



(51) МПК

**B01J 29/04** (2006.01)**B01J 29/40** (2006.01)**B01J 31/02** (2006.01)**C07C 209/00** (2006.01)**C07C 211/55** (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2003101406/04**, **20.06.2001**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
**20.06.2001**(30) Конвенционный приоритет:  
**21.06.2000 US 09/598,155**(43) Дата публикации заявки: **10.07.2004**(45) Опубликовано: **27.07.2006 Бюл. № 21**(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: **US 5932768 A1, 03.08.1999. RU 2102381**  
**C1, 20.01.1998. US 5182090 A1, 26.01.1993.**(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:  
**21.01.2003**(86) Заявка РСТ:  
**US 01/19666 (20.06.2001)**(87) Публикация РСТ:  
**WO 01/98252 (27.12.2001)**

Адрес для переписки:  
**129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,**  
**ООО "Юридическая фирма Городисский и**  
**Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной**

(72) Автор(ы):

**ДЕ ВЕРА Антонио Л. (US),**  
**РЭЙНС Роджер Керанан (US)**

(73) Патентообладатель(и):

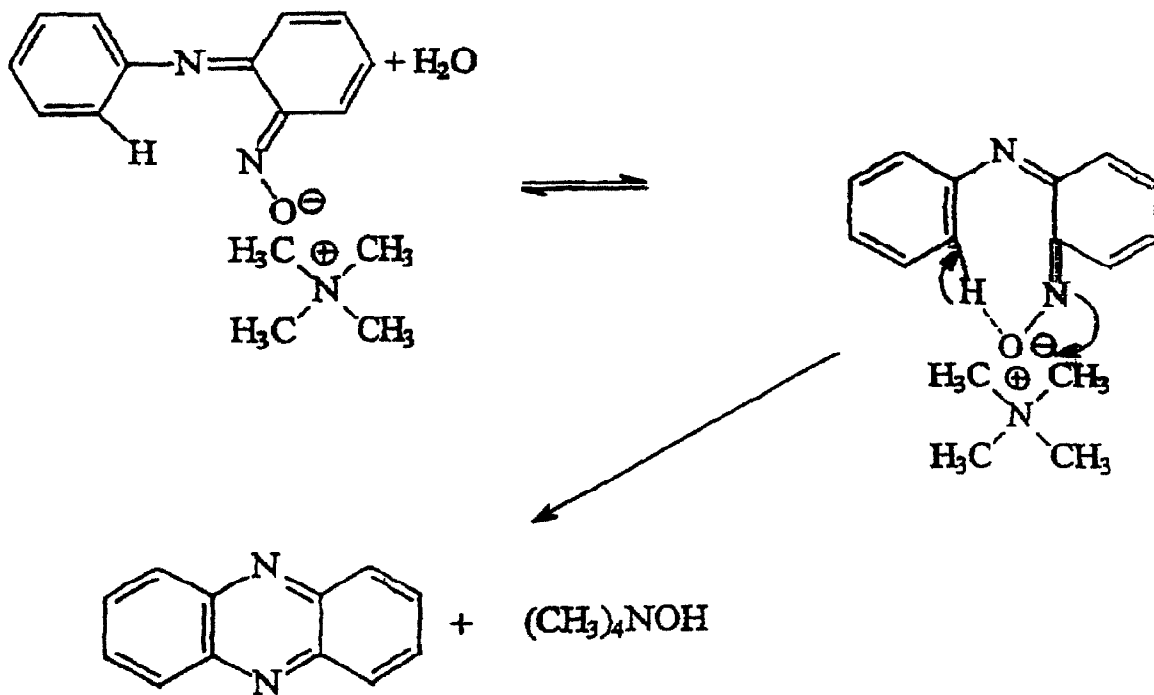
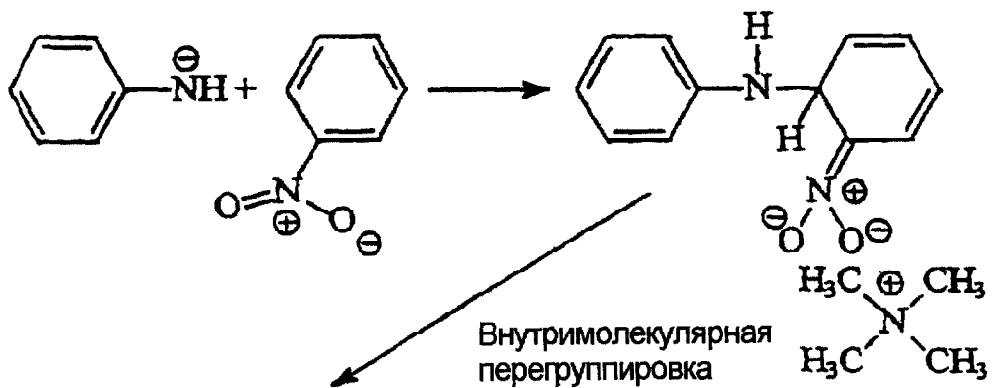
**ФЛЕКССИС АМЕРИКА Л.П. (US)**

## (54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ СОЧЕТАНИИ АНИЛИНА И НИТРОБЕНЗОЛА

(57) Реферат:

Изобретение относится к композиции, подходящей для применения в реакционной зоне, где анилин вводят во взаимодействие с нитробензолом для получения промежуточных соединений для 4-аминодифениламина (4-ADPA), содержащей цеолит, имеющий внутренние каналы с основанием, которое используется в реакции, введенным в каналы. Размеры поперечного

сечения каналов таковы, что обеспечивается ограниченное переходное состояние в отношении реакции и селективность реакции улучшается в пользу промежуточных соединений. Изобретение также относится к способу получения промежуточных соединений для 4-ADPA с использованием указанной выше композиции. 4 н. и 5 з.п. ф-лы, 7 табл., 12 ил.



ФИГ. 1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

**B01J 29/04** (2006.01)**B01J 29/40** (2006.01)**B01J 31/02** (2006.01)**C07C 209/00** (2006.01)**C07C 211/55** (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2003101406/04, 20.06.2001**(24) Effective date for property rights: **20.06.2001**(30) Priority:  
**21.06.2000 US 09/598,155**(43) Application published: **10.07.2004**(45) Date of publication: **27.07.2006 Bull. 21**(85) Commencement of national phase: **21.01.2003**(86) PCT application:  
**US 01/19666 (20.06.2001)**(87) PCT publication:  
**WO 01/98252 (27.12.2001)**

Mail address:  
**129010, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3,  
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i  
Partnery", pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):  
**DE VERA Antonio L. (US),  
REhJNS Rodzher Keranan (US)**(73) Proprietor(s):  
**FLEKSSIS AMERIKA L.P. (US)**(54) **PROCESS FOR PRODUCING COMPOUNDS VIA ANILINE-NITROBENZENE COPULATION REACTION**

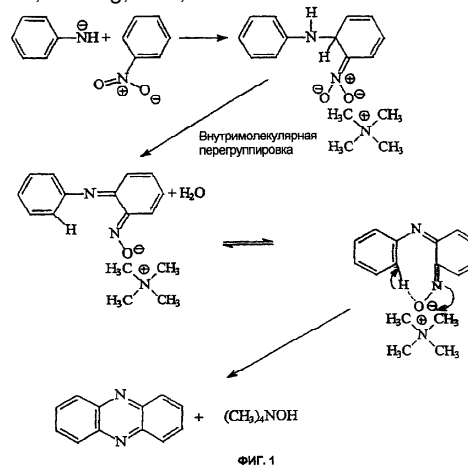
(57) Abstract:

FIELD: industrial organic synthesis.

SUBSTANCE: invention relates to composition suitable for use in reaction zone wherein aniline is brought into contact with nitrobenzene to produce 4-aminodiphenylamine synthesis intermediates, which composition contains zeolite having internal channels with a base introduced therein to take part in above reaction. Dimensions of cross-section of channels is such that a limited reaction transition state is ensured thereby improving selectivity of reaction with regard to desired intermediates. Invention also related to the title process using above defined composition.

EFFECT: improved selectivity of 4-aminodiphenylamine intermediates production.

9 cl, 12 dwg, 7 tbl, 8 ex



Известный уровень техники

Данное изобретение относится к носителю с введенным основанием, к способу его получения и к способу, в котором его применяют для получения 4-аминодифениламина (4-ADPA) - важного промежуточного соединения при получении замещенных

5 парафенилендиаминовых (PPD) противостарителей для полимеров, в особенности каучука.

Известно получение 4-ADPA по механизму нуклеофильного ароматического замещения, где производное анилина замещает галогенид. Такой способ включает получение промежуточного соединения для 4-ADPA, а именно 4-нитродифениламина (4-NDPA), с последующим восстановлением нитрогруппы. 4-NDPA получают путем восстановления п-хлорнитробензола производным анилина, таким как форманилид или его соль щелочного металла, в присутствии акцептора кислоты или нейтрализующего вещества, такого как карбонат калия, и, необязательно, с использованием катализатора. См., например, патенты США №4187248, 4683332, 4155936, 4670595, 4122118, 4614817, 4209463, 4196146, 4187249, 4140716. Такой способ обладает недостатком в том отношении, что галогенид, который удаляют, является корродирующим в отношении реакторов и появляется в уходящем потоке и, следовательно, должен быть удален со значительными расходами. Кроме того, применение производного анилина, такого как форманилид, и применение п-хлорнитробензола требует дополнительного производственного оборудования и возможностей для получения таких исходных веществ из анилина и нитробензола.

Известно получение 4-ADPA при реакции сочетания анилина "голова к хвосту". См., например, GB 1440767 и патент США №4760186. Такой метод имеет тот недостаток, что выход 4-ADPA неприемлем для коммерческого способа. Известно, что 4-NDPA получают декарбоксилированием уретана. См. патент США №3847990. Однако такой способ не является коммерчески практичным с точки зрения стоимости и выхода.

Известно получение 4-ADPA гидрированием п-нитрозодифенилгидроксиламина, который можно получить каталитической димеризацией нитробензола с использованием в качестве восстановителя алифатических соединений бензола, нафталина или этиленненасыщенных соединений. См., например, патенты США №4178315 и №4404401. Также известно получение п-нитрозодифениламина из дифениламина и алкилнитрата в присутствии избытка хлороводорода. См., например, патенты США №4518803 и №4479008.

Также известно получение 4-нитрозодифениламина посредством взаимодействия ацетанилида и нитробензола в ДМСО в присутствии гидроксида натрия и карбоната калия при 80°C в течение 5 часов. См., например, Ayyangar et al., Tetrahedron Letters, Vol.31, No.22, pp.3217-3220 (1990). Однако выход 4-нитрозодифениламина мал и неприемлем для практики. Кроме того, такой способ требует использования производного анилина, а именно ацетанилида, и, следовательно, возрастает стоимость исходных веществ.

Получение 4-нитрозодифениламина с очень низким выходом посредством взаимодействия анилина с нитробензолом давно известно в технике. См. Wohl, Chemische Berichte, 36, p.4135 (1903) и Chemische Berichte, 34, p.2442 (1901).

Также известно получение 4-ADPA через последовательные стадии а) взаимодействия анилина с нитробензолом в присутствии основания в регулируемых условиях с образованием смеси, содержащей соли 4-нитродифениламина и 4-нитрозодифениламина и, далее, б) гидрирования солей. Такой способ описывается в патентах США №5117063 и 45 5453541.

В патенте США №5420354 описывается другой способ получения п-аминодифениламина путем приведения в контакт нитробензола с водородом и анилином в присутствии катализатора гидрирования, ингибитора гидрирования и кислотного катализатора. Хотя последний способ описывается как одностадийный, селективность в отношении нужного продукта относительно низкая.

По способу настоящего изобретения получают промежуточное соединение для 4-ADPA или 4-ADPA непосредственно по-новому с использованием цеолитного носителя с введенным основанием.

## Краткое изложение сущности изобретения

В одном из вариантов воплощения изобретение относится к композиции, подходящей для использования в реакционной зоне, где анилин вводят во взаимодействие с нитробензолом, и получают промежуточные соединения для 4-аминодифениламина.

5 Композиция содержит твердый носитель, имеющий внутренние каналы, с основанием, используемым в реакции, введенным в каналы. Размеры поперечного сечения каналов таковы, что обеспечивается ограниченное переходное состояние в отношении реакции и селективность реакции улучшается в пользу промежуточных соединений.

В другом варианте, где вышеуказанным твердым носителем является цеолит, изобретение относится к способу получения вышеуказанной композиции, включающему:

- 10 (a) ионный обмен между цеолитом и основанием путем приведения в контакт цеолита с водным раствором основания;
- (b) сушку цеолита, извлеченного на стадии (a);
- (c) добавление дополнительного количества основания в водном растворе к
- 15 высушенному цеолиту со стадии (b) и получение суспензии цеолита; и
- (d) извлечение цеолита из суспензии цеолита с нужным количеством введенного основания.

В другом варианте воплощения данное изобретение относится к способу получения промежуточного соединения для 4-ADPA посредством взаимодействия анилина с нитробензолом в реакционной зоне, содержащей твердый носитель с введенным

20 основанием. Твердый носитель имеет внутренние каналы с основанием, используемым в реакции, введенным в каналы. Размеры поперечного сечения каналов таковы, что обеспечивается ограниченное переходное состояние в отношении реакции и улучшается селективность реакции в пользу промежуточного соединения.

25 Еще в одном из вариантов воплощения настоящее изобретение относится к одностадийному способу получения 4-аминодифениламина (4-ADPA), включающему загрузку нитробензола в реакционную зону под давлением водорода и в присутствии основания, введенного в твердый носитель, и катализатора гидрирования. Твердый носитель имеет внутренние каналы с основанием, используемым в реакции, введенным в

30 каналы. Размеры поперечного сечения каналов таковы, что обеспечивается ограниченное переходное состояние в отношении реакции и улучшается селективность реакции в пользу 4-ADPA.

Еще в одном из вариантов своего воплощения изобретение относится к способу гидрирования нитробензола до 4-аминодифениламина (4-ADPA), включающему:

- 35 (a) подготовку реакционной зоны посредством подачи сильного органического основания, введенного в твердый носитель, и катализатора гидрирования, причем твердый носитель содержит внутренние каналы с основанием, используемым в реакции, введенным в каналы; размеры поперечного сечения каналов таковы, что обеспечивается ограниченное переходное состояние в отношении реакции и улучшается селективность реакции в пользу
- 40 4-ADPA;
- (b) применение тока водорода при давлении, достаточном для форсирования конверсии нитробензола до промежуточных соединений для 4-ADPA и дальнейшего гидрирования промежуточных соединений до 4-ADPA;
- (c) загрузку в реакционную зону анилина и нитробензола в таком количестве, что
- 45 молярное отношение анилина к нитробензолу в реакционной зоне не превышает примерно 5,0, и молярное отношение нитробензола к сильному органическому основанию не превышает примерно 18,0; и
- (d) проведение реакции гидрирования для конверсии нитробензола до 4-ADPA в одну стадию.

50 Другие варианты воплощения настоящего изобретения охватывают другие подробности, относящиеся к композиции нагруженного твердого носителя, способам получения нагруженного твердого носителя и условиям и подробностям способа, касающимся применения нагруженного носителя, которые все раскрываются в данном описании далее

при обсуждении каждой из указанных сторон изобретения.

Краткое описание чертежей

Фигура 1 показывает вызываемую свободным основанием реакцию анилидной соли с нитробензолом по ортоположению.

5 Фигура 2 показывает конформацию переходного состояния феназина, которая почти соответствует каналу ZSM-5.

Фигура 3 показывает Мейзенгеймерову соль нитробензола, образовавшуюся в канале ZSM-5.

10 Фигура 4 показывает взаимодействие соли анилида с нитробензолом во внутрикристаллическом канале с образованием тетраметиламмониевой соли 4-NODPA.

Фигура 5 показывает одностадийный/в одном реакторе способ регенерации TMA(OH).

Фигура 6 показывает кривую ТГА (термогравиметрический анализ) для ZSM-5.

Фигура 7 показывает кривые ТГА для водного 25 мас.% раствора TMA(OH).

Фигура 8 показывает кривые ТГА для пентагидрата TMA(OH).

15 Фигуры 9, 10 и 11 показывают соответственно кривые ТГА для 10, 15 и 25 мас.% TMA(OH) на ZSM-5.

Фигура 12 представляет данные ИК-спектроскопии прокаленного ZSM-5 и ZSM-5 с введенным TMA(OH).

Подробное описание изобретения

20 При сочетании анилина и нитробензола с помощью гидроксида тетраметиламмония TMA(OH) селективность по 4-нитрозодифениламину (4-NODPA) и 4-нитродифениламину (4-NDPA) является функцией количества воды и соотношения анилина и нитробензола. Stem с сотр. (Stem M., Hilemen F.D. and Bashkin J.K., JACS, 1992, 14) полагают, что действие слишком большого количества воды проявляется в ингибировании образования  
25 иона анилина. Для того чтобы уменьшить действие указанных факторов, проведена ведущая к настоящему изобретению работа по улучшению селективности в отношении 4-NODPA и 4-NDPA с использованием цеолитного каркаса в качестве матрицы для пропитки TMA(OH), хотя концепция изобретения в ее самом широком смысле допускает использование любого твердого носителя, имеющего внутренние каналы с поперечным  
30 сечением таких размеров, что обеспечивается ограниченное переходное состояние в отношении взаимодействия анилина и нитробензола.

Пропитка или введение TMA(OH) ведет к пониженному содержанию воды, что могло бы указать на заметное возрастание селективности. Кроме того, если выбран подходящий цеолитный каркас, другие побочные продукты, такие как феназин и даже азобензол, можно  
35 устранить из-за молекулярной конфигурации выбранных цеолитов. Селективность по форме появляется вследствие ограниченного переходного состояния, когда в ограниченных внутрикристаллических каналах (полостях) некоторых цеолитов из-за пространственных затруднений предотвращается образование объемных молекул, таких как феназин.

40 Являющийся предметом изобретения способ получения промежуточных соединений для 4-ADPA включает загрузку нитробензола в реакционную зону и в присутствии подходящего основания, введенного в цеолитный носитель.

Подходящими основаниями являются, но не ограничиваются перечисленным, неорганические основания, такие как, например, гидроксиды щелочных металлов, такие  
45 как гидроксид лития, гидроксид натрия, гидроксид цезия и гидроксид калия, включая их смеси, и сильные органические основания, такие как трет-бутоксид калия, алкоксиды щелочных металлов, предпочтительно (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-алкоксиды щелочных металлов, и гидроксиды четвертичных аммониевых оснований, т.е. гидроксиды тетразамещенного аммония, в которых каждый заместитель можно выбрать, независимо, из числа алкильных,  
50 арильных или арилалкильных групп, каждая из которых, необязательно, может содержать функциональную группу, такую как гидроксильная группа, например, в форме гидроксилалкильной группы, такие как гидроксиды тетраалкиламмония, гидроксиды арилтриалкиламмония, гидроксиды арилалкилтриалкиламмония, гидроксиды

гидроксиалкилтриалкиламмония, и их смеси, и сильные органические основания, такие как гидроксиды четвертичных диаммониевых оснований, например гидроксиды бис(триалкил)алкилендиаммония, и их смеси.

5 Более предпочтительными веществами для применения в качестве оснований являются гидроксиды тетраалкиламмония, такие как гидроксид тетраметиламмония (ТМА(OH)).

10 Количество основания, используемого в данном способе, может изменяться в широких пределах и зависит, например, среди прочих факторов от степени, до которой желательно увеличить или уменьшить количество продукта реакции. Например, реакцию можно провести таким образом, когда ее ограничивает основание, или реакцию можно провести так, что ее ограничивает нитробензол или анилин. Предпочтительно, чтобы количество используемого основания было достаточным для достижения молярного отношения нитробензола к ТМА(OH), не превышающего примерно 18.

15 В сочетании с вышеуказанным основанием, в частности с гидроксидами, можно использовать межфазные катализаторы. Межфазные катализаторы включают соли арил-, алкил- и арилалкиламмония, краун-эфиры и подобные соединения, и амины, такие как бис(триметилсилил)амид лития, и их смеси. ТМА(OH) может функционировать и как основание и как межфазный катализатор.

20 Также можно использовать цвиттер-ионы в сочетании с вышеуказанным основанием, образующим содержащие цвиттер-ион соли, например сочетание бетаина или гидрата бетаина и гидроксида натрия или калия.

25 Благоприятной селективности и конверсии реакционной смеси достигают путем введения сильного основания в соответствующий твердый носитель. При этом эффективно устраняется образование нежелательных побочных продуктов, а селективность и конверсия повышаются до 100% по обоим пунктам. Соответствующим твердым носителем является носитель, имеющий внутренние каналы с поперечными сечениями таких размеров, что обеспечивается ограниченное переходное состояние в отношении реакции сочетания и улучшается селективность реакции в пользу промежуточных соединений для 4-ADPA.

30 Подходящими носителями являются целикотые глины, алюмосиликаты и алюмофосфаты кремния. Из указанной группы можно использовать цеолитный носитель. Подходящими цеолитами, которые можно использовать и от которых можно ожидать получение одинаково хороших результатов по селективности и конверсии, являются мордениты, материалы типа ZSM-5 с высоким содержанием кремния (цеолиты с высоким соотношением кремний/алюминий), бета-цеолиты и рыхлые глины, такие как  
35 монтмориллонит, которые "подкреплены" такими веществами, как металлы. Из них предпочтительны класс материалов типа ZSM-5 и мордениты.

40 Цеолит ZSM-5 представляет собой уникальный класс алюмосиликатов с кристаллическим каркасом, содержащим два типа пересекающихся каналов, одним из которых является прямой канал с эллиптическим отверстием в 0,51-0,58 нм, параллельный оси b орторомбической элементарной ячейки. Другим типом является почти круглый канал с отверстием в 0,54-0,56 нм, являющийся синусоидальным (зигзагообразным), направленным вдоль оси z. Строительный блок кристаллической структуры представляет собой пентасильный элемент с 10-членными кислородными циклами. Каналы в каркасе пересекаются таким образом, что представляют больший зазор примерно в 0,9 нм.

45 Если принять гипотезу, что осаждение ТМА(OH) происходит путем заполнения пор, роль диффузии также может увеличить отношение продуктов реакции 4-NODPA/4-NDPA. В процессе диффузии молярное отношение анилина к нитробензолу, вероятно, больше по сравнению с тем случаем, когда ТМА(OH) не имеет носителя в виде цеолитного каркаса, в частности, когда поступление нитробензола к иону анилина ограничивается, как при  
50 добавлении по каплям, в пределах ограниченного внутрикристаллического канала.

Основание можно добавлять в виде ТМА(OH), введенного в цеолитный носитель. Для целей остальных составляющих данной заявки будет сделана ссылка на применение цеолита ZSM-5, что является предпочтительным вариантом воплощения данного

изобретения. Однако это не означает какого-либо ограничения, так как другие цеолиты будут подходить в равной степени для применения в данном случае, как указано выше.

Функции системы TMA(OH)/ZSM-5 как агента сочетания для реакции сочетания нитробензола и анилина, как указано выше, проявляются в улучшенной селективности.

5 Применение TMA(OH), введенного в ZSM-5, исключает образование феназина и снижает выход азобензола. Это существенно в силу карциногенного характера феназина, который трудно отделять от продукта реакции, и, таким образом, может потребоваться дорогостоящий способ его удаления после реакции. Взамен этого при реакции образуются 4-нитрозодифениламин и 4-нитродифениламин. Кроме того, отношение 4-  
10 нитрозодифениламина к 4-нитродифениламину повышается, важность чего состоит в том, что промежуточный 4-нитрозодифениламин легче и полнее гидрируется до 4-ADPA по сравнению с гидрированием 4-нитродифениламина.

Успешное введение TMA(OH) в ZSM-5 исключит образование феназина и существенно снизит образование азобензола. В соответствии с настоящим изобретением при введении  
15 создается возможность заполнения каналов-пор ZSM-5. Каналы-поры имеют размер примерно 5-6 ангстрем и могут стать местом для размещения компонентов реакций, кинетические диаметры которых будут точно соответствовать указанным размерам. Предотвращается образование продуктов реакции, проходящих через переходное состояние, когда эффективно образуется соединение более крупное, чем кинетический  
20 диаметр каналов ZSM-5. Фигура 1 показывает, как свободное основание вызывает реакцию соли анилида с нитробензолом в ортоположении. Все указанные конформации относительно устойчивы, но пока имеют кинетические диаметры более высокие, чем позволительно для каналов-пор ZSM-5. Фигура 2 показывает конформацию переходного состояния феназина, которая почти соответствует каналу ZSM-5. Это относится к  
25 TMA(OH), внедрившемуся в каналы-поры ZSM-5. Имеются два аспекта, а именно: 1) такое переходное состояние требует большой энергии активации, так что, по всей вероятности, образование такого переходного состояния может быть затруднено, и 2) кинетический диаметр такого переходного состояния несколько больше, чем размер пор, главным образом, из-за строения молекулы.

30 Метод введения TMA(OH) в протонированный цеолит является уникальным, и важно повышенное внимание к процедуре, в особенности, при введении большего количества. Не вдаваясь в теорию, предполагается, что реакция сочетания протекает посредством образования в канале соли анилида. Также в канале с нитробензолом образуется соль Мейзенгеймера (см. фигуру 3). Площади поверхности пор значительно больше, чем  
35 наружной поверхности цеолита. Азобензол образуется в очень небольшом количестве, и предполагается, что такое образование происходит из-за TMA(OH), находящегося на наружной поверхности кристаллов цеолита (не в порах).

Большая величина отношения 4-NODPA/4-NDPA имеет место из-за двух кинетических путей, приводящих к образованию 4-NODPA. Фигура 4 показывает, что во  
40 внутрикристаллическом канале соль анилида может реагировать с нитробензолом с образованием тетраметиламмониевой соли 4-NODPA. Такой путь отклоняет образование азобензола, когда нитробензол реагирует с анилином в присутствии свободного основания. Во внутрикристаллическом канале вероятность присутствия анилина очень мала, поскольку внутри данного канала анилин быстро образует соль анилида, когда  
45 отношение TMA(OH) к анилину очень высокое в первые несколько минут взаимодействия и остается довольно высоким на протяжении всего взаимодействия, пока весь TMA(OH) не соединится с солью.

Цеолит ZSM-5 обеспечивает еще одно важное преимущество по сравнению с применением одного TMA(OH). TMA(OH), вообще, предрасположен к разложению до  
50 триметиламина и метанола, в особенности, в отсутствие воды. Разложение основания нежелательно по причинам, к которым относится удаление продуктов разложения, таких как триметиламин и метанол. Также важно учитывать другие соображения, относящиеся к стоимости TMA(OH). Однако носитель ZSM-5 стабилизирует TMA(OH) и устраняет такое



нежелательное разложение.

С использованием системы TMA(OH)/ZSM-5 возможно добиться 100% селективности и 100% конверсии. Это обстоятельство является усовершенствованием по сравнению с применением TMA(OH) без цеолита, когда еще достигается хорошая селективность  
5 примерно 95-96%. Улучшенных результатов добиваются с использованием введения 15 мас.% TMA(OH) в цеолитный носитель ZSM-5. Ожидается, что введение TMA(OH) в количестве не более примерно 25 мас.% будет давать подобные положительные результаты. Введение в количестве свыше 25% может вызвать структурный коллапс структуры цеолита. Более высокое добавление предпочтительно, поскольку для этого  
10 потребуется меньший объем реактора. Также будет относительно легко поддерживать твердые вещества в состоянии суспензии. В случае подобных производственных требований, например, в отношении свободного основания введение в малых количествах будет повышать содержание твердых веществ и вызывать сложности при поддержании суспензии твердых веществ и перемешивании. Количество вводимого вещества будет,  
15 вероятно, зависеть от соотношения кремния и алюминия. Предполагается, что при более высокой величине отношения кремния к алюминию введение TMA(OH) может превышать 25% без возникновения структурного коллапса. В частности, можно получить ZSM-5 с высоким отношением кремния к алюминию.

При применении данной системы важно вводить TMA(OH) в носитель ZSM-5 до  
20 введения в реакционную зону. Непосредственное добавление ZSM-5 к смеси анилина, нитробензола и TMA(OH) не дает такой же селективности, как ZSM-5 с введенным TMA(OH). Образовавшаяся соль анилида легко реагирует с нитробензолом с образованием комплекса Мейзенгеймера, и его скорость диффузии во внутрикристаллическом канале относительно низкая. Подобным образом, скорость реакции соли анилида с нитробензолом  
25 в ортоположении с образованием феназина является относительно более высокой, чем скорость диффузии. Поэтому простое добавление цеолита в смесь для реакции сочетания не будет давать какого-либо преимущества.

Для того чтобы воздействовать на отношение высоты реакционной смеси к диаметру реактора, которое важно для регулирования степени осаждения твердых веществ в  
30 реакторе, в способе изобретения можно использовать разбавитель или растворитель при условии, что он не экстрагирует основание из твердого носителя. Единственным известным подходящим растворителем является анилин. В реакционную зону можно ввести анилин в количестве, избыточном от требуемого для реакции, и в таком случае избыток анилина служит в качестве растворителя.

35 Введение основания в ZSM-5 не является тривиальным процессом. Введение осуществляют путем

(а) ионного обмена цеолита с основанием посредством приведения цеолита в контакт с водным раствором основания;

(b) сушки цеолита, извлеченного на стадии (a);

40 (c) добавления к высушенному цеолиту со стадии (b) дополнительного количества основания в водном растворе с получением суспензии цеолита;

(d) извлечение цеолита с нужным количеством основания из указанной суспензии цеолита.

Успешная процедура введения является воспроизводимой и зависит от ряда факторов.

45 i) Ионный обмен

Как правило, подходящими являются температура не выше 40°C и раствор для ионного обмена с содержанием TMA(OH) не более примерно 15 мас.%. Температуры и концентрации TMA(OH), превышающие указанные, будут приводить к ускорению разрушения кристаллов и усилению разложения основания.

50 ii) Уровень введения

Оказывается, как показано в примерах, пределом для введения в ZSM-5 является введение 25 мас.%, и предполагается, что данный показатель зависит от соотношения кремния и алюминия. Раствор, используемый для введения, должен содержать не более

примерно 28 мас.% ТМА(ОН).

iii) Сушка кристаллов цеолита с основанием

Сушку предпочтительно осуществлять при 40°C в присутствии азота в качестве газоносителя. Температуры сушки свыше 40°C и пересушивание могут привести к структурному коллапсу. Предпочтительно, чтобы высушенный материал с введенным основанием имел молярное отношение воды к основанию от примерно 2,0 до примерно 5,0. Высушенные кристаллы цеолита с основанием держат в сухом азоте. После того как вещество ввели в кристаллы и соответствующим образом высушили, кристаллы могут переносить температуры до 180°C.

Способ настоящего изобретения на практике можно осуществить в две стадии, когда используют две реакционные зоны, причем в первой реакционной зоне проводят реакцию конденсации, при которой образуются промежуточные соединения для 4-ADPA, а затем во второй реакционной зоне проводят реакцию каталитического гидрирования, при которой получают 4-ADPA. Способ также можно осуществить в одну стадию, когда 4-ADPA получают непосредственно в одной реакционной зоне. Далее обсуждаются как двухстадийный, так и одностадийный способы, если конкретно не указывается или ясно не подразумевается одностадийный способ.

Что касается одностадийного способа, то так как нитробензол гидрируют, он образует анилин *in situ*, который взаимодействует с частью нитробензола с образованием среди других продуктов реакции промежуточных соединений для 4-ADPA, а именно солей 4-нитродифениламина (4-NDPA) и 4-нитрозодифениламина (4-NODPA). Затем в ходе реакции гидрирования указанные промежуточные соединения 4-NDPA и 4-NODPA превращаются в 4-ADPA. Возможность получения 4-ADPA в одностадийном способе или в одном реакторе является преимуществом. Ключом к получению высокого выхода и селективности по 4-аминодифениламину является направление реакции в сторону получения большего количества анилина, иными словами, исключение образования азоксибензола из нитробензола, или потребуется еще одна стадия получения анилина из азоксибензола, например, при каталитическом гидрировании азоксибензола.

С другой стороны, для получения 4-ADPA можно усилить образование промежуточных соединений (4-NDPA и 4-NODPA) путем введения в реакционную зону одновременно с нитробензолом отдельной загрузки анилина. В случае получения алкилированного PPD, для которого 4-ADPA является промежуточным соединением, способ изобретения включает дополнительную стадию гидрирования промежуточных соединений для 4-ADPA и осуществление конверсии до 4-ADPA. Затем для получения алкилированных п-фенилендиаминов данный способ включает стадию восстановительного алкилирования 4-ADPA, полученного так, как описано выше, и получение алкилированного PPD - противостарителя и антиозонанта для полимеров, в частности каучуков.

Некоторые факторы идентифицируются как полезные для оптимизации способа конверсии нитробензола в 4-ADPA, описываемого в данном описании. Первым фактором является введение в цеолитный носитель сильного органического основания. Использование основания таким способом приводит к стопроцентной (100%) конверсии. Другой фактор заключается в регулировании молярного отношения нитробензола к основанию ТМА(ОН). Данное отношение не должно превышать примерно 18,0. Что касается одностадийного способа, то при более высоких молярных отношениях нитробензол:ТМА(ОН) реакция гидрирования для получения 4-ADPA проходит неблагоприятно в том отношении, что селективность сдвигается в сторону образования азоксибензола, анилина и дифенилгидразина, а не 4-аминодифениламина.

Еще одним фактором, который можно регулировать для воздействия на оптимизацию выхода 4-ADPA и селективность, является молярное соотношение анилина и нитробензола, находящихся в реакционной зоне. Молярное отношение анилина к нитробензолу может изменяться от большого избытка нитробензола до большого избытка анилина. Предпочтительно реакцию проводят с использованием избытка анилина, но при молярном отношении анилина к нитробензолу не менее примерно 5,0. Соотношение 4-

NDPA и 4-NODPA, образующихся при взаимодействии по настоящему изобретению, можно регулировать путем изменения соотношения анилина и нитробензола. Например, чем выше отношение анилина к нитробензолу, тем выше отношение 4-NODPA к 4-NDPA.

5 В одностадийном способе предпочтительна загрузка нитробензола и анилина, если его загружают в присутствии водорода, с достижением молярного отношения анилина к нитробензолу также не менее примерно 5,0. Такой вариант предпочтителен, поскольку легко достичь регулирования селективности до более высоких уровней образования 4-ADPA. Однако при избытке нитробензола, заданном надлежащим содержанием катализатора гидрирования, некоторое количество нитробензола будет потеряно на продукты восстановления нитробензола, т.е. азоксибензол, азобензол и дифенилгидразин.

10 Кроме факторов, указанных выше, для варианта одностадийного способа существенно проведение процесса под давлением водорода. Давление водорода в реакционной зоне в данном случае создает в способе изобретения побудительную причину для осуществления гидрирования. В случае очень активных катализаторов гидрирования, таких как катализаторы, классифицируемые как благородные металлы, величина манометрического давления составляет предпочтительно от 0 до 7000 кПа или при регулировании тока водорода или при регулировании давления. Степень поглощения водорода при регулировании потока является равно важной по влиянию на селективность по 4-нитрозодифениламину и, в конечном счете, по 4-аминодифениламину. Используемая скорость потока будет зависеть от типа и активности катализатора.

15 В одностадийный вариант способа изобретения также входит использование катализатора гидрирования, в том числе выбор катализатора гидрирования, количества катализатора и количества катализатора на носителе. Катализаторы гидрирования известны в технике. Имеется множество типов катализаторов, подходящих в качестве катализаторов восстановления для настоящего изобретения. К числу таких типов относится по меньшей мере один из ряда, который составляют медь, серебро-оксид магния, медь-оксид церия, медь-оксид марганца, железо-оксид марганца, платина, никель, молибден, осерненные благородные металлы, палладий, родий, рутений, иридий и платина. Металл может присутствовать на подходящем носителе, выбранном из группы, состоящей из оксида алюминия, пемзы, оксида кремния, активированного угля и углеродной сажи, и катализатор может находиться отдельно от цеолита с введенным основанием.

20 Конкретнее, предпочтительными катализаторами являются медь на оксиде алюминия или пемзе; серебро-оксид магния на пемзе; медь-оксид церия на пемзе; медь-оксид марганца или железо-оксид марганца на пемзе; медь на диоксиде кремния; платина на активированном угле или углеродной саже; никель на диоксиде кремния или кизельгуре; молибден или платина на угле или оксиде алюминия, с использованием ингибиторов-катализаторов, таких как тиофен, тиомочевина, трифенилфосфин, полиамины, оксид магния, морфолин и простые тиоэфиры; и катализаторы - благородные металлы, осерненные с использованием таких агентов осернения, как сероводород, сульфид натрия, сульфид аммония и диметилсульфоксид. Выбор катализатора должен быть таким, чтобы он замедлял или подавлял прямое гидрирование нитробензола до такого конечного продукта, как азоксибензол.

25 Использование катализаторов будет приводить к большему поглощению водорода, который затем промотирует восстановление нитробензола до нежелательных побочных продуктов, таких как азоксибензол, что снижает селективность по 4-ADPA. В такой каталитической системе поток можно регулировать до более низких давлений (например, ниже 700 кПа) и более высокого содержания гидроксида тетраметиламмония TMA(OH), что впоследствии повышает переход нитробензола в 4-ADPA.

30 В идеале, катализатор будет связан с нагруженным твердым носителем, а не находиться отдельно. Твердый носитель может состоять из цилиндрического экструдата, полого по продольной оси, а остальную часть экструдата составляет структура с внутренними каналами, содержащими основание, причем полость содержит катализатор

гидрирования. Катализатором гидрирования может являться свободный металл, введенный во внутренние каналы твердого носителя с веществом основания.

Изобретение, как описано выше, позволяет получить 4-ADPA с использованием в качестве исходных веществ только нитробензола, водорода, органического основания и катализатора гидрирования. События взаимодействия, такие как сочетание анилина и нитробензола "голова к хвосту" и гидрирование солей 4-NODPA и 4-NDPA до 4-ADPA, нет необходимости разделять. Также при заданном правильном выборе молярных соотношений анилина и нитробензола и нитробензола и органического основания и правильном массовом соотношении органического основания и катализатора гидрирования можно добиться оптимальной селективности по 4-ADPA без непрерывного удаления протонсодержащего вещества, такого как вода. Однако удаление протонсодержащего вещества может повысить селективность в реакциях некоторых типов. Такие факторы составляют преимущества перед изобретением, описанным в патенте США №5453541, упоминавшемся выше.

По настоящему изобретению удаление протонсодержащего вещества не является необходимостью до тех пор, пока удовлетворяются требования по повышенной селективности в отношении 4-ADPA, что включает выбор соответствующих молярных соотношений анилина и нитробензола и нитробензола и органического основания и массовых соотношений органического основания и катализатора гидрирования. В настоящем изобретении удаление воды можно осуществить для дополнительного улучшения селективности с использованием различных систем реакторов, таких как с непрерывным неподвижным слоем катализатора гидрирования, где для удаления воды не требуется вакуум. Также для получения 4-ADPA по настоящему изобретению требуется повышенное давление и не требуется уделять значительного внимания удалению протонсодержащего вещества, такого как вода.

Способ изобретения можно осуществлять полунепрерывным способом с постепенной загрузкой нитробензола в реакционную зону в течение времени, достаточного для достижения высокой селективности по 4-ADPA, и начальной загрузкой анилина с нитробензолом. Нитробензол можно загружать в реакционную зону постепенно на протяжении времени, как правило, от 0,1 до 10 часов. Температура в реакционной зоне составляет предпочтительно 90°C и поддерживается постоянной. Манометрическое давление водорода при регулировании или потока, или давления составляет от 0 до примерно 3000 кПа. При постоянном давлении водорода при приближении процесса к окончанию давление может составлять менее 5,0 кПа.

При полунепрерывном процессе предпочтительно нитробензол можно загружать в течение времени, превышающего время для достижения самой высокой возможной селективности по 4-ADPA. В таком случае количество органического основания, такого как TMA(OH), относительно нитробензола является более высоким, и при соответствующем количестве присутствующего катализатора гидрирования можно получить более высокую селективность по 4-ADPA. Окончание реакции определяют по количеству воды, образовавшейся при реакции сочетания, поскольку при высоком содержании воды сочетание анилина и нитробензола "голова к хвосту" снижается, и реакция сдвигается в сторону, благоприятную для образования азоксибензола.

Селективность по 4-ADPA также можно повысить путем манипулирования с регулированием потока водорода таким образом, что сочетание анилина и нитробензола "голова к хвосту" преобладает над непосредственным гидрированием нитробензола до таких конечных продуктов, как азоксибензол. Скорость потока при таком гидрировании регулируют таким образом, что давление находится в нижней части указанного интервала.

Способ можно осуществлять периодическим способом с одновременной загрузкой всего нитробензола, подаваемого в реакционную зону.

Способ изобретения также можно осуществлять в непрерывном процессе с неподвижным слоем катализатора гидрирования, когда непрерывно подают избыток анилина, нитробензол, водород и основание, введенное в твердый носитель.

Хотя в качестве реагентов указываются нитробензол и анилин (если его используют), способ также применим при использовании нитробензола, нитрозобензола или замещенных производных анилина, включая соединения, содержащие один или несколько заместителей в цикле, не влияющих на реакцию.

5 Используемый в данном описании термин "замещенные производные анилина" обозначает анилин, содержащий в ароматическом цикле один или несколько заместителей акцепторов или доноров электронов. К приемлемым заместителям относятся, но не ограничиваются перечисленным, галогены,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{NH}_2$ , алкильные группы, алкоксигруппы,  $-\text{SO}_3$ ,  $-\text{COOH}$  и арильные, аралкильные или алкарильные группы, содержащие по меньшей  
10 мере одну группу  $-\text{NH}_2$ . Галогены выбирают из группы, состоящей из хлора, брома и фтора. Предпочтительные алкильные и алкоксигруппы содержат от 1 до примерно 6 атомов углерода. Предпочтительные арильные, аралкильные или алкарильные группы содержат от примерно 6 до примерно 18 атомов углерода. Примерами замещенных производных анилина являются 2-метоксианилин, 4-метоксианилин, 4-хлоранилин, п-толуидин, 4-  
15 нитроанилин, 3-броманилин, 3-бром-4-аминотолуол, п-аминобензойная кислота, 2,4-диаминотолуол, 2,5-дихлоранилин, 1,4-фенилендиамин, 4,4'-метилендианилин, 1,3,5-триаминобензол и другие соединения и их смеси.

Реакцию, происходящую при одностадийном способе, проводят при подходящей температуре, которая может меняться в очень широком интервале. Например, температура  
20 может находиться в интервале от примерно  $20^\circ\text{C}$  до примерно  $180^\circ\text{C}$ , например от примерно  $80^\circ\text{C}$  до примерно  $100^\circ\text{C}$ , предпочтительно от примерно  $80^\circ\text{C}$  до примерно  $90^\circ\text{C}$ . Наиболее предпочтительная температура для проведения реакции по настоящему изобретению составляет от примерно  $80^\circ\text{C}$  до примерно  $90^\circ\text{C}$ , например  $85^\circ\text{C}$ .

При двухстадийном способе предпочтительная температура на первой стадии может  
25 находиться в интервале от примерно  $10^\circ\text{C}$  до примерно  $150^\circ\text{C}$  и на второй стадии - от примерно  $50^\circ\text{C}$  до примерно  $150^\circ\text{C}$ .

При одностадийном способе ТМА(ОН) регенерируют. Схема является циклической по характеру, как показано на фигуре 5. В случае основания, введенного в цеолит ZSM-5 с  
30 Pd (на ZSM-5 нанесен Pd), регенерация ТМА(ОН) может быть эффективной, так как может не потребоваться извлечение с использованием центробежного жидкостно-жидкостного экстрактора. Конструкция системы Pd/цеолит с введенным основанием (ТМА(ОН)) потребует такую конфигурацию, когда основание должно инкапсулироваться Pd/цеолитом. Нанесение Pd на цеолит таково, что Pd находится в высокодисперсном состоянии.

35 Восстановительное алкилирование 4-ADPA для получения антиозонантов можно провести любым методом из числа известных. См., например, патент США №4900868. Предпочтительно 4-ADPA и подходящий кетон или альдегид вводят во взаимодействие в присутствии водорода и платины-на-угле в качестве катализатора. Подходящими кетонами являются метилизобутилкетон (МИБК), ацетон, метилизоамилкетон и 2-октанон. Следует отметить, что восстановление промежуточных соединений 4-ADPA и алкилирование  
40 восстановленного вещества можно проводить в одном и том же реакторе с использованием кетона в качестве растворителя. См., например, патент США №4463191 и Banerjee et al., J. Chem. Soc. Chem. Comm., 18, 1275-76 (1988).

Рассматриваемые эквиваленты реагентов и реактивов, указанные выше, являются  
45 реагентами и реактивами, тем или иным образом соответствующими указанной цели, и имеют одни и те же общие свойства, где одна или несколько различных групп, например  $\text{NO}_2$ , являются простыми разновидностями. Кроме того, когда заместитель может представлять собой или обозначен как водород, точная химическая природа заместителя в данной позиции, иного чем водород, не является критической до тех пор, пока не оказывает вредного влияния на общую активность и/или процедуру синтеза.

50 Химические реакции, описанные выше, как правило, описываются в смысле их самого широкого применения к способу изобретения. Иногда условия реакции не могут быть применимыми в виде, специфически описанном для каждого реагента и реактива в объеме обсуждения. Например, некоторые подходящие основания могут быть не настолько

растворимыми в одном растворителе, насколько в других растворителях. Реагенты и реактивы, для которых имеет место такая особенность, будут легко узнаваться специалистами в данной области техники. Во всех таких случаях или можно успешно осуществить реакции с помощью обычных модификаций, известных специалистам в 5 данной области техники, например, подходящим подбором температуры, давления и т.п., заменой реагентов на обычные другие, например растворителей или оснований, путем обычного изменения условий реакций, и подобными приемами, или для способа данного изобретения будут применимы другие реакции, описанные здесь. Во всех способах все исходные вещества являются известными или их можно легко получить из известных 10 исходных веществ.

Без дополнительных уточнений предполагается, что специалист в данной области техники может, используя приведенное выше описание, использовать настоящее изобретение в самой полной мере. Поэтому приведенные далее предпочтительные конкретные варианты воплощения изобретения должны истолковываться только как 15 пояснительные, а никоим образом не ограничивающие другие возможности.

В данной работе используют цеолит ZSM-5 в силу его уникальной внутрикристаллической пористой структуры, где, как предполагается, инкапсулируются кристаллы дигидрата TMA(OH). Интересно отметить, что при синтезе цеолита ZSM-5 органическое основание гидроксид тетрапропиламмония используют в качестве матрицы 20 для создания уникальной кристаллической структуры. Поэтому ожидается, что TMA(OH) может инкапсулироваться в каналах ZSM-5.

В качестве проверки гипотезы о селективности по форме для нагруженного ZSM-5 проведен ряд экспериментов для определения того, будет ли простое добавление прокаленного ZSM-5 к основанию с последующей обычной схемой реакции сочетания 25 давать такой же эффект, как нагруженный аналог. Обнаружено, что селективность в результате простого добавления почти такая же, как для TMA(OH) без носителя, или что простое добавление цеолита в смесь для реакции сочетания не улучшает селективность. При признании полезности для селективности ZSM-5, пропитанного TMA(OH), становится важным метод успешного введения, так как такие процедуры не являются тривиальными. 30 При определении хорошей процедуры введения полученную партию материала с наполнителем подвергают испытанию при реакции сочетания. Ту же партию также подвергают ТГА и ИК-анализу для определения свойств.

#### Эксперименты

##### Введение TMA(OH)

35 ZSM-5, используемый в экспериментах, представляет собой аммониевую форму (от PQ Corporation/серия CBV 5000). Можно рассматривать как допустимые другие формы, такие как протонированная или натриевая форма. Используются два отношения кремния и алюминия (Si/Al), например, 50 и 150. Однако эксперименты по сочетанию не показывают влияния отношения Si/Al на селективность продукта и конверсию. Низкое отношение Si/Al 40 отмечается для более кислого цеолита, и обнаружено, что он более предрасположен к структурному коллапсу, в особенности, если "пересушен" после введения TMA(OH).

Перед введением основания такие цеолиты прокаливают в муфельной печи, в которую непрерывно подают ток воздуха, с использованием следующей температурной программы: 45 подъем до 400°C со скоростью 50°C/мин, 180 мин при 400°C, подъем до 450°C при 10 °C/мин, 180 мин при 450°C, 180 мин при 450°C. Прокаливание осуществляют для превращения аммониевой формы ZSM-5 в протонированную форму и в то же время для выжигания органических веществ, которые не удаляются при синтезе цеолита. Температуру не поднимают выше 450°C, чтобы предотвратить разрушение структуры цеолита через процесс деалюминирования, который включает конверсию цеолита типа 50 кислоты Бренстеда в цеолит типа кислоты Льюиса, и где происходит дегидроксилирование.

Существует три используемых метода введения, и один из них, приведенный в данном описании, является наиболее удачным, так как при других методах существует тенденция к проявлению частичного или полного коллапса внутрикристаллической структуры цеолита.

Существование структурного коллапса цеолитной матрицы (называемого далее структурным коллапсом) выявляется путем проверки физическими методами высушенного нагруженного материала. При хорошем введении, как правило, будет видна непрерывная гомогенная твердая фаза, в то время как при методах введения, при которых проявляется

5 частичный структурный коллапс, видны две твердые фазы. Предполагается, что две твердые фазы составляют фазу цеолита с введенным веществом и аморфный силикат/алюминат TMA(OH).

Полный структурный коллапс легко наблюдается, особенно, во время фильтрации суспензии цеолита с TMA(OH), когда обнаруживается, что суспензия состоит из

10 желатинообразной эмульсии. Структурный коллапс тщательно промытого водой нагруженного ZSM-5 можно охарактеризовать по рентгеновским дифрактограммам (Cu-K  $\alpha$ ) при сравнении с ненагруженным ZSM-5.

Цеолит, подвергшийся структурному коллапсу, даже частичному, не пригоден для применения. Как явствует из ряда приведенных далее экспериментов по введению и

15 сочетанию, материал со структурным коллапсом всегда будет давать азобензол и феназин. В процессе введения прокаленный ZSM-5 подвергают ионному обмену при 40°C с использованием 5-15 мас.% водного раствора TMA(OH). Ионный обмен длится примерно 3-4 часа (для партии ZSM-5 в 160 г). Суспензию цеолита фильтруют под вакуумом и затем сушат в вакууме в течение ночи при 40°C в токе азота.

Высушенный после ионного обмена материал взвешивают. Исходя из полученной массы, добавляют соответствующее количество примерно 5-25 (мас.%) раствора TMA(OH), и для получения нужной степени введения получают суспензию, содержащую не более

20 38% твердых веществ. Затем из суспензии цеолита выпаривают воду в вакууме и на водяной бане при температуре, не превышающей примерно 40°C. Обнаружено, что идеальным выпарным аппаратом является роторный испаритель, снабженный вакуумным насосом. После выпаривания влажный цеолитный остаток дополнительно сушат при 40°C в вакууме (эксикатор) и при непрерывном токе азота.

Высушенный нагруженный материал не промывают водой, так как можно вымыть TMA(OH), "хранящийся в порах" во внутрикристаллических каналах. Полагают, что

30 количество TMA(OH), осевшего на наружной поверхности цеолита, относительно меньше количества TMA(OH), заключенного во внутрикристаллических каналах.

Вышеописанный способ разработан на основе результатов ряда экспериментов по введению и сочетанию. Из таких экспериментов исключается ряд перечисленных далее

35 факторов, вызывающих, как предполагается, структурный коллапс.

а) Вакуумное выпаривание воды при высокой температуре.

Сделан вывод, что из-за возможности местного перегрева на поверхности реактора не рекомендуется нагрев электрическим током. Достаточно горячей водяной бани с температурой 40°C.

40 б) Введение TMA(OH) в количестве более 25 мас.% от массы подвергшегося ионному обмену ZSM-5.

с) Пересушивание. Как правило, TMA(OH) в цеолитной матрице должен соответствовать форме дигидрата, иначе конечный материал после сушки образует очень твердую массу, которую трудно раздробить на мелкие частицы (или до формы порошка). Пересушенный

45 материал имеет физическую форму, схожую с материалом, напоминающим твердые леденцы.

д) Отсутствие перемешивания суспензии на стадии выпаривания. Перемешивание важно для правильного введения. Неперемешанная суспензия после сушки будет давать кристаллы цеолита, обогащенные на наружной поверхности силикатом/алюминатом TMA(OH).

50 Способ изобретения можно полнее понять, обратившись к приведенным далее примерам.

Примеры введения

Пример введения TMA(OH) №1

Добавляют 151,8 г соответствующим образом прокаленного и протонированного ZSM-5 к 121,4 г 25% ТМА(ОН) и 151,8 мл деионизованной воды. Смесь для ионного обмена перемешивают в течение трех часов при 40°C. Суспензию фильтруют на воронке Бюхнера.

5 Остаток на фильтре собирают, а фильтрат используют повторно для последующего введения. Добавляют 213,7 г 25%-ного водного раствора ТМА(ОН) и суспензию энергично перемешивают в течение 30 минут при 30°C на горячей плите. Полученную суспензию помещают в плоскую выпарную чашку и сушат в вакуумном эксикаторе с использованием продува азотом. Сушку продолжают при 40°C в течение двух с половиной часов.

10 Полученный сухой образец представляет одну твердую фазу, которая легко измельчается. Измельченный образец представляет собой пушистый материал и при использовании в реакции сочетания анилина и нитробензола не образует феназина.

Пример введения ТМА(ОН) №2

Влияние избыточного времени сушки и температуры ионного обмена.

15 Добавляют 116,0 г прокаленного и протонированного ZSM-5 к раствору 92,8 г 25%-ного водного раствора ТМА(ОН) и 116 мл деионизованной воды. Полученную суспензию подвергают ионному обмену в течение 4 часов при 48°C. Суспензию фильтруют на воронке Бюхнера. Остаток на фильтре сушат в вакуумном эксикаторе при 40°C в течение

20 четырнадцати часов, а фильтрат отставляют для использования при последующем введении. К высушенному остатку с фильтра добавляют 122,7 г 25%-ного водного раствора ТМА(ОН). Полученную суспензию энергично перемешивают при 40°C в течение 30 минут и сушат в вакуумном эксикаторе в течение 72 часов в отсутствие продува инертным газом. Дополнительная сушка в течение 48 часов при комнатной температуре дает очень твердый материал, который очень трудно измельчить. Оказывается, что измельченное

25 твердое вещество состоит из двух твердых фаз. В реакции сочетания анилина и нитробензола с использованием измельченного материала, полученного таким образом, феназин образуется в заметных количествах.

Пример введения ТМА(ОН) №3

Избыток ТМА(ОН)

30 Получают суспензию из 50 г прокаленного и протонированного ZSM-5, 45 г 25%-ного водного раствора ТМА(ОН) и 300 мл деионизованной воды. Полученный "раствор" сушат в течение ночи при 40-44°C при непрерывном перемешивании в сосуде, нагреваемом электроплиткой. Полученный "раствор" представляет собой густую суспензию, и большая часть воды выпарилась. Густую суспензию переносят в вакуумный эксикатор и сушат

35 дополнительно в течение примерно трех часов. Температура в вакуумном эксикаторе 40 °C, и эксикатор продувают азотом. Высушенный материал твердый, и, как оказалось, имеет еще одну непрерывную твердую фазу.

К высушенному материалу добавляют 350 мл деионизованной воды, энергично перемешивают и фильтруют через воронку Бюхнера. Верхний слой представляет собой

40 белый блестящий слой твердого вещества. Нижняя часть, главным образом, ZSM-5, оказывается неяркого белого цвета. Верхний слой - примерно 8 г - обрабатывают далее, добавляя 30,5 г 25%-ного водного раствора ТМА(ОН) и 300 мл деионизованной воды. Введение осуществляют в течение четырех часов при примерно 45°C. Полученную суспензию фильтруют и затем сушат в вакуумном эксикаторе в течение двадцати четырех

45 часов при 42°C. Высушенный материал показывает два слоя твердого вещества. Материал, хотя не очень твердый и, следовательно, легко измельчается, показывает недостаток при испытании в реакции сочетания, заключающейся во взаимодействии анилина и нитробензола, состоящий в том, что в значительных количествах образуется феназин.

Установлено, что материал, используемый в реакции сочетания, содержит примерно 33

50 мас.% ТМА(ОН). Очевидно, что введение ТМА(ОН) в таком большом количестве вызывает коллапс кристаллической структуры ZSM-5.

Пример введения ТМА(ОН) №4

Применение для сушки горячей водяной бани



Добавляют 86,24 г 25%-ного водного раствора ТМА(ОН) к 102,8 мл деионизованной воды. Добавляют 107,8 г прокаленного и протонированного ZSM-5 и получают суспензию, которую энергично перемешивают при 40°C в течение 3 часов 15 минут. Материал, подвергнутый ионному обмену, фильтруют. Фильтрат отставляют для использования при последующем введении. Для того чтобы получить 20%-ное содержание ТМА(ОН) в цеолите, к остатку на фильтре добавляют 154,8 г 25 мас.% водного раствора ТМА(ОН). Полученную суспензию переносят в роторный испаритель. Температуру теплоносителя регулируют на уровне 40°C и снабжают роторный испаритель вакуумным насосом. Время сушки регулируют в зависимости от величины вакуума при заданной температуре.

Предпочтительно повышать температуру сушки не выше чем до 80°C. Наиболее подходящей температурой является температура 40°C, когда снижается уровень разложения ТМА(ОН). В данном примере давление регулируют на уровне 13 мм рт.ст. при 40°C. Сушку продолжают в течение примерно 1 часа 10 минут. Полученное вещество образует густую текучую пасту. Полученное вещество переносят в плоскую выпарную чашку и дополнительно сушат в вакуумном эксикаторе при примерно 35°C в течение 15 часов. Высушенное твердое вещество не очень крепкое и очень легко измельчается. При испытании в реакции сочетания, заключающейся во взаимодействии анилина и нитробензола, с использованием полученного выше материала феназин не образуется.

#### Пример введения ТМА(ОН) №5

Смесь для ионного обмена получают из 90,6 г 25%-ного водного раствора ТМА(ОН), 113 мл деионизованной воды и 113,2 г прокаленного и протонированного ZSM-5. Ионный обмен осуществляют при 40°C при энергичном перемешивании в течение примерно трех часов. Тетраметиламмоний-ZSM-5 фильтруют и фильтрат повторно используют при последующем введении или ионном обмене. С целью введения в ZSM-5 20% ТМА(ОН) добавляют 122,2 г 25%-ного водного раствора ТМА(ОН) в сосуд, который присоединяют к системе, подобной роторному испарителю. Температуру в горячей водяной бане поддерживают на уровне примерно 35°C и проводят процесс сушки/выпаривания в течение примерно трех часов при вакуумметрическом давлении от 12 до 31 мм рт.ст. Высушенное вещество извлекают из сосуда и переносят в плоскую чашку для дальнейшей сушки в вакуумном эксикаторе. Сушку в вакуумном эксикаторе проводят при 40°C в течение примерно 15 часов. Полученное вещество после сушки, если оно сухое, имеет вид пушистого материала. При испытании в реакции сочетания, основанной на взаимодействии анилина и нитробензола, обнаружить феназин не удается.

#### Пример введения ТМА(ОН) №6

Добавляют 164,3 г прокаленного и протонированного ZSM-5 к смеси 131,4 г 25%-ного водного раствора ТМА(ОН) и 164 мл деионизованной воды. Ионный обмен проводят в растворе в течение нескольких часов при 40°C. Суспензию фильтруют и фильтрат отставляют для последующего введения. Остаток на фильтре не подвергают дополнительной сушке, а вместо этого обрабатывают 254,7 г 25%-ного водного раствора ТМА(ОН) с целью введения 20% ТМА(ОН). Полученную суспензию сушат в роторном испарителе в течение нескольких часов, пока она не высохнет до влажного состояния. Роторный испаритель работает при 35°C и 11-35 мм рт.ст. Высушенное вещество переносят в плоскую чашку и помещают в вакуумный эксикатор, продуваемый инертным газом. Сушку в вакуумном эксикаторе проводят при 40°C в течение 4 суток. Полученное высушенное вещество крепкое, измельчается с трудом и состоит, как оказалось после измельчения, из двух твердых фаз. Испытание в реакции сочетания, основанной на взаимодействии анилина и нитробензола, показывает значительные количества феназина.

#### Пример введения ТМА(ОН) №7

Добавляют 195,4 г прокаленного и протонированного ZSM-5 к смеси 156,3 г 25%-ного водного раствора ТМА(ОН) и 195 мл деионизованной воды. Ионный обмен проводят в растворе в течение трех часов при 40°C с использованием горячей водяной бани. Суспензию фильтруют и фильтрат отставляют для последующего введения и ионного

обмена. Остаток на фильтре подвергают дополнительной сушке в вакуумном эксикаторе, продуваемом азотом. Сушку в вакуумном эксикаторе проводят при 35°C и для полного удаления влаги продолжают при указанной температуре в течение нескольких часов (48 часов или менее). Высушенное вещество обрабатывают 216,3 г 25%-ного водного раствора ТМА(ОН) с целью введения 20% ТМА(ОН). Полученную суспензию сушат в роторном испарителе в течение нескольких часов, пока она не высохнет до влажного состояния. Роторный испаритель работает при 35°C и 4-35 мм рт.ст. Высушенное вещество переносят в плоскую чашку и помещают в вакуумный эксикатор, продуваемый инертным газом. Сушку в вакуумном эксикаторе проводят при 40°C в течение нескольких часов (48 часов или менее). Полученное высушенное вещество не жесткое, легко измельчается и состоит, как оказалось после измельчения, из одной фазы. Испытание в реакции сочетания, основанной на взаимодействии анилина и нитробензола, не показывает образования феназина.

#### Пример введения ТМА(ОН) №8

Данный пример по введению ТМА(ОН) подобен примеру №7 за исключением того, что суспензия содержит 262,4 г прокаленного и протонированного ZSM-5, 211,4 г 25%-ного водного раствора ТМА(ОН) и 262 мл деионизованной воды. Ионный обмен проводят при 40 °С в течение трех часов. Остаток на фильтре после ионного обмена сушат в вакуумном эксикаторе в течение ночи при комнатной температуре в отсутствие продува азотом. Затем подсушенный остаток на фильтре сушат в вакуумном эксикаторе при 35°C в течение 2,5 часов с использованием продува азотом. С целью введения в ZSM-5 20% ТМА(ОН) добавляют 413,8 г 25%-ного водного раствора ТМА(ОН) в сосуде, присоединенном к системе, подобной роторному испарителю. Температуру в горячей водяной бане поддерживают на уровне примерно 35°C, и проводят сушку/выпаривание в течение примерно 2,5 часов при вакуумметрическом давлении от 8 до 38 мм рт.ст. Высушенное вещество извлекают из сосуда и переносят в плоскую чашку для дальнейшей сушки в вакуумном эксикаторе. Сушку в вакуумном эксикаторе проводят при 40°C в течение примерно трех часов. Полученное высушенное вещество не жесткое, легко измельчается и состоит, как оказалось после измельчения, из одной фазы. Испытание в реакции сочетания, основанной на взаимодействии анилина и нитробензола, не показывает образования феназина.

Приведенные выше примеры показывают, что количество остаточной воды в заполненном цеолите является критическим параметром для успешного введения. Сушка материала до состояния в каналах цеолита за пределами дигидрата будет вызывать коллапс структуры. Установлено, что для получения оптимального введения количество остаточной воды в ZSM-5 должно быть в пределах, соответствующих интервалу от пентагидрата до тригидрата.

#### Например:

Для того чтобы избежать опасности структурного коллапса, при намеченном введении 20% основания минимальное количество остаточной воды должно составлять примерно 7,9%, в то время как при 25% содержании основания минимум составляет примерно 9,9%.

Оптимальный верхний предел содержания остаточной воды в основании, введенном в цеолит, должен соответствовать пентагидрату. В случае введения 20% основания это соответствует максимальному содержанию остаточной воды в 19,8%, а в случае введения 25% максимальное содержание остаточной воды составляет примерно 24,7%. Полагают, что за пределами указанных величин потребуется дополнительная сушка нагруженного цеолита в процессе реакции сочетания, что будет повышать время цикла.

#### Оценка времени сушки

Время сушки трудно фиксировать из-за различий в применяемых методах выпаривания и окончательной сушки. Однако из нескольких примеров (4, 6, 7 и 8) ясно, что существуют две разные стадии сушки. Одна является первой "быстрой" стадией, когда из заполненного цеолита высвобождается несвязанная вода до тех пор, пока во внутрикристаллических каналах не будет достигнут ее уровень в более стабильной гидратной форме.

Как только образуется октагидрат, время сушки сокращается, так как затем удаляется связанная вода из кристаллов TMA(OH). Это вторая "медленная" стадия сушки. Представляется, что время диффузии воды из структуры цеолита не настолько критично, как при высвобождении воды из кристаллов основания. Оценка среднего времени сушки в  
5 примере введения №8 показывает, что на первой стадии скорость сушки составляет примерно 1,107 г/мин, в то время как на второй стадии скорость составляет примерно 0,5 г/мин.

#### Реакция сочетания

Проводят ряд экспериментов с реакцией сочетания для оценки различных методов  
10 введения, соотношения анилина и нитробензола, давления и температуры. В последующем обсуждении, за исключением нескольких случаев, внимание будет сосредоточено на материалах с хорошим введением, так как нагруженные материалы с частичным структурным коллапсом дают минимальные улучшения селективности по продукту.

15 В ходе экспериментов отмечено, что даже в условиях хорошего перемешивания цеолит имеет тенденцию оседать на дно реактора в случае низких величин отношения анилина к нитробензолу. Следует отметить, что ZSM-5 имеет относительную плотность 1,8. В ряде испытаний с различными апротонными растворителями установлено, что отношение  
20 высоты реакционной смеси к диаметру реактора и массовое содержание твердых веществ являются важными факторами для получения хорошо перемешанной суспензии анилина и TMA(OH)/ZSM-5. В случае 500-мл реактора замечено, что хорошо перемешанную суспензию, из которой твердые вещества не оседают, можно получить при отношении  
25 высоты реакционной смеси к диаметру >0,79 при содержании твердых веществ не более 50 мас.%, где большую часть составляет загрузка цеолита. Кроме того, замечено, что простое перемешивание прокаленного ZSM-5 и анилина в водном растворе TMA(OH) не  
30 дает устойчивой суспензии. Даже при низкой концентрации суспензии анилин/ZSM-5 в суспензии при 70°C образуются агломераты крупных частиц. Иногда при усилении агломерации частиц образуется материал, имеющий клееподобную консистенцию с образованием "полосатой" структуры жидкой фазы. После получасового перемешивания  
35 такой "полосатый" материал явно будет осаждаться из раствора и прочно прилипать к стенкам реактора. Такое поведение не наблюдается в случае суспензии анилина и ZSM-5, содержащего TMA(OH), когда суспензии устойчивы в течение нескольких дней без заметного оседания. Следовательно, простое добавление цеолита к смеси анилина и TMA(OH) не оказывает такого же действия, как нагруженный ZSM-5.

40 Неустойчивость суспензии также может быть вызвана выщелачиванием TMA(OH). В отдельном эксперименте к суспензии TMA(OH)/ZSM-5 добавляют 1-метил-2-пирролидинон. Такое добавление приводит к тому, что суспензия становится неустойчивой и проявляется эффект, подобный описанному выше. Предполагается, что 1-метил-2-пирролидинон экстрагирует TMA(OH) из цеолитной матрицы. Поэтому хорошая суспензия анилина и  
45 TMA(OH)/ZSM-5 указывает на отсутствие выщелачивания TMA(OH), и также подразумевается, что образовавшаяся TMA-соль иона анилина оказывается во внутрикристаллических порах цеолита.

Далее приводятся примеры реакций сочетания, начиная с примеров 1 и 2, относящихся к исследованию устойчивости суспензии. Все реагенты используют в том виде, в каком  
50 получают, если не указано иное, и выход определяют методом ВЭЖХ, как указано. 4-NDPA и 4-NODPA присутствуют в свободной форме или в виде своих солей.

#### Реакция сочетания, пример 1

##### Устойчивость цеолитной суспензии

Добавляют 16,0 г 20 мас.% TMA(OH) на ZSM-5 к 15,9 г анилина. При энергичном  
50 перемешивании при 500 об/мин получают хорошую суспензию цеолита. После перемешивания в течение нескольких минут мешалку останавливают и проводят исследование устойчивости суспензии. Получают, что в случае отношения высоты реакционной смеси к диаметру реактора 0,79 или выше суспензия может быть устойчива в

течение по меньшей мере 41 минуты.

Если снизить температуру до примерно 35-40°C, суспензия становится густой и перемешивается с трудом, однако суспензия остается устойчивой до тех пор, пока отношение высоты к диаметру превышает 0,79, и устойчива в течение по меньшей мере 41  
5 минуты, прежде чем наблюдается заметное оседание цеолита. При повышении температуры снова до 70°C или выше суспензия разжижается и перемешивается легче, и устойчивость суспензии сохраняется до тех пор, пока отношение высоты реакционной смеси к диаметру превышает 0,79.

Реакция сочетания, пример 2

10 Применение апротонных растворителей

Анилин/пиридин

В смеси 8,1 г пиридина, 8,4 г анилина и 5,1 г 20 мас.% TMA(OH), содержащегося в ZSM-5, устойчивость при температуре выше 58°C плохая. При температуре ниже 58°C суспензия со взаиморастворимыми анилином и пиридином устойчива. При температурах  
15 выше 58°C TMA(OH), содержащийся в ZSM-5, выпадает из фазы и образует отдельную вязкую клееподобную структуру, с которой реакция сочетания может проходить с трудом.

Анилин/октан

Получают смесь из 8,0 г октана, 8,3 г анилина и 4,9 г 20% TMA(OH). Октан и анилин в основном растворяются друг в друге при температуре 70°C, являющейся типичной  
20 температурой для реакции сочетания. Однако когда к горячей смеси анилина и октана постепенно добавляют ZSM-5, содержащий TMA(OH), октан выделяется, образуя верхний слой, а анилин остается с ZSM-5, содержащим TMA(OH). Температура падает. Когда температуру повышают, объем октановой фазы увеличивается, и ZSM-5, содержащий TMA(OH), густеет до вязкой клееподобной структуры в виде отдельной фазы. В этот  
25 момент реакция сочетания с нитробензолом происходит с трудом.

Добавление деионизованной воды вызывает образование трех фаз, а именно водной фазы, где концентрируется большая часть ZSM-5, содержащего TMA(OH), анилиновой фазы и октановой фазы.

1-Метил-2-пирролидинон/анилин

30 Функцию растворителей, подобных описанным выше, можно представить как функцию растворителей для экстракции, удаляющих TMA(OH), заключенный в цеолитной матрице. Например, в смеси 8,1 г 1-метил-2-пирролидинона, 8,4 г анилина и 4,8 г 25%-ного водного TMA(OH) имеется полная смешиваемость при комнатной температуре. При таких  
35 высоких температурах, как 75°C, смесь сохраняется в виде одной фазы. В таких условиях реакция сочетания между анилином и нитробензолом протекает с обычной скоростью.

В другом примере 5,1 г 20% TMA(OH), содержащегося в ZSM-5, добавляют к 8,0 г 1-метил-2-пирролидинона и 8,1 г анилина. Полученная суспензия устойчива при 65°C. За  
40 пределами 65°C частицы ZSM-5 выделяются из фазы и образуют густое вещество, имеющее консистенцию вязкой клееподобной структуры, как и в предыдущих примерах.

В другом примере 4,1 г прокаленного и протонированного ZSM-5 загружают в смесь 16,0 г 1-метил-2-пирролидинона и 15,9 г анилина. Оказывается, что такая суспензия устойчива при 70°C до момента, когда добавляют 25%-ный водный раствор TMA(OH),  
45 после чего цеолит отделяется в виде вещества с вязкой клееподобной структурой.

Результаты, полученные в примере 2, показывают, что некоторые растворители промотируют экстракцию органического основания из нагруженного ZSM-5, но анилин, как  
оказывается, не экстрагирует основание из ZSM-5. Однако оседание твердых веществ может стать заботой, если в случае только одного растворителя анилина отношение  
50 высоты реакционной смеси к диаметру реактора меньше 0,79. Могут подойти другие растворители, которые не экстрагируют основание из ZSM-5.

Реакция сочетания, пример 3

Проводят ряд реакций сочетания для того, чтобы показать влияние количества TMA(OH). Используемые стадии реакции подобны стадиям, описанным в патенте США

№5453541, за некоторыми исключениями. Первым исключением является реактор, имеющий такие размеры, что отношение высоты реакционной массы к диаметру реактора превышает 0,79, и имеется симметричная внутренняя перегородка для уменьшения образования завихрений. Вторым исключением является загрузка реактора сухим твердым

5 веществом, полученным в некоторых из приведенных выше примеров, содержащим ZSM-5 с введенным TMA(OH). Перед загрузкой твердого вещества в жидкость в реакторе включают мешалку с высокой скоростью, как правило, от 200 до 500 об/мин, и подают тепло для достижения температуры суспензии, типичной для скорости реакции сочетания с

10 нитробензолом по типу "голова к хвосту". Твердое вещество добавляют постепенно с тем, чтобы предотвратить образование комков. Это осуществляют путем придания вибрирующего движения твердому веществу при загрузке в реактор, и таким образом, чтобы твердое вещество равномерно распределялось по поверхности реакционной среды. Сушка основания не является необходимостью, так как TMA(OH), введенный в ZSM-5, соответствует очень небольшим количествам воды.

15 Как правило, когда твердое вещество получают так, как описано выше, степень гидратации TMA(OH), введенного в цеолит, в начале реакции составляет менее примерно 5 моль воды на моль гидроксида тетраметиламмония. Для сравнения, когда исходят из 25% TMA(OH), смесь необходимо подсушить до содержания воды от 15 моль до примерно 5

20 моль на моль TMA(OH), прежде чем реакция может происходить. Поэтому во всех реакциях сочетания анилина и нитробензола по типу "голова к хвосту" с использованием TMA(OH), введенного в цеолит, время сушки основания резко сокращается, или сушка устраняется полностью, и добавление нитробензола можно начинать сразу же после того, как в

25 реактор будет добавлен весь цеолит, содержащий TMA(OH). Когда добавляют нитробензол, можно включать вакуумную систему и поддерживать давление 70 мм рт.ст. или около этого для дальнейшего удаления воды.

Таблица I показывает пример типичного ведения процесса. Таблица I также показывает распределение продуктов реакции по сравнению с ведением процесса, в который не

включают ZSM-5, содержащий TMA(OH) (Si/Al=0 и введение TMA(OH) 0%).

Молярные отношения AN/NB в случае описанных выше реакций сочетания являются

30 высокими. Это имеет место из-за того, что цеолит оседает, когда используются более низкие отношения. Для реакций, суммированных в таблице I, отношение высоты реакционной смеси к диаметру реактора приближается к 2 при содержании твердых веществ в интервале от 6,3% до 13,6%. Такое содержание твердых веществ является очень низким, и поэтому предполагается использование растворителей/разбавителей для

35 снижения отношения AN/NB при сохранении суспензии.

Как показано в примере 2 реакции сочетания, некоторые растворители могут экстрагировать основание из цеолита. Однако обнаружено, что если используется критическое отношение высоты к диаметру, можно использовать низкое отношение AN/NB. Найдено, что такое отношение составляет примерно 0,79.

40

Таблица I. Сочетание анилина и нитробензола с использованием TMA(OH), введенного в ZSM-5											
% -тв. в-в в суспензии	Si/Al	Введение TMA(OH), мас. %	Мол. отношение анилина к нитробензолу	Мол. отношение нитробензола к основанию	Темп. °C	Давление, мм рт.ст.	Полученные продукты, мас. %				
							4-NODPA	4-NDPA	T-Azo	Феназин	
6.31	50	21	21	3.1	70	60	86.57	13.43	0	0	
7.54	50	20	34.4	1.68	70	60	87.39	12.61	0	0	
13.6	50	25	23.3	1.01	70	60	91.11	8.89	0	0	
0	0	0	26	1.9	70	60	94.22	4.62	0.74	0.42	

45

T-Azo обозначает транс-азобензол

#### Реакция сочетания, пример №4

50 С использованием описанной выше процедуры и при введении в ZSM-5 свыше 25 мас. % TMA(OH) распределение продуктов реакции показывает заметное содержание транс-азобензола и феназина. Это является признаком коллапса структуры в цеолитном материале и служит доказательством того, что высушенный твердый продукт, как оказывается, содержит две отдельные твердые фазы. Результат реакции сочетания

показан в таблице II.

Таблица II.  
Сочетание анилина и влияние коллапсированного цеолита

Отношение Si/Al	150
Мас.% TMA(OH)	29
Мол.отн. анилин/нитробензол	7,8
Мол.отн. нитробензол/основание	1,97
Температура, °C	70
Давление, мм рт.ст.	82
4-NODPA, мас.%	75,63

#### 10 Реакция сочетания №5

Следуя стадиям реакции, указанным в примерах реакции сочетания, приведенных выше, используют высокую степень введения TMA(OH), но меньшее молярное отношение анилина к нитробензолу и меньшее молярное отношение нитробензола к основанию. Таблица III показывает результат эксперимента, и хотя степень введения относительно высокая, не имеется существенного структурного коллапса в структуре цеолита, и это доказывается образованием феназина в очень небольшом количестве при не поддающемся определению количестве азобензола. Очень высокое отношение 4-NODPA к 4-NDPA является показателем очень существенного восстановления во время цикла гидрирования, так как 4-NODPA гидрируется значительно легче и быстрее, чем 4-NDPA.

Таблица III.  
Сочетание анилина и нитробензола

Мас.% TMA(OH)	28
Мол.отн. анилин/нитробензол	5,9
Мол.отн. нитробензол/основание	1,05
Температура, °C	70
Давление, мм рт.ст.	70
Моль 4-NODPA/моль 4-NDPA	123,5
Мас.% феназина	0,04
4-NDPA	8,96
t-Azo	11,83
Феназин	3,58

#### 30 Реакция сочетания №6

Применение сухого органического основания, заключенного в или введенного в цеолитную матрицу, такую как ZSM-5, может изменить ход реакции по сравнению с описанным в патенте Stern для сочетания анилина и нитробензола. Преимуществами использования органического основания, заключенного в цеолитную матрицу, являются: 1) высокая селективность и 2) значительное уменьшение или исключение образования азобензола и полное исключение образования феназина. Фигура 4 показывает кинетический путь с использованием TMA(OH), введенного в ZSM-5. Таблица IV представляет данные, относящиеся к типичному проведению реакции сочетания по такой процедуре.

Таблица IV.  
Сочетание анилина и нитробензола

Мас.% TMA(OH)	20	20
Мол.отн. анилин/нитробензол	7,6	7,6
Мол.отн. нитробензол/основание	1,05	1,05
Температура, °C	70	70
Давление, мм рт.ст.	70	70
Моль 4-NODPA/моль 4-NDPA	57,85	79,96
Мас.% феназина	0	0
Мас.% азобензола	0	0
Конверсия нитробензола	45	89,67
Селективность	100	100

#### 50 Реакция сочетания №7

В реакции сочетания в примере 6 используют материалы, полученные методами,

описанными в примере введения ТМА(ОН) №7. Если при введении не получают достаточного равновесия пор и заполнения как при легкой сушке в течение нескольких часов (48 часов), часть органического основания будет оседать на поверхности кристаллов цеолита. Типичными условиями являются высокий вакуум и высокая скорость

5 нагревания для быстрого выпаривания воды. Эффект осаждения ТМА(ОН) на поверхности кристаллов, являющийся результатом неадекватного равновесия, можно видеть в таблице V, показывающей наличие азобензола и более низкое молярное отношение 4-NODPA к 4-NDPA по сравнению с полученным при реакции сочетания в примере 6. Как указывалось ранее, важность достижения высокого молярного отношения 4-NODPA к 4-NDPA состоит в том, что требуется меньшее время для гидрирования таких солей тетраметиламмония.

Таблица V.  
Сочетание анилина и нитробензола

Мас.% ТМА(ОН)	20
Мол.отн. анилин/нитробензол	7,6
Мол.отн. нитробензол/основание	1,05
15 Температура, °C	70
Давление, мм рт.ст.	70
Моль 4-NODPA/моль 4-NDPA	31,68
Мас.% феназина	0
Мас.% азобензола	0,15
20 Конверсия нитробензола	95,41
Селективность	98,65

#### Реакция сочетания №8

Заключенное в цеолите органическое основание содержит небольшое количество влаги. На практике это количество эквивалентно примерно дигидрату органического основания.

25 Предполагается, что гидратная вода в количестве меньше дигидрата может вызвать коллапс структуры цеолита. Поскольку количество воды мало, реакцию сочетания можно проводить при повышенном давлении (удалять воду не требуется), при котором возможен более прямой одностадийный процесс получения 4-ADPA. Таблица VI показывает пример сравнения влияния низкого и высокого давления, где в случае примерно одинаковой конверсии при обоих давлениях получают похожие значения селективности.

Таблица VI.  
Сочетание анилина и нитробензола

Мас.% ТМА(ОН)	20	26,7
Мол.отн. анилин/нитробензол	7,6	7,89
Мол.отн. нитробензол/основание	1,05	1,05
35 Температура, °C	70	90
Давление, мм рт.ст.	70	200
Моль 4-NODPA/моль 4-NDPA	57,81	55,53
Конверсия нитробензола	45,94	42,4

#### Термогравиметрический анализ (ТГА)

40 Проводят ТГА ZSM-5, содержащего ТМА(ОН), для характеристики содержания ТМА(ОН) и проверки количества осажденного ТМА(ОН). Кроме того, проводят ТГА ZSM-5 (фиг.6), 25 мас.% ТМА(ОН) (фиг.7) и пентагидрата ТМА(ОН) (фиг.8) для получения основы для сравнения и анализа. Фигуры 9, 10 и 11 представляют типичные кривые ТГА ZSM-5 с введенным ТМА(ОН) при его содержании 10%, 15% и 25% соответственно. Фигуры 7-11

45 также представляют кривые производных кривых зависимости мас.% от температуры для четкого выявления пиковых температур.

Все хорошие нанесенные образцы, т.е. полученные образцы, которые не показывают видимый структурный коллапс, имеют характеристические ТГА-спектры с узким высокотемпературным (выше примерно 150°C) интервалом мультиплетных

50 пиков ( $\beta$ -пики). Пики в температурном интервале от 25 до примерно 150°C ( $\alpha$ -пики) интерпретируются как количество воды, сорбированной при работе с образцом и его переносе, и небольшие количества от разложения ТМА(ОН). Количество воды в полученном таким образом ТМА(ОН)/ZSM-5, как правило, характеризуется как

напоминающее пентагидрат. Оценки по ТГА-спектру предполагают 4,5-гидрат. Пики, имеющие место после 150°C, как правило, в интервале температуры до 180°C (называемые  $\beta$ -пиками), соответствуют, главным образом, разложению ТМА(ОН), поскольку при таких температурах большая часть воды десорбирована. Следовательно, потеря массы при таком температурном режиме приблизительно равна потери массы в  $\beta$ -пиках. Наличие мультиплетных пиков при высокотемпературном режиме ( $\beta$ -пики) может быть вызвано или диффузией или различием в энергии активации разложения ТМА(ОН) в цеолите (гетерогенная поверхность). Присутствие устойчивых гидратов ТМА(ОН) при таких температурах также может объяснить существование мультиплетных  $\beta$ -пиков.

ТГА-спектр водного 25 мас.% раствора ТМА(ОН) показывает два разных пика, что наводит на мысль, что активация разложения ТМА(ОН) зависит от количества присутствующей воды. Температура разложения более высокого пика (152°C) соответствует менее гидратированной форме ТМА(ОН). ТГА-спектр пентагидрата похож на спектр 25 мас.% раствора ТМА(ОН), за исключением того, что  $\beta$ -пиком являются 132°C (на 20°C ниже, чем для 25 мас.% раствора ТМА(ОН)). Такое различие  $\beta$ -пиковых температур можно объяснить разложением большей части устойчивой формы гидрата ТМА(ОН). В случае пентагидрата из ТГА-спектра можно заключить, что наиболее устойчивым гидратом при  $\beta$ -пике является ТМА(ОН) $\cdot$ 2,3H<sub>2</sub>O. Вероятно, 2,3 моль H<sub>2</sub>O на моль ТМА(ОН) является нижней границей оценки, поскольку некоторое количество ТМА(ОН) могло разложиться при температуре ниже 152°C, хотя эта величина не может очень сильно отклоняться от фактической величины. Подобным образом, для 25 мас.% ТМА(ОН) наиболее устойчивым гидратом является ТМА(ОН) $\cdot$ 3,3H<sub>2</sub>O.

Температуры  $\alpha$ -пиков для "свободного" ТМА(ОН), как видно на фиг.7, существенно не изменяются. Например, для 25 мас.% ТМА(ОН) или 15,2 моль H<sub>2</sub>O  $\alpha$ -пиковая температура составляет 80°C, в то время как для пентагидрата она составляет 75°C с плечом при примерно 89°C.  $\alpha$ -Пик можно интерпретировать как выпаривание несвязанной (или "избыточной") воды с небольшими количествами от разложения ТМА(ОН). Такие величины также подразумевают, что как только несвязанная вода выпарится, полученный гидрат разлагается значительно труднее, особенно, если это низшая гидратная форма. Из более высоких  $\beta$ -пиковых температур, как видно из приведенной далее таблицы VII и фиг.9-11 для ТМА(ОН)/ZSM-5 в сравнении со свободным ТМА(ОН), можно предположить, что или ТМА(ОН) существует в своем "почти безводном состоянии", или что полученный ТМА(ОН)  $\cdot$ xH<sub>2</sub>O прочно связан во внутрикристаллических каналах ZSM-5, или то и другое, где x является малой величиной, вероятно <2,3. Следует отметить, что так как нагруженный ZSM-5 выдерживает сушку, может происходить структурный коллапс, так как температура падает. Но несмотря на такой структурный коллапс,  $\beta$ -пиковая температура, тем не менее, высокая, что указывает на прочно связанный ТМА(ОН).

№ образца	$\alpha$ -пиковая температура, °C	Потеря массы $\alpha$ , %	$\beta$ -пиковая температура °C	Потеря массы $\beta$ , %	% введения ТМА(ОН)
1	67, 100	15,62	181	27,6	26,8
2	81	22,47	188	25,98	28
3	80	22,63	187	25,31	23,7
4	72, 112	17,99	178	22,61	21,4

#### Инфракрасная спектроскопия (ИК)

Получают ИК-спектры как прокаленного (протонированная форма), так и нагруженного ZSM-5, приведенные на фигуре 12. Образцы для ИК не обезгаживают, так что абсорбционная вода видна на ИК-спектрах. Как правило, это имеет место при 3450 и 1640 см<sup>-1</sup>, где физически адсорбированная вода находится на кислородном каркасе. В действительно обезгаженном материале протонированная форма будет показывать структурные (или каркасные) гидроксильные группы при 3745 см<sup>-1</sup> для концевой силанола (SiOH), показывающего очень слабую кислотность, и другую ИК-полосу при 3610 см<sup>-1</sup> для



групп Si-OH-Al, показывая очень сильную кислотность.

При сравнении ИК-спектров нагруженного и ненагруженного цеолита видно, что несколько ИК-полос нагруженного материала проходят выше полос, соответствующих ненагруженному материалу. Новые ИК-полосы представляют валентные колебания СН для  $\text{CH}_3$  в  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$  при 3030 и 2930  $\text{cm}^{-1}$  и изгиб  $\text{CH}_3$  при 1477 и 1410  $\text{cm}^{-1}$ . Такие ИК-полосы предполагают наличие ТМА(ОН). Другие ИК-полосы при 750, 950 и 2400  $\text{cm}^{-1}$ , хотя и относительно небольшой интенсивности, в данный момент в спектре не описаны, и не имеется интерпретации, относящейся к указанным полосам.

10

#### Формула изобретения

1. Способ получения композиции для применения в реакционной зоне в реакторе, где анилин вводят во взаимодействие с нитробензолом с получением промежуточного соединения для 4-аминодифениламина (4-ADPA), включающий

(а) ионный обмен с участием цеолита, имеющего внутренние каналы, содержащие основание, используемое в реакции, введенное в указанные каналы, причем размеры поперечного сечения указанных каналов таковы, что обеспечивается ограниченное переходное состояние в отношении реакции и улучшается селективность реакции в отношении указанного промежуточного соединения, путем приведения цеолита в контакт с водным раствором основания;

(б) сушку цеолита, извлеченного на стадии (а);

(с) добавление дополнительного количества основания в водном растворе к высушенному цеолиту со стадии (б), и получение суспензии цеолита; и

(д) извлечение цеолита из суспензии цеолита с нужным количеством введенного основания.

2. Способ по п.1, где цеолит представляет собой ZSM-5 и основание представляет собой тетраметиламмонийгидроксид [ТМА(ОН)], причем суспензию на стадии (с) получают путем добавления достаточного количества раствора ТМА(ОН) не более 28 мас.% к высушенному подвергнутому ионному обмену ZSM-5 при температуре не выше 40°C с получением загрузки ТМА(ОН) на ZSM-5 в количестве не более примерно 25 мас.%, которую сушат при температуре, не превышающей примерно 40°C, с получением цеолита ZSM-5 с введенным ТМА(ОН) с молярным отношением воды к основанию в введенном ТМА(ОН) от 2,0 до 5,0.

3. Способ по п.1 или 2, где количество твердых веществ в реакционной смеси не превышает 50 мас.% и отношение высоты к диаметру в реакторе превышает 0,79.

4. Способ получения промежуточных соединений для 4-ADPA, включающий взаимодействие анилина с нитробензолом в реакционной зоне, содержащей композицию, полученную в соответствии с п.1 или 2.

5. Способ конверсии промежуточного соединения, полученного способом по п.4, до 4-ADPA во второй реакционной зоне с помощью реакции каталитического гидрирования, или в одностадийном процессе в одной и той же реакционной зоне, используемой в способе по п.4, где анилин загружают в реакционную зону под давлением водорода.

6. Способ по п.5, включающий

(а) подготовку реакционной зоны посредством подачи композиции, полученной способом по п.1 или 2, содержащей сильное органическое основание, введенное в твердый носитель, и катализатора гидрирования, причем указанный твердый носитель содержит внутренние каналы с основанием;

(б) применение тока водорода при давлении, достаточном для форсирования конверсии нитробензола до промежуточных соединений для (4-ADPA) и дальнейшего гидрирования промежуточных соединений до 4-ADPA;

(с) загрузку в реакционную зону анилина и нитробензола в таком количестве, что молярное отношение анилина к нитробензолу в реакционной зоне не превышает 5,0 и молярное отношение нитробензола к сильному органическому основанию не превышает 18,0;

(d) проведение реакции гидрирования для конверсии нитробензола в 4-ADPA в одну стадию.

7. Способ получения алкилированного парафенилендиамина, включающий конверсию 4-ADPA, полученного по п.5 или 6, путем восстановительного алкилирования.

5 8. Способ по п.5 или 6, где реакцию гидрирования осуществляют в присутствии катализатора гидрирования, который находится отдельно от указанного основания, введенного в твердый носитель, и содержит по меньшей мере одно вещество из группы, в которую входят медь, серебро-оксид магния, медь-оксид церия, медь-оксид марганца, железо-оксид марганца, платина, никель, молибден, палладий, родий, рутений, иридий и осерненные благородные металлы, причем указанный металл находится на носителе, выбранном из группы, состоящей из оксида алюминия, пемзы, оксида кремния, активированного угля и углеродной сажи.

10 9. Способ по любому из пп.4-8, где количество твердых веществ в реакционной смеси не превышает 50 мас.% и отношение высоты к диаметру в реакторе превышает 0,79.

15

20

25

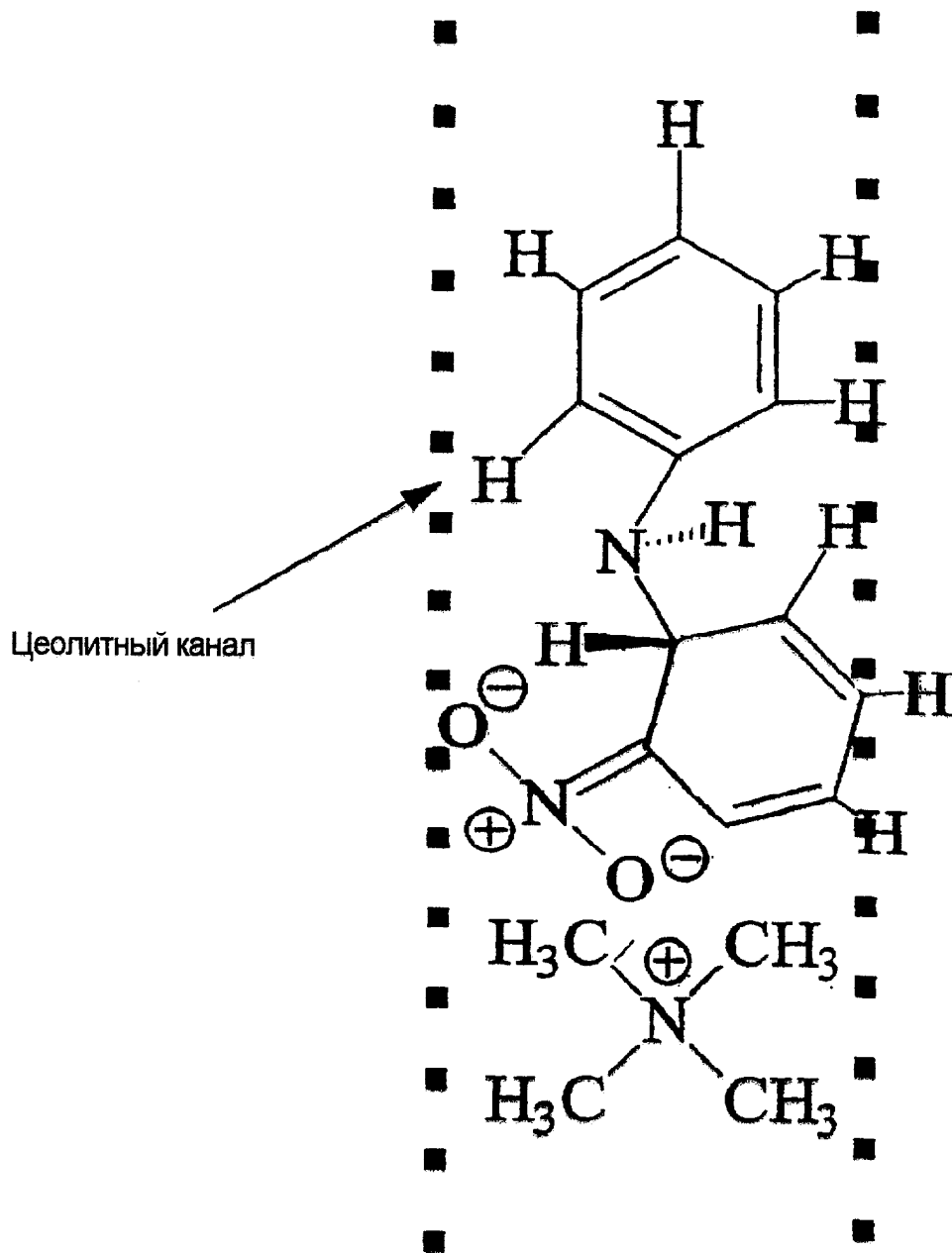
30

35

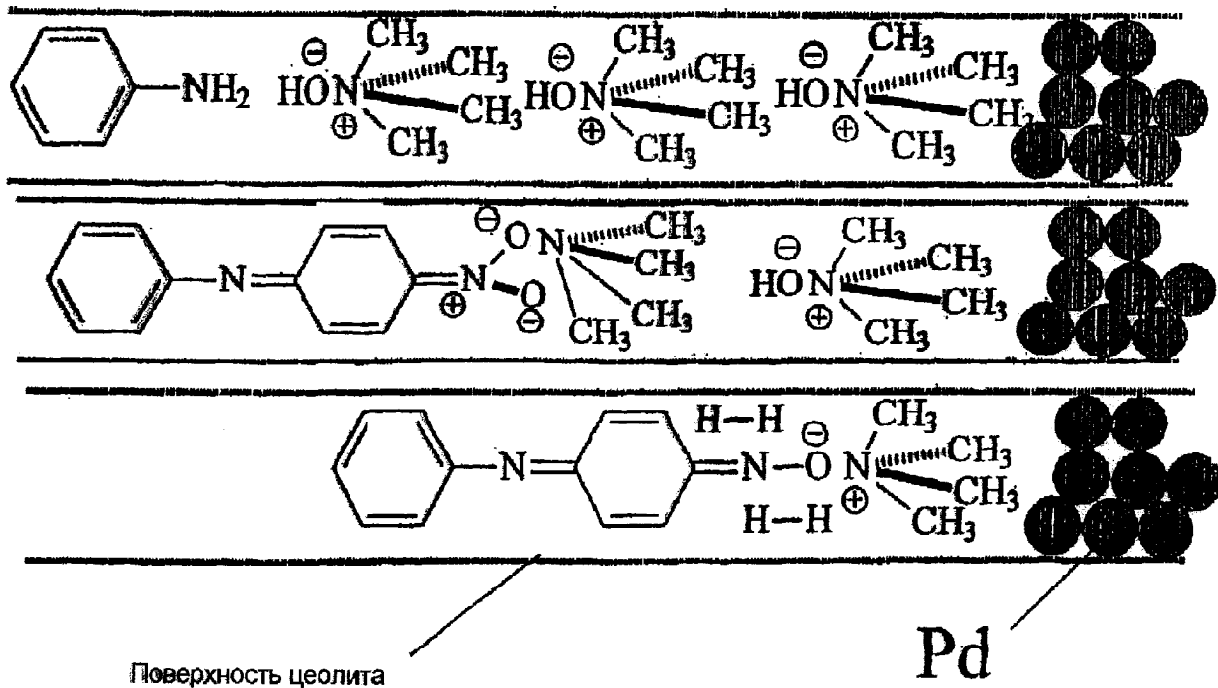
40

45

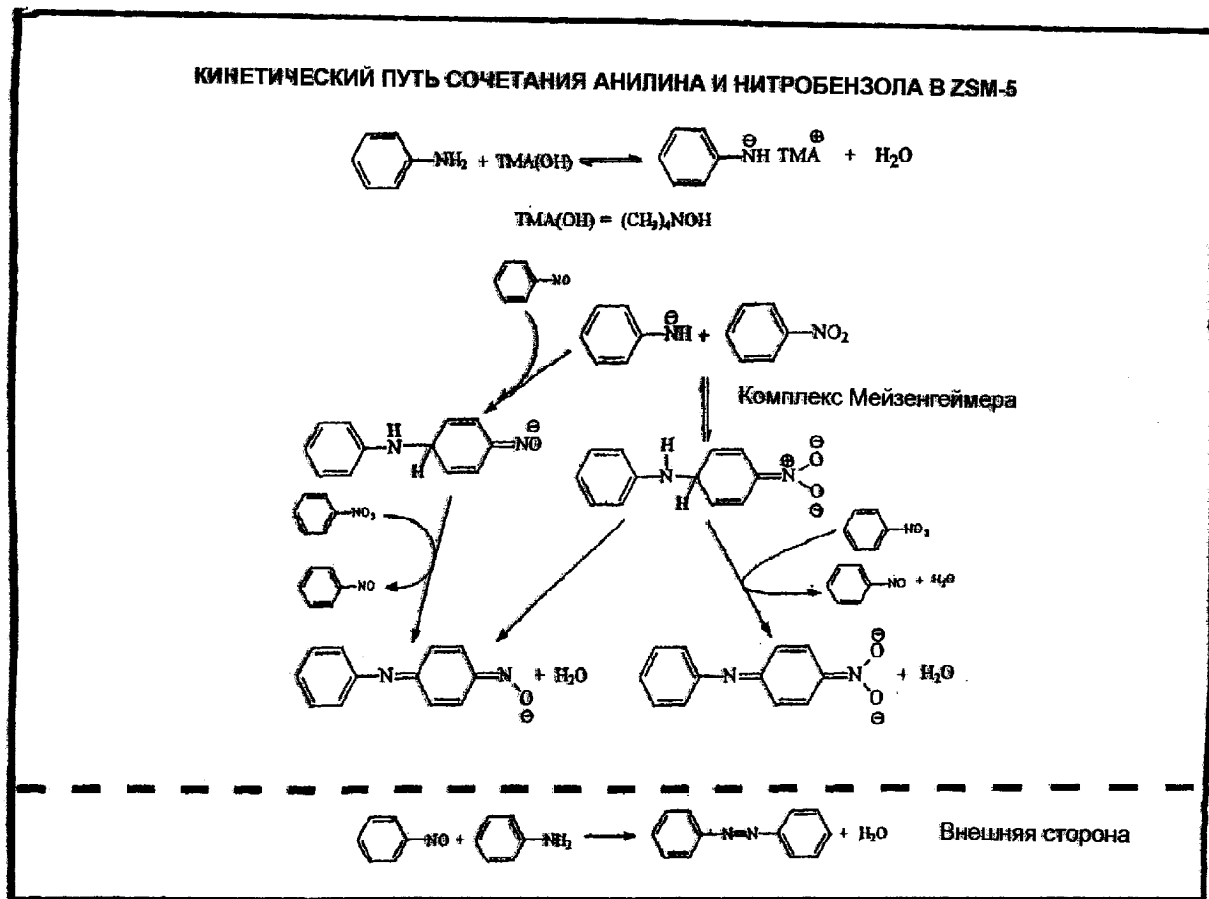
50



ФИГ. 2

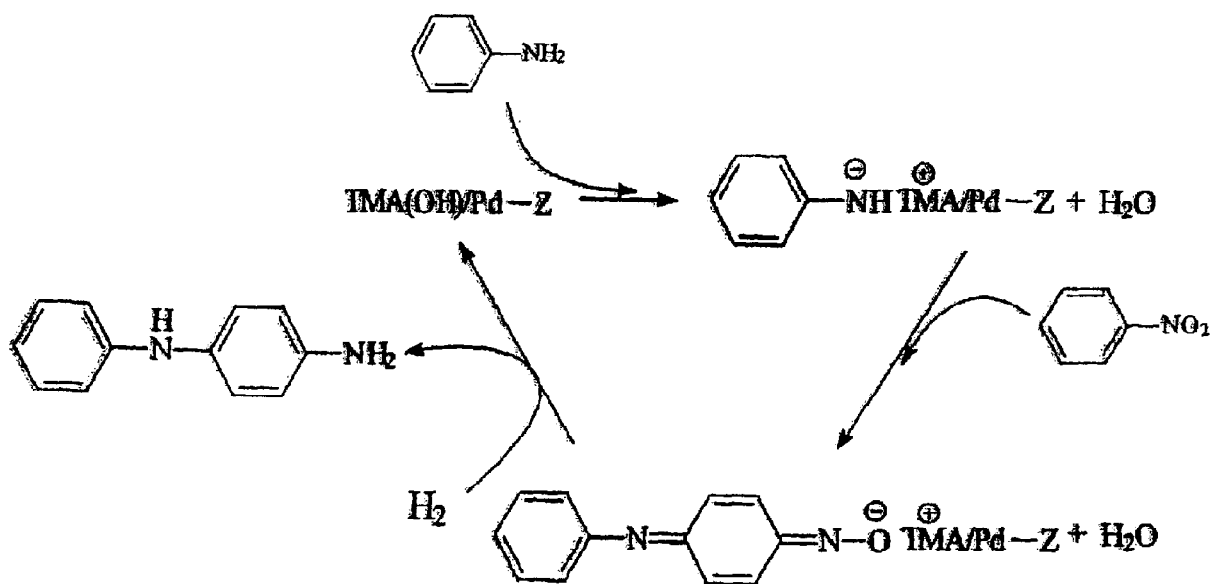


ФИГ. 3



ФИГ. 4

ОДНОСТАДИЙНЫЙ СПОСОБ - СПОСОБ В ОДНОМ РЕАКТОРЕ



**Pd-Z = Pd на ZSM-5**

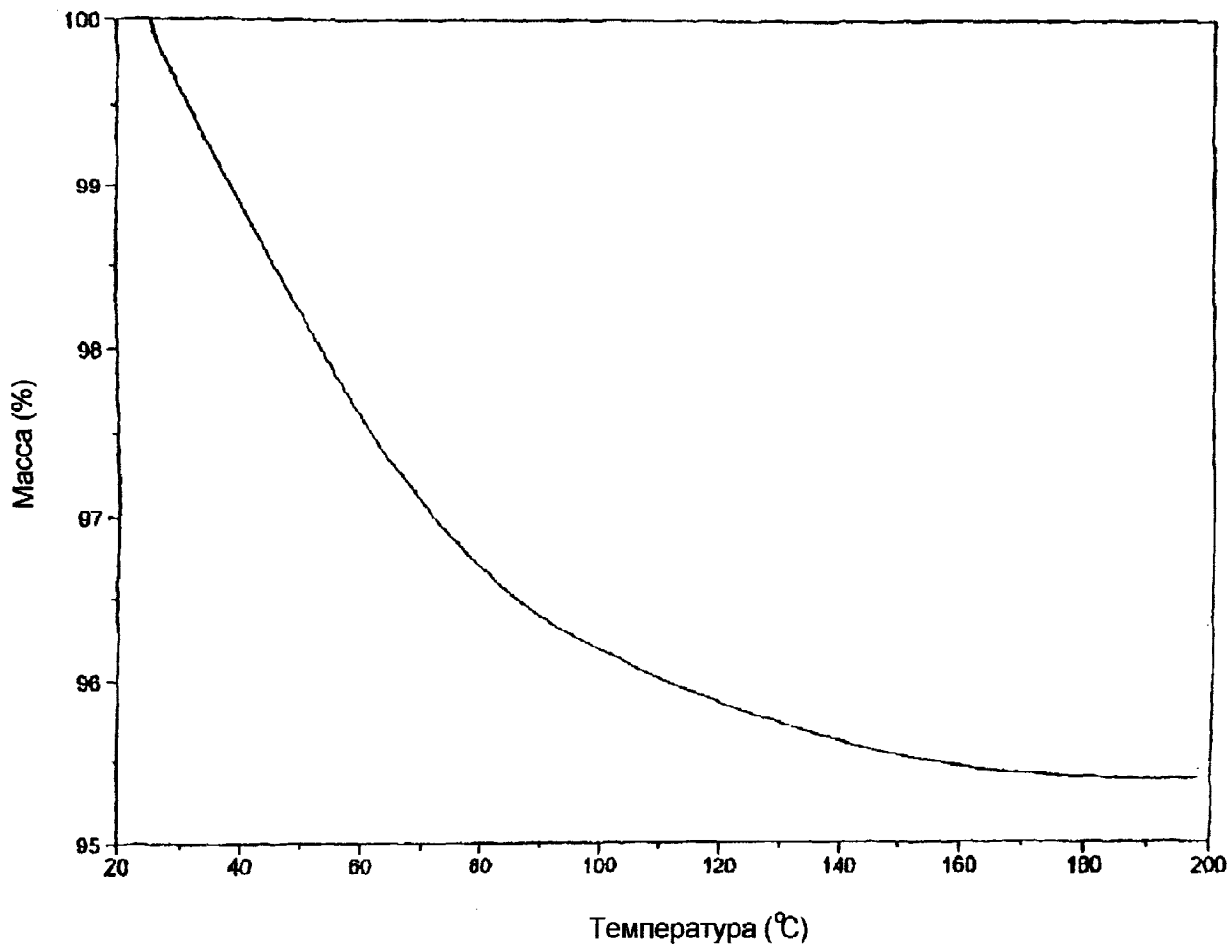
ФИГ. 5

Образец: цеолит ZSM-5

Величина: 12,6790 мг

Примечание: 5°/мин до 200°С

ТГА



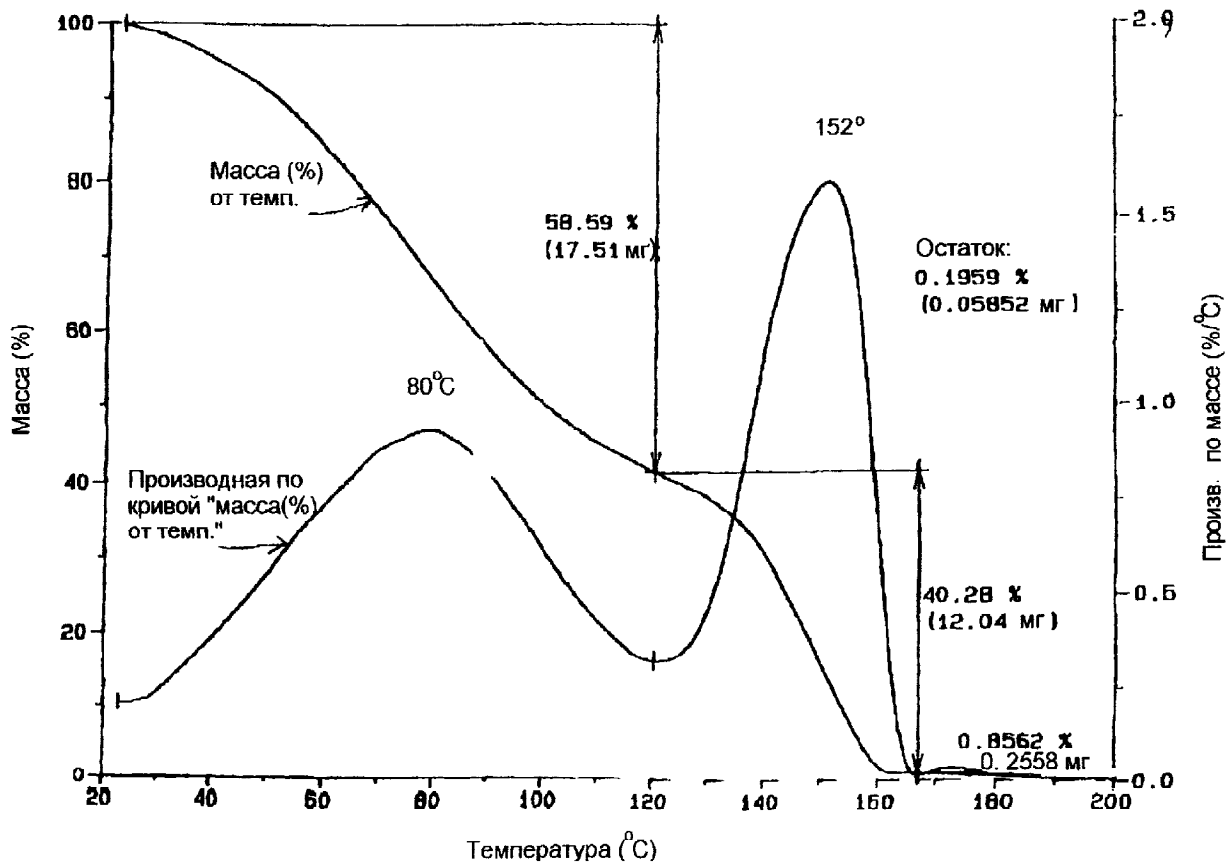
ФИГ. 6

Образец: водный 25ХТМАН

Величина: 29.8790 мг

Примечание: 5°/мин до 200°С

ТГА



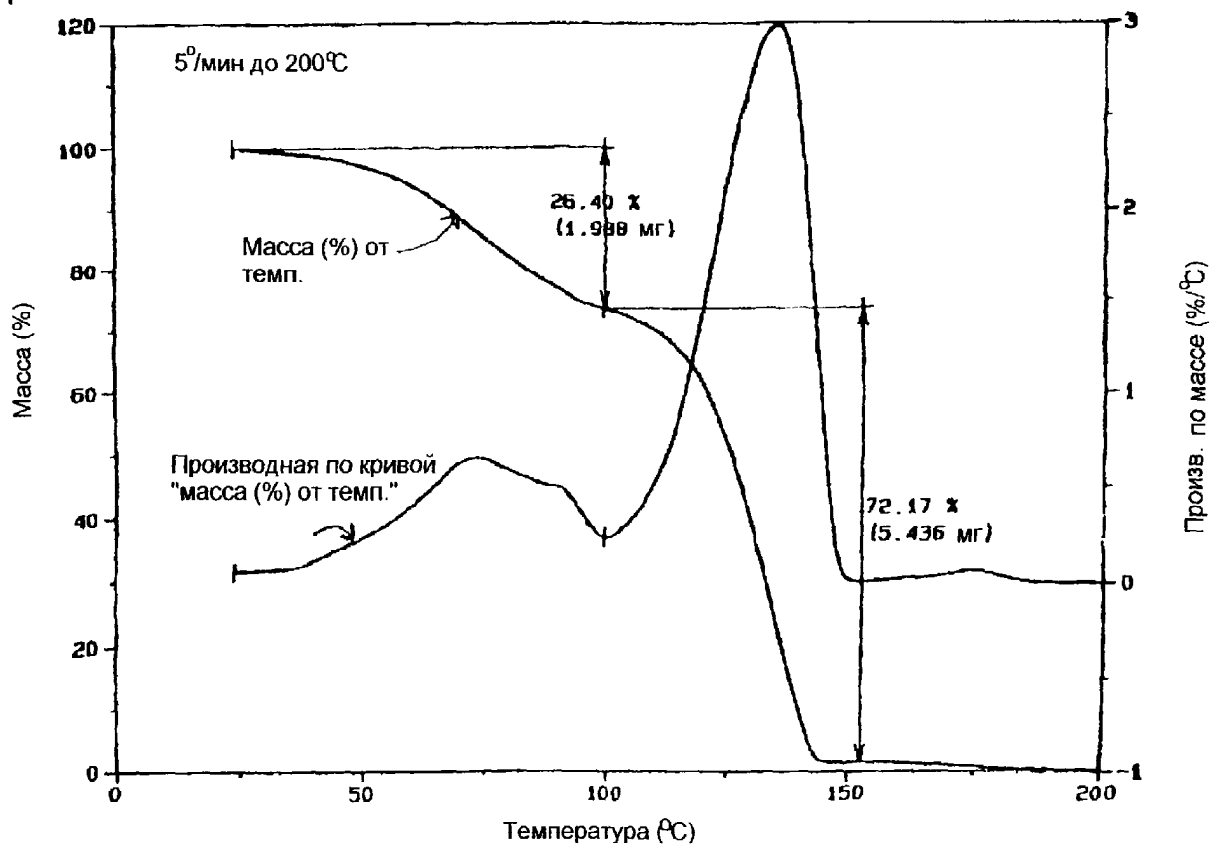
ФИГ. 7

Образец: Пентагидрат ТМАН

ТГА

Величина: 7.5320 мг

Примечание: 5°/мин до 300°С



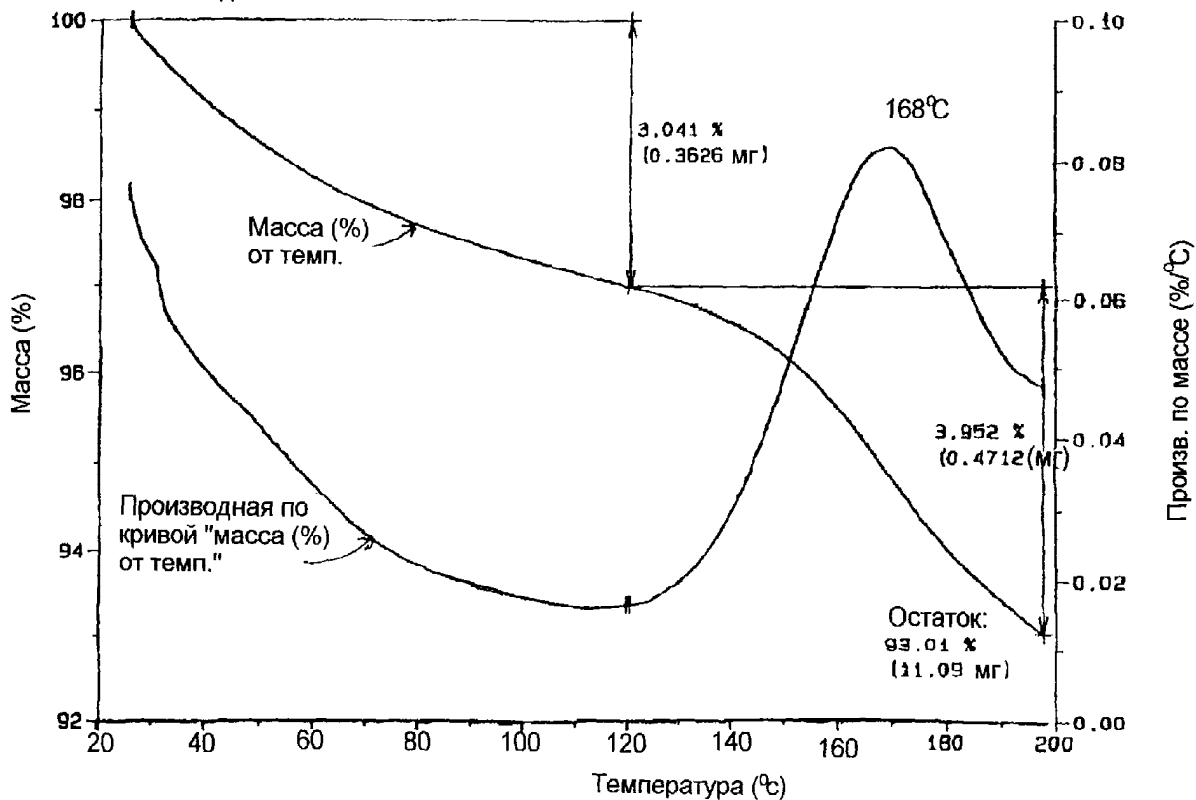
ФИГ. 8

ТГА

Образец: 10ХТМАН на цеолите ZSM-5

Величина: 11.9240 мг

Примечание: 5°/мин до 200°С

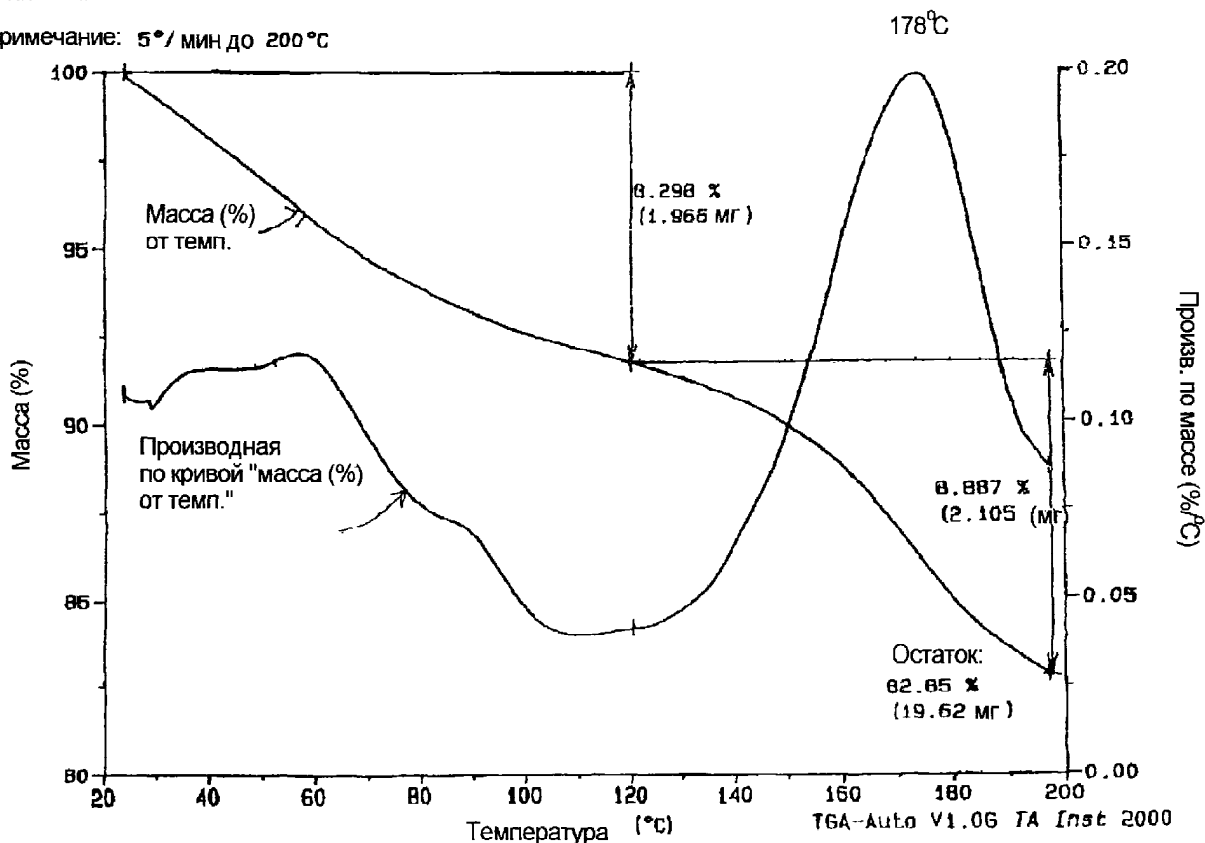


ФИГ. 9

Образец: 15% ТМАН на ZSM-5

Величина: 23.6870 мг

Примечание: 5°/мин до 200°С



ФИГ. 10

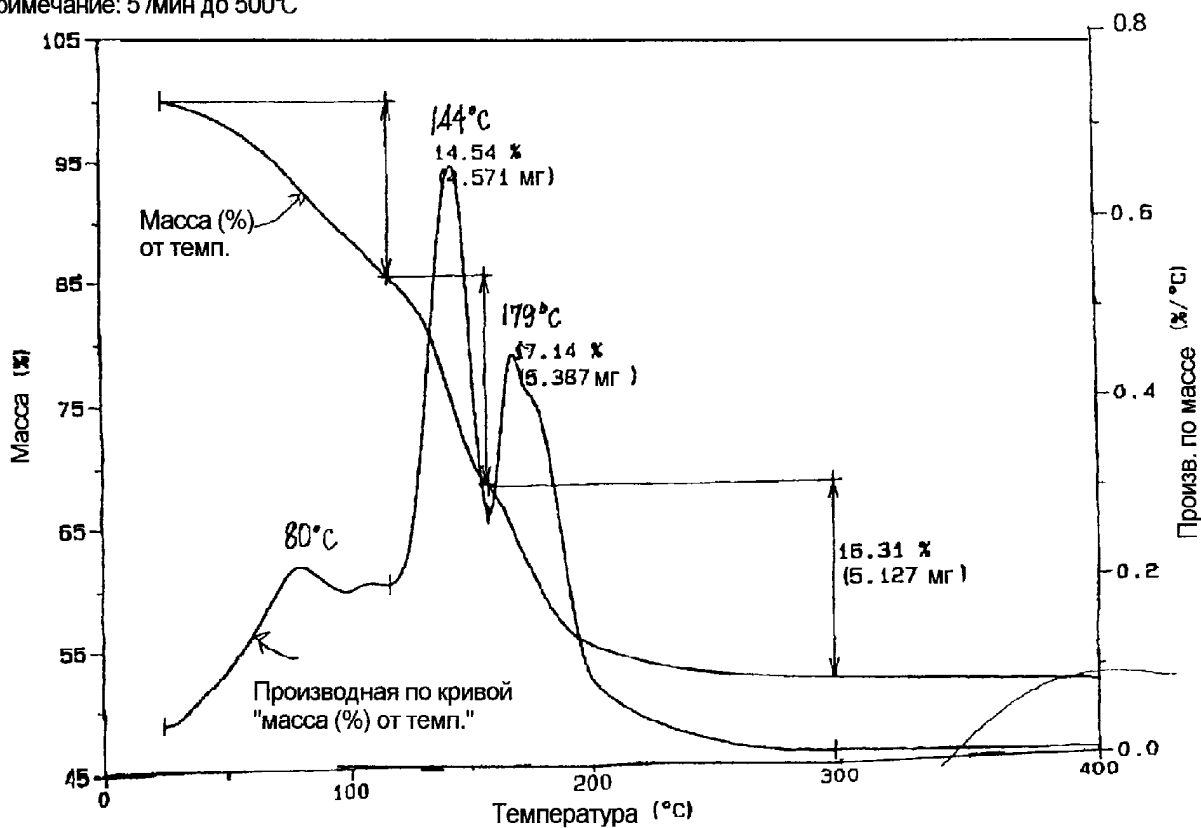


Образец: 25%ТМАН на ZSM-5

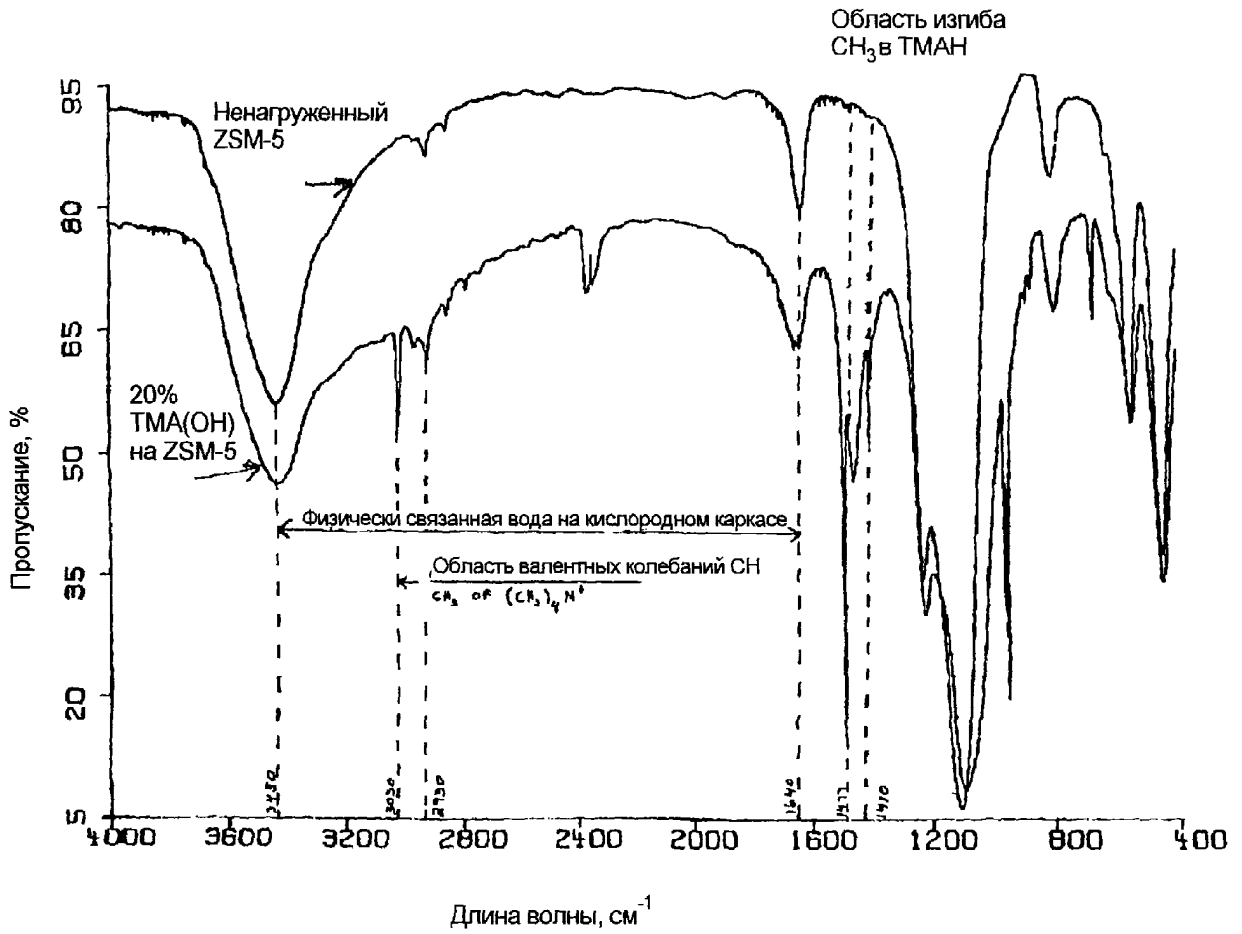
Величина: 31.4330 мг

ТГА

Примечание: 5<sup>о</sup>мин до 500<sup>о</sup>С



ФИГ. 11



ФИГ. 12