokračovala destilácia azeotropickej zmesi anilín/voda pri tlaku asi 9,0 kPa (90 mbara) a asi 80 °C, aby sa na udržal správny pomer voda/TMAH v reakčnej zmesi. Dávka na kopuláciu sa pretrepávala počas 10 až 25 minút po úplnom pridaní nitrobenzénu. Rýchlosť destilácie sa naľadila tak, aby sa dosiahol molový pomer voda/TMAH 1,0 až 2,5 na konci reakcie (t. j. po pridaní nitrobenzénu plus po čase pozdržania). Do hotovej kopulačnej reakčnej hmoty sa pridala voda na zriedenie (molové pomery celková voda/TMAH 9 až 15) spolu s malým množstvom komerčne dostupného 3 % Pd/C katalyzátora. Potom sa zmes hydrogenovala pri 80 až 90 °C a tlaku vodíka 0,8 MPa (8 bara). Hydrogenačná reakcia sa zastavila, keď pohltenie vodíka dosiahlo predpísané minimálne hodnoty. Množstvo privádzaného katalyzátora sa naľadilo tak, aby sa dosiahli hydrogenačné časy menej než 1,5-hodiny. Údaje z HPLC analýzy medziproduktov a konečných produktov sa použili na vypočítanie nezreagovaného nitrobenzénu (t. j. percento z náplne nitrobenzénu zostávajúce v dávke na konci) a nitrobenzénovej selektivity.

(t. j. $(\text{moly NODPA} + \text{NDPA})_{\text{ivorené}} / (\text{moly nitrobenzénu})_{\text{konvertované}}$).

Príklad 1

Tento príklad ilustruje vynikajúce hydrogenačné výsledky (reakčný čas a prívod katalyzátora), ktoré sa získajú, keď sa kopulačná reakcie vykonáva podľa tohto vynálezu. Výsledky sú rozhodne lepšie, ako výsledky demonštrované v US 5,739,403.

Kopulačná reakcia sa uskutočnila tak, ako je opísané v typickom postupe. Čerstvé (čisté) suroviny sa použili ako vstupná náplň. Molový pomer voda/TMAH poklesol z 4,8 na začiatku na 1,6 na konci pridávania nitrobenzénu. Celkový čas na pridávanie nitrobenzénu plus zdržanie bol 130 minút. Nitrobenzénová selektivita bola 94,0 % s 0,4 % hmotnostného nezreagovaného nitrobenzénu. Ďalšia kopulačná reakcia sa uskutočnila podobným spôsobom, poskytla nitrobenzénovú selektivitu 95,1 % s 0,1 % hmotnostného nezreagovaného nitrobenzénu. Do prvej kopulačnej dávky uvedenej skôr sa pridala voda na zriedenie (pomer celková voda/TMAH 11,2) a reakčná zmes sa hydrogenovala použitím katalyzátora 3 % Pd/C. Náplň katalyzátora bola 0,17 mg atómov Pd na mol nitro/nitrózo látky a hydrogenačný čas bol 33 minút. Na porovnanie, kopulačná reakčná hmota v pracovných príkladoch US 5,739,403, ktorá bola zriedená na molové pomery voda/TMAH

nad 10, vyžadovala oveľa vyššiu dávku katalyzátora (1,21 mg atómov Pt na mol nitro/nitrózo látky) pre oveľa väčší reakčný čas (4 hodiny).

Príklad 2

Tento príklad ilustruje škodlivý účinok na kopuláciu a hydrogenačnú reakciu prítomnosti 4-ADPA počas kopulačnej reakcie. Výsledky jasne ukazujú veľmi negatívny účinok na selektivitu kopulačnej reakcie a aktivitu v hydrogenačnej reakcii. To ilustruje, že 4-ADPA musí byť kontrolovaná v recyklačných prúdoch procesu na nízkej hladine.

Príklad 1 kopulačnej reakcie sa opakoval dvakrát, vychádzajúc z čerstvého vodného roztoku 25 % hmotnostných TMAH a dvoch rôznych vzoriek recyklovaného anilínu, ktoré sa získali po veľkom počte plných recyklačných skúšok. Prvá kopulačná reakcia použila recyklovaný anilín obsahujúci 3,9 % hmotnostného 4-ADPA a čerstvý TMAH roztok. Molový pomer voda/TMAH poklesol z 5,5 na začiatku na 1,2 na konci pridávania nitrobenzénu. Nitrobenzénová selektivita bola len 82,7 % s 0,3 % hmotnostného nezreagovaného nitrobenzénu. Do tejto kopulačnej dávky sa pridala voda na zriedenie (molový pomer celková voda/TMAH 11,2) a zmes sa hydrogenovala použitím katalyzátora 3 % Pd/C. Dávka katalyzátora bola 0,17 mg atómov Pd na mol nitro/nitrózo látky. Po 60 minútach hydrogenačného času bola konverzia len 35 %. Na porovnanie, druhá kopulačná reakcia použila recyklovaný anilín s 0,0 % 4-ADPA a čerstvý TMAH roztok. Pomer voda/TMAH poklesol z 5,1 na začiatku na 1,6 na konci pridávania nitrobenzénu. Nitrobenzénová selektivita bola významne vyššia 96,2 % s 3,5 % hmotnostného nezreagovaného nitrobenzénu. Táto druhá kopulačná dávka s podobným zriedením vodou a rovnakou dávkou katalyzátora bola úplne hydrogenovaná za 46 minút.

Príklad 3A

Tento príklad ilustruje, že môže nastať strata reaktivity s recyklovaným TMAH roztokom oproti čerstvému TMAH roztoku pri kopulačnej a hydrogenačnej reakcii. Tento vplyv je zvlášť veľký na aktivitu katalyzátora pri hydrogenácii, pre nečistoty, ktoré sa tvoria počas kopulačnej a hydrogenačnej reakcie z nečistôt obsiahnutých v roztoku recyklovannej zásady. Účinok na nitrobenzénovú selektivitu je premenlivý, čo sa vysvetľuje premenlivou hladinou nečistôt v recyklovanom TMAH roztoku. Takéto nečistoty zahŕňujú 4-ADPA a nečistoty v dôsledku rozkladu TMAH, ktoré môžu zahŕňať metanol, metoxid, formaldehyd, kyselinu mravčiu a tetrametylamóniumkarbonát. Práca podľa tohto vynálezu bude minimalizovať tvorené škodlivé nečistoty a bude teda minimalizovať tieto negatívne účinky opätovného použitia vodnej fázy, ktorá obsahuje zásady.

Príklad 1 kopulačnej reakcie bol opakován dvakrát, vychádzajúc z čerstvého anilínu a dvoch rôznych vzoriek vodného roztoku 19 až 25 % hmotnostných TMAH, ktoré sa získali po veľkom počte plných recyklačných skúšok. Pre prvú dávku molový pomer voda/TMAH poklesol z 5,1 na začiatku na 2,2 na konci pridávania nitrobenzénu. Nitrobenzénová selektivita bola 93,7 % s 1,9 % hmotnostného nezreagovaného nitrobenzénu. Pre druhú dávku molový pomer voda/TMAH poklesol z 5,4 na začiatku na 2,2 na konci pridávania nitrobenzénu. Nitrobenzénová selektivita bola 89,3 % s 4,7 % hmotnostnými nezreagovaného nitrobenzénu. Voda na zriedenie sa pridala do každej kopulačnej dávky (molový pomer celková voda/TMAH 11,2) a reakčné zmesi sa hydrogenovali použitím katalyzátora 3 % Pd/C. Dávka katalyzátora bola 0,17 mg atómov Pd na mol nitro/nitrózo látky pre obe reakcie. Konverzie pre dve hydrogenácie po 60 minútach reakčného času boli len 70 % a 48 %, oveľa horšie než v príklade 1 s čerstvou zásadou.

Príklad 3B

Ďalšia hydrogenácia sa uskutočnila s prvou kopulačnou dávkou materiálu z príkladu 3A. Zvýšené množstvo katalyzátora bolo použité na dosiahnutie rovnakej hladiny hydrogenačnej aktivity, ako sa získala v príklade 1. Pri dávke katalyzátora 0,50 mg atómov Pd na mol nitro/nitrózo látky bol hydrogenačný čas 30 minút.

Hoci sa vyžadujú väčšie množstvá katalyzátora na dosiahnutie hladiny aktivity pre hydrogenačné časy ± 30 minút, dávka katalyzátora je ešte stále nízka v porovnaní s údajmi v US 5,739,403 (pre 4 hodiny reakčného času). To ilustruje, že sa recyklovaný TMAH roztok môže použiť pri vhodnej implementácii tohto spôsobu. Očakáva sa, že dávka katalyzátora s recyklovanou zásadou bude nižšia než je tu uvedené, keď sa získajú skúsenosti s prácou podľa tohto spôsobu v komerčnom rozsahu. Tiež sa očakáva, že dávka katalyzátora bude ešte nižšia, keď sa použije relatívne veľká hmotnosť recyklovaného katalyzátora.

Príklad 3C

Tento príklad demonštruje, že nečistoty v recyklovannej zásade samotné nie sú významnými katalyzátorovými jedmi. Produkt kopulačnej reakcie pripravený ako v príklade 1 bol zriedený s buď čerstvým vodným roztokom 35 % hmotnostných zásady, alebo s recyklovaným vodným roztokom 35 % hmotnostných zásady a malým množstvom vody. Zriedovací faktor bol 0,75 dielov roztoku zásady na 1,0 diel kopulačnej hmoty. Molový pomer celková voda/TMAH bol 24,3 po zriedení. Táto zmes sa hydrogenovala použitím katalyzátora

3 % Pd/C. Dávka katalyzátora bola 0,28 mg atómov Pd na mol nitro/nitrózo látky. Reakčné časy boli 29 minút pre čerstvú zásadu a 47 minút pre recyklovanú zásadu.

Tieto výsledky ukazujú len malý negatívny účinok recyklovanej zásady v porovnaní s čerstvou zásadou na hydrogenačnú aktivitu katalyzátora. Preto oveľa väčšie negatívne účinky na hydrogenačnú aktivitu katalyzátora získané vtedy, keď sa použila recyklovaná zásada na kopulačnú reakciu, ako v príklade 3A, musia pochádzať z katalyzátorových jedov generovaných z nečistôt recyklovanej zásady počas kopulačnej reakcie. Okrem toho je možné, že niektoré ďalšie nové nečistoty, ktoré boli vyrobené v kopulačnom reaktore, by mohli generovať ďalšie katalyzátorové jedy v hydrogenačnom reaktore.

Príklad 4

Tento príklad ukazuje, že účinok nečistôt v recyklovaných prúdoch môže byť synergický. Keď sa použije recyklovaný anilín obsahujúci 4-ADPA spolu s recyklovanou zásadou, negatívne účinky na kopulačnú a hydrogenačnú reakciu sú horšie než vtedy, keď je každý recyklovaný materiál použitý samotný. Výsledkom sú nižšie nitrobenzénové selektivity a významne nižšia aktivita katalyzátora. To ďalej ilustruje, že TMAH rozklad sa musí minimalizovať a že 4-ADPA a iné nečistoty musia byť v recyklovaných prúdoch kontrolované na nízkej hladine, prácou podľa tohto spôsobu.

Príklad 1 kopulačnej reakcie sa opakovane použil použitím recyklovaného anilínu obsahujúceho 3,9 % hmotnostného 4-ADPA a recyklovaného TMAH roztoku. Pomer voda/TMAH poklesol z 5,5 na začiatku na 1,9 na konci pridávania nitrobenzénu. Nitrobenzénová selektivita bola len 81,6 % s 2,0 % hmotnostnými nezreagovaného nitrobenzénu. Do kopulačnej dávky bola pridaná voda na zriedenie (pomer celková voda/TMAH 11,2) a reakčná zmes sa hydrogenovala použitím katalyzátora 3 % Pd/C. Dávka katalyzátora bola 0,17 mg atómov Pd na mol nitro/nitrózo látky. Po 60 minútach hydrogenačného času bola konverzia < 10 %.

Príklad 5

Tento príklad ilustruje škodlivý a synergický účinok určitých špecificky identifikovaných nečistôt na selektivitu kopulačnej reakcie a teda zdôrazňuje potrebu minimalizovať tieto nečistoty pri spôsobe podľa tohto vynálezu. Tiež ilustruje, ako sa metanol (rozkladný produkt a TMAH) môže konvertovať na katalyzátorový jed formaldehyd. Rôzne nečistoty, samotné a v kombinácii, sa pridali do laboratórnych kopulačných reakčných zmesí, ktoré boli vyrobené podľa typického postupu s čerstvou surovinou. Reakčné zmesi sa udržiavali počas 30 minút po skončení pridávania nitrobenzénu, pričom pokračovalo oddestilovanie vody a anilínu a potom sa analyzovali pomocou HPLC. Hladiny nečistôt použité v tabuľke 1 sú 0,9 % hmotnostného pre 4-ADPA, 0,015 % hmotnostného pre Pd a 2,3 % hmotnostného pre metanol (všetky ako % hmotnostné z celkovej dávky suroviny). Toto sú vyššie hladiny než normálne pre tento spôsob, čím sa demonštruje jednoznačne významný účinok. Hoci nižšie hladiny nečistôt budú mať účinky menšieho rozsahu, očakáva sa, že účinky budú kumulatívne s recyklovaním zásady a anilínu. Pre tieto testy sa nečistoty pridávali v rôznych časoch počas kopulačnej reakcie. Katalyzátor sa pridal na začiatku so zásadou, 4-ADPA bol pridaný s anilínom a metanol bol pridaný v troch podieloch na umožnenie stráť prchavých zložiek, t. j. na začiatku, s anilínom a s nitrobenzénom. Je tiež známe, že metanol bude reagovať na metoxid za podmienok sucha, vysokého pH, ako sú napríklad v kopulačnom reaktore.

Výsledky v tabuľke 1 ukazujú, že 4-ADPA samotný a v kombinácii s katalyzátorom, metanolom alebo s oboma, spôsobuje významnú stratu nitrobenzénovej selektivity kopulačnej reakcie. Poznamenajme, že najhorší prípad zďaleka bol vtedy, keď sa katalyzátor kombinoval s 4-ADPA a metanolom. Tieto výsledky tiež naznačujú, že metanol je reaktívny v kopulačnom reaktore v prítomnosti 4-ADPA. Je veľmi pravdepodobné, že metanol a/alebo metoxid pôsobia ako redukčné činidlá, pretože je známe v literatúre, že takáto chémia sa vyskytuje za podmienok, ako sú napríklad podmienky v kopulačnom reaktore. Metanol a/alebo metoxid by mohli naopak byť oxidované na katalyzátorový jed formaldehyd. Je dôležité poznamenať, že metanol neznižuje selektivitu bez 4-ADPA. Iné nečistoty by však mohli tiež interagovať, čím spôsobia v kopulačnom reaktore oxidáciu metanolu a/alebo metoxidu na formaldehyd. Navyše je v literatúre známe, že alkoholy a alkoxyidy v prítomnosti katalyzátora môžu redukovať nitro a nitrózo látky na amíny, špecificky 4-ADPA zo 4-nitrodifenylamínu. S metanolom a/alebo metoxidom by to mohlo tiež spôsobiť tvorbu formaldehydu. Teda metanol a/alebo metoxid môžu tiež byť oxidované na formaldehyd v hydrogenačnom reaktore, keď sú v kontakte s 4-NDPA a relatívne veľkým množstvom katalyzátora. Nakoniec, toto nie sú jediné odhadované nečistoty, ktoré môžu spôsobiť škodlivé účinky na kopulačnú a hydrogenačnú reakciu.

Tabuľka 1

Nečistoty kopulačnej reakcie	Selektivita (%)
Žiadne	92,8
Pd/C	95,6
Metanol	93,2
Pd/C + Metanol	92,0

Nečistoty kopulačnej reakcie	Selektivita (%)
4-ADPA	86,7
4-ADPA + Pd/C	85,8
4-ADPA + Metanol	82,5
4-ADPA + Pd/C + Metanol	62,7

Príklad 6

Tento príklad ilustruje výhody zníženého TMAH rozkladu pri uskutočňovaní kopulačnej reakcie (dávkovanie nitrobenzénu plus zdržanie) pri alebo nad molovým pomerom voda/TMAH 0,6 podľa tohto vynálezu. Tri laboratórne kopulačné reakčné zmesi sa vyrobili podľa typického postupu pri 7,6 kPa (76 mbara), s molovými pomermi anilín/nitrobenzén = 6,0 a TMAH/nitrobenzén = 1,05. Molový pomer voda/TMAH na konci oboch dávkaní nitrobenzénu a zdržanie boli premenlivé. Čas dávkovania nitrobenzénu sa menil od 2 do 3 hodín. Všetky dávky sa držali 4 hodiny pri 75 °C, počas tohto času pokračovala destilácia azeotropickej zmesi voda/anilín, ako je opísané v US 5,739,403. TMAH v reakčnej hmote po dávkaní nitrobenzénu a po zdržaní bol určený pomocou titračnej analýzy vzoriek reakčnej hmoty. TMAH rozklad sa určil pomocou rozdielu oproti východiskovému množstvu TMAH. Na porovnanie sa ďalšia kopulačná reakčná dávka, vyrobená pomocou typického postupu podľa tohto vynálezu, udržiavala počas 2 hodín pri 80 °C pri konštantnom molovom pomere voda/TMAH.

Tabuľka 2 ukazuje, že TMAH rozklad sa zvyšuje vtedy, ak molový pomer voda/TMAH na konci dávkovania nitrobenzénu klesá. Výsledky tiež ukazujú zhubný účinok 4 hodín zdržania s pokračujúcou destiláciou, ktorá sa uvažuje v US 5,739,403, kde rýchlosti rozkladu boli 0,5 až 1,8 % za hodinu, pretože pomer voda/TMAH klesá pod minimálnu hodnotu 0,6 špecifikovanú v tomto vynáleze. Oproti tomu bol TMAH rozklad len 0,15 % za hodinu počas 2 hodín zdržania (pri 5 °C vyššej teplote) vtedy, keď pomer voda/TMAH bol udržiavaný na hodnote 1,4, nad minimom pre tento vynález. Teda práca v zhode s týmto vynálezom, udržiavanie molového pomeru voda/TMAH na alebo nad 0,6, bude minimalizovať rozklad TMAH počas doby dávkovania nitrobenzénu plus zdržanie. Takýto postup bude tiež minimalizovať tvorbu katalyzátorových jedov odvodených od nečistôt spojených s TMAH rozkladom. Ako porovnanie, postup podľa US 5,739,403 bude poskytovať neprijateľný TMAH rozklad. Výsledná tvorba vysokých hladín katalyzátorových jedov vysvetľuje, prečo US 5,739,403 hydrogenácie trvali 4 hodiny, dokonca pri veľmi vysokých dávkach katalyzátora. Aktuálny TMAH rozklad, ktorý sa môže dosiahnuť komerčne s optimalizovaným pracovným postupom podľa tohto vynálezu, sa môže očakávať nižší než v tabuľke 2. Napríklad -1 % rozkladu TMAH bolo demonštrované pre kopulačné reakcie uskutočnené podľa tohto vynálezu pri časoch dávkovania nitrobenzénu plus zdržanie menej než 3,5-hodiny.

Tabuľka 2

Čas dávkovania nitrobenzénu	Molový pomer Voda/TMAH		Celkový TMAH rozklad % z počiatočného TMAH	
Hodiny	Koniec dávkovania NB	Koniec 4h doby zdržania	Koniec dávkovania NB	Koniec 4h doby zdržania
2,0	0,93	0,26	2,43	9,64
2,5	1,33	0,40	2,13	4,08
3,0	0,77	0,17	3,35	7,85

Príklad 7

Tento príklad ďalej ilustruje význam uskutočnenia kopulačnej a hydrogenačnej reakcie nad minimálnym molovým pomerom voda/TMAH pre minimálny rozklad TMAH. Dve vzorky anilínu, TMAH a vodných zmesí, s molovými pomermi voda/TMAH 5,0 a 2,7, sa umiestnili v oddelených uzavretých liekovkách. Zmesami boli 0,6 g anilín s buď 0,2 g vody plus TMAH pre pomer = 5 alebo 0,16 g vody plus TMAH pre pomer = 2,7. Obidve liekovky sa udržiavali v piecke počas 2 hodín pri 80 °C, čo je špecifikovaný teplotný rozsah tohto vynálezu aj pre kopulačný aj pre hydrogenačný reaktor. Po vybratí z piecky sa množstvo trimetylamínu tvorené rozkladom TMAH určilo pre jednotlivé vzorky pomocou GC-headspace analýzy. Výsledky ukazujú, že TMAH rozklad bol 0,2 % hmotnostného pre molový pomer voda/TMAH 5 a 2,0 % hmotnostné pre molový pomer voda/TMAH 2,7. Preto platí, TMAH rozklad rastie tak, ako sa znižuje množstvo vody. Nižšie molové pomery voda/TMAH než boli testované tu, sú prijateľné na konci kopulačnej reakcie, pretože väčšina TMAH už bola konvertovaná na stabilnejšie soli 4-nitrózodifenylamínu a 4-nitrodifenylamínu. Ale všetok TMAH je prítomný na začiatku kopulačnej reakcie a na konci hydrogenácie, keď všetok TMAH už bol regenerovaný. Preto je potrebný vyšší molový pomer voda/TMAH na minimalizovanie TMAH rozkladu na začiatku kopulačnej reakcie a počas hydrogenácie.

Príklad 8

Tento príklad demonštruje účinok na hydrogenáciu rôznych nečistôt vznikajúcich v dôsledku z rozkladu TMAH. Produkt kopulačnej reakcie pripravený ako v príklade 1 sa kontaminoval buď s metanolom (0,9 % hmotnostného), formaldehydom (0,9 % hmotnostného), kyselinou mravčou (1,8 % hmotnostného), alebo TMA-karbonátom (3,8 % hmotnostného) a hydrogenoval sa. Dávka katalyzátora bola 0,17 mg atómov Pd na mol nitro/nitrózo látky. Reakčné časy v tabuľke 3 ukazujú veľký negatívny účinok pridávania formaldehydu na hydrogenačnú aktivitu, čo naznačuje, že formaldehyd je katalyzátorový jed. Toto ilustruje, že TMAH rozklad musí byť udržiavaný na minime prácou podľa tohto spôsobu.

Tabuľka 3

Pridané nečistoty (% hmotnostné)		Reakčný čas (minúty)
Žiadne	-	33
Metanol	0,9	32
Formaldehyd	0,9	>> 60 (*)
Kyselina mravčia	1,8	54
TMA-karbonát	3,8	37

(*) Počiatočná hydrogenačná rýchlosť bola len 4 % z príkladu 1

Príklad 9A

Tento príklad ilustruje, že prívod čerstvého katalyzátora sa môže znížiť pomocou predchádzajúceho opracovania hydrogenačnej dávky s nízkoaktívnym recyklovaným katalyzátorom. Opakovala sa kopulačná reakcia príkladu 1 použitím vodného roztoku 25 % hmotnostných TMAH a „4-ADPA kontaminovaného“ anilínu, oba sa získali po veľkom počte úplne recyklovaných skúšok. Kopulačná reakčná zmes sa zriedila na molový pomer voda/TMAH 9 a potom sa hydrogenovala pri 90 °C a tlaku vodíka 0,8 MPa (8 bara), použitím katalyzátora 3 % hmotnostné Pd/C (% vzhľadom na suchú hmotnosť kov plus uhlie). Na základe štúdia reakčného času oproti prívodu čerstvého katalyzátora s touto kopulačnou reakčnou zmesou, dávka katalyzátora 0,63 mg atómov Pd na mol nitro/nitrózo látky by mohla byť potrebná na dosiahnutie hydrogenačného času 82 minút. Pre porovnanie s príkladom 3B, táto kopulačná reakčná zmes mala relatívne vysokú hladinu katalyzátorových jedov. Nová vzorka rovnakej kopulačnej reakčnej zmesi bola vopred opracovaná počas 15 minút pri 90 °C pod tlakom vodíka 0,8 MPa (8 bara) s asi 1 % hmotnostným vlhkého filtračného koláča Pd/C katalyzátora (asi 25 % hmotnostných tuhej látky) s nízkou zvyškovou aktivitou, ktorý sa získal po veľkom počte úplne recyklovaných skúšok. Hoci sa pozorovalo určité pohltenie vodíka, počiatočná aktivita bola len 2 až 4 % z aktivity pozorovanej v príklade 1. Tento katalyzátor sa oddelil pomocou filtrácie, pridal sa čerstvý katalyzátor a opracovaná reakčná zmes sa hydrogenovala za rovnakých podmienok, ako je uvedené. S nižšou dávkou katalyzátora 0,28 mg atómov Pd na mol nitro/nitrózo látky bol reakčný čas znova 82 minút. Môže sa očakávať, že ešte väčšie zlepšenie by sa získalo pomocou predopracovania s recyklovaným katalyzátorom vyššej zvyškovej aktivity.

Príklad 9B

Tento príklad ilustruje užitočný účinok použitím čerstvého katalyzátora spolu s hmotou recyklovaného katalyzátora, ktorá má nízku zvyškovú aktivitu. Kopulačná reakčná zmes a recyklovaný katalyzátor boli rovnaké, ako sa použili v príklade 9A. Kopulačná reakčná zmes bola zriedená na molový pomer voda/TMAH asi 9 a potom sa hydrogenovala pri 90 °C a tlaku vodíka 0,8 MPa (8 bara), použitím dvoch rôznych pomerov dávky čerstvého 3 % Pd/C katalyzátora k recyklovanej Pd/C katalyzátorovej hmote. Recyklovaný katalyzátor bol vo forme vlhkého filtračného koláča, odhadom obsahoval 25 % hmotnostných tuhej látky. Skutočný obsah tuhej látky sa nemohol určiť presne pre organické látky absorbované na recyklovaný katalyzátor. Prvá hydrogenačná dávka so vstupným množstvom čerstvého katalyzátora 0,29 mg atómov Pd na mol nitro/nitrózo látky a s hmotnostným pomerom tuhej látky recyklovaného katalyzátora k tuhej látke čerstvého katalyzátora asi 2,5 mala hydrogenačný čas 96 minút. Na základe uvedeného štúdia reakčného času oproti dávke katalyzátora s rovnakou kopulačnou reakčnou zmesou, vstupné množstvo čerstvého katalyzátora asi 0,59 mg atómov Pd na mol nitro/nitrózo látky by bolo potrebné bez recyklovaného katalyzátora, aby sa získal rovnaký hydrogenačný čas 96 minút. Druhá hydrogenačná dávka, s menším vstupným množstvom čerstvého katalyzátora 0,115 mg atómov Pd na mol nitro/nitrózo látky a vyšším hmotnostným pomerom tuhej látky recyklovaného katalyzátora k tuhej látke čerstvého katalyzátora asi 18, mala kratší hydrogenačný čas 57 minút. V tomto prípade by bolo potrebné vstupné množstvo čerstvého katalyzátora asi 0,74 mg atómov Pd na mol nitro/nitrózo látky bez recyklovaného katalyzátora, aby sa získal rovnaký hydrogenačný čas 57 minút.

Tieto výsledky sa dosiahli s hmotou recyklovaného katalyzátora veľmi nízkej zvyškovej aktivity, ako sa preukázalo nízkou počiatočnou aktivitou 2 až 4 %, keď bol použitý len recyklovaný katalyzátor a kopulačná reakčná zmes s relatívne vysokou hladinou katalyzátorových jedov. Môže sa očakávať, že sa dobré výsledky

dosiahnu pri ešte nižších hmotnostných pomeroch, keď sa použije hmota recyklovaného katalyzátora s vyššou zvyškovou aktivitou, s kopulačnou reakčnou zmesou obsahujúcou nižšie hladiny katalyzátorových jedov.

Príklad 10

Tento príklad ilustruje účinnosť rôznych katalyzátorov pri hydrogenačnej kopulačnej reakcii materiálu pripraveného podľa tohto vynálezu. Kopulačná reakčná zmes bola pripravená v 250 l poloprevádzkovom reaktore s úplne čerstvou surovinou, podľa typického postupu uvedeného skôr. Molový pomer voda/TMAH poklesol zo 4,7 na začiatku na 1,6 na konci reakcie. Podiely hmoty kopulačnej reakcie sa hydrogenovali podľa typického postupu tohto vynálezu s rôznymi katalyzátormi. Molový pomer voda/TMAH bol 9,4 v hydrogenačnom reaktore pre príklady podľa tohto vynálezu, čo je práve pod dolnou hranicou voda/TMAH - 10, ktorá je v nárokoch v US 5,739,403.

Výsledky v tabuľke 4 ukazujú, že sa môžu použiť rôzne katalyzátory účinné na hydrogenáciu materiálu kopulačnej reakcie vyrobeného podľa tohto vynálezu. Na porovnanie US 5,739,403 jasne ukazuje výhodu uskutočnenia kopulačnej a hydrogenačnej reakcie s molovými pomermi voda/TMAH udržiavanými nad minimom v zhode s týmto vynálezom. Navyše oveľa vyššie dávky katalyzátorov a hydrogenačné reakčné časy sa dosiahli s menším množstvom vody, než je špecifikované v US 5,739,403. Toto ukazuje, že množstvo vody nie je najdôležitejším parametrom pre dobrú hydrogenačnú účinnosť (ako je uvedené v nárokoch v US 5,739,403), ale skôr vhodná kontrola molových pomerov voda/zásada pri kopulačnej a hydrogenačnej reakcii podľa tohto vynálezu.

Tabuľka 4

Typ katalyzátora	Vstupné množstvo katalyzátora	Reakčný čas
	mg atómy kovu/mol	minúty
Príklady podľa tohto vynálezu		
3 % Pd/C	0,154	31
5 % Pd/C	0,154	20
1 % Pt/C	0,084	12
5 % Pt/C	0,084	13
5 % Rh/C	0,159	25
Príklad 1 z US 5,739,403 (nie podľa tohto vynálezu)		
5 % Pt/C	1,21	240

Príklad 11

Tento príklad ilustruje účinok molového pomeru voda/TMAH v hydrogenačnej dávke na aktivitu recyklovaného katalyzátora. Uskutočnilo sa desať laboratórnych kopulačných reakčných zmesí podľa typického postupu tohto vynálezu a zmiešali sa. Konečný obsah vody po zmiešaní bol taký, že molový pomer voda/TMAH = 1,5. Podiely zmesí boli zriedené s rôznymi množstvami vody a potom sa hydrogenovali pri 85 až 90 °C a tlaku vodíka asi 0,8 MPa (8 bara). Prvý cyklus pri každej hladine vody sa uskutočnil s čerstvým 3% Pd/C katalyzátorom pri náplni asi 0,19 mg atómov Pd na mol nitro/nitrózo látky. Cykly 2 a 3 použili katalyzátor recyklovaný z predchádzajúcej dávky.

Tabuľka 5 ukazuje, že nad molovým pomerom voda/TMAH = 5 zvýšené množstvo vody nemalo významný účinok na reakčný čas pre prvé cykly s čerstvým katalyzátorom. Keď sa katalyzátor recykloval, pozoroval sa však jasný účinok molového pomeru vody/TMAH na reakčný čas. Toto ukazuje, že zvýšená hladina vody zvýšila retenciu aktivity katalyzátora, keď bol recyklovaný, takže voda znižuje pôsobenie jedov generovaných v procese na katalyzátor. Preto pridávanie vody bude znižovať vstupné množstvo čerstvého katalyzátora (s použitím alebo bez použitia recyklovaného katalyzátora), ktoré je potrebné na dosiahnutie konštantného hydrogenačného času. Toto ďalej ukazuje, že s kopulačnou a hydrogenačnou reakciou uskutočnenou podľa tohto vynálezu sa môžu získať dobré hydrogenačné konverzie a reakčné časy s pomermi voda/TMAH oveľa menšími ako 10 (čo je nižší koniec rozsahu z nárokov US 5,739,403).

Navyše, US 5,739,403 demonštruje dlhý reakčný čas 4 hodiny s veľkým vstupným množstvom čerstvého katalyzátora asi 1,21 mg atómov Pt/mol nitro/nitrózo látky pri celkovej hladine vody v rozsahu podľa nárokov v US 5,739,403. Takýto dlhý reakčný čas s vysokou dávkou katalyzátora ukazuje, že US 5,739,403 kopulačný reakčný produkt obsahoval významne viac katalyzátorových jedov než kopulačný reakčný produkt vyrobený podľa tohto vynálezu. Nakoniec Cyklus 1 výsledkov v tabuľke 5 ukazuje, že s takouto vysokou dávkou katalyzátora ako v US 5,739,403, kopulačný reakčný produkt vyrobený podľa tohto vynálezu by bol úplne hydrogenovaný za 4 hodiny pri molovom pomere voda/TMAH veľmi pod 4,7 a aj pri molovom pomere voda/TMAH 4.

Tabuľka 5

Molový pomer voda/TMAH							
Cyklus č.	čas minúty	1,5	4,7	6,2	7,8	11,0	14,1
Konverzia Nitro/Nitrózo látok (%)							
1	25	24,8	76,5	98,7	100,0	>98	97,6
2	85	<11,0	20,6	53,1	63,9	88,0	94,5
3	135	13,5	13,2	28,9	36,5	61,1	72,5

Príklad 12

Tento príklad ďalej ilustruje účinok vody v hydrogenačnej dávke na aktivitu recyklovaného katalyzátora. Tri kopulačné reakčné dávky boli pripravené podľa typického postupu v 22 I laboratórnom reaktore pri tlaku 2,7 kPa (27 mbara). Použité molové pomery boli anilín/nitrobenzén = 4,8 až 6,0 a TMAH/nitrobenzén = 1,05, s reakciou končiacou pri pomeroch voda/TMAH = 1,2 až 1,5. Hydrogenácie sa potom urobili pri 80 °C a asi 1,77 MPa (17,7 bara) s premenlivým množstvom vody v dávke. Katalyzátor sa recykloval desaťkrát pri každej hladine vody s pridaním čerstvého katalyzátora, ak to bolo potrebné, na dosiahnutie rozumne konzistentného reakčného času. Aby sa upravili variácie, ktoré sa nevyhnutne vyskytovali v reakčnom čase, použitie katalyzátora je vyjadrené ako celkové mg atómov Pd použité na celkové moly nitro/nitrózo látky redukované za hodinu počas jedenástich dávok v sérii.

Výsledky v tabuľke 6 ukazujú, že Cyklus 1 reakčného času (a teda počiatočná aktivita katalyzátora) nebol ovplyvnený množstvom vody v dávke, zatiaľ čo využitie katalyzátora pokleslo s rastom množstva pridanej vody. Preto bola retencia aktivity recyklovaného katalyzátora zlepšená pomocou pridanej ďalšej vody. Je zvlášť významné, že dokonca najnižšia uvažovaná hladina vody, ktorá tiež mala najnižšie počiatočné množstvo čerstvého katalyzátora, mala stále dostatočnú aktivitu katalyzátora pre normálny hydrogenačný reakčný čas, pretože kopulačný reakčný materiál bol vyrobený podľa tohto vynálezu. Ako v iných príkladoch, tieto reakčné časy Cyklu 1 veľmi kontrastovali s výsledkami uvedenými v US 5,739,403 s čerstvým katalyzátorom, t. j. 4 hodiny reakčného času s 1,21 mg atómov Pt na mol nitro/nitrózo látky.

Tabuľka 6

Molový pomer hydrogenačnej dávky	Cyklus 1 Dávka čerstvého katalyzátora	Cyklus 1 Reakčný čas	Využitie katalyzátora po 11 cykloch
Voda/TMAH	mg atómov Pd/mol	Minúty	mg atómov Pd/mol/h
11,1	0,32	42	0,076
15,6	0,49	41	0,048
22,5	0,49	44	0,039

Príklad 13

Tento príklad demonštruje užitočný účinok premývania katalyzátora vodou na aktivitu recyklovaného katalyzátora potom, ako bol oddelený z hydrogenačnej zmesi. Kopulačný reakčný materiál pripravený v laboratórnom reaktore pomocou typického postupu podľa tohto vynálezu sa hydrogenoval pri 85 až 90 °C a asi 0,8 MPa (8 bara) s molovým pomerom voda/TMAH asi 8,7. Tri série hydrogenačných dávok troch cyklov boli pripravené týmto spôsobom s čerstvou dávkou katalyzátora asi 0,2 mg atómov Pd na mol nitro/nitrózo látky do prvého cyklu. Katalyzátor sa recykloval pre druhý a tretí cyklus každej série, bez pridanej čerstvého katalyzátora. Jedna séria katalyzátora sa premývala s deionizovanou vodou pri 60 až 70 °C pod tlakom vodíka asi 0,45 MPa (4,5 bara), raz medzi Cyklami 1 a 2 a raz znova medzi Cyklami 2 a 3. Pomer premývania bol 500 ml vody na g katalyzátora. Premývanie sa uskutočnilo pomocou pridanej vody do laboratórneho autoklávu, pretrepávaním počas 5 minút a potom odfiltrovaním vody cez vnútorný filter. Pre dve základné série sa katalyzátor držal v autokláve pod zvyškovým tlakom vodíka medzi dávkami.

Výsledky v tabuľke 7 ukazujú, že premývanie vodou poskytuje malé zlepšenie v hydrogenačnej rýchlosti v porovnaní so základnými prípadmi, ktoré sa vodou nepremývali. Rozsah zlepšenia bol mierne vyšší pre tretí cyklus než pre druhý cyklus. To znova ilustruje schopnosť vody odstrániť katalyzátorové jedy generované v spôsobe uskutočňovanom podľa tohto vynálezu. Dá sa očakávať, že premývanie vodou bude mať ešte väčší účinok pri nižšom molovom pomere voda/TMAH. Tak ako v iných príkladoch, reakčné časy týchto Cyklov 1 veľmi kontrastujú s výsledkami uvedenými v US 5,739,403 s čerstvým katalyzátorom, t. j. 4 hodiny reakčného času s 1,21 mg atómov Pt na mol nitro/nitrózo látky.

Tabuľka 7

molový pomer voda/TMAH = 8,7				
Cyklus č.	Čas minúty	základný	Premývanie vodou	základný
Konverzia (%)				
1	37 až 38	100,0	100,0	100,0
2	90	78,0	91,8	77,1
3	120	58,5	75,4	50,3

Príklad 14

Tento príklad demonštruje, že uchovanie katalyzátora v kontakte s vodou ako kaša medzi dávkami je ekvivalentné premývaniu vodou s relatívne malým množstvom vody. Kopulačný reakčný materiál bol pripravený v 455 litrovom (100 galónovom) poloprevádzkovom reaktore podľa typického postupu pri 6,9 až 10 kPa (69 až 100 mbara). Molové pomery boli anilín/nitrobenzén = 4,8 a TMAH/nitro-benzén = 1,05. Podiely kopulačnej dávky sa hydrogenovali v laboratórnom reaktore pri 80 °C a asi 0,86 MPa (8,6 bara) s molovým pomerom voda/TMAH asi 15 a 3 % Pd/C katalyzátorom. V strede recyklovanej série katalyzátora sa urobilo porovnanie medzi premývaním vodou a jednoduchým držaním katalyzátorovej hmoty v kontakte s vodou ako kaša. Premývanie bol uskutočnené pomocou pridania vody do katalyzátora zostávajúceho v autokláve po odstránení predchádzajúcej dávky cez vnútorný filter. Kaša sa premiešavala počas 10 až 15 minút pri 80 °C s 1,48 MPa (14,8 bara) tlaku vodíka a potom sa voda odstránila cez filter. Pre prípad, keď sa voda ponechala s katalyzátorom, sa voda pridala do katalyzátora v autokláve po odstránení predchádzajúcej dávky cez vnútorný filter. Voda a katalyzátor sa potom držali pod zvyškovým tlakom vodíka až do štartu ďalšej dávky. Množstvo vody ponechané s katalyzátorom sa odčítalo od množstva vody normálne pridanej na hydrogenáciu, takže celkové množstvo vody v hydrogenáčnom reaktore bolo rovnaké pre oba prípady.

Výsledky v tabuľke 8 ukazujú, že premývanie vodou a kontakt s vodou v kaši mali porovnateľný účinok na reakčný čas. Pred touto porovnávacou štúdiou bola aktivita katalyzátorovej hmoty stabilizovaná na reakčné časy 53 až 57 minút. Premývanie v tomto bode bez pridania čerstvého katalyzátora a s použitím 263 ml vody na g hmoty katalyzátora poskytlo reakčný čas zvyšujúci sa 4, 7, 5 a 16 minút v štyroch cykloch. V porovnateľnej recyklovanej katalyzátorovej sérii po stabilizácii, dva cykly bez vstupného množstva čerstvého katalyzátora a bez premývania vodou mala reakčný čas rastúci 5 a 15 minút. (Väčšie zvýšenie pre druhý cyklus bez premývania oproti druhému cyklu s premývaním je ďalším dôkazom malého zlepšenia premývaním vodou.) Pre tento príklad sa reakčný čas nechal zvýšiť nad stabilizované časy, aby sa zväčšili účinky, takže by sa rozdiely mohli ľahšie detegovať. Preto sa v tejto štúdii s menším premývaním vodou a menej aktívnou katalyzátorovou hmotou očakáva väčšie zvýšenie reakčného času. Pretože zvýšenie bolo rovnaké pre premývanie vodou oproti udržiavaniu iba kontaktu s vodou, postupy boli ekvivalentné.

Tabuľka 8

Opis experimentu	Hmotnosť katalyzátora	Voda/katalyzátor (ml/g)		Reakčný čas
		Premývanie	Kaša	Minúty
Základný prípad	1,76	57	0	89
Účinok kaše	1,76	0	57	107
Základný prípad	1,86	54	0	88
Účinok premývania	1,86	54	0	107

Príklad 15

Tento príklad ilustruje, že kyslé uhlie, ako napríklad komerčne dostupné aktívne uhlie, je účinným spolkatalyzátorom pre hydrogenáciu azobenzénu na anilín, s vysokým výťažkom a nízkym využitím katalyzátora bez tvorby benzidínu. Tiež sa demonštruje schopnosť regenerovaného anilínu recyklovať sa do kopulačného reaktora.

V literatúre je známe, že vysoko zásadité podmienky, ako sú napríklad v kroku (ii) hydrogenáčného reaktora, silne inhibujú hydrogenáciu azobenzénu na anilín (hydrogenácia sa zastaví pri tvorbe hydrazobenzénu). V literatúre je tiež známe, že katalytická hydrogenácia hydrazobenzénov na amíny vyžaduje energické podmienky (napríklad vysoká teplota a/alebo vysoký tlak, a/alebo vysoká dávka katalyzátora, a/alebo vysoká hladina kyseliny). Štúdia pri laboratórnej teplote a atmosférickom tlaku s Pd/C, uvedená v Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals, P. N. Rylander, Academic Press, Nový York, 1967, p. 493, ukazuje, že veľké množstvo kyseliny octovej (30 ml na 2 g azobenzénu) bude podporovať hydrogenáciu hydrazobenzénu na anilín. V literatúre je tiež známa hydrogenácia na anilín pomocou Sn/HCl a Zn/HCl. Nebolo však opísané použitie katalytických množstiev kyseliny pri hydrogenácii. Preto bola urobená počiatočná štúdia so zmesou

chemicky čistého anilínu a azobenzénu na porovnanie kyslého uhlia s nízkou hladinou kyseliny octovej (1 ml na 150 g azobenzénu) a kyslého uhlia nasýteného s kyselinou fosforečnou (1 ml na 40 g azobenzénu). Hydrogenačné časy boli > 60 % dlhšie s kyselinou octovou pri 125 °C a 2,45 MPa (24,5 bara) oproti kyslému uhlíu pri 125 °C a 1,76 MPa (17,6 bara) a 280 % dlhšie s kyselinou fosforečnou pri 125 °C a 1,76 MPa (17,6 bara) oproti kyslému uhlíu pri 125 °C a 1,76 MPa (17,6 bara). Ale všetky tri kyseliny boli schopné katalyzovať redukciu hydrazobenzénu na anilín. Vysoká účinnosť kyslého uhlia je prekvapujúca, pretože bolo použité pri najnižšej hladine troch testovaných kyselín. Kyslé uhlie bolo potom ďalej hodnotené pre tento spôsob.

Azobenzénový vedľajší produkt z poloprevádzkového kroku (i) kopulačnej reakcie bol oddelený z kroku (ii) reakčnej zmesi pomocou destilácie, potom sa hydrogenoval na anilín na recyklovanie do kroku (i) reakcie. Azobenzénová hydrogenačná reakcia sa uskutočnila v 1 l Parrovom autokláve s vnútorným sintrovaným kovovým filtrom na umožnenie odoberania hotovej dávky pri zadržaní katalyzátora v autokláve pre nasledujúcu dávku. Na začiatku sa 200,6 g azobenzén obsahujúceho prúdu, ktorý mal 51 až 58 % azobenzénu, naplnilo do autoklávu s 199,8 g anilínu ako rozpúšťadla. Potom sa 1,0 g katalyzátora 3 % Pd/C (0,315 % hmotnostných viazanej acidity; 0,006 % hmotnostného voľnej acidity) a 3,0 g kyslého uhlia - spolu-katalyzátora (0,55 % hmotnostných viazanej acidity; 0,02 % hmotnostných voľnej acidity) dávkovalo do autoklávu. Uzavretý a premiešavaný autokláv sa zahrieval na 175 °C, potom sa dávkoval vodík, kým rýchlosť toku vodíka pri 1,76 MPa (17,6 bara) neukázala, že reakcia bola úplná. Analýza ukázala, že po 43 minútach nezostal žiaden azobenzén alebo hydrazobenzén. Reakcia sa opakovala 23-krát použitím katalyzátora a spolu-katalyzátora zostávajúceho v autokláve po vymytí dávky cez vnútorný sintrový kovový filter. V cykle 14 sa pridalo 0,1 g katalyzátora a 0,3 g spolu-katalyzátora. Analýzy ukázali, že azo-benzénová konverzia na anilín pre všetky dávky bola > 98,5 % s v podstate žiadnym zostávajúcim hydrazobenzénom. Reakčné časy presahovali 60 minút len pre 4 dávky, s dlhším časom 67 minút.

Spojené prefiltrované reakčné hmoty boli destilované, čím sa regeneruje viac než 90 % hmotnostných azobenzénu ako anilín. Zvyšok z destilácie bol analyzovaný pomocou GC/MS a nenašiel sa žiaden benidín. Anilín regenerovaný z týchto laboratórnych destilácií bol použitý pre dve laboratórne kopulačné reakcie, bez čerstvého anilínu alebo iného zdroja recyklovaného anilínu. Selektivity pre nitrobenzén (94,4 % a 95,3 %) boli porovnateľné ako pre laboratórne reakcie s úplne čerstvým anilínom.

Príklad 16

Tento príklad ilustruje, že množstvo anilínu použité ako rozpúšťadlo pre hydrogenáciu azobenzénu nie je kritické, lebo dobré výsledky sa získajú aj bez rozpúšťadla. Hydrogenácie sa uskutočnili tak, ako je opísané v príklade 11, použitím rovnakého katalyzátora a kyslého uhlia ako spolu-katalyzátora. Pomer hmotností náplne anilínu k destilátu obsahujúcemu azobenzén sa menil od 0,0 do 1,0. Výsledky v tabuľke 9 ukazujú, že neexistuje žiaden významný účinok na reakčný čas v dôsledku dávkovania množstva anilínu.

Tabuľka 9

Pomer v náplni anilín/destilát	Reakčný čas minúty
0,0	33
0,25	36
0,5	46
0,75	44
1,0	45
1,0	30

Príklad 17

Tento príklad ilustruje, že kyslé uhlie ako nosič hydrogenačného katalyzátora môže byť účinným spolu-katalyzátorom pre hydrogenáciu azobenzénu, ktorý je zahrnutý v destiláte tohto spôsobu, na anilín. Preto so správnym katalyzátorovým nosičom nie je potrebné pridávať zvlášť kyslé uhlie ako spolu-katalyzátor.

Hydrogenácie sa uskutočnili pomocou postupu podobného na postup opísaný v príklade 15, pri 180 °C s tlakom vodíka 0,79 MPa (7,9 bara). Náplne boli 400 g celkových organických látok a 1,0 g katalyzátora 3 % Pd/C (0,373 % hmotnostného viazanej acidity; 0,005 % hmotnostných voľnej acidity). Nepridalo sa ako spolu-katalyzátor žiadne samostatné kyslé uhlie. Náplň pozostávala z 270 g poloprevádzkového destilátu obsahujúceho azobenzén, 50 g ďalšieho azobenzénu a 80 g anilínu. Ďalší azobenzén sa pridával tak, že celkový azobenzén vo východiskovej reakčnej zmesi mohol reflektovať očakávanú hladinu pre komerčnú prevádzku. Urobila sa séria jedenástich dávok s desiatimi recyklovanými katalyzátormi. Reakčný čas pre prvé dva cykly bol 25 minút s 98,3 % konverziou azobenzénu. Pre zostávajúcich deväť cyklov sa reakčné časy menia od 34 do 49 minút a azobenzénová konverzia sa menila od 97,3 do 98,9 %. Tieto výsledky sú porovnateľné s výsledkami uvedenými v príklade 11, čo indikuje, že uhlie ako nosič katalyzátora bolo samotné dostatočné ako kyslé uhlie použité ako spolu-katalyzátor.

Príklad 18

Tento príklad ukazuje, že na hydrogenáciu azobenzénu na anilín sú účinné ďalšie katalyzátory. Krátka štúdia recyklovania katalyzátora sa uskutočnila s 1 g 5 % Rh/C katalyzátora a 3 g kyslého uhlia (0,283 % hmotnostného viazanej acidity a 0,003 % hmotnostného voľnej acidity). Uskutočnila sa bez pridávania čerstvého katalyzátora alebo spolu-katalyzátora. Reakčná zmes pozostávala z 200 g poloprevádzkového destilátu obsahujúceho azobenzén, 140 g anilínu a 60 g buď azobenzénu, alebo hydrazobenzénu. Hydrogenačné časy pre cykly 4 a 5 pri 175 °C a 0,79 MPa (7,9 bara) boli po 40 minút, čo je porovnateľné s hydrogenačnými časmi 35 a 44 minút pre Cykly 4 a 5 s 3 % Pd/C katalyzátorom pri 175 °C a 1,86 MPa (18,6 bara) pre štúdiu uvedenú v príklade 15. Toto ukazuje, že Rh/C by bolo prijateľným katalyzátorom pre azobenzénovú hydrogenáciu spôsobom podľa tohto vynálezu. Ďalšie katalyzátory (ako napríklad Pt/C) neboli špecificky testované, ale môže sa očakávať, že by boli tiež prijateľné. V literatúre je uvedené Pt/C ako podobné na Pd/C pre azobenzénovú hydrogenáciu, hoci reakčné podmienky nie sú uvedené.

15 PATENTOVÉ NÁROKY

1. Spôsob prípravy voliteľne substituovaného 4-aminodifenylamínu, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že zahrnuje:

- (i) reagovanie voliteľne substituovaného anilínu a voliteľne substituovaného nitrobenzénu v prítomnosti vody a zásady, pričom sa kontroluje množstvo vody vo vzťahu k zásade tak, že to zabezpečí molový pomer vody k dávkovanej zásade nie menej než 4 : 1 na začiatku kopulačnej reakcie a nie menej než 0,6 : 1 na konci kopulačnej reakcie, čo je časový bod, v ktorom najviac 2,0 % hmotnostné obmedzujúceho činidla zostávajú v dávke nezreagované, pričom spotrebovaný čas od začiatku pridávania nitrobenzénu po ukončenie úplného reakčného kroku (i) nepresahuje 3,5-hodiny, čím sa tvorí voliteľne substituovaný 4-nitrodifenylamín a/alebo 4-nitrózodifenylamín, a/alebo ich soli oddestilovaním vody;
- (ii) hydrogenovanie reakčného produktu z kroku (i) v prítomnosti hydrogenačného katalyzátora a pridanej vody tak, že to zabezpečí molový pomer celkovej vody k zásade najmenej 4 : 1 na konci hydrogenácie;
- (iii) oddelenie hydrogenačného katalyzátora z reakčnej zmesi;
- (iv) získanie vodnej fázy a organickej fázy z reakčnej zmesi, oddelenie organickej fázy od vodnej fázy a izolovanie voliteľne substituovaného 4-aminodifenylamínu z organickej fázy; a
- (v) opätovné použitie vodnej fázy z kroku (iv) obsahujúcej recyklačnú zásadu v kroku (i).

2. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že molový pomer anilínu k nitrobenzénu je od 1 : 1 do 10 : 1.

3. Spôsob podľa nároku 1 alebo 2, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že molový pomer zásady k nitrobenzénu je od 0,7 : 1 do 4 : 1.

4. Spôsob podľa nároku 1 až 3, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že voliteľne substituovaný 4-aminodifenylamín zavedený ako nečistota do kroku (i) reakcie s recyklovanou zásadou a/alebo recyklovaným anilínom, čím sa tvorí reakčná zmes kroku (i), sa udržiava na takej úrovni, že molový pomer voliteľne substituovaného 4-aminodifenylamínu k voliteľne substituovanému nitrobenzénu je menší než 0,05.

5. Spôsob podľa nároku 1 až 4, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že hydrogenačným katalyzátorom je nosičový katalyzátor so vzácnym kovom a množstvo nového vzácného kovu dávkované bez recyklovania katalyzátora je v rozsahu 0,01 až 0,75 miligramov atómov na mol voliteľne substituovaného 4-nitrodifenylamínu a/alebo 4-nitrózodifenylamínu, a/alebo ich soli.

6. Spôsob podľa nároku 1 až 5, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že hydrogenačný katalyzátor zahrnuje platínu na uhlí, paládium na uhlí alebo ródium na uhlí.

7. Spôsob podľa nároku 1 až 6, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že hydrogenačný katalyzátor sa recykluje a používa znova v následnom kroku (ii) hydrogenácie s čerstvým katalyzátorom pridaným podľa potreby.

8. Spôsob podľa nároku 7, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že hmotnostný pomer recyklovaného katalyzátora k čerstvému katalyzátoru zavedenému do kroku (ii) reakcie je 1 alebo vyšší.

9. Spôsob podľa nároku 7 alebo 8, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že hydrogenačným katalyzátorom je nosičový katalyzátor so vzácnym kovom a množstvo čerstvého katalyzátora pridaného k recyklovanej hmote katalyzátora je také, že na mol voliteľne substituovaného 4-nitrodifenylamínu a/alebo 4-nitrózodifenylamínu, a/alebo ich soli je prítomné 0,0 až 0,4 miligramov atómov nového kovu.

10. Spôsob podľa nároku 1 až 9, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa katalyzátor po oddelení z hydrogenačnej reakčnej zmesi premýva vodou a premytý katalyzátor sa používa znova v následnom kroku (ii) hydrogenácie.

11. Spôsob podľa nároku 1 až 10, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa používa molový prebytok voliteľne substituovaného anilínu a prebytok voliteľne substituovaného anilínu sa regeneruje z organickej fázy a používa sa znova, čím sa tvorí reakčná zmes pre následný krok (i).

12. Spôsob podľa nároku 1 až 11, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že vedľajší produkt zahrnujúci azobenzén a/alebo azoxybenzén sa oddelí z organickej fázy z kroku (iv) a katalyticky sa hydrogenuje, čím sa tvorí anilín a tento anilín sa používa znova, čím sa tvorí reakčná zmes pre následný krok (i).

13. Spôsob prípravy alkylovaných derivátov voliteľne substituovaných 4-aminodifenylamínov, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že reagujú voliteľne substituovaný anilín a voliteľne substituovaný nitrobenzén a reakčný produkt sa následne hydrogenuje v zhode so spôsobom podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 12, po čom sa takto získaný voliteľne substituovaný 4-aminodifenylamín redukčne alkyluje na alkylovaný derivát uvedeného voliteľne substituovaného 4-aminodifenylamínu.

14. Spôsob podľa ktoréhokoľvek z nárokov 1 až 13, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že uvedenou zásadou je tetraalkylamóniumhydroxid.

15. Spôsob podľa nároku 7, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že dávka do kroku (ii) sa predpracuje s použitým hydrogenačným katalyzátorom, kontaktovaním dávky s uvedeným katalyzátorom pod atmosférou vodíka pri teplote od 50 °C do 150 °C a tlaku vodíka od 100 do 2 500 kPa.

16. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že hydrogenačný čas je menší ako 4 hodiny.

17. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že sa katalyzátor po separácii z hydrogenačnej reakčnej zmesi udržiava vo forme kaše vo vode pred opätovným použitím v následnom kroku (ii) hydrogenácie.

18. Spôsob podľa nároku 1, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že anilín a nitrobenzén sa použijú v kroku (i) a azobenzén a/alebo azoxybenzén sa oddestilujú z organickej fázy z kroku (iv) a prechádzajú do oddeleného reaktora, v ktorom sú hydrogenované v prítomnosti katalyzátora a neutrálneho alebo slabo kyslého, alebo slabo zásaditého spolu-katalyzátora, čím sa tvorí anilín.

19. Spôsob podľa nároku 18, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že uvedený spolu-katalyzátor zahrnuje slabú organickú kyselinu zo skupiny zahrnujúcej kyselinu octovú, kyselinu stearovú, kyselinu oktánovú alebo kyslé uhlie.

20. Spôsob podľa nároku 19, **v y z n a č u j ú c i s a t ý m**, že uvedené kyslé uhlie má viazanú aciditu.

Koniec dokumentu