

Даний винахід відноситься до способу отримання 4-амінодифеніламінів. Він також відноситься до способу отримання алкілованих похідних 4-амінодифеніламінів.

4-Амінодифеніламіни широко використовуються як проміжні сполуки при виробництві алкілованих похідних, що використовуються в якості антиозонантів і антиоксидантів, як стабілізатори мономерів і полімери і в різних спеціальних застосуваннях. Так, наприклад, гідроалкілювання 4-амінодифеніламіну (4-ADPA) метилізобутилкетонам передбачає отримання N-(1,3-диметилбутил)-N'-феніл-п-фенілендіаміну, який є придатним як антиозонант для захисту різних гумових виробів.

4-Амінодифеніламіни можуть бути отримані різними способами. Придатним синтезом є реакція необов'язково заміщеного аніліну з необов'язково заміщеним нітробензолом в присутності основи і подальшому каталітичному гідруванню продукту реакції, як описано, наприклад, в патенті США № 5608111 (Stem et. al.) і в патенті США №5739403 (Reinartz et.al.).

У патенті США № 5608111 описується спосіб отримання необов'язково заміщеного 4-ADPA, в якому необов'язково заміщений анілін і необов'язково заміщений нітробензол вступають в реакцію (взаємодіють) в присутності основи. Потім до продукту додають воду, і отриману реакційну суміш каталітично гідрують. Каталізатор, яким звичайно є благородний метал на носії, видаляють з суміші реакції гідрування, для виділення 4-ADPA відділяють органічну фазу, а водну фазу, яка містить основу, повертають в інший цикл початкової реакційної суміші. У робочих прикладах анілін і нітробензол взаємодіють в присутності гідроксиду тетраметиламонію, що застосовується як основа, і під час реакції поєднання у вигляді азеотропної суміші видаляють воду і анілін.

У патенті США № 5739403 описується реакція поєднання, яку можна порівняти з прикладом 13 патенту США № 5608111, і подальше каталітичне гідрування, де кількість доданої води складає від 25 до 80 ваг. % відносно ваги суміші реакції поєднання (конденсації). Приклад 1 патенту США № 5739403 відрізняється від прикладу 13 патенту США № 5608111 тим, що в ньому після завершення додання нітробензолу реакцію витримують протягом 4-х годин при безперервній перегонці. Після гідрування додають толуол, відфільтровують каталізатор і розділяють органічну і водну фази. У прикладі 1 вказується, що: «Аналіз водної фази показує, що може бути виділене 99,7% від гідроксиду, тетраметиламонію, що поступив. Отримана водна фаза може бути повернена в реакцію без втрат реакційної здатності.»

Одна із задач даного винаходу складається у витяганні основи і в рециркуляції основи. У патенті США № 5739403 не передбачається рециркуляція основи з мінімально можливою втратою реакційної здатності (включаючи вплив на активність каталізатора гідрування). Оскільки в цьому документі не описаний другий цикл реакції поєднання і гідрування, реакційна здатність витягнутої в розкритому способі основи насправді є невідомою.

Ще один недолік способу, описаного в патенті США № 5739403, полягає в тому, що для розділення органічної і водної фаз застосовується відносно велика кількість ароматичного розчинника. Застосування великих кількостей органічного розчинника в типових фізичних процесах хімічної технології, подібних розділенню шарів, є вельми небажаним в процесах комерційного масштабу внаслідок високих витрат, пов'язаних з витяганням і обробкою такого розчинника. Тому іншою задачею даного винаходу є полегшення розділення органічної і водної фаз.

Ще одна задача даного винаходу складається в рециркуляції каталізатора гідрування і надлишку аніліну. Ні в одному з вищезгаданих посилань не описуються ці ознаки.

Інша задача даного винаходу складається в регулюванні можливого утворення побічних продуктів, таких як азобензол і азоксibenзол.

Відповідно, в короткому викладі даний винахід в одному варіанті являє собою спосіб отримання необов'язково заміщеного 4-амінодифеніламіна, що включає:

(i) взаємодію необов'язково заміщеного аніліну і необов'язково заміщеного нітробензолу в присутності води і основи при регулюванні кількості води відносно кількості основи для забезпечення молярного відношення завантаженої води до завантаженої основи на початку реакції поєднання не менш близько 4:1 і в кінці реакції поєднання не менш близько 0,6:1, з отриманням 4-нітродифеніламіну і/або 4-нітрозодифеніламіну і/або їх солей;

(ii) гідрування продукту реакції стадії (i) в присутності каталізатора гідрування і доданої води для забезпечення молярного відношення загальної кількості води до основи в кінці реакції гідрування, рівного, щонайменше, близько 4:1;

(iii) відділення каталізатора гідрування від реакційної суміші;

(iv) отримання з реакційної суміші водної фази і органічної фази, відділення органічної фази від водної фази, витягання з органічної фази надлишку необов'язково заміщеного аніліну і виділення з органічної фази, що залишилася необов'язково заміщеного 4-амінодифеніламіну.

В іншому варіанті даний винахід включає вищезгадані стадії (i)-(iv) плюс додаткові стадії, що включають:

(v) повторне використання водної фази і витягнутого надлишку необов'язково заміщеного аніліну з утворенням реакційної суміші для подальшої стадії (i);

(vi) повторне використання каталізатора гідрування на подальшій стадії гідрування (ii); і

(vii) гідрування отриманого на стадії (i) і/або (ii) азобензолу і/або азоксibenзолу до аніліну і виділення аніліну для повторного використання в реакційній суміші подальшої стадії (i) разом з витягнутим на стадії (v) надлишком аніліну.

Інші варіанти даного винаходу включають подробиці, що стосуються технологічних схем і реакційних сумішей, всі з яких далі описані при подальшому обговоренні кожного з аспектів даного винаходу.

Даний винахід відноситься до економічно вигідного способу отримання 4-ADPA. Більш конкретно, відповідно до першого варіанту винахід передбачає спосіб, в якому основа, анілін і каталізатор гідрування рециркулюють, роблячи спосіб економічно ефективним. Було знайдено, що основа і анілін можуть бути рециркульовані для взаємодії аніліну з нітробензолом з мінімальною втратою реакційної здатності, і що каталізатор гідрування може бути також рециркульований з мінімальною втратою реакційної здатності за

допомогою регулювання рівня домішок в потоках, що рециркулюються, і ретельного регулювання під час кожної з двох реакційних стадій кількості води відносно кількості основи. Крім того, було знайдено, що для витягання каталізатора з метою його рециркуляції на стадії розділення можна обійтися без додання небажаних кількостей розчинника, подібного толуолу, за допомогою додання води після стадії гідрування перед фільтрацією і за допомогою вибору обладнання для розділення рідин.

Так, наприклад, якщо під час реакції поєднання кількість води відносно кількості основи не регулювати так ретельно, як це потрібно робити в заявленому способі, при комерційному отриманні 4-ADPA результати нестійкого гідрування вплинуть негативний чином на вихід і/або використання каталізатора і/або час реакції. Було визначено, що якщо в кінці реакції поєднання залишається дуже мала кількість води, то відбувається розкладання основи. Було також визначено, що застосування при безперервній перегонці тривалого періоду витримки приведе до досягнення несприятливого виходу реакції, внаслідок якого додатково збільшиться розкладання основи. Основні продукти розкладання можуть генерувати сполуки, наприклад, такі як формальдегід і продукти реакції формальдегіду, які можуть діяти як отрута для каталізатора гідрування. Оскільки ці сполуки поступають в реактор гідрування, каталізатор гідрування буде отруєний способом, який неможливо передбачити. У результаті каталітична активність буде також непередбачувано змінюватися. Це є неприйнятним в способі, який повинен знайти комерційне застосування, оскільки для досягнення прийнятного короткого однорідного циклу гідрування повинна бути достовірно заздалегідь відома точна кількість каталізатора, необхідна для кожного завантаження. Зрозуміло, що точна мінімальна кількість води відносно кількості основи, необхідна для його захисту, залежить від основи, що дійсно застосовується, оскільки гідроксиди тетраалкіламонію і споріднені сполуки, наприклад, карбонати, відрізняються теплостійкістю.

З іншого боку, якщо в кінці реакції поєднання залишається дуже багато води, внаслідок збільшеного утворення побічних продуктів, наприклад, азобензолу, і/або підвищених рівнів нітробензолу, що не прореагував, вихід реакції поменшає. Це може бути економічно не вигідним, тому що підвищена кількість води і підвищений рівень побічних продуктів і/або нітробензолу зажадає збільшення розмірів обладнання для реакції поєднання, гідрування, розділення, перегонки і витягання побічних продуктів. Однак, може бути вигідним, щоб в кінці реакції залишилася вода в кількості, при якій меншає розкладання основи, оскільки на стадіях (ii) і (vii) гідрування нітробензол, який не прореагував, може бути витягнутий у вигляді азобензолу і аніліну. Фахівці в даній області можуть легко визначити для даного комерційного способу необхідну на практиці верхню межу.

Заявник встановив на практиці, що при здійсненні реакції в дослідній установці під час стадії реакції поєднання завжди відбувається деяке розкладання основи. Розкладання спостерігається також в установці лабораторного і установці напівзаводського масштабу. Тому «загальне витягання рівне 99,7% від гідроксиду тетраметиламонію», що поступив, яке згадувалося в способі попереднього рівня, є нереальним. Більш вірогідно, що ефективність витягання буде визначатися витяганням ТМАН з кінцевого завантаження гідрування, оскільки реальною є втрата 0,3% ТМАН з органічною фазою. Крім того, заявник встановив, що при проведенні реакції в дослідній установці часто відбувається деяка втрата реакційної здатності рециркульованої основи, що викликає знижений вихід (вибіркковість) конденсації аніліну з нітробензолом. Більш того для суміші реакції поєднання з рециркульованою основою в порівнянні зі свіжою основою може бути потрібна значно більша кількість каталізатора для стадії гідрування. Такі ефекти, внаслідок наявності домішок, розчинених в потоку рециркульованої основи, спостерігаються також в установці лабораторного і напівзаводського масштабу.

У робочих прикладах, представлених в патенті США № 5739403, описане отруєння каталізатора, представленого благородний металом, яке є результатом наявності в кінці реакції поєднання дуже малої кількості води, якщо брати до уваги відносно велику кількість каталізатора, що застосовується в прикладах гідрування, (візуально близько 1,21мг-а Рт/моль нітро- і нітрозосполук; передбачається, що вихід по нітробензолу такий же, як в прикладі 13 патенту США № 5608111 і рівний 95,5%, оскільки цей приклад подібний робочим прикладам патенту США № 5739403) високу тривалість реакції гідрування (4 години) і значні коливання виходів (в діапазоні від 82 до 92%). Фахівці в даній області можуть обчислити кількість води, що залишилася в завантаженні в прикладі 13 патенту США №5608111 в кінці подачі нітробензолу, виходячи з літературних даних для азеотропної суміші води і аніліну при робочому тиску і приведених в прикладі повідомлень про те, яку кількість азеотропної суміші потрібно видалити під час подачі нітробензолу. Оскільки приклад 1 патенту США №5739403 є по суті копією вищезазначеного прикладу 13 до моменту кінця подачі нітробензолу, можна дійти висновку, що обчислений кінцевий вміст води для прикладу 13 підходить також для прикладу 1 в кінці подачі нітробензолу. Обчислений вміст води відповідає молярному відношенню води до ТМАН, рівному близько 0,3:1. Оскільки приведені вище є початковою точкою для 4 годинного періоду витримки в прикладі 1, під час якого продовжується перегонка азеотропної суміші води і аніліну, можна чекати, що кінцевий вміст води для прикладу 1 буде значно нижче молярного відношення води до ТМАН, рівного 0,3:1. Надмірне розкладання основи, очікуване внаслідок такого способу дії, легко пояснює високе каталітичне завантаження і тривалий період гідрування, проілюстровані в прикладі 1 патенту США № 5739403.

Крім того, було знайдено, що під час реакції гідрування певна мінімальна кількість води відносно кількості основи є такою, що нормується, якщо спосіб знайде комерційне застосування. Під час гідрування солей 4-нітро- і/або 4-нітрозодифеніламіну виділяється основа і переходить у водну фазу. Було знайдено, що виділена основа, що знаходиться у водній фазі повинна бути присутньою в кількості, яка не перевищує максимальний рівень, який буде описаний нижче. Молярне відношення загальної кількості води до основи в кінці гідрування повинно бути, щонайменше, таким, що дорівнює 4:1, хоч необхідно мати на увазі, що точна мінімальна кількість води відносно кількості основи, необхідна для захисту основи, залежить від основи, що дійсно застосовується, оскільки гідроксиди тетраалкіламонію і споріднені сполуки, наприклад, карбонати, відрізняються значеннями теплостійкості.

Прийнятна вибіркковість нітробензолу може бути отримана при доданні нітробензолу протягом часу, що не перевищує 180 хвилин. Час додання повинен бути по можливості мінімальним і повинний відповідати

можливості видалення води перегонкою. Більш короткий період додання, наприклад, від 80 до 100 хвилин, сприяє меншому розкладанню основи і більш короткий загальний цикл дозволяє зменшити розміри обладнання. Вигідно також додавати частину аніліну або весь анілін спільно з нітробензолом.

Типові приклади заміщених анілінів, які можуть бути використані відповідно до даного винаходу, включають, але без обмеження, 2-метоксианілін, 4-метоксианілін, 4-хлоранілін, *p*-толуїдин, 4-нітроанілін, 3-броманілін, 3-бром-4-амінотолуол, *p*-амінобензойну кислоту, 2,4-діамінотолуол, 2,5-дихлоранілін, 1,4-фенілєндіамін, 4,4'-метилєндіанілін, 1,3,5-триамінобензол і їх суміші.

Типові приклади заміщених нітробензолів, які можуть бути використані у відповідності до способу даного винаходу, включають, але без обмеження, *o*- і *m*-метилнітробензол, *o*- і *m*-етилнітробензол, *o*- і *m*-метоксинітробензол і їх суміші.

Хоч спосіб даного винаходу є придатним для отримання заміщеного 4-ADPA, тобто як початкові речовини застосовуються заміщений анілін і/або заміщений нітробензол, даний спосіб буде далі описаний з посиланням на виробництво самого 4-ADPA, для отримання якого як початкові речовини використовуються анілін і нітробензол.

Звичайно в способі відповідно до даного винаходу молярне відношення аніліну до нітробензолу складає від близько 1:1 до близько 10:1. Переважно це відношення знаходиться в діапазоні від близько 3:1 до близько 7:1.

Основа звичайно є гідроксидом тетраалкіламонію. Приклади включають, але не обмежуються, гідроксид тетраметиламонію, гідроксид тетрапропиламонію, гідроксид бензилтриметиламонію, гідроксид тетрабутиламонію, гідроксид фенілтриметиламонію, карбонатні солі будь-якої з вище перелічених сполук і їх суміші. Основа переважно являє собою гідроксид тетраметиламонію. Для практичних цілей на початку процесу потрібно використати комерційно придатний 25ваг.% водний розчин гідроксиду тетраметиламонію. Для утворення реакційної суміші стадії (i) основа може бути додана або у вигляді гідроксиду амонію або вона може бути отримана *in situ* за допомогою використання комбінації галогеніду тетраалкіламонію і гідроксиду лужного металу, наприклад, комбінації з бромідом тетраметиламонію і гідроксиду натрію або калію.

Під час реакції між аніліном і нітробензолом, тобто на стадії (i) відганяється вода і ретельно регулюється молярне відношення води до основи. Потрібно зазначити, що, якщо анілін присутній в реакторі в молярному надлишку відносно нітробензолу, вода може бути відігнана в формі азеотропної суміші води і аніліну. Молярне відношення води до основи на початку реакції поєднання, яке є моментом часу, при якому анілін, нітробензол і основа вступають у взаємодію один з одним, складає не менше за 4,5:1, і в кінці реакції поєднання, який є моментом часу, при якому не більше за 2% обмежуючих реагенти, яким звичайно є нітробензол, звичайно залишається в завантаженні таким, що не прореагував, це відношення складає не менш близько 1,0:1. У деяких випадках в залежності від швидкості регулювання видалення води, після закінчення подачі нітробензолу для завершення видалення води і/або реакції може бути потрібен період витримки. Протікання стадій попереднього видалення води і реакції поєднання можна контролювати вимірюванням кількості води, видаленою перегонкою. Це можна здійснити за допомогою вимірювання маси або об'єму води в дистилаті. Вміст води можна також регулювати безпосередньо в завантаженні, що подається для здійснення реакції поєднання, шляхом інструментального методу, наприклад, такого, як інфрачервона спектроскопія. Крім того, протікання реакції можна також контролювати інструментальним методом, наприклад, інфрачервоною спектроскопією, за допомогою вимірювання вмісту нітробензолу в реакторі, що застосовується для здійснення реакції поєднання.

Потрібно мати на увазі, що при розрахунку компонентів, кількість основи являє собою загальну кількість присутньої в реакторі основи, тобто вільної основи і/або основи, включеної в солі 4-нітросо-і/або 4-нітродифеніламіна. Кількість води включає воду, яка гідратується основою і/або іншими сполуками, що утворюються в процесі.

Молярне відношення основи до нітробензолу може бути в діапазоні від близько 0,7:1 до близько 4:1, переважно в діапазоні від близько 0,9:1 до близько 1,5:1.

Температура і тиск протягом реакції поєднання і на стадії попереднього видалення води складають для температури від близько 10° до близько 150°C, переважно від близько 50° до близько 100°C, і тиск в діапазоні від близько 20 до близько 200мбар, переважно в діапазоні від близько 50 до близько 150мбар. Звичайно експериментування в межах цих діапазонів дає можливість фахівцеві в даній області досягнути швидкості видалення води, що співвідноситься зі значеннями параметрів заявленого способу. Час реакції поєднання включає час додання нітробензолу плюс час витримки, але не включає стадії попереднього видалення води, і він повинний переважно складати менш близько 3,5 годин. Реакційна суміш переміщується протягом всього часу протікання реакції поєднання. Перемішування рекомендується під час видалення води після додання аніліну і необов'язково під час видалення води перед доданням аніліну.

Температура і тиск під час реакції гідрування стадії (ii) включають температури в діапазоні від близько 50° до близько 150°C, переважно від близько 50° до близько 100°C, і надмірний тиск в діапазоні від близько 1 до 25бар, переважно в діапазоні від близько 3 до близько 20бар. Звичайне експериментування в межах цих діапазонів дає можливість фахівцеві досягнути високих швидкостей гідрування. Потреба в перемішуванні реакційної суміші залежить від типу реактора, що застосовується. Однак для видалення тепла і повернення в реактор через ежектор інший тип реактора циркулює реакційну суміш через теплообмінник. У цьому випадку, рідина, що повертається з високою об'ємною швидкістю перемішує об'єм рідини у власне реакторі. Для забезпечення перемішування ще один тип реактора, який називається газліфтным реактором, циркулює з високою об'ємною швидкістю потік водню.

Здійснення реакції гідрування стадії (ii) вимагає додання до суміші реакції поєднання води і каталізатора гідрування. Для захисту основи від значних рівнів термічного розкладання в реакторі гідрування необхідно використати достатню кількість води. Додання води також підвищує активність рециркульованого каталізатора. Однак, коли реакцію поєднання здійснюють відповідно до цього способу, збільшення завантаження води не підвищує активність свіжого каталізатора, всупереч твердженню, приведеному в

патенті США №5739403: «Особливо важливо, що гідрування відповідно до винаходу, в якому застосовується більш високий вміст води, чим в способах попереднього рівня, забезпечує значно менший час реакції...».

Кількість води, додана в реакцію гідрування, повинна бути такою, щоб забезпечувалося молярне відношення загальної кількості води до основи в кінці реакції, рівне, щонайменше, близько 4:1 і переважно, щонайменше, близько 6:1. Потрібно мати на увазі, що «загальна кількість води» означає суму води, що залишилася після реакції поєднання, і води, доданої в реакцію гідрування. Крім того, потрібно мати на увазі при розрахунку загальну кількість основи, присутньої на початку реакції гідрування, складається з вільної основи, (якщо вона присутня) основи, включеної в солі 4-нітрозо- і/або 4-нітродифеніламіну, і домішних сполук, які виділяють основу при гідруванні.

Гідрування можна здійснювати із застосуванням каталізатора, яким є благородний метал на носії, наприклад, родій на вугіллі, рутеній на вугіллі, платина на вугіллі, паладій на вугіллі або суміші благородних металів на вугіллі, або із застосуванням загальноприйнятих каталізаторів гідрування, наприклад, скелетного нікелевого або мідного каталізатора гідрування. Можуть бути використані інші носії, наприклад, оксид алюмінію для Pd, Pt, Ph, Ru і змішані металеві каталізатори. Переважними каталізаторами є платина на вугіллі або паладій на вугіллі. Однак вибір каталізатора не обмежений названими каталізаторами. Каталітичне гідрування із застосуванням каталізатора, що є благородним металом, добре відоме в даній області і детально описане в: *Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis*, P.N. Rylander, Academic Press, N.Y., 1979, p. 299 і іншій легкодоступній літературі. Без рециркуляції каталізатора, кількість свіжого каталізатора, доданого до реакційної суміші на стадії гідрування, є такою, щоб було присутнім від 0,01 до 0,75мг-а металу, переважно від 0,01 до 0,5мг-а металу, і найбільш переважно від 0,01 до 0,25мг-а металу/моля сполук 4-нітрозо- і/або 4-нітродифеніламіну. При рециркуляції каталізатора залишкова активність може знаходитися в діапазоні від дуже низької до досить високої з тим, щоб можна було не здійснювати одну або декілька добавок свіжого каталізатора. Проте, навіть рециркульований каталізатор з дуже низькою залишковою активністю в комбінації зі свіжим каталізатором забезпечує в порівнянні з такою ж кількістю тільки свіжого каталізатора менший час гідрування. Тому при рециклі каталізатора, навіть після повторних циклів застосування каталізатора, кількість свіжого каталізатора, доданого до маси рециркульованого каталізатора на стадії гідрування, є такою, щоб було присутнім від 0,0 до 0,4мг-а свіжого металу, переважно від 0,0 до 0,25мг-а свіжого металу і найбільш переважно від 0,0 до 0,15мг-а свіжого металу/моля сполук 4-нітрозо-і/або 4-нітродифеніламіну. Переважними є вагові відношення маси рециркульованого каталізатора до споживання свіжого каталізатора, рівні 1:1 і більш високі, але може бути вигідною будь-яка кількість рециркульованого каталізатора.

Спосіб згідно з винаходом забезпечує коротку тривалість гідрування не тільки в першому циклі, але також і в багатьох інших циклах, наприклад, в кожному циклі. Час гідрування менш 4 годин, переважно менш 3 годин, більш переважно менш 2 годин і найбільш переважно менш 1,5 годин легко реалізовується в межах діапазону параметрів способу винаходу. Коли поглинання водню і генерація тепла досягають заданих мінімальних значень, які можуть бути визначені фахівцями в даній області для даної системи реактора і складу реакційної маси для реакції поєднання, це означає завершення реакції гідрування.

Споживання свіжого каталізатора може бути також зменшене навіть при низькій активності рециркульованого каталізатора попередньою обробкою сировини стадії (ii) шляхом контактування сировини з каталізатором під воднем при температурі від близько 50°C до близько 150°C і надмірному тиску водню від близько 1 до близько 25бар.

Після завершення реакції гідрування каталізатор відділяють від реакційної суміші і розділяють шари рідкої органічної і водної фази. Для полегшення фільтрації, а також розділення органічної і водної фаз до продукту реакції необов'язково може бути додана вола. Остання (водна) фаза містить основу. Такий вибір є особливо переважним, якщо кількість води, що використовується під час реакції гідрування, є недостатньою для забезпечення легкого розділення шарів. Для ефективної фільтрації і розділення фаз найбільш ймовірно необхідна додаткова кількість води і/або органічного розчинника, щоб молярне відношення води до основи було менше за 9,4 (тобто більш близько 35ваг.% основи у водній фазі). При молярному відношенні 12,3:1 (29ваг.% основи), ймовірно, немає необхідності в доданні додаткової кількості води для ефективної фільтрації і розділення фаз. Однак в будь-якому випадку (якщо рециркульована основа не є слабкою, наприклад, 21ваг.% або менш) для зменшення кількості основи і основних солей, які поступають на перегонку, органічну фазу необхідно екстрагувати додатковою кількістю води. Ці сполуки розкладаються і реагують в перегінній установці, утворюючи домішки, які не можуть бути легко відділені перегонкою від 4-ADPA. Тому після гідрування, ймовірно, є необхідним додання води і/або екстракція. Для підвищення міри розділення фаз і зменшення кількості 4-ADPA в рециркульованій основі, за рахунок збільшення надходження в органічну фазу, при будь-якому рівні води може бути використаний органічний розчинник. Однак, переважним способом є такий, при реалізації якого немає необхідності в органічному розчиннику.

Якщо високий вміст основи не робить завантаження дуже в'язкою і тому не потрібно розбавлення водою, для ефективної фільтрації воду можна додати після відділення каталізатора від реакційної суміші.

Для повторного використання водної фази в реакції подальшої стадії (i) після розділення шарів необхідний або бажаний зменшення у водній фазі молярного відношення води до основи. Це можна здійснити за допомогою відгонки води або додання свіжої концентрованої основи або комбінації, що включає відгонку води і додання свіжої основи. Як описано в типових лабораторних методиках отримання, концентрований розчин основи можна генерувати в реакторі, що знаходиться окремо від реактора, в якому здійснюють реакцію поєднання, або на попередній стадії в реакторі для проведення реакції поєднання. Для підтримки реакційної здатності основи в реакції поєднання і активності каталізатора в реакції гідрування важливо контролювати в рециркульованій основі рівень домішок. Це здійснюють за допомогою ефективного розділення водної і органічної фаз на стадії (iv), контролю за утворенням домішок на стадії (i) в реакторі, що застосовується для проведення реакції поєднання, особливо за допомогою підтримки процесу під час реакції поєднання при вмісті води вище мінімального значення, за допомогою максимального часу реакції поєднання (подача нітробензолу плюс час витримки), контролю за утворенням домішок на стадії (ii) в реакторі гідрування, найбільш переважно

за допомогою підтримки процесу під час періодичного циклу гідрування при вмісті води вище мінімального значення і за допомогою зведення до мінімуму кількості домішок, наприклад, 4-ADPA, метанолу і каталізатора, в рециркульованій основі і рециркульованому аніліні.

Водну фазу повторно використовують для утворення реакційної суміші для нової стадії (i). Для заміни основи, втраченої за рахунок розкладання, утворення побічних продуктів і розчинності у відділеній органічній фазі, додається свіжа основа, але в залежності від того, як обробляється водна фаза, додання свіжої основи може бути мінімальним або може бути необхідним лише її періодичне додання.

Надлишок аніліну, витягнутий перегонкою з продукту органічної фази, перегонкою з реакційної суміші внаслідок конверсії азобензолу і азоксибензолу в анілін і з дистилату реактора, в якому здійснюють реакцію поєднання, з'єднують зі свіжоприготованим аніліном і рециркулюють для утворення реакційної суміші для нової стадії (i). Каталізатор гідрування може бути використаний повторно на новій стадії гідрування (ii) при доданні, у разі необхідності, свіжого каталізатора.

Насправді, внаслідок використання свіжого каталізатора разом з масою рециркульованого каталізатора, що має низьку залишкову активність, досягається корисний ефект. Було знайдено, що використання такого рециркульованого каталізатора при невеликому споживанні свіжого каталізатора забезпечує меншу тривалість гідрування. Для отримання такої ж тривалості гідрування без застосування рециркульованого каталізатора буде потрібна більша витрата свіжого каталізатора.

Було знайдено, що такі, що містяться в рециркульованому аніліні і рециркульованій основі 4-ADPA і метанол є домішками реакції поєднання, які нормуються, рівень яких потрібно контролювати. Відносно низькі рівні 4-ADPA приводять до прийнятно низьких виходів реакції поєднання і сильного отруєння каталізатора гідрування. Несподівано було знайдено, що такі незначні кількості ароматичного аміну, подібного аніліну, будуть призводити до серйозних наслідків. Належний контроль рівня 4-ADPA в рециркульованій основі і рециркульованому аніліні полягає в тому, щоб в реакторі, в якому здійснюють реакцію поєднання, молярне відношення 4-ADPA і нітробензолу було менш близько 0,05, переважно менш близько 0,03 і найбільш переважно менш близько 0,015. Метанол посилює вплив 4-ADPA і приводить до утворення формальдегіду, який є каталітичною отрутою. Прийнятний в спосіб рівень метанолу не встановлений, але найкраще, щоб цей рівень був настільки низьким, наскільки це можливе. Коли каталізатор гідрування міститься в рециркульованій основі, він може бути також шкідливою домішкою, тому найкраще, щоб його рівень був по можливості мінімальним.

Потрібно мати на увазі, що рециркуляція утримуючої основи водної фази може відбуватися одночасно з рециркуляцією каталізатора гідрування, хоч необхідності в цьому немає. Зокрема, в залежності від конструкції установки, водна фаза і каталізатор гідрування, які утворюються внаслідок одного технологічного циклу, можуть поступати в різні подальші цикли. Крім того, рециркульовану основу звичайно збирають в збірнику, з тим, щоб ідентифікація кожного окремого завантаження була абсолютно неможлива.

В одному переважному способі винаходу каталізатор гідрування після його відділення від реакційної суміші гідрування промивають водою і промитий каталізатор повторно застосовують для утворення реакційної суміші на подальшій стадії (ii). Типова промивка каталізатора включає повторну до чотирьох разів промивку каталізатора водою, (звичайно демінералізованою) взятою в кількості від близько 50 до близько 500л/1,0кг каталізатора (в перерахунку на сухий матеріал).

Характерна особливість способу винаходу полягає в тому, що в цьому способі каталітична активність може підтримуватися на високому рівні і що мінливість від завантаження до завантаження зберігається при мініальному рівні, що витримується. Передбачається, що дотримання відносин води до основи і мінімальної рециркуляції 4-ADPA і метанолу в реакцію стадії (i), у відповідності до способу винаходу запобігає утворенню отрут, які не можуть бути видалені з каталізатора гідрування навіть після повторних циклів, таким простим і доступним способом, як промивка водою.

В іншому переважному варіанті способу згідно з винаходом каталізатор гідрування після його відділення від реакційної суміші гідрування зберігають у вигляді суспензії у воді. Було знайдено, що зберігання каталізатора між циклами у водній суспензії є вигідним для збереження каталітичної активності на бажаних високих рівнях і зведення до мінімуму мінливості від завантаження до завантаження. У таких суспензіях, які можуть підтримуватися в постійному русленні, наприклад, за допомогою перемішування і/або нагнітання насосом через рециркуляційний трубопровід, відношення твердого до рідкого може змінюватися в широких межах, але взагалі це відношення знаходиться в діапазоні від близько 0,01 до близько 0,25, переважно в діапазоні від близько 0,02 до близько 0,15. Коли каталізатор підлягає повторному використанню, здійснюють додання його в реактор гідрування в формі суспензії, в якій він зберігається. Очевидно, що перед доданням каталізатора в реактор гідрування можна також збезводнити суспензію до більш високого вмісту в ній твердих часток або навіть до отримання пасти.

Стадії способу даного винаходу, призначеного для отримання 4-амінодифеніламінів, можуть бути проведені у вигляді періодичних процесів, або вони можуть бути здійснені безперервно із застосуванням добре відомих фахівцям в даній області засобів і обладнання.

Інші особливості способу включають витягання аніліну, якщо анілін використовується в молярному надлишку відносно нітробензолу. У цьому варіанті, коли 4-амінодифенілами виділений з органічної фази, звичайно перегонкою, в цьому ж процесі перегонки витягують анілін і потім його пропускають в збірник, з якого його можна повторно використати для утворення реакційної суміші для подальшої стадії (i). У найкращому варіанті потрібно застосовувати для витягання аніліну і очищення 4-ADPA ряд дистиляційних колон.

Ще одні варіант способу винаходу направлений на розв'язання проблеми, пов'язаної з утворенням під час реакції між аніліном і нітробензолом небажаних побічних продуктів, особливо азобензолу і/або азоксибензолу. В залежності від умов реакції стадії (i) ці сполуки утворюються в кількості в діапазоні від близько 1% до близько 25% з розрахунку на лімітуючий реагент, яким звичайно є нітробензол. У способі згідно з винаходом такі продукти поступають в реактор гідрування стадії (ii), внаслідок чого азобензол і азоксибензол можуть бути перетворені в гідразобензол і, можливо, анілін. Оскільки гідразобензол буде зазнавати в системі перегонки

термічного розкладання з утворенням домішок, утворення гідразобензолу переважне, але необов'язкове, повинне бути зведено до мінімуму. З нітробензолу, який не прореагував, що залишився в реакційній суміші стадії (i), може також утворитися азобензол і/або азоксibenзол.

Було знайдено, що утворені під час реакції поєднання і/або гідрування азобензол і/або азоксibenзол можуть бути перетворені за допомогою каталітичного гідрування в анілін без утворення небезпечної сполуки бензидину. З літератури відомо, що висока концентрація кислоти сприяє каталітичному гідруванню азобензолу до гідразобензолу і до аніліну, але кислота також сприяє перегрупуванню гідразобензолу в бензидин. Однак в літературі не повідомляється про застосування каталітичних кількостей кислоти для гідрування азобензолу до аніліну.

Під час обробки органічної фази після реакції гідрування азобензол і азоксibenзол відганяють і пропускають в окремий реактор, в якому їх піддають гідруванню в присутності каталізатора, що є благородним металом, і співкаталізатора, що включає слабу кислоту, слабу основу або компонент з нейтральним значенням рН, з утворенням аніліну. Відповідні каталізатори є такими ж, як і каталізатори, що використовуються на стадії гідрування (ii). Співкаталізатор, який переважно може бути слабою органічною кислотою, наприклад, оцтовою кислотою, стеариноювою кислотою, октановою кислотою, і/або кислим вуглецем, наприклад, комерційно доступним активованим вугіллям, переважно з пов'язаною кислотністю, буде сприяти утворенню аніліну без утворення бензидину. Співкаталізатор, що є слабою кислотою або слабою основою, або співкаталізатор з нейтральним значенням рН може бути введений з каталізатором гідрування і/або у вигляді частини каталізатора гідрування. Прикладом останнього може бути кислий вуглецевий носій, переважно з пов'язаною кислотністю, призначений для каталізатора гідрування, наприклад платини або паладію на вугіллі. Як розчинник, коли кількість не є такою, що нормується, і/або як звичайна середа для маніпулювання рециркульованим каталізатором у вигляді суспензії, може бути використаний анілін. Умови процесу включають температуру від близько 70°C до близько 250°C і надмірний тиск від близько 1 до близько 25 бар. Відповідними реакторами є такі ж реактори, які описані вище для стадії гідрування (ii). Після видалення каталізатора і співкаталізатора перегонкою витягують анілін. Феназин, феназин-N-оксид і будь-які інші домішки, які відганяються з азобензолом і азоксibenзолом зі стадії гідрування (ii), мають дуже високі точки кипіння, як і будь-які з домішок продуктів гідрування. Тому вони не будуть рециркулюватися, оскільки вони не відганяються з аніліном після стадії гідрування з співкаталізатором, на якій утвориться анілін. Витягнутий таким чином анілін може бути потім використаний для утворення частини реакційної суміші стадії (i).

Було знайдено, що каталізатор гідрування і кислий вуглецевий співкаталізатор можуть бути ефективно використані повторно або рециркульовані для гідрування азобензолу і/або азоксibenзолу до аніліну в подальших завантаженнях потоків, що містять азобензол і/або азоксibenзол, при мінімальному збільшенні часу реакції.

Даний винахід відноситься також до способу отримання алкілованих похідних необов'язково заміщених 4-амінодифеніламінів, особливо для отримання алкілпохідних самого 4-ADPA, які є придатними для захисту гумових виробів, в цьому способі необов'язково заміщений анілін і необов'язково заміщений нітробензол піддають взаємодії і потім гідрують відповідно до способу винаходу, після чого отриманий таким чином 4-амінодифеніламінін піддають гідроалкілюванню відповідно до методик, добре відомих фахівцям в даній області техніки, з отриманням алкілованого похідного 4-амінодифеніламініну. Звичайно 4-ADPA і відповідний жетон або альдегід взаємодіють в присутності водню і каталізатора, наприклад, хроміту міді, платини на вугіллі або паладію на вугіллі. Відповідні кетони включають ацетон, метилізобутилкетон, метилізоамілкетон і 2-октанон. Дивись, наприклад, патент США № 4463191 і Banerjee cl. al J Chem. Soc. Chem. Comm. 18, 1275-1276 (1988). Інші відповідні каталізатори можуть бути, але без обмеження, такими ж, як каталізатори, описані вище для стадії гідрування (ii).

Винахід ілюструється наступними прикладами

Типова лабораторна методика отримання:

1барг = 1×10^5 Па-надмірний тиск, тобто відносного атмосферного,

1мбару = 1×10^2 Па-абсолютний тиск, тобто відносно нульового тиску,

1бара = 1×10^5 Па-абсолютний тиск.

Нижче описані типові методики для реакцій поєднання і гідрування відповідно до даного винаходу. У прикладах відмічаються будь-які відхилення від молярних відносин і робочих умов цих методик. Ці відхилення також входять в об'єм даного винаходу, за винятком, коли їх застосовують для порівняння. Дійсні завантаження змінювалися в залежності від розмірів обладнання і деякі реакції мали на початку залишок від завантаження попередньої реакції.

1242г 25ваг.% водного розчину гідроксиду тетра-метиламонію (ТМАН) концентрували до 35ваг.% при абсолютному тиску в діапазоні 70мбар і температурі в діапазоні від близько 40°C до близько 60°C. Потім додавали 1547г аніліну і видалення води продовжували перегонкою азеотропної суміші води і аніліну при абсолютному тиску близько 90мбар і температурі в діапазоні від близько 50°C до близько 80°C до отримання кінцевого молярного відношення води до ТМАН 4,0-6,0. При продовженні перегонки азеотропної суміші аніліну і води протягом 2 годин при абсолютному тиску близько 90мбар і температурі близько 80°C для підтримки належного відношення води до ТМАН в реакційній суміші додавали 383 г нітробензолу. Після завершення подачі нітробензолу завантаження для реакції поєднання витримували при перемішуванні протягом часу від 10 до 25 хвилин. У кінці реакції (тобто після подачі нітробензолу і витримки) для досягнення молярного відношення води до ТМАН 1,0-2,5 регулювали швидкість перегонки. До кінцевої маси реакції поєднання для розбавлення (отримання молярного відношення загальної кількості води до ТМАН, рівного 9-15) додавали воду разом з невеликою кількістю комерційно доступного каталізатора 3% Pd/C. Потім суміш гідрували при температурі 80-90°C і абсолютному тиску водню 8бар. Реакцію гідрування завершували, коли поглинання водню досягало заданих мінімальних значень. Споживання каталізатора регулювали таким чином, щоб час гідрування був меншим 1,5 годин. Дані аналізу проміжних і кінцевих продуктів HPLC (високоєфективною

рідинною хроматографією) застосовували для обчислення нітробензолу, який не прореагував (тобто процентного вмісту завантаження нітробензолу, що залишилася в суміші в кінці реакції), і вибіркової нітробензолу (тобто моль (NODPA+NDPA) утвореного /моль нітробензолу перетвореного).

Приклад 1

Цей приклад ілюструє високі результати гідрування (час реакції і споживання каталізатора), отримані при здійсненні реакції поєднання відповідно до винаходу. Результати безсумнівно є більш високими в порівнянні з результатами, досягнутими способом, розкритим в патенті США № 5739403.

Реакцію поєднання здійснювали, як описано в звичайній методиці. Як початкова сировина використовувалися свіжі (чисті) початкові речовини. Молярне відношення води до ТМАН зменшували з 4,8 на початку додання нітробензолу до 1,6 в кінці додання нітробензолу. Загальний час додання нітробензолу плюс час витримки становив 130 хвилин. Селективність по відношенню до нітробензолу становила 94%, причому 0,4% нітробензолу не прореагувало. Подібним способом здійснювали іншу реакцію поєднання, при цьому отримували селективність по відношенню до нітробензолу, рівну 95,1%, і 0,1% нітробензолу не прореагувало. До вищезгаданого першого завантаження реакції поєднання для розбавлення додавали воду (відношення загального вмісту води до ТМАН 11,2) і з використанням каталізатора 3% Pd/C реакційну суміш гідрували. Споживання каталізатора становило 0,17мг-а Pd/моль нітро- і нітрозосполук і час гідрування був таким, що дорівнює 33 хвилинам. Для порівняння, реакційна маса реакції поєднання в робочих прикладах патенту США № 5739403, яку розбавляли водою до молярних відношень води до ТМАН вище за 10, вимагає набагато більшу кількість каталізатора (1,21мг-а Pt/моль нітро- і нітрозосполук) і набагато більший час реакції (4 години).

Приклад 2

Цей приклад ілюструє шкідливий вплив на реакції поєднання і гідрування 4-ADPA, присутнього під час реакції поєднання. Результати ясно показують значну негативну дію на селективність реакції поєднання і активність в реакції гідрування. Це вказує на те, що вміст 4-ADPA в рециркульованих технологічних потоках необхідно регулювати до отримання його низьких рівнів.

Реакцію поєднання за прикладом 1 повторювали двічі, при цьому реакцію починали з використання свіжого 25ваг.% водного розчину ТМАН і двох різних проб рециркульованого аніліну, які отримували після великого числа випробувань повних рециклів. У першій реакції поєднання використали рециркульований анілін, що містить 3,9ваг.% 4-ADPA і свіжий розчин ТМАН. Молярне відношення води до ТМАН зменшували з 5,5 на початку додання нітробензолу до 1,2 в кінці додання нітробензолу. Селективність нітробензолу становила тільки 82,7% причому 0,3% нітробензолу не прореагувало. До цього завантаження реакції поєднання для розбавлення додавали воду (молярне відношення загального змісту води до ТМАН становило 11,2) і суміш гідрували з використанням каталізатора 3% Pd/C. Споживання каталізатора становило 0,17мг-а Pd, моль нітро- і нітрозосполук. Через 60 хвилин гідрування міра конверсії була рівна тільки 35%. Для порівняння у другій реакції поєднання використали рециркульований анілін з 0,0% 4-ADPA і свіжий розчин ТМАН. Відношення води до ТМАН зменшували з 5,1 на початку додання нітробензолу до - 1,6 в кінці додання нітробензолу. Селективність у відношенні до нітробензолу була значно вищою і становила 96,2%, причому 3,5% нітробензолу не прореагувало. Завантаження другої реакції поєднання аналогічно розбавляли водою і з використанням такої ж кількості каталізатора повністю гідрували протягом 46 хвилин.

Приклад 3А

У цьому прикладі показано, що на відміну від використання в реакціях поєднання і гідрування свіжого розчину ТМАН, використовуючи рециркульований розчин ТМАН спостерігається втрата реакційної здатності. Особливо сильний вплив виявляється на каталітичну активність при гідруванні, внаслідок того, що з домішок, що містяться в рециркульованому розчині основи, під час реакції поєднання і гідрування утворюються домішки. Міра впливу на селективність нітробензолу є змінною величиною, що пояснюється рівнем домішок, що змінюється в рециркульованому розчині ТМАН. Такі домішки включають 4-ADPA і домішки, що утворюються внаслідок розкладання ТМАН, які можуть включати метанол, метоксид, формальдегід, мурашину кислоту і карбонат тетраметиламонію. Здійснення процесу відповідно до даного винаходу дозволить звести до мінімуму кількість освічених шкідливих домішок і, внаслідок цього, зменшити негативні ефекти, виникаючі внаслідок повторного використання водної фази, яка містить основу.

Реакцію поєднання прикладу 1 повторювали двічі, при цьому реакцію починали, використовуючи свіжий анілін і дві різні проби 19-25ваг.% водного розчину ТМАН, які отримували після великого числа випробувань повних рециклів. Для першого завантаження молярне відношення води до ТМАН зменшували з 5,1 на початку додання нітробензолу до 2,2 в кінці додання нітробензолу. Селективність нітробензолу становила 93,7%, причому 1,9 % нітробензолу не прореагувало. Для другого завантаження молярне відношення води до ТМАН зменшували з 5,4 на початку додання нітробензолу до 2,2 в кінці додання нітробензолу. Селективність нітробензолу становила 89,3%, причому 4,7% нітробензолу не прореагувало. До кожного із завантажень реакції поєднання для розбавлення додавали воду (молярне відношення загального змісту води до ТМАН становило 11,2) і реакційні суміші гідрували з використанням каталізатора -3% Pd/C. Для кожної реакції споживання каталізатора становило 0,17 мг-а Pd/моль нітро- і нітрозосполук. Міри конверсії для двох реакцій гідрування протягом 60 хвилин складали відповідно тільки 70% і 48%, тобто результати були набагато гірше результатів, отриманих в прикладі І, в якому використовувалося свіжа основа.

Приклад 3В

Здійснювали іншу реакцію гідрування з використанням завантаження першої реакції поєднання з прикладу 3А. Для досягнення того ж самого рівня активності при гідруванні, який був отриманий в прикладі 1, використали більшу кількість каталізатора. При споживанні каталізатора 0,50мг-а Pd/моль нітро- і нітрозосполук час гідрування становило 30 хвилин. Хоч для досягнення рівня активності при часі гідрування ±30 хвилин необхідні великі кількості каталізатора, споживання каталізатора є все ж невеликим в порівнянні з даними, представленими в патенті США № 5739403 (час реакції 4 години). Це показує, що при відповідному здійсненні процесу може бути використана рециркуляція розчину ТМАН. Очікується, що споживання

каталізатора з рециркульованою основою буде нижчим за показану тут кількість, коли дослід здійснюється із застосуванням умов цього способу в комерційному масштабі. Очікується також, що споживання каталізатора буде навіть нижчим, коли застосовується відносно велика маса рециркульованого каталізатора.

Приклад 3С

Цей приклад показує, що домішки в рециркульованій основі самі по собі не є значущими каталітичними отрутами. Продукт реакції поєднання, отриманий в прикладі 1, розбавляли або 35ваг.% водним свіжим розчином основи, або 35ваг.% водним розчином рециркульованої основи і невеликою кількістю води. Фактор розбавлення становив 0,75 частин розчину основи, 1 частину взаємодіючої маси. Молярне відношення загального вмісту води до ТМАН після розбавлення становило 24,3. Цю суміш гідрували з використанням каталізатора -3% Pd/C. Споживання каталізатора становило 0,28мг-а Pd/моль нітро- і нітрозосполук. Час реакції при використанні свіжої основи становив 29 хвилин, а при використанні рециркульованої основи 47 хвилин.

Ці результати показують лише незначний негативний вплив рециркульованої основи на активність каталізатора гідрування в порівнянні зі свіжою основою. Тому набагато більший негативний вплив на активність каталізатора гідрування, отриманий в тому випадку, коли використовується рециркульована основа, як в прикладі 3А, в реакціях поєднання, повинний бути зумовлений каталітичними отрутами, генерованими під час реакції поєднання з домішок рециркульованої основи. Крім того, можливо, що деякі додаткові інші домішки, які утворюються в реакторі, що застосовується для здійснення реакції поєднання, можуть спричиняти утворення в реакторі гідрування додаткових каталітичних отрут.

Приклад 4

Цей приклад показує, що вплив домішок в рециркульованих потоках може бути синергічним. Коли разом з рециркульованою основою застосовується рециркульований анілін, що містить 4-ADPA, негативний вплив на реакції поєднання і гідрування буде ще більшим, ніж ж тому випадку, коли використовується тільки одна рециркульована речовина. У результаті отримують більш низьку селективність нітробензолу і значно більш низьку каталітичну активність. Це додатково показує, що розкладання ТМАН повинне бути зведено до мінімуму і що 4-ADPA і інші домішки повинні контролюватися в рециркульованих потоках за допомогою цього способу і підтримуватися на низькому рівні.

Реакцію поєднання прикладу 1 повторювали з використанням рециркульованого аніліну, що містить 3,9ваг.% 4-ADPA, і рециркульованого розчину ТМАН. Відношення води до ТМАН зменшували з 5,5 на початку додання нітробензолу до 1,9 в кінці додання нітробензолу. Селективність нітробензолу становила тільки 81,6%, причому 2,0% нітробензолу не прореагувало. До завантаження реакції поєднання для розбавлення додавали воду (відношення загальної кількості води до ТМАН становило 11,2) і реакційну суміш гідрували з використанням каталізатора -3% Pd/C. Споживання каталізатора становило 0,17мг-а Pd/моль нітро- і нітрозосполук. Через 60 хвилин гідрування міра конверсії була < 10%.

Приклад 5

Цей приклад показує шкідливий і синергічний вплив деяких конкретно встановлених технологічних домішок на селективність реакції поєднання і, таким чином, підкреслює необхідність зведення до мінімуму цих домішок за допомогою способу цього винаходу. Він також показує, яким чином метанол (продукт розкладання ТМАН) може бути перетворений в каталітичну отруту - формальдегід. Різні домішки, взяті нарізно і в комбінації, вводили в реакції поєднання, які здійснювали в лабораторних умовах відповідно до звичайної методики для свіжої початкової сировини. Після завершення подачі нітробензолу реакційні суміші витримували протягом 30 хвилин, продовжували відганяти воду і анілін і потім аналізували HPLC (ВЕРХ). Рівні домішок, використані в таблиці 1, були наступними: 0,9ваг.% для 4-ADPA, 0,015ваг.% для Pd і 2,3ваг.% для метанолу (рівень кожної з домішок представлений у ваг.% відносно загального завантаження початкової сировини). Для ілюстрації значного впливу домішок на процес представлені більш високі рівні домішок, ніж ті, які звичайно утворюються в цьому процесі. Хоч більш низькі рівні домішок будуть показувати незначний вплив, очікується, що при рециркуляції основи і аніліну вплив буде сукупним. У цих випробуваннях домішки вводили в завантаження реакції поєднання в різні періоди часу. Каталізатор з основою додавали на початку процесу, 4-ADPA додавали з аніліном і, з урахуванням втрат від випаровування, метанол додавали трьома порціями, тобто на початку процесу, з аніліном і з нітробензолом. Відомо також, що в сухому середовищі і при високому значенні рН, наприклад, при таких умовах, які існують в реакторі, що застосовується для здійснення реакції поєднання, метанол буде взаємодіяти з метоксидом.

Приведені в таблиці 1 результати показують, що 4-ADPA нарізно і в комбінації з каталізатором, метанолом або з обома з них, викликає в реакції поєднання значну втрату селективності нітробензолу. Потрібно відмітити, що коли каталізатор з'єднували з 4-ADPA і метанолом отримували значно гірші результати. Ці результати також показують, що метанол є хімічно активним в реакторі, в якому здійснюють реакцію поєднання, в присутності 4-ADPA. Найбільш ймовірно, що метанол і/або метоксид поведуться як відновники, оскільки з літератури відомо, що при таких умовах, які створюються, наприклад, в реакторі, що застосовується для здійснення реакції поєднання, будуть відбуватися такі хімічні реакції. Метанол і/або метоксид будуть, в свою чергу, окислюватися з утворенням каталітичної отрути - формальдегіду. Важливо зазначити, що метанол не знижує селективність у відсутність 4-ADPA. Однак, інші домішки можуть також взаємодіяти і викликати в реакторі, в якому здійснюють реакцію поєднання, окислення метанолу і/або метоксида до формальдегіду. Крім того, з літератури відомо, що спирти і алкокси в присутності каталізатора можуть відновлювати нітро- і нітрозосполуки до амінів, особливо при отриманні 4-ADPA з нітродифеніламіну. При наявності метанолу і/або метоксида буде також утворюватися формальдегід. Тому метанол і/або метоксид можуть також окислюватися до формальдегіду в реакторі гідрування, коли вони знаходяться в контакт з 4-ADPA і відносно невеликою кількістю каталізатора. На закінчення передбачається, що ці домішки не є єдиними домішками, які можуть спричинити негативний вплив на реакції поєднання і гідрування.

Домішки реакції поєднання	Селективність (%)
Домішки відсутні	92.8
Pd/C	95.6
Метанол	93.2
Pd/C + Метанол	92.0
4-ADPA	86.7
4-ADPA + Pd/C	85.8
4-ADPA + Метанол	82.5
4-ADPA + Pd/C + Метанол	62.7

Приклад 6

Цей приклад показує переваги, отримані внаслідок зниження розкладання ТМАН при здійсненні реакції поєднання відповідно до винаходу (подача нітробензолу плюс час витримки) при молярному відношенні води до ТМАН, рівному 0,6 або більше. Відповідно до типової методики в лабораторних умовах здійснювали три реакції поєднання при абсолютному тиску, рівному ~76мбар і молярних відносинах аніліну до нітробензолу =6,0 і ТМАН до нітробензолу ~1,05. Молярні відносини води до ТМАН в кінці обох завантажень нітробензолу і час витримки були змінними величинами. Час подачі нітробензолу знаходився в діапазоні від 2 до 3 годин. Всі завантаження витримували при 75°C протягом 4 годин, причому в цей час продовжували перегонку азеотропної суміші води і аніліну, як описано в патенті США № 5739403. Вміст ТМАН в реакційній масі після подачі нітробензолу і після витримки визначали титруванням проб реакційної маси. Розкладання ТМАН визначали за допомогою порівняння з початковою кількістю ТМАН. Для порівняння, інше завантаження реакції поєднання, отримане типовою методикою відповідно до цього винаходу, витримували при 80°C протягом 2 годин при постійному молярному відношенні води до ТМАН. Таблиця 2 показує, що коли в кінці подачі нітробензолу молярне відношення води до ТМАН меншає, розкладання ТМАН збільшується. Результати показують також негативний вплив 4-х годинної витримки при безперервній перегонці, яка описана в патенті США № 5739403, де швидкості розкладання рівні 0,5-1,8% на годину, тому що відносини води до ТМАН падає нижче мінімального значення 0,6, вказаного в цьому винаході. Для порівняння, під час 2-х часової витримки (при температурі вище за 5°C), коли відношення води до ТМА підтримували при значенні 1,4, тобто вище мінімального згідно з цим винаходом, розкладання ТМАН становило тільки 0,15% в годину. Таким чином, проведення способу відповідно до цього винаходу і підтримка молярного відношення води до ТМАН при значенні 0,6 або вище, зведе до мінімуму розкладання ТМАН під час подачі нітробензолу і під час витримки. Такий режим зведе також до мінімуму утворення каталітичних отрут, отриманих з домішок, пов'язаних з розкладанням ТМАН. Для порівняння, здійснення способу відповідно до патенту США № 5739403 дасть неприйнятне розкладання ТМАН. Утворення високих рівнів каталітичних отрут пояснює, чому гідрування у відповідності до способу патенту США № 5739403 необхідно провести протягом 4 годин навіть при дуже високому споживанні каталізатора. Можна чекати, що дійсне розкладання ТМАН, яке може бути досягнуте комерційно при оптимальному режимі відповідно до цього винаходу, буде меншим, ніж в таблиці 2. Так наприклад, було показано, що для реакцій поєднання, що проводяться відповідно до цього винаходу, розкладання ТМАН становить ~1% при загальному часі подачі нітробензолу і часі витримки менш 3,5 годин.

Таблиця 2

Час подачі нітробензолу	Молярне відношення води до ТМАН		Загальне розкладання ТМАН, % від початкового ТМАН	
	Кінець подачі НБ	Кінець 4-х годин, періоду витримки	Кінець подачі НБ	Кінець 4-х годин, періоду витримки
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

Приклад 7

Цей приклад додатково ілюструє важливість здійснення реакцій поєднання і гідрування вище мінімального молярного відношення води до ТМАН для мінімального розкладання ТМАН. Дві проби сумішей аніліну, ТМАН і води з молярними відносинами води до ТМАН 5,0 і 2,7 вміщували в окремі герметично закриті ампули. Суміші містили 0,6г аніліну і або 0,2г води і ТМАН для отримання відношення =5 або 0,16г води і ТМАН для отримання відношення =2,7. Дві ампули витримували в печі протягом 2 годин при температурі 80°C, ця температура знаходиться в температурному діапазоні, що заявляється в даному винаході, вказаному як для реактора, в якому здійснюється реакція поєднання, так і для реактора гідрування. Після видалення з печі, за допомогою аналізу газовою хроматографією головного простору, для кожної проби визначали кількість триметиламіну, утвореного внаслідок розкладання ТМАН. Результати показували, що розкладання ТМАН становило 0,2 % при молярному відношенні води до ТМАН, рівному 5, і 2% при молярному відношенні води до ТМАН, рівному 2,7. Отже, коли кількість води меншає, розкладання ТМАН збільшується. У кінці реакції поєднання прийнятними є більш низькі молярні відносини води до ТМАН, чим ті, які тут досліджувалися, тому що велика частина ТМАН перетворювалася в більш стійкі солі 4-нітрозодифеніламіну і 4-нітродифеніламіну. Однак, коли регенерується вся кількість ТМАН, на початку реакції поєднання і в кінці реакції гідрування присутній весь ТМАН. Тому для зведення до мінімуму розкладання ТМАН на початку реакції поєднання і у час

гідрування необхідне підвищене молярне відношення води до ТМАН.

Приклад 8

Цей приклад показує вплив на гідрування різних домішок, утворених внаслідок розкладання ТМАН. Продукт реакції поєднання, отриманий в прикладі 1, «труїли» відповідно метанолом (0,9ваг.%), формальдегідом (0,9ваг. %), мурашиною кислотою (1,8ваг.%) або карбонатом ТМА (3,8ваг.%) і гідрували. Споживання каталізатора становило 0,17мг-а Pd/моль нітро- і нітрозосполук. Вказаний в таблиці 3 час реакції показує значний негативний вплив формальдегіду на активність гідрування, що вказує на те, що формальдегід є каталітичною отрутою. Це показує, що при здійсненні процесу відповідно до цього способу розкладання ТМАН потрібно підтримувати мінімальним.

Таблиця 3

«Отруєння» домішками (ваг.%)		Час реакції (хв.)
Домішки відсутні -		33
Метанол	0.9	32
Формальдегід	0.9	>>60*
Мурашина кислота	1.8	54
Карбонат ТМА	3.8	37

(*) початкова швидкість гідрування становила тільки 4% від швидкості прикладу 1.

Приклад 9 А

Цей приклад показує, що споживання свіжого каталізатора може бути зменшено попередньою обробкою сировини для гідрування рециркульованим каталізатором з низькою активністю. Реакцію поєднання прикладу 1 повторювали з використанням 25ваг.% водного розчину ТМАН і аніліну, забрудненого 4-ADPA, обидва з яких були отримані після великого числа випробувань повних рециклів. Суміш реакції поєднання розбавляли до молярного відношення води до ТМАН, рівного ~9, і потім гідрували при температурі 90°C, абсолютному тиску водню 8бар з використанням як каталізатора 3% Pd/C (% в перерахунку на масу металу в сухому стані плюс вуглець). Дослідження залежності споживання свіжого каталізатора від часу реакції показали, що при використанні цієї суміші реакції поєднання, для досягнення часу гідрування, рівного 82 хвилинам, необхідно споживання каталізатора -0,63мг-а Pd/моль нітро- і нітрозосполук. При порівнянні з прикладом 3В було встановлене також, що ця суміш реакції поєднання мала відносно високий рівень каталітичних отрут. Нову пробу цієї ж самої суміші реакції поєднання заздалегідь обробляли протягом 15 хвилин при 90°C під тиском водню 8бар вологим фільтрувальним осадком (коржилом) каталізатора ~1ваг.% Pd/C (вміст твердих часток ~25ваг.%) з низькою залишковою активністю, який отримували після великого числа випробувань повних рециклів. Хоч і відбувалося деяке поглинання водню, початкова активність становила лише 2-4% від активності, що спостерігається в прикладі 1. Цей каталізатор видаляли фільтрацією, додавали свіжий каталізатор і оброблену реакційну суміш гідрували при вищевказаних умовах. При більш низькому споживанні каталізатора 0,28мг-а Pd/моль нітро- і нітрозосполук час реакції знову становив 82 хвилини. Можна чекати, що при попередній обробці рециркульованого каталізатора з більш високою залишковою активністю будуть отримані ще більш високі результати.

Приклад 9В

Цей приклад показує сприятливий вплив, отриманий внаслідок використання свіжого каталізатора разом з масою рециркульованого каталізатора, що має низьку залишкову активність. Суміш реакції поєднання і рециркульований каталізатор мали склад, що використовується в прикладі 9А. Суміші реакції поєднання розбавляли до отримання молярного відношення води до ТМАН близько 9 і потім гідрували при 90°C і абсолютному тиску водню 8бар з використанням двох різних співвідношень свіжого каталізатора-3% Pd/C до маси рециркульованого каталізатора Pd/C. Рециркульований каталізатор був в формі вологого фільтрувального осадка, який, як було підраховано приблизно, містив 25ваг.% твердих часток. Дійсний вміст твердих часток не міг бути визначений точно, внаслідок поглинання органічних сполук на рециркульований каталізатор. При завантаженні першого гідрування при споживанні свіжого каталізатора 0,29мг-а Pd/моль нітро- і нітрозосполук і ваговому відношенні твердих часток рециркульованого каталізатора до твердих часток свіжого каталізатора близько 2,5 час гідрування становив 96 хвилин. Дослідження залежності споживання каталізатора від часу реакції показало, що при застосуванні цієї ж суміші реакції поєднання без використання рециркульованого каталізатора, для досягнення часу гідрування, рівного 96 хвилинам, необхідно споживання свіжого каталізатора близько 0,59мг-а Pd/моль нітро-нітрозосполук. При завантаженні другого гідрування при меншому споживанні свіжого каталізатора 0,115мг-а Pd/моль нітро- і нітрозосполук і більш високому ваговому відношенні твердих часток рециркульованого каталізатора до твердих часток свіжого каталізатора, рівному близько 18, час гідрування був менш тривалим і становив 57 хвилин. У цьому випадку для досягнення часу гідрування, рівного 57 хвилинам, без застосування рециркульованого каталізатора, необхідно споживання свіжого каталізатора близько 0,74мг-а Pd/моль нітро- і нітрозосполук.

Ці результати були досягнуті із застосуванням маси рециркульованого каталізатора з дуже низькою залишковою активністю, яка доводиться низькою початковою активністю, рівною 2-4%, коли застосовується тільки рециркульований каталізатор, і суміші реакції поєднання з відносно високим рівнем каталітичних отрут. Можна чекати, що високі результати будуть досягнуті навіть при більш низьких вагових відносинах, коли використовується маса рециркульованого каталізатора з більш високою залишковою активністю зі сумішами реакції поєднання, що містять більш низькі рівні каталітичних отрут.

Приклад 10

Цей приклад показує ефективність різних каталізаторів для гідрування суміші реакції поєднання, отриманої відповідно до цього винаходу. Реакцію поєднання здійснювали в 250л реакторі напівзаводського масштабу з використанням всіх свіжих речовин, слідуючи типовій описаній вище методиці. Молярне

відношення води до ТМАН зменшували з 4,7 на початку реакції до 1,6 в кінці реакції. Порції реакційної суміші реакції поєднання гідрували із застосуванням різних каталізаторів відповідно до типової методики винаходу. Молярне відношення води до ТМАН в реакторі гідрування для прикладів відповідно до винаходу було таке, що дорівнює 9,4, це значення трохи нижче нижньої межі відношення води до ТМАН, рівного 10, яке заявлене в патенті США № 5739403.

Результати, зведені в таблицю 4 показують, що для гідрування суміші реакції поєднання, отриманої відповідно до винаходу, можуть бути ефективно використані різні каталізатори. Порівняння з патентом США № 5739403 ясно показує перевагу здійснення реакцій поєднання і гідрування при молярних відносинах води до ТМАН, що підтримуються вище мінімальних значень відповідно до цього винаходу. Крім того, в заявленому способі в порівнянні зі способом патенту США № 5739403 потрібна менша кількість каталізатора і менша тривалість реакції з меншою кількістю води. Це вказує на те, що не кількість води є найбільш важливим параметром для високої ефективності гідрування (як заявлено в патенті США № 5739403), а швидше належний контроль молярних відносин води до основи для реакцій поєднання і гідрування у відповідності до цього винаходу.

Таблиця 4

Тип каталізатора	Споживання каталізатора	Час реакції
	мг-у металу/моля	Хвилини
Приклади відповідно до винаходу		
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
Приклад 1 патенту США № 5739403 (не відповідно до цього винаходу)		
5% Pt/C	1,21	240

Приклад 11

Цей приклад показує вплив молярного відношення води до ТМАН в завантаженні гідрування на активність рециркульованого каталізатора. У лабораторних умовах здійснювали десять реакцій поєднання відповідно до типової методики цього винаходу і складали суміш. Кінцевий вміст води в суміші був такий, що дорівнює 1,5 від молярного відношення води до ТМАН. Порції реакційної суміші розбавляли різними кількостями води і потім гідрували при температурі 85-90°C і абсолютному тиску водню 8бар. Перший цикл при кожному рівні води здійснювали з використанням свіжого каталізатора-3% Pd/C в кількості близько 0,19мг-а Pd/моль нітро- і нітрозосполук. У циклах 2 і 3 застосовувався каталізатор, рециркульований з попереднього завантаження.

Таблиця 5 показує, що при молярному відношенні води до ТМАН вище за 5, збільшення кількості води не впливає значного чином на час реакції перших циклів при використанні свіжого каталізатора. Однак, при рециркулюванні каталізатора спостерігається виразний вплив молярного відношення води до ТМАН на час реакції. Це показує, що збільшення рівня води підвищує вміст активності каталізатором, при його рециркулюванні, і тому вода зменшує шкідливий вплив отрут, генерованих в способі, на активність каталізатора. Отже, додання води буде зменшувати споживання свіжого каталізатора, (при застосуванні рециркульованого каталізатора або без його застосування), яке є необхідним для отримання постійного часу гідрування. Це додатково вказує на те, що при здійсненні реакцій поєднання і гідрування відповідно до цього винаходу при відносинах води до ТМАН значно нижче за 10 (відношення, рівне 10, є нижньою межею діапазону, заявленого в патенті США № 5739403) можуть бути отримані висока міра конверсії при гідруванні і зменшенні тривалості реакції.

Крім того, спосіб згідно з патентом США № 5739403 вимагає високої тривалості реакції, рівної 4 годинам, при великому споживанні свіжого каталізатора, рівному близько 1,21мг-а Pt/моль нітро- і нітрозосполук, і всіх рівнях води, що входять в діапазон, заявлений в патенті США № 5739403. Така висока тривалість реакції при високому споживанні каталізатора показує, що продукт реакції поєднання згідно з патентом США № 5739403 містив значно більше каталітичних отрут, ніж продукт реакції поєднання, отриманий відповідно до цього винаходу. І нарешті, результати циклу 1 таблиці 5 показують, що при такому високому споживанні каталізатора, яке має місце в патенті США №5739403, продукт реакції поєднання, отриманий відповідно до цього винаходу, буде повністю гідрований протягом 4 годин при молярних відносинах води до ТМАН значно нижче за 4,7 і навіть при молярному відношенні води до ТМАН, рівному 4.

Таблиця 5

		Молярне відношення води до ТМАН					
№ циклу	Час (хв.)	1.5	4.7	6.2	7.8	11.0	14.1
Міра конверсії нітро/нітрозосполук							
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

Приклад 12

Цей приклад додатково показує вплив води в завантаженні гідрування на активність рециркульованого каталізатора. У 22л лабораторному реакторі при абсолютному тиску ~27мбар приготувляли завантаження для трьох реакцій поєднання відповідно до типової методики. Молярні відношення аніліну до нітробензолу, що використовуються становили 4,8-6,0, і відношення ТМАН до нітробензолу становило 1,05, при цьому в кінці реакції відношення води до ТМАН було таке, що дорівнює 1,2-1,5. Потім із застосуванням в завантаженні змінної кількості води здійснювали гідрування при 80°C і абсолютному тиску близько 17,7бар. Каталізатор рециркулювали десять разів при кожному рівні води, причому для досягнення прийнятної часу реакції, у випадку необхідності, додавали свіжий каталізатор. Для регулювання неминучих відхилень під час реакції, споживання каталізатора виражали у вигляді загальної кількості мг-а Pd/загальне, що використовується, кількість молей нітро- і нітрозосполук, витрачених на годину в одинадцяти завантаженнях.

Результати, зведені в таблицю 6 показують, що на час реакції циклу 1 (і, отже, на початкову активність каталізатора) не впливає кількість води в завантаженні, оскільки із збільшенням кількості доданої води споживання каталізатора меншає. Тому утримання активності рециркульованим каталізатором підвищують доданням додаткової кількості води. Особливо важливо, що навіть якщо був би самий низький рівень води, первинне споживання свіжого каталізатора було б також дуже незначним, і протягом звичайної тривалості реакції гідрування активність каталізатора була б все ще достатньою, тому що суміш реакції поєднання була отримана відповідно до цього винаходу. Як і в інших прикладах., час реакції циклу 1 значно відрізняється від результатів, представлених в патенті США №5739403, де використовувався свіжий каталізатор і час реакції дорівнював 4 годинам при споживанні каталізатора-1,21мг-а Pt/моль нітро- і нітрозосполук.

Таблиця 6

Молярне відношення в завантаженні гідрування	Цикл 1 Споживання свіжого каталізатора	Цикл 1 Час реакції	Споживання каталізатора після 11 циклів
Вода/ТМАН	Мг-а Pd/моль	Хвилини	Мг-а Pd/моль/година
11.1	0.32	42	0.076
15.6	0.49	41	0.048
22.5	0.49	44	0.039

Приклад 13

Цей приклад показує сприятливий вплив на активність рециркульованого каталізатора промивки його водою після відділення від паси реакції гідрування. Суміш реакції поєднання, отриману в лабораторному реакторі із застосуванням типової методики відповідно до винаходу, гідрували при 85-90°C, абсолютному тиску близько 8бар і молярному відношенні води до ТМАН близько 8,7. Цим способом отримували три серії завантажень гідрування для кожного з трьох циклів, причому споживання свіжого каталізатора для першого циклу складало близько 0,2мг-а Pd/моль нітро- і нітрозосполук. Для кожної серії другого і третього циклів каталізатор рециркулювали без додання свіжого каталізатора. Для однієї серії каталізатор промивали деіонізованою водою при 60-70°C і абсолютному тиску водню близько 4,5бар, один раз між 1 і 2 циклами і ще один раз між 2 і 3 циклами. Вміст води при промивці становив 500мл/г каталізатора. Промивку здійснювали доданням води в лабораторний автоклав, перемішуванням протягом 5 хвилин, після якого здійснювали відфільтровування води через внутрішній фільтр. Для двох базисних серій каталізатор витримували між завантаженнями в автоклаві під залишковим тиском водню.

Результати, зведені в таблицю 7 показують, що промивка водою дає невелике підвищення швидкості гідрування в порівнянні із звичайними випадками, в яких промивка водою не використовується. Величина швидкості гідрування була трохи вище в третьому циклі в порівнянні з другим циклом. Це знову ж показує здатність води видаляти каталітичні отрути, генеровані в способі, здійснюваному відповідно до винаходу. Можна чекати, що промивка водою буде впливати навіть більший чином на знижені молярні відношення води до ТМАН. Як і в інших прикладах, час реакції циклу 1 значно відрізняється від результатів, представлених в патенті США № 5739403, де застосовувався свіжий каталізатор і час реакції дорівнював 4 годинам при споживанні каталізатора-1,21мг-а Pt/моль нітро- і нітрозосполук.

Таблиця 7

Молярне відношення води до ТМАН = 8,7				
№ циклу	Час (хв.)	Базисна серія	Водна промивка	Базисна серія
Міра конверсії (%)				
1	37-38	100.0	100.0	100.0
2	90	78.0	91.8	77.1
3	120	58.5	75.4	50.3

Приклад 14

Цей приклад показує, що збереження каталізатора між завантаженнями у вигляді суспензії в контакт з водою є еквівалентним промивці відносно невеликою кількістю води. Суміш реакції поєднання отримували в реакторі напівзаводського масштабу місткістю 100 галонів (378л) при абсолютному тиску 69-100мбар відповідно до типової методики. Молярне відношення аніліну до нітробензолу було таке, що дорівнює 4,8 і ТМАН до нітробензолу 1,05. Порції завантаження реакції поєднання гідрували в лабораторному реакторі при 80°C, абсолютному тиску водню близько 8,6бар і молярному відношенні води до ТМАН близько 1,5 з

використанням каталізатора-3% Pd/C. У середині рециркуляції каталізатора здійснювали порівняння між промивкою водою і простим втриманням маси каталізатора у вигляді суспензії в контакт з водою. Промивку здійснювали шляхом додання води до каталізатора, що залишився в автоклаві після видалення попереднього завантаження через внутрішній фільтр. Суспензію перемішували протягом 10-15 хвилин при 80°C і абсолютному тиску водню 14,8бар і потім воду видаляли через фільтр. У тому випадку, коли вода залишалася з каталізатором, після видалення попереднього завантаження через внутрішній фільтр до каталізатора в автоклав додавали воду. Потім воду і каталізатор втримували під залишковим тиском водню до початку подачі наступного завантаження. Кількість води, що залишилася з каталізатором, віднімали з кількості води, звичайно доданої на стадію гідрування з тим, щоб загальна кількість води в реакторі гідрування була однаковою в обох випадках.

Результати, зведені в таблицю 8, показують, що промивка водою і контакт каталізатора у вигляді суспензії з водою надають порівнянну дію на тривалість реакції. Перед цим порівнянням активність маси каталізатора стабілізували при часі реакції 53-57 хвилин. Без споживання свіжого каталізатора промивка в цей момент 263мл води/г маси каталізатора забезпечувала збільшення тривалості реакції в чотирьох циклах на 4, 7, 5 і 16 хвилин. У порівняльних серіях рециркуляції каталізатора після стабілізації два цикли без споживання свіжого каталізатора і без водної промивки показали збільшення часу реакції на 5 і 15 хвилин. (Більше збільшення часу для другого циклу без промивки в порівнянні з другим циклом з промивкою є додатковим доказом невеликого удосконалення, отриманого внаслідок водної промивки.) Для збільшення ефектів в цьому прикладі допускали збільшення часу реакції вище за час стабілізації з тим, щоб можна було легше виявити різницю. Тому в цьому дослідженні при промивці меншою кількістю води і менш активній масі каталізатора очікується більше збільшення часу реакції. Оскільки збільшення часу процесу було однаковим у разі водної промивки і у разі тільки збереження контакту з водою, методи були еквівалентними.

Таблиця 8

Опис досвіду	Маса каталізатора г	Вода/каталізатор (мл/г)		Час реакції Хвилини
		Промивка	Суспензія	
Звичайний спосіб	1.76	57	0	89
Вплив суспензії	1.76	0	57	107
Звичайний спосіб	1.86	54	0	88
Вплив промивки	1.86	54	0	107

Приклад 15

Цей приклад показує, що кислий вуглець, наприклад, комерційно доступне активоване вугілля, є ефективним співкаталізатором для гідрування азобензолу до аніліну з високим виходом і низьким споживанням каталізатора без утворення бензидину. Показана також придатність витягнутого аніліну для рециркуляції в реактор, в якому здійснюють реакцію поєднання.

З літератури відомо, що в сильнолужному середовищі, наприклад, в такому, яке є в реакторі гідрування на стадії (ii), відбувається значне інгібування гідрування азобензолу в анілін (при утворенні гідразобензолу гідрування припиняється). З літератури відомо також, що каталітичне гідрування гідразобензолів до амінів вимагає енергетичних витрат (наприклад, високої температури і/або високого тиску і/або високого споживання каталізатора і/або високих рівнів кислоти). Дослідження, проведені при кімнатній температурі і атмосферному тиску із застосуванням Pd/C, описані в: Catalytic Hydrogenation over Platinum Metals, P.N. Rylander, Academic Press, New York, 1967, р. 493, показують, що велика кількість оцтової кислоти (30мл на 2г азобензолу) прискорює гідрування гідразобензолу до аніліну. З літератури відомо також гідрування до аніліну із застосуванням Sn/HCl і Zn/HCl. Однак в літературі не повідомляється про використання для гідрування каталітичних кількостей кислоти. Тому для порівняння кислого вуглецю з низькими рівнями оцтової кислоти (1мл/150г азобензолу) і кислого вуглецю, насиченого фосфорною кислотою, (1мл/40г азобензолу) первинне дослідження здійснювали зі сумішами реагентів типу аніліну і азобензолу. Час гідрування при використанні оцтової кислоти при 125°C і абсолютному тиску 24,5бар в порівнянні із застосуванням кислого вуглецю при 125°C і абсолютному тиску 17,6бар було більше більш, ніж на 60%, і при застосуванні фосфорної кислоти при 125°C і абсолютному тиску 17,6бар в порівнянні з кислим вуглецем при 125°C і абсолютному тиску 17,6бар було більше на 280 %. Проте, всі три кислоти були здатні каталізувати відновлення гідразобензолу до аніліну. Чудові властивості кислого вуглецю є несподіваними, оскільки він застосовувався при самому низькому рівні відносно рівня трьох випробуваних кислот. Далі додатково розглянутий вплив кислого вуглецю на спосіб цього виходу.

Побічний продукт азобензол, отриманий в реакції поєднання стадій (i), що проводиться в напівазаводській установці, відділяли від реакційної суміші стадії (ii) перегонкою, потім гідрували до аніліну, який рециркулювали на реакційну стадію (i). Реакцію гідрування азобензолу здійснювали в 1л автоклаві Парра із застосуванням для видалення кінцевого завантаження внутрішнього спеченого металевих фільтра, при цьому каталізатор втримували в автоклаві для наступного завантаження. Початковий потік, що містить 200,6г азобензолу, що відповідало вмісту його в потоку 51-58%, завантажували в автоклав, що містить 199,8 г аніліну як розчинника. Потім в автоклав завантажували 1,0г каталізатора-3% Pd/C (0,315ваг.% пов'язаної кислотності : 0,006% вільної кислотності) і 3,0г співкаталізатора кислого вуглецю (0,55ваг.% пов'язаної кислотності; 0,02ваг.% вільної кислотності). Герметично закритий автоклав з мішалкою нагрівався до 175°C, потім додавали водень доти, доки витрата потоку водню при абсолютному тиску 17,6бар показав, що реакція

завершилася. Аналіз показав, що через 43 хвилини азобензолу або гідразобензолу не залишилося. Реакцію повторювали 23 рази із застосуванням каталізатора і співкаталізатора, що залишився в автоклаві після продування завантаження через внутрішній спечений металевий фільтр. У цикл 14 додавали 0,1г каталізатору і 0,3г співкаталізатора. Аналіз показав, що міра конверсії азобензолу в анілін для всіх завантажень становила >98,5% без істотного залишку гідразобензолу. Час реакції перевищував 60 хвилин тільки для 4 завантажень, при цьому сама висока тривалість реакції становила 67 хвилин.

Для витягання азобензолу у вигляді аніліну в кількості більше 90% об'єднані фільтровані реакційні маси піддавали перегонці. Залишок від продукту перегонки аналізували GC/MS (газовою хроматографією і мас-спектрометрією), при цьому бензидин не виявляли. Анілін, витягнутий внаслідок перегонки в лабораторних умовах, використали для двох здійснюваних в лабораторних умовах реакцій поєднання без підживлення свіжим аніліном або іншим джерелом рециркульованого аніліну. Селективність нітробензолу (94,4% і 95,3%) була порівнянна з селективністю отриманого в лабораторних реакціях, в яких використовувався тільки свіжий анілін.

Приклад 16

Цей приклад показує, що кількість аніліну, що використовується як розчинник для гідрування азобензолу, не є такою, що нормується, оскільки високі результати виходять навіть 5а відсутності розчинника. Гідрування здійснювали, як описано в прикладі 11, із застосуванням того ж самого каталізатора і співкаталізатора кислого вуглецю. Вагове співвідношення аніліну до дистиляту, що містить азобензол, змінювалося від 0,0 до 1,0. Представлені в таблиці 9 результати, завдяки кількості завантаженого аніліну, не показують значний вплив на час реакції.

Таблиця 9

Відношення аніліну до дистиляту	Час реакції (хв.)
0.0	33
0.25	36
0.5	46
0.75	44
1.0	45
1.0	30

Приклад 17

Цей приклад показує, що носій каталізатора гідрування у вигляді кислого вуглецю може бути ефективним співкаталізатором для гідрування азобензолу, який міститься в технологічному дистиляті, до аніліну. Тому при правильному виборі носія каталізатора немає необхідності в доданні окремого кислого вуглецевого співкаталізатора.

Гідрування здійснювали при 180°C і абсолютному тиску водню 7,9бар за допомогою методики, подібній тій, яка описана в прикладі 15. Завантажували 400г органічної речовини і 1,0г каталізатора-3% Pd/C (0,373ваг.% пов'язаної активності; 0,005 ваг.% вільної активності). Окреме додання кислого вуглецевого співкаталізатора не здійснювали. Завантаження складалося з 270г дистиляту напівзаводської установки, що містить азобензол, 50г додаткової кількості азобензолу і 80г аніліну. Додаткову кількість азобензолу додавали для того, щоб загальна його кількість в початковій реакційній суміші відображала очікуваний рівень, необхідний для установки комерційного масштабу. Приготовляли одинадцять завантажень з десятьма рециркульованими каталізаторами. Час реакції для перших двох циклів становив 25 хвилин при мірі конверсії азобензолу 98,3%. Для дев'яти циклів, що залишилися час реакції змінювали від 34 до 49 хвилин і міра конверсії азобензолу змінювалася від 97,3 до 98,9%. Ці результати порівнянні з результатами, представленими в прикладі II, що вказує на те, що вуглецевий носій каталізатора сам по собі був достатнім як кислий вуглецевий співкаталізатор.

Приклад 18

Цей приклад показує, що для гідрування азобензолу до аніліну є ефективними і інші каталізатори. Вивчення короткого рециркулю каталізатора здійснювали з використанням 1г каталізатора-5% Rh/C і 3г кислого вуглецю (0,283ваг.% пов'язаної кислотності і 0,003ваг.% вільної кислотності). Його здійснювали без додання свіжого каталізатора або співкаталізатора Реакційна суміш складалася з 200г дистиляту з напівзаводської установки, що містить азобензол, 140г аніліну і 60г або азобензолу або гідразобензолу. Час гідрування для кожного з 4 і 5 циклів при 175°C і абсолютному тиску 7,9бар дорівнював 40 хвилинам, що може бути порівняно з часом гідрування 35 і 44 хвилини для 4 і 5 циклів, здійснюваних із застосуванням каталізатора-3% Pd/C при 175°C і абсолютному тиску 18,6бар, про що повідомлялося в прикладі 15. Це вказує на те, що каталізатор Rh/C буде прийнятним каталізатором для гідрування азобензолу в заявленому способі. Інші каталізатори (наприклад, Pt/C) спеціально не випробовувалися, але можна чекати, що вони будуть також прийнятними. У літературі повідомлялося, що каталізатор Pt/C при гідруванні азобензолу поводить себе подібно Pd/C, хоч про умови реакції при цьому не повідомлялося.