(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 373 720**

(51) Int. Cl.:
C07C 211/55 (2006.01)
C07C 209/36 (2006.01)
C07C 209/60 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **04738332 .8**
(96) Fecha de presentación: **02.07.2004**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1645555**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **12.04.2006**

(54) Título: **MÉTODO PARA LA PRODUCCIÓN DE 4-AMINODIFENILAMINA.**

(30) Prioridad:
04.07.2003 CN 03148566 04.07.2003 CN 03148195
04.07.2003 CN 03148194 04.07.2003 CN 03148191
04.07.2003 CN 03148565 04.07.2003 CN 03148200
04.07.2003 CN 03148198 04.07.2003 CN 03148196

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.02.2012

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.02.2012

(73) Titular/es:
JIANGSU SINORGCHEM TECHNOLOGY CO., LTD
ROOM 212, NO. 1, YAOCHENG AVENUE
TAIZHOU, JIANGSU 225300, CN

(72) Inventor/es:
WANG, Nongyue;
YU, Ruibiao;
MAO, Xiaohui;
FENG, Xiaogen y
CHENG, Qianwen

(74) Agente: **Tomas Gil, Tesifonte Enrique**

ES 2 373 720 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para la producción de 4-aminodifenilamina

Campo técnico

[0001] La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de 4-aminodifenilamina.
En particular, la presente invención se refiere a un proceso continuo para la preparación de 4-aminodifenilamina, este proceso usa nitrobenceno y anilina como materias primas, un catalizador básico complejo como catalizador de condensación y un catalizador de hidrogenación convencional o un catalizador en polvo compuesto como catalizador de hidrogenación, y comprende cinco fases de proceso: condensación, separación, recuperación y reutilización del catalizador básico complejo, hidrogenación, separación, recuperación y reutilización de anilina y opcionalmente separación, recuperación y reutilización de solvente de hidrogenación y, si es necesario, separación, recuperación y reutilización del catalizador de hidrogenación que es opcionalmente al menos regenerado parcialmente y refinación.

Antecedentes de la invención

[0002] 4-aminodifenilamina es un importante intermedio de antioxidante y estabilizador, y es un producto químico importante para la industria del caucho y la industria de los polímeros. Dependiendo de las materias primas, los métodos actuales para la preparación de 4-aminodifenilamina incluyen: (1) método de anilina, en el que p-nitroclorobenceno y anilina como materias primas reaccionan en presencia de un catalizador para producir 4-nitrodifenilamina, luego 4-nitrodifenilamina se reduce por sulfuro de sodio para formar 4-aminodifenilamina; (2) método de formanilida, en el que ácido fórmico y anilina se usan como materias primas para preparar formanilida, que a su vez reacciona con p-nitroclorobenceno en presencia de un agente de unión de ácido, como carbonato potásico, para producir 4-nitrodifenilamina, y luego la 4-nitrodifenilamina se reduce por sulfuro de sodio para formar 4-aminodifenilamina; (3) método de difenilamina, en el que difenilamina como materia prima es nitrosada usando un nitrito en un solvente orgánico para producir N-nitrosodifenilamina, que reordena a hidrocloruro de 4-nitrosodifenilamina bajo la acción de cloruro de hidrógeno anhidro, luego hidrocloruro de 4-nitrosodifenilamina se neutraliza con una base para dar 4-nitrosodifenilamina, y dicha 4-nitrosodifenilamina es finalmente reducida a 4-aminodifenilamina por sulfuro de sodio.
Aunque estos métodos usan materias primas diferentes, sulfuro de sodio tradicional se usa como agente reductor para preparar 4-aminodifenilamina. Estas reacciones sufren condiciones de reacción graves, operación compleja, consumo de energía mayor, rendimiento inferior, coste mayor y contaminación ambiental provocada por aguas residuales concomitantes, gas residual y desechos residuales.

[0003] Entre los métodos de preparación de 4-aminodifenilamina, uno utiliza nitrobenceno o nitrobenceno y anilina o nitrosobenceno como materias primas para llevar a cabo la reacción de condensación, y luego utiliza gas hidrógeno para efectuar la hidrogenación para producir 4-aminodifenilamina. De hecho, se informó en 1901 (Wohl, *Chemische Berichte*, 34, p. 2442 (1901)) y en 1903 (Wohl, *Chemische Berichte*, 36, p. 4135 (1903)) que el nitrobenceno reaccionó con anilina bajo la acción de una base para formar 4-nitrosodifenilamina y 4-nitrodifenilamina. No obstante, dicho método no tiene ni la importancia que se le atribuye ni se desarrolló debido a su rendimiento relativamente bajo hasta los años 90 cuando se investigó nuevamente y se consiguieron algunos progresos (ver DE19734055.5, DE19810929.6, y DE19709124.5). Los métodos descritos comparten las siguientes desventajas: 1) los catalizadores usados son costosos, lo que provoca un coste de producción demasiado alto cuando dichos catalizadores se usan en producción a escala industrial, de modo que dichos métodos no tienen ventajas en comparación con las técnicas de producción actuales. Por ejemplo, hidróxido de tetraalquilamonio y fluoruro usados en la reacción de condensación y metal noble, como paladio, platino, rodio y similares, usados en la reacción de hidrogenación son costosos. La inestabilidad de hidróxido de tetraalquilamonio provoca alguna dificultad para la recuperación y la reutilización del hidróxido de tetraalquilamonio. El uso de catalizadores de hidrogenación de metales nobles necesita requisitos más altos para materias primas y equipamientos; 2) el rendimiento es relativamente bajo, y sólo es adecuado para investigación de laboratorio. Esta es una razón importante por la que dichos métodos son muy dificiles de ser industrializados; 3) la operación es complicada, y esto no está a favor de una operación continua y limita la escala de producción; 4) la separación es difícil y la pureza del producto no es alta.

[0004] La US 6,395,933 divulga un proceso para la sintetización de 4-aminodifenilamina mediante la reacción de nitrobenceno y una anilina sustituida a una cierta temperatura en presencia de una base fuerte y un catalizador de transferencia de fase. El proceso es insatisfactorio en el rendimiento y hay muchas reacciones secundarias. En la mezcla de 4-nitrodifenilamina y 4-nitrosodifenilamina producida, la proporción de 4-nitrodifenilamina es demasiado alta, de modo que demasiado hidrógeno se consume durante la reacción de hidrogenación y, de esta manera, aumenta el coste de producción. Además, dicho proceso necesita un agente oxidante, de modo que no se adecua para producción industrial.

[0005] W09300324 divulga un proceso para preparar 4-aminodifenilamina al reaccionar nitrobenceno y anilina a una temperatura apropiada en un solvente apropiado en presencia de una base con el contenido de materiales de protón en la solución que es controlado. Dicho proceso requiere un solvente y tiene que controlar el contenido de materiales de protón en la solución. La introducción del solvente produce el incremento del consumo de energía y dificulta la

separación. Controlar el contenido de materiales de protón da lugar a dificultad de operación y de control de la reacción. En particular, en la fase posterior de reacción de condensación, controlar el contenido de materiales de protón en la solución, que principalmente significa deshidratación a un contenido de agua inferior, prolongará el tiempo de reacción y la anilina parcial será arrastrada fuera. La fase posterior, más difícil la eliminación de los materiales de protón. Controlar los materiales de protón en un cierto nivel es difícil y va contra la producción industrial. El caro catalizador básico de amina cuaternaria tetraalquil se descompondrá rápidamente en el curso de controlar el contenido de materiales de protón a un intervalo de 0,5 a 4 por ciento, dando como resultado el incremento del coste de producción.

Resumen de la invención

[0006] La invención tiene como objetivo la selección de catalizadores poco costosos con buen rendimiento usados para reacciones de condensación y de hidrogenación y la selección de un proceso adecuado para producción a escala industrial, para una producción continua de 4-aminodifenilamina.

[0007] La presente invención utiliza un catalizador básico complejo como catalizador de condensación y un catalizador de hidrogenación convencional o un catalizador en polvo compuesto como catalizador de hidrogenación, para preparar 4-aminodifenilamina en un proceso continuo que comprende cinco fases de proceso de condensación; separación I (separación, recuperación y reutilización del catalizador básico complejo), hidrogenación, separación II (separación, recuperación y reutilización de anilina, opcionalmente separación, recuperación y reutilización de solvente de hidrogenación, y, si es necesario, separación, recuperación y reutilización de catalizador de hidrogenación que es opcionalmente al menos regenerado parcialmente); y refinación.

Breve descripción de la figura

[0008] La figura 1 es un diagrama que muestra una forma de realización del proceso para preparar 4-aminodifenilamina según la presente invención.

Descripción detallada de la invención

[0009] Según una forma de realización de la presente invención, un proceso para la preparación de 4-aminodifenilamina se proporciona, este proceso comprende cinco fases de proceso: condensación; separación I, es decir, separación, recuperación y reutilización de catalizador básico complejo, hidrogenación; separación II, es decir, separación, recuperación y reutilización de anilina y opcionalmente separación, recuperación y reutilización de solvente de hidrogenación, y, si es necesario, separación, recuperación y reutilización el catalizador de hidrogenación que es opcionalmente al menos parcialmente regenerado; y refinación, y usa nitrobenceno y anilina como materias primas y un catalizador básico complejo como catalizador de condensación. El catalizador básico complejo usado en la reacción de condensación comprende un hidróxido de tetraalquilamonio, un hidróxido de metal alcalino y una sal de tetraalquilamonio, que se representa por una fórmula general de

$$[(R1)(R2)(R3)(R4)N]^{+}{}_{n}X^{n-}$$

en la que R1, R2, R3 y R4, que pueden ser idénticos o diferentes, puede ser alquilo con de 1 a 4 átomos de carbono, dicho alquilo es opcionalmente sustituido por un sustituyente hidrofílico; X^{n-} se selecciona del grupo consistente en ión haluro, radical sulfato, radical carbonato, radical fosfato, radical bicarbonato, radical bisulfato, radical alquilo de C_1-C_2 carbonato, radical alquilo de C_1-C_2 sulfato; y n es un valor de 1 a 2.

[0010] En otra forma de realización según la presente invención, el catalizador de hidrogenación usado en la reacción de hidrogenación se selecciona del grupo consistente en catalizadores de hidrogenación convencionales que comprenden elemento(s) del grupo VIII de la tabla periódica o Cu, Cr, Zn o Mn como componente activo y/o componente de cocatalizador o catalizadores pulverulentos compuestos.

[0011] En todavía otra forma de realización según la presente invención, el catalizador en polvo compuesto comprende níquel, aluminio y componente A, dicho componente A se selecciona al menos uno del grupo que consiste en Fe, Cu, Co, Mn, Cr, Mo, B y P, y en el que el contenido de níquel varía de 25 a 99,9 % en peso, y el contenido total de aluminio y de componente A varía de 0,1 a 75 % en peso.

[0012] En todavía otra forma de realización según la presente invención, la reacción de condensación se realiza en condiciones de una proporción molar de nitrobenceno a anilina de 1:1 a 1:15, una temperatura de reacción de 20 a 150°C, una presión de reacción de 0,005 a 0,1MPa (presión absoluta) y un tiempo de reacción de 3,5 a 6h.

[0013] En todavía otra forma de realización según la presente invención, en la separación I, el catalizador básico complejo se recupera mediante la neutralización del sistema de reacción con una materia ácida para llevar a cabo la separación, luego basificación de la fase acuosa usando una base, en la que dicha materia ácida se selecciona del grupo consistente en ácidos inorgánicos, combinaciones de óxidos de estos y agua, y sales inorgánicas de forma de ácido, ácido preferiblemente clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido carbónico, bicarbonato sódico, una combinación de dióxido de carbono y agua, una combinación de trióxido de sulfuro y agua; dicha base es seleccionada

del grupo consistente en hidróxidos u óxidos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, y la materia ácida y la base se eligen según el tipo de sal de tetraalquilamonio y la base en el catalizador básico complejo.

[0014] En todavía otra forma de realización según la presente invención, la proporción molar del ión de hidróxido en el catalizador básico complejo a nitrobenceno se sitúa en un intervalo de 1:4 a 4:1. En todavía otra forma de realización según la presente invención, el catalizador básico complejo usado en la reacción de condensación comprende un hidróxido de tetraalquilamonio, un hidróxido de metal alcalino y una sal de tetraalquilamonio.

[0015] En todavía otra forma de realización según la presente invención, la proporción molar de hidróxido de tetraalquilamonio a hidróxido de metal alcalino a sal de tetraalquilamonio en el catalizador básico complejo es igual a (0-9):(0,5-3):(0.5-3), y la suma de la concentración de hidróxido de tetraalquilamonio, hidróxido de metal alcalino y sal de tetraalquilamonio varía de 10 a 100 por ciento en peso.

[0016] En todavía otra forma de realización según la presente invención, el catalizador básico complejo usado se prepara de la siguiente manera: hidróxido de tetraalquilamonio, hidróxido de metal alcalino u óxido y sal de tetraalquilamonio, en la proporción molar deseada, se agitan en el agua a una temperatura de 0 a 90°C hasta que sea homogéneo, para formar una forma acuosa de los catalizadores básicos complejos, dicho hidróxido de tetraalquilamonio, hidróxido de metal alcalino o óxido y sal de tetraalquilamonio como materias primas están en forma sólida o en forma de solución acuosa.

[0017] En todavía otra forma de realización según la presente invención, el catalizador básico complejousado se prepara de la siguiente manera: hidróxido de tetraalquilamonio, hidróxido de metal alcalino u óxido y sal de tetraalquilamonio, en la proporción molar deseada, se agitan en el agua a una temperatura de 0 a 90°C hasta que sea homogéneo, luego el agua se quita completamente a través de proceso azeotrópico añadiendo benceno, para formar una forma anhídrica de los catalizadores básicos complejos, dicho hidróxido de tetraalquilamonio, hidróxido de metal alcalino u óxido y sal de tetraalquilamonio como materias primas están en forma sólida o en forma de solución acuosa.

[0018] La sal de tetraalquilamonio del complejo de catalizador se representa por una fórmula general de

$$[(R1)(R2)(R3)(R4)N]^{+}_{n}X^{n-}$$

en la que R1, R2, R3 y R4, que pueden ser idénticos o diferentes, puede ser alquilo con de 1 a 4 átomos de carbono, dicho alquilo se sustituye opcionalmente por un sustituyente hidrofílico; X^{n-} es seleccionado del grupo que consiste en ión haluro, radical sulfato, radical carbonato, radical fosfato, radical bicarbonato, radical bisulfato, radical alquilo de C_1-C_2 carbonato, radical alquilo de C_1-C_2 sulfato, y n es un valor de 1 a 2.

[0019] En todavía otra forma de realización según la presente invención, en dicha fórmula general de la sal de tetraalquilamonio, al menos uno de R1, R2, R3 y R4 se sustituye por un sustituyente hidrofílico seleccionado del grupo consistente en hidroxil, metoxi, poliéter, poliamida catiónica, poliéster, poliamina de polietileno.

[0020] En todavía otra forma de realización según la presente invención, la sal de tetraalquilamonio es un sustituyente hidrofílico que lleva una sal de tetraalquilamonio seleccionada del grupo que consiste en sulfato de trietilentetraamina polimetilada, carbonato de dietilentriamina polimetilada, N,N-dimetil-N,N-bis(metoxietil) carbonato amónico, N-metil-N,N,N-tri(metoxietil) carbonato amónico, N,N,N-trimetil-N-hidroxietil carbonato amónico, trimetil hidroxietil cloruro amónico, N,N,N-trimetil-N-etoxilado (1-4 moles de óxido de etileno) carbonato amónico de etilo, N,N,N-trimetil-N-etoxilado (1-4 moles de óxido de etileno) carbonato amónico de propilo, N,N,N-trimetil-N-etoxilado (1-4 moles de óxido de etileno) cloruro amónico de propilo, N,N-dimetil-N,N-bis(etoxilado (1-4 moles de óxido de etileno) propil) carbonato amónico.

[0021] En todavía otra forma de realización según la presente invención, la sal de tetraalquilamonio se selecciona del grupo consistente en carbonato de tetrametilamonio, metilcarbonato de tetrametilamonio, carbonato de tetraetilamonio, etilcarbonato de tetraetilamonio, sulfato de tetrametilamonio, metilsulfato de tetrametilamonio, sulfato de tetraetilamonio, y etilsulfato de tetraetilamonio.

[0022] En todavía otra forma de realización según la presente invención, la sal de tetraalquilamonio es aquella preparada al reaccionar trialquilamina con dialquil(C_1-C_2) carbonato o dialquil(C_1-C_2) sulfato en el solvente polar.

[0023] En todavía otra forma de realización según la presente invención, la reacción para la preparación de la sal de tetraalquilamonio se realiza bajo las siguientes condiciones: la presión de reacción varía de 0,1 a 3,0MPa, la temperatura de reacción varía de 50-200°C, el tiempo de reacción varía de 1,5 a 6h, la proporción molar de trialquilamina a dialquil(C_1-C_2) carbonato o dialquil(C_1-C_2) sulfato varía de 2:1 a 1:2, el solvente polar usado es metanol, etanol o isopropanol, y el solvente polar se usa en una cantidad de 1 a 10 veces de peso de la trialquilamina.

[0024] En todavía otra forma de realización según la presente invención, la reacción de condensación se realiza en ausencia de oxígeno.

[0025] En todavía otra forma de realización según la presente invención, no es necesario añadir adicionalmente o controlar materiales de protón durante la reacción de condensación.

[0026] En todavía otra forma de realización según la presente invención, la reacción de condensación se realiza sin un solvente.

[0027] En todavía otra forma de realización según la presente invención, una cantidad de catalizador básico complejo se añade durante la fase inicial de la reacción de condensación y sólo componente de sal de tetraalquilamonio y/o hidróxido de metal alcalino o componente de óxido del catalizador básico complejo se restablecen en el curso de la reacción.

[0028] En todavía otra forma de realización según la presente invención, la fase de proceso de condensación se lleva a cabo en un sistema de circulación consistente en una bomba de circulación de condensación, un reactor de película descendente y un primer reactor, y reactor(es) opcional posterior.

[0029] En todavía otra forma de realización según la presente invención, un reactor de película descendente se usa en la fase de proceso de condensación y el reactor de película descendente utiliza vapor de etanol, agua caliente, vapor o vapor de metanol como medio de calor.

[0030] En todavía otra forma de realización según la presente invención, la reacción de hidrogenación se realiza bajo las siguientes condiciones: gas hidrógeno se usa como agente reductor, la proporción de volumen de gas a líquido se sitúa en un intervalo de 10:1 a 1500:1, la proporción de peso de sólido a líquido se sitúa en un intervalo de 0.5:100 a 16:100 cuando el proceso de hidrogenación de lecho no fijo se usa, y la proporción de peso de solvente a líquido de separación I (es decir, líquido de condensación en el que el catalizador básico complejo ha sido separado) se sitúa en un intervalo de 1:10 a 5:10, con el gas hidrógeno representante de gas, el líquido que incluye solvente y líquido de separación I, y el catalizador de hidrogenación representante del sólido, la temperatura de reacción de hidrogenación varía de 50 a 150°C, la presión del reactor varía de 0,2 a 6,0MPa (presión absoluta), y el tiempo de reacción varía de 2 a 7h.

[0031] En todavía otra forma de realización según la presente invención, el catalizador en polvo compuesto usado en la reacción de hidrogenación se prepara mediante la mezcla níquel en polvo, aluminio en polvo y componente A en la proporción deseada, luego la fusión de estos a alta temperatura, seguida de la pulverización de estos en el polvo después de la descarga y el enfriamiento rápido, y luego el tratamiento del polvo con una solución acuosa de un hidróxido.

[0032] En todavía otra forma de realización según la presente invención, un separador magnético se utiliza para recuperar el catalizador magnético en polvo compuesto después de la reacción de hidrogenación.

[0033] En todavía otra forma de realización según la presente invención, el catalizador en polvo compuesto recuperado se conduce de nuevo al reactor de hidrogenación por medio de equipamiento de transporte de una mezcla de sólido-líquido de tipo Venturi utilizando potencia de alimentación.

[0034] En todavía otra forma de realización según la presente invención, el catalizador en polvo compuesto desactivado se regenera por tratamiento con vibración ultrasónica y/o base fuerte.

[0035] En todavía otra forma de realización según la presente invención, el solvente usado en la reacción de hidrogenación es un alcohol y/o agua.

[0036] En todavía otra forma de realización según la presente invención, la refinación se realiza a través de rectificación continua de tres columnas más proceso de rectificación por lotes, y donde la columna de rectificación 1, columna de rectificación 2 y columna de rectificación 3 se accionan a un grado de vacío que varía independientemente de 0,09 a 0,098MPa; una temperatura inmóvil de 260 a 290°C, de 260 a 300°C y de 120 a 170°C, respectivamente; una proporción de reflujo de 2:1 a 10:1, de 1: 0,5 a 1:4 y de 1:0,5 a 1:2, respectivamente; y la columna de rectificación de lote se acciona a un grado de vacío de 0,09 a 0,098MPa, y una temperatura inmóvil de 280 a 330°C.

[0037] En el proceso según la presente invención, "separación I" significa separación, recuperación y reutilización de un catalizador básico complejo; y "separación II" significa separación, recuperación y reutilización de anilina y opcionalmente separación, recuperación y reutilización de solvente de hidrogenación, y, si es necesario, separación, recuperación y reutilización de un catalizador de hidrogenación que es opcionalmente regenerado al menos parcialmente.
La expresión "opcionalmente separación, recuperación y reutilización de solvente de hidrogenación", como se utiliza en este caso, se entiende que significa que, cuando el agua se usa como solvente de hidrogenación, el agua es opcionalmente recuperada y reutilizada, y, cuando un solvente alcohólico, que se describirá a continuación, se usa como solvente de hidrogenación, el solvente de hidrogenación alcohólico es separado, recuperado y reutilizado.

[0038] Con referencia a la figura 1, en una forma de realización preferida según la presente invención, el proceso para la preparación de 4-aminodifenilamina según la presente invención comprende los pasos de:

alimentación continua de nitrobenceno, anilina y el catalizador básico complejo anteriormente definido, en la proporción deseada, para fase de proceso de condensación por medio de bombas de medida, y permitiendo la reacción para formar un líquido de condensación (7) con 4-nitrodifenilamina, 4-nitrosodifenilamina y/o sales derivadas;
alimentación continua del líquido de condensación (7) para fase de proceso de separación I, en la que el catalizador básico complejo se recupera mediante la neutralización del líquido de condensación (7) con una materia ácida para llevar a cabo la separación, luego basificación de fase acuosa usando una base, y luego el catalizador básico complejo recuperado (1) se recicla de nuevo a la fase de proceso de condensación;
alimentación continua del líquido de separación I (es decir, el líquido de condensación del que el catalizador básico complejo ha sido separado) (8), solvente de hidrogenación, incluyendo solvente de hidrogenación suplementario (3) y opcionalmente solvente de hidrogenación recuperado (5), en la proporción deseada en la fase de proceso de hidrogenación, y permitiendo la reacción con gas hidrógeno bajo la acción catalítica de un catalizador en polvo compuesto, incluyendo catalizador en polvo compuesto suplementario (2) y reutilizado, opcionalmente al menos parcialmente regenerado, catalizador en polvo compuesto (4), para formar un líquido de hidrogenación (9) con 4-aminodifenilamina;
alimentación del líquido de hidrogenación (9) para fase de proceso de separación II, en la que (a) catalizador en polvo compuesto (4), que ha de ser reciclado de nuevo a la fase de proceso de hidrogenación directamente o después de ser al menos parcialmente regenerado, (b) anilina (6), que ha de ser reciclada de nuevo a la fase de proceso de condensación, y (c) opcionalmente, solvente de hidrogenación (5), que ha de ser reciclado de nuevo a la fase de proceso de hidrogenación, son obtenidos; y
alimentación de 4-aminodifenilamina cruda (10), en la que la mayor parte de la anilina ha sido separada, en la fase de proceso de refinación, donde (a) anilina parcial (6), que ha de ser reciclada de nuevo a la fase de proceso de condensación, y (b) la 4-aminodifenilamina final son obtenidas.
El proceso entero es llevado a cabo de manera continua.

[0039] En la reacción de condensación, la proporción molar de nitrobenceno a anilina se sitúa en un intervalo de 1:1 a 1:15, la temperatura de reacción puede situarse en un intervalo de 20 a 150°C, preferiblemente de 50 a 90°C y el control de la temperatura de reacción no superior a 90°C puede provocar una proporción de descomposición del catalizador básico complejo inferior a un 0,5 por ciento durante la condensación, la presión de reacción puede variar de 0,005 a 0,1MPa (presión absoluta), y el periodo de permanencia de las materias en el sistema de reacción de condensación entero se sitúa en un intervalo de 3,5 a 6h.

[0040] El catalizador básico complejo usado en la reacción de condensación comprende un hidróxido de tetraalquilamonio, un hidróxido de metal alcalino, una sal de tetraalquilamonio (representada por la fórmula general anteriormente descrita) y opcionalmente agua, donde la suma de la concentración de hidróxido de tetraalquilamonio, hidróxido de metal alcalino y sal de tetraalquilamonio se sitúa en un intervalo de 10 a 100 por ciento en peso, preferiblemente de 25 a 38 por ciento en peso, y donde la proporción molar de hidróxido de tetraalquilamonio a hidróxido de metal alcalino a sal de tetraalquilamonio es (0-9):(0.5-3):(0.5-3). La combinación de parte de hidróxido de tetraalquilamonio y de hidróxido de metal alcalino poco costoso u óxido y sal de tetraalquilamonio puede lograr el mismo objeto como se lograba en la técnica anterior donde hidróxido de tetraalquilamonio altamente puro se usa como catalizador. En la mezcla reactiva de condensación, la proporción molar de ión de hidróxido en el catalizador básico complejo a nitrobenceno se sitúa en un intervalo de 1:4 a 4:1.

[0041] Los catalizadores básicos complejos usados para la reacción de condensación se preparan de la siguiente manera: hidróxido de tetraalquilamonio, hidróxido de metal alcalino u óxido y sal de tetraalquilamonio, en una proporción molar de (0-9):(0.5-3):(0.5-3), se agitan en el agua a una temperatura de 0 a 90°C hasta que sea homogéneo, para formar una forma acuosa de los catalizadores básicos complejos. Luego el agua puede quitarse completamente añadiendo benceno a través de proceso azeotrópico, para formar una forma anhídrica de los catalizadores básicos complejos. Dicho hidróxido de tetraalquilamonio, hidróxido de metal alcalino u óxido y sal de tetraalquilamonio como materias primas pueden estar en forma sólida o en forma de solución acuosa.

[0042] En el curso de la producción industrial, la mezcla reactiva inevitablemente contacta con dióxido de carbono y monóxido de carbono en el aire del ambiente e hidrógeno, de modo que el hidróxido de tetraalquilamonio se reducirá en cantidad por conversión a carbonato de tetraalquilamonio. En el caso en el que sólo un hidróxido de tetraalquilamonio se use como catalizador, la transformación de hidróxido de tetraalquilamonio en la sal amónica reducirá la cantidad del catalizador, de modo que no necesita suministrar el catalizador y eliminar la sal amónica. En cambio, con el catalizador básico complejos egún la presente invención, no necesita ninguna tecnología compleja mas que aumentar el contenido de hidróxido de metal alcalino u óxido en el catalizador básico complejo.

[0043] Según la presente invención, nitrobenceno y anilina se condensan para formar 4-nitrodifenilamina y 4-nitrosodifenilamina y/o sus sales en ciertas condiciones que usan el catalizador básico complejo. La forma anhídrica del catalizador básico complejo se puede utilizar para convertir nitrobenceno y anilina en 4-nitrodifenilamina y 4-nitrosodifenilamina y/o sus sales en la reacción de condensación según la presente invención. La selectividad y la conversión de la reacción logran al nivel deseado en una condición anhidra.

[0044] En el caso del uso de un catalizador básico complejo, es posible no controlar seriamente los materiales de protón, como agua, metanol y similares, así se evita en lo posible la pérdida del catalizador básico complejo y de la

complejidad de la operación provocada por el control de materiales de protón. Sin limitar cualquier teoría específica, se cree que la acción integrada del hidróxido de tetraalquilamonio, hidróxido alcalino y sal de tetraalquilamonio en el catalizador básico complejo da lugar a este resultado, reduciendo así la dificultad de operación y controlando la reacción. Se cree que el uso del catalizador básico complejo comprendiendo hidróxido de tetraalquilamonio, hidróxido alcalino y sal de tetraalquilamonio hace que el control de materiales de protón, por ejemplo, agua en el sistema de reacción sea sin importancia. Es decir, la reacción de condensación puede llevarse a cabo con la conversión y la selectividad que no son afectadas, sin importar si no hay materiales de protón como agua en la solución o si hay un alto contenido de materiales de protón como agua en la solución. Así, la dificultad de operación y control de la reacción se puede reducir y la cantidad de anilina arrastrada fuera por la deshidratación azeotrópica puede ser disminuida, de modo que el proceso es más adecuado para producción a escala industrial.

[0045] En el proceso según la presente invención, materiales de protón como agua ya no constituyen un factor de restricción de la reacción, y la selectividad y la conversión pueden lograr el nivel deseado haya o no materiales de protón como agua. Además, se ha descubierto que el índice de descomposición del catalizador básico complejo es inferior al del hidróxido de tetraalquilamonio solo.

[0046] En una forma de realización preferida de la presente invención, la reacción de condensación puede llevarse a cabo de la siguiente manera: nitrobenceno, anilina y catalizador básico complejo, en la proporción deseada, son alimentandos continuamente por medio de bombas de medida en un reactor de película descendente para ser calentados y se les permite la condensación; el líquido de condensación en el reactor de película descendente es descargado del fondo del reactor en un primer reactor para continuar con la reacción de condensación; una parte del líquido de condensación del fondo del primer reactor se conduce de nuevo al reactor de película descendente por medio de una bomba de circulación, para establecer un sistema de circulación local de la reacción de condensación según la presente invención. El sistema de circulación consiste principalmente en el reactor de película descendente y el primer reactor, y reactivos circulan continuamente en dicho sistema de circulación por medio de la bomba de circulación de condensación. El proceso de circulación mantiene una cantidad de líquido de condensación suficiente para formar una película uniforme en el reactor de película descendente. El reactor de película descendente puede utilizar vapor de etanol, agua caliente, vapor o vapor de metanol, preferiblemente vapor de etanol como medio de calor, para hacer la temperatura del sistema muy homogénea y evitar sobrecalentamiento local. Que haya difícilmente retromezcla de líquido de reacción en un reactor de película descendente reduce significativamente la posibilidad de contacto del producto y de materias primas y minimiza la reacción secundaria. ,El sistema de circulación local que incluye el reactor de película descendente aumenta la velocidad de reacción de condensación y reduce el tiempo de reacción, que se acorta de más de diez horas a 3,5-6 horas.

[0047] También se ha descubierto que la reacción de película continua es superior a la reacción de mezcla completa en selectividad y rendimiento. Durante esta reacción, el nitrobenceno reacciona con anilina para formar 4-nitrosodifenilamina; el nitrobenceno puede reaccionar también con 4-nitrosodifenilamina para formar 4-nitrodifenilamina, y el nitrobenceno en sí mismo se reduce a nitrosobenceno, que a su vez puede reaccionar con anilina para formar azobenceno. La reacción de este último va contra la reacción principal y reduce la selectividad de la reacción. En el inicio de la reacción, la cantidad de nitrobenceno es relativamente mayor. El nitrobenceno es gradualmente convertido a 4-nitrosodifenilamina y la cantidad de nitrobenceno se vuelve más pequeña a lo largo la reacción. El uso del reactor de película continua reduce el contacto y la reacción entre el nitrobenceno añadido y la 4-nitrosodifenilamina que es más tarde formada (cuando los reactivos entran en el reactor para reaccionar, la concentración de nitrobenceno es relativamente más alta, sin embargo, la concentración de 4-nitrosodifenilamina es relativamente inferior, mientras al final de la reacción, la concentración de 4-nitrosodifenilamina es relativamente más alta, sin embargo, la concentración de nitrobenceno es relativamente inferior), que es, la oportunidad de que el nitrobenceno se reduzca a nitrosobenceno por 4-nitrosodifenilamina, reduciendo así la reacción entre el nitrobenceno y la anilina para formar azobenceno.

[0048] En la reacción de condensación de nitrobenceno y anilina en presencia del catalizador básico complejo, la reacción secundaria principal es para formar productos derivados, azobenceno y fenazina. Se ha descubierto que a mayor cantidad de anilina, menor la reacción secundaria para convertir nitrobenceno a fenazina. Otro subproducto en la reacción es azobenceno. El azobenceno puede ser fácilmente transformado en anilina en la fase del proceso de hidrogenación, de modo que esto se puede reutilizar en la producción. Por lo tanto, la proporción molar de nitrobenceno a anilina empleada en la invención se selecciona como de 1:1 a 1:15.

[0049] Además, en el proceso según la presente invención, la reacción de condensación puede ser realizada con laproporción apropiada de nitrobenceno y anilina sin la introducción de cualquier solvente en el sistema y un buen rendimiento puede conseguirse.

[0050] La invención mejora el rendimiento de la reacción de condensación y hace que la reacción se mueva hacia la dirección deseada que utiliza el método de arriba.

[0051] Expertos en la técnica pueden contemplar que la reacción de condensación según el presente proceso puede emplear más fases de reactores en serie.

[0052] En la fase del proceso de condensación, es inevitable perder parte del catalizador básico complejo usado en el proceso de condensación con la reacción. Es posible suministrar sólo componente de hidróxido de metal alcalino y componente de sal de tetraalquilamonio del catalizador básico complejo cuando la reposición del catalizador y sus proporciones molares se sitúan en un intervalo de 4:1 a 1:4.
Óxido de metal alcalino puede utilizarse para reemplazar hidróxido de metal alcalino y su cantidad se puede obtener por la conversión de hidróxido correspondiente.

[0053] Las sales de tetraalquilamonio útiles en la presente invención se representan por una fórmula general de

$$[(R1)(R2)(R3)(R4)N]^{+}_{n}X^{n-}$$

en la que R1, R2, R3 y R4, que pueden ser idénticos o diferentes, puede ser alquilo con de 1 a 4 átomos de carbono, dicho alquilo puede llevar un sustituyente hidrofílico seleccionado del grupo consistente en hidroxi, metoxi, poliéter, poliamida catiónico, poliéster, poliamina de polietileno, X^{n-} se selecciona del grupo consistente en iones de haluro, radical sulfato, radical carbonato, radical fosfato, radical bicarbonato, radical bisulfato, radical alquilo de C_1-C_2 carbonato, radical alquilo C_1-C_2 sulfato, etc., y n es un valor de 1 a 2. Ejemplos de sales de tetraalquilamonio incluyen, pero de forma no limitativa, sulfato de trietilentetraamina polimetilada, carbonato de dietilentriamina polimetilada, N,N-dimetil-N,N-bis(metoxietil) carbonato amónico, N-metil-N,N,N-tri(methxietil) carbonato amónico, N,N,N-trimetil-N-carbonato amónico de hidroxietilo, cloruro amónico de hidroxietilo de trimetil, N,N,N-trimetil-N-etoxilado (1-4 moles de óxido de etileno) carbonato amónico de etilo, N,N,N-trimetil-N-etoxilado (1-4 moles de óxido de etileno) carbonato amónico de propilo, N,N,N-trimetil-N-etoxilado (1-4 moles de óxido de etileno) cloruro amónico de propilo, N,N-dimetil-N,N-bis(etoxilado (1-4 moles de óxido de etileno) propil) carbonato amónico, carbonato de tetrametilamonio, metilcarbonato de tetrametilamonio, carbonato de tetraetilamonio, etil carbonato de tetraetilamonio, sulfato de tetrametilamonio, metilsulfato de tetrametilamonio, sulfato de tetraetilamonio, y etilsulfato de tetraetilamonio.

[0054] Los hidróxidos de tetraalquilamonio usados en el catalizador básico complejo se pueden representar por una fórmula de $R'_4N^+OH^-$, en la que R' es independientemente un alquilo con uno o dos átomos de carbono. El hidróxido de tetraalquilamonio se puede preparar de la sal de tetraalquilamonio correspondiente y de una base en el solvente polar según un proceso conocido per se.

[0055] Los hidróxidos de metal alcalino u óxidos incluyen hidróxidos y óxidos de litio, sodio, potasio y rubidio, como hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido de litio, óxido de sodio u óxido de potasio.

[0056] Los alquilcarbonatos de tetraalquilamonio o alquilsulfatos de tetraalquilamonio útiles en la presente invención se pueden preparar por la reacción de trialquilamina y dialquil(C_1-C_2) carbonato o dialquil(C_1-C_2) sulfato en el solvente polar.

[0057] Según la presente invención, en la preparación de alquilcarbonatos de tetraalquilamonio o alquilsulfatos de tetraalquilamonio, la temperatura de la reacción varía de 50 a 200°C, preferiblemente de 60 a 150°C, y la presión de la reacción varía de 0,1 a 3MPa (indicador de presión). En general, la presión depende de la temperatura seleccionada, al igual que el tipo y la cantidad del solvente, concretamente, a menor cantidad de solvente, mayor es la presión de sistema; y a cuanto mayor es la temperatura, más alta es la presión. En la presente invención, la presión de reacción se controla preferiblemente en un intervalo de 0,4 para 2MPa para obtener un rendimiento de producto mayor.

[0058] En la reacción para la preparación de alquilcarbonato de tetraalquilamonio o alquilsulfato de tetraalquilamonio según la presente invención, la proporción molar de trialquilamina a dialquil(C_1-C_2) carbonato o dialquil(C_1-C_2) sulfato se elige a partir de 2:1 a 1:2. Si la proporción de trialquilamina es demasiado alta, entonces la trialquilamina será superabundante en el sistema de reacción y así impone dificultad operativa a procesos posteriores y contamina el entorno. Si la proporción de trialquilamina es demasiado baja, entonces dialquil(C_1-C_2) carbonato o dialquil(C_1-C_2) sulfato será superabundante, dando como resultado la pérdida de dialquil(C_1-C_2) carbonato o dialquil(C_1-C_2) sulfato en la reacción posterior, aumentando así el coste de producción.

[0059] En el proceso para la preparación de alquilcarbonato de tetraalquilamonio o alquilsulfato de tetraalquilamonio según la presente invención, el tiempo de reacción de trialquilamina y dialquil(C_1-C_2) carbonato o dialquil(C_1-C_2) sulfato se sitúa en un intervalo de 1,5 a 6h. En la fase inicial de la reacción, la velocidad de reacción es alta, y fenómeno exotérmico es obvio. Con consumo de materias primas, la reacción se volvió lenta y la liberación de calor se reduce gradualmente. Durante la reacción, la cantidad de agua de refrigeración se ajusta continuamente para tener la temperatura de reacción y la presión en un cierto intervalo.

[0060] Los solventes polares útiles en la reacción para la preparación de alquilcarbonato de tetraalquilamonio o alquilsulfato de tetraalquilamonio según la presente invención incluyen metanol, etanol o alcohol isopropílico.
La cantidad de solventes usada varía de 1 a 10 veces de peso de trialquilamina.

[0061] En la fase del proceso de separación I, el líquido de condensación con 4-nitrodifenilamina y 4-nitrosodifenilamina y/o sales derivadas se filtra, y una materia ácida se añade al filtrado para reducir el pH de la solución a sobre 8, luego los lechos son separados. La fase orgánica obtenida es una mezcla de 4-nitrodifenilamina y 4-nitrosodifenilamina, es

decir, líquido de separación I. Una base se añade a la fase acuosa obtenida en una cantidad tal que la proporción equivalente de la base a materia ácida añadida arriba se sitúa en un intervalo de 1:1 a 3:1, para dar el catalizador básico complejo. Si es necesario, el catalizador básico complejo recuperado puede ser concentrado antes de ser reciclado de nuevo a la fase de proceso de condensación.

[0062] Los materiales ácidos útiles en la fase de proceso de separación I pueden seleccionarse del grupo consistente en ácidos inorgánicos, combinaciones de óxidos de estos y agua, y sales de forma de ácido inorgánicas, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido carbónico, bicarbonato sódico, una combinación de dióxido de carbono y agua, una combinación de trióxido de sulfuro y agua, y similares; y la base usada puede seleccionarse del grupo que consistente en hidróxidos u óxidos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos. Se desea elegir materia ácida adecuada y base basada en el tipo de la sal de tetraalquilamonio y la base en el catalizador básico complejo. Los principios para hacer esta elección se conocen por personas comúnmente expertas en la técnica. Por ejemplo, si sal de tetraalquilamonio es un cloruro, un ácido de hidrocloruro es elegido como la materia ácida para evitar introducir otras impurezas. Otro ejemplo, si la sal de tetraalquilamonio es un carbonato, entonces una combinación de dióxido de carbono y agua puede utilizarse para neutralizar el filtrado, y hidróxido cálcico se utiliza para basificar la fase acuosa.

[0063] Debe señalarse que la presente invención evita el problema de que los catalizadores básicos complejos se descompongan térmicamente en la reacción de hidrogenación separando los catalizadores básicos complejos de 4-nitrodifenilamina y 4-nitrosodifenilamina en la fase del proceso de separación I que utiliza una materia ácida, así en gran medida amplía el intervalo seleccionable de catalizador de hidrogenación. Los catalizadores de hidrogenación útiles en la reacción de hidrogenación según la presente invención pueden ser cualquier catalizador de hidrogenación convencional que comprende el elemento(s) del grupo VIII de la tabla periódica o Cu, Cr, Zn, Mn etc. como componente activo y/o componente de cocatalizador o un catalizador en polvo compuesto. La temperatura de reacción de hidrogenación puede variar de 50 a 150°C, y el reactor de hidrogenación puede emplear una fase o múltiples fases de reactor(s) de lecho fluidificado, o una fase o múltiples fases de reactor(s) de lecho fijo en serie. Si un catalizador en una forma adecuada para reactor de lecho fijo, por ejemplo, catalizador granuloso, se usa, el proceso se puede ajustar en cierto modo bien conocido por expertos en la técnica, por ejemplo, no se necesita filtrar el catalizador de hidrogenación en el proceso de separación II por fases descrito a continuación, y no se necesita recuperar el catalizador de hidrogenación usando un separador magnético en el proceso de hidrogenación. Estas formas de realización se abarcan también en la presente invención.

[0064] Ahora la hidrogenación y las fases del proceso de separación II según la presente invención en las que un catalizador en polvo compuesto de la presente invención al igual que proceso de hidrogenación de lecho fluidificado es empleado se describen.

[0065] En la reacción de hidrogenación de dicha forma de realización de la presente invención, gas hidrógeno se puede usar como agente reductor. La temperatura de reacción se sitúa en un intervalo de 50 a 150°C, la presión se sitúa en un intervalo de 0,2 a 6,0MPa (presión absoluta), y el tiempo de reacción varía de 2 a 7h. La proporción de volumen de gas a líquido se sitúa en un intervalo de 10: 1 a 1500:1, la proporción de peso de sólido a líquido se sitúa en un intervalo de 0.5:100 a 16:100, con el gas hidrógeno representante de gas, el líquido incluyendo solvente de hidrogenación y líquido de separación I, y el catalizador en polvo compuesto representante del sólido.

[0066] En la práctica de la invención, alcoholes y/o agua se pueden usar como solvente de hidrogenación. Como alcoholes, metanol, etanol y alcohol isopropílico son preferidos. El solvente de hidrogenación se puede usar en una cantidad tal que la proporción de peso de solvente de hidrogenación a líquido de separación I se sitúa en un intervalo de 1:10 a 5:10.

[0067] Los catalizadores en polvo compuestos útiles en la reacción de hidrogenación según la presente invención comprenden níquel, aluminio y componente A que se selecciona al menos uno del grupo que consiste en Fe, Cu, Co, Mn, Cr, Mo, B y P, donde el contenido de níquel se sitúa en un intervalo de 25 a 99,9 % en peso, y el contenido total de aluminio y componente A se sitúa en un intervalo de 0,1 a 75 % en peso. El tamaño de partícula de los catalizadores puede variar de 40 a 300 mallas.

[0068] El agente modificador A, que se selecciona al menos uno del grupo consistente en Fe, Cu, Co, Mn, Cr, Mo, B y P, puede modificar el estado cristalino de la aleación del níquel-aluminio para conseguir el propósito de mejorar la selectividad de reacción de hidrogenación y aumentar la actividad del catalizador.

[0069] Los catalizadores en polvo compuestos según la presente invención se pueden preparar mediante la mezcla de níquel en polvo, aluminio en polvo y componente un A en proporción deseada, luego se funden a temperatura alta, seguido de la pulverización de estos en el polvo con un tamaño de partícula que varía de 40 a 300 mallas, después descarga y enfriamiento rápido, y, finalmente, tratamiento del polvo con solución acuosa de hidróxido. La concentración de solución de hidróxido puede situarse en un intervalo de 5 a 50 por ciento en peso, y la temperatura de tratamiento se sitúa en un intervalo de 50 a 90°C.

[0070] Para mejorar el efecto de recuperación de catalizadores de hidrogenación de recuperación por separador magnético en el proceso posterior, se prefiere usar al menos hierro como agente modificador para aumentar el

ferromagnetismo de los catalizadores en polvo compuestos. Por lo tanto, en una forma de realización preferida de la presente invención, los catalizadores en polvo compuestos según la presente invención se pueden preparar tomando níquel en polvo, aluminio en polvo, hierro en polvo, y opcionalmente otro agente modificador A, que es seleccionado del grupo consistente en Cu, Cr, Co, Mn, Mo, B y P, en la proporción deseada; fundiéndolos en aleación en un horno de inducción; eyectando la aleación fundida usando presión de gas a través de una boquilla a una rotación de tambor de cobre a velocidad alta para templar rápidamente la aleación con una velocidad de enfriamiento tan alta como 10^5-10^6 K/seg; pulverizando la aleación enfriada usando un molino de bolas en el polvo con un tamaño de partícula que varía de 40 a 300 mallas, preferiblemente de 100 a 200 mallas; y, finalmente, tratando el polvo con solución acuosa de 5 a 50 % en peso de un hidróxido a una temperatura de 50 a 90°C.

[0071] Según una forma de realización preferida de la invención, la reacción de hidrogenación puede llevarse a cabo de la siguiente manera: líquido de separación I, solvente de hidrogenación, catalizador en polvo compuesto recuperado y, si es necesario, catalizador en polvo compuesto complementario fresco se alimentan en la fase primera, fase segunda y opcionalmente fases superiores de los reactores de hidrogenación por medio de un portador sólido-líquido, y gas hidrógeno se burbujea en los reactores del fondo de los reactores por medio de unos circuladores de gas hidrógeno, para llevar a cabo la reacción de hidrogenación en las condiciones de reacción de hidrogenación definidas arriba para formar líquido de hidrogenación crudo con 4-aminodifenilamina. El catalizador en polvo compuesto arrastrado fuera por el líquido de hidrogenación crudo se separa por un tubo de asentamiento y un separador magnético. La base sólido-líquido, que se separa desde el líquido de hidrogenación y contiene concentración alta del catalizador en polvo compuesto, entra en el reactor de fase primera para ser reutilizado a través de una mezcla sólido-líquido de un dispositivo de transporte. Al mismo tiempo, se obtiene el líquido de hidrogenación con 4-aminodifenilamina.

[0072] El catalizador en polvo compuesto según la presente invención es un material en estado sólido durante la hidrogenación. En la industria, un catalizador de hidrogenación es típicamente circulado por medio de una bomba, no obstante, cuando una bomba se utiliza para transportar un catalizador con una alta concentración de metal en polvo, la cavidad de la bomba se daña fácilmente y el efecto de transporte tampoco es bueno. Los inventores diseñan un dispositivo de transporte sólido-líquido tipo Venturi, y la circulación del catalizador en polvo compuesto en el sistema de hidrogenación se consigue a través de una circulación sin bomba realizada utilizando hábilmente la potencia de la bomba para alimentar el líquido de separación I, de modo que la pérdida de catalizador se reduce significativamente, y la concentración del catalizador en la mezcla de hidrogenación reactiva mejora significativamente.

[0073] Según una forma de realización preferida, en el proceso de hidrogenación continua, el catalizador en polvo compuesto en el líquido de hidrogenación crudo se recupera a través de sedimentación y separador magnético y de reciclaje por medio un dispositivo de transporte sólido-líquido de tipo Venturi, y el gas hidrógeno circulante se burbujea en los reactores. El paso de hidrogenación completo se lleva a cabo en un modo de flujo de mezcla completo por alimentación continua de materia prima en los reactores en serie en varias etapas. Los solventes de hidrogenación pueden ser el recuperados y reutilizados.

[0074] El líquido de hidrogenación con parte del catalizador en polvo compuesto recuperado a través de sedimentación y separador magnético entra la fase del proceso de separación II, en la que el catalizador en polvo compuesto residual en el líquido de hidrogenación se recupera del líquido de hidrogenación por filtración, y circula de nuevo a la fase de proceso de hidrogenación directamente o después de ser al menos parcialmente regenerado.

[0075] En la reacción de hidrogenación según la presente invención, con opcionalmente renovación continua de una cantidad menor de catalizador de hidrogenación, la concentración de catalizador en el sistema de reacción puede mantener siempre un nivel más alto. Este método de reciclaje de catalizador siempre puede y mantiene estable la actividad total del catalizador en el sistema a un nivel más alto y evita el problema de que la actividad del catalizador reduce gradualmente lo sufrido por los procesos que utilizan un catalizador de lecho fijo. El uso de separador magnético facilita la recuperación del catalizador, y el diseño y la aplicación de la mezcla de sólido-líquido del dispositivo de transporte hacen que circule el catalizador en polvo compuesto en el sistema de hidrogenación.

[0076] En la presente invención, la desactivación del catalizador normalmente contribuye a que la deposición de materia inorgánica o del carbón orgánico obstruya los poros del catalizador, de modo que los sitios activos del catalizador están cubiertos, y así la actividad del catalizador se reduce. Por lo tanto, la presente invención emplea lavado con una alta solución de base de concentración, por ejemplo, solución acuosa 5-50 % en peso de hidróxido de metal alcalino en combinación con vibración ultrasónica para regenerar el catalizador. La vibración ultrasónica facilita la eliminación de la deposición inorgánica o de la deposición de carbono orgánico, mientras que la alta concentración de la solución de base puede disolver el aluminio, que no se disuelve en la primera disolución de base, en el catalizador para formar nuevas estructuras de poro sueltos, aumentando así la actividad del catalizador.

[0077] Los inventores utilizan sedimentación y separador magnético para recuperar el catalizador de hidrogenación magnético, y diseñan una mezcla de sólido-líquido de un dispositivo de transporte de tipo Venturi para transportar el catalizador de nuevo al reactor de hidrogenación que usa la potencia de alimentación de las materias primas, realizando así la circulación del catalizador en polvo compuesto. Los inventores también sacan el catalizador después de la filtración para regenerarlo para devolver su actividad inicial por las dos medidas, el consumo de catalizador se reduce significativamente, y la actividad y vida del catalizador mejoran.

[0078] En la fase del proceso de separación II, si el solvente de hidrogenación usado en la reacción de hidrogenación es agua, después de la filtración para recuperación del catalizador en polvo compuesto residual, los lechos del líquido de hidrogenación se separan, y la fase orgánica es alimentada continuamente a columna anilínica, en la que la anilina se obtiene de la columna superior y se recicla de nuevo a la fase de proceso de condensación, y 4-aminodifenilamina cruda se obtiene de columna inferior. Si el solvente de hidrogenación usado en la reacción de hidrogenación es una mezcla de agua y un alcohol, después de la filtración para recuperación del catalizador en polvo compuesto residual, los lechos del líquido de hidrogenación se separan y la fase acuosa y la fase orgánica son respectivamente rectificadas para dar el solvente alcohólico y anilina, que son reutilizados. Si el solvente de hidrogenación usado en la reacción de hidrogenación es un alcohol, después de la filtración para recuperación del catalizador en polvo compuesto residual, el líquido de hidrogenación se alimenta a una columna de rectificación, en la que el solvente de hidrogenación es recuperado de la columna superior y se recicla de nuevo al proceso de hidrogenación, y las partes inferiores se alimentan de la columna anilínica, en la que la anilina se obtiene de la columna superior y se recicla de nuevo a la fase de proceso de condensación, y 4-aminodifenilamina cruda se obtiene de la columna inferior. La columna anilínica se puede accionar a una presión de 0,005 a 0,1MPa (presión absoluta), la columna inferior de temperatura se sitúa en un intervalo de 120 a 320°C, y la temperatura de fase gaseosa se sitúa en un intervalo de 60 a 190°C.

[0079] La fase orgánica con la mayoría de anilina separada en la fase del proceso separación II contiene 4-aminodifenilamina, anilina, azobenceno y fenazina, etc. En una forma de realización de la presente invención, el proceso de refinación se lleva a cabo a través de rectificación continua de tres columnas más rectificación por lotes, donde la fase orgánica para refinado es conducida por medio de una bomba en la columna de rectificación 1, donde anilina, azobenceno y fenazina son eliminadas de la columna superior, y 4-aminodifenilamina cruda se descarga de la columna inferior. El efluente desde la parte superior de la columna de rectificación 1 entra en la columna de rectificación 3, donde anilina con una pureza de aproximadamente 99% es destilada desde la parte superior de la columna de rectificación 3 y puede reciclarse directamente de nuevo al proceso de condensación, y azobenceno y fenazina están a la izquierda en la columna inferior. Las partes inferiores de la columna de rectificación 1 son conducidas por medio de una bomba a la columna de rectificación 2, donde la 4-aminodifenilamina final es destilada desde la parte superior de la columna de rectificación 2, y las partes inferiores de columna de rectificación 2, después de acumular una cierta cantidad, se conducen a un destilador discontinuo, donde una cantidad menor de 4-aminodifenilamina de la izquierda en las partes inferiores se destila fuera y se conduce de nuevo a la columna de rectificación 2, y los otros residuos son descargados de la parte inferior inmóvil.

[0080] En el proceso de refinación anterior según la presente invención, la columna de rectificación 1 se acciona a un grado de vacío de 0,09 a 0,098MPa, una proporción de reflujo de 2:1 a 10:1, una temperatura de máximo de columna de 80 a 130°C, y una temperatura inmóvil de 260 a 290°C; la columna de rectificación 2 se acciona a un grado de vacío de 0,09 a 0,098MPa, una proporción de reflujo de 1:0,5 a 1:4, una temperatura de máximo de columna de 140 a 190°C, y una temperatura inmóvil de 260 a 300°C; la columna de rectificación 3 se acciona a un grado de vacío de 0,09 a 0,098MPa, una proporción de reflujo de 1:0,5 a 1:2, una temperatura de máximo de columna de 80 a 120°C, y una temperatura inmóvil de 120 a 170°C; y la columna de rectificación de lote se acciona a un grado de vacío de 0,09 a 0,098MPa, una temperatura de máximo de columna de 235-250°C, y una temperatura inmóvil de 280 a 330°C. La temperatura inmóvil de la columna de rectificación 2 es relativamente inferior, así la coquificación de 4-aminodifenilamina puede ser reducida, y un 96% o más de 4-aminodifenilamina se puede destilar fuera en la columna superior de rectificación 2 accionado a una temperatura inmóvil relativamente inferior, de modo que la cantidad de 4-aminodifenilamina en las partes inferiores para ser sometida a destilación de lote se reduce significativamente.

[0081] El proceso para preparar 4-aminodifenilamina según la presente invención usa nitrobenceno y anilina como materias primas, es llevado a cabo continuamente en cinco fases de proceso: condensación; separación del catalizador básico complejo; hidrogenación; separación de la anilina solvente de hidrogenación y el catalizador de hidrogenación; y refinación, y así es conveniente para la producción a escala industrial. El uso de los catalizadores básicos complejos en el proceso de condensación reduce significativamente la dificultad de la operación y control de la reacción y hace que el agua en el sistema de reacción ya no sea un factor de confinamiento de reacción. La descomposición del catalizador básico complejo es mucho menos que el de un catalizador de hidróxido de tetraalquilamonio solo. La selección de un reactor de película descendente y la proporción de materia prima mejora la selectividad de la reacción. No necesita ningún solvente. La selección de un catalizador básico complejo para catalizar la reacción de condensación y la separación antes de la hidrogenación evita el problema de que los catalizadores básicos complejos se descomponen térmicamente en la reacción de hidrogenación, en gran medida agrandan el intervalo seleccionable de catalizadores de hidrogenación, de modo que es posible seleccionar el catalizador de hidrogenación más barato para reducir costes, agranda el intervalo de temperatura adecuado para la reacción de hidrogenación, hace posible emplear un catalizador de reactor de lecho fijo lleno de catalizador granuloso reduciendo así la dificultad de la técnica industrial de la reacción de hidrogenación, y omite el paso de extracción (separando el catalizador básico complejo de la fase orgánica usando extractante y coextractante) después de hidrogenación. En el caso en el que un catalizador en polvo compuesto se usa como catalizador de hidrogenación, el catalizador de hidrogenación es bueno para rendimiento antitóxico, el subproducto es pequeño, la conversión y la selectividad son altas, un separador magnético puede utilizarse para recuperación del catalizador magnético en polvo compuesto durante el proceso de hidrogenación; el catalizador de hidrogenación se conduce de nuevo al reactor de hidrogenación por medio de una mezcla de sólido-líquido de dispositivo de transporte de tipo Venturi que usa la potencia de materias primas de alimentación; y el catalizador se

puede regenerar por métodos físicos y/o químicos, y así el consumo de catalizador se reduce. En todo el proceso, las condiciones de reacción son moderadas, el subproducto es pequeño, la conversión y la selectividad son altas, la resistencia operativa es baja, ningún líquido corrosivo se produce, y la contaminación ambiental se reduce. La pureza de 4-aminodifenilamina puede exceder 99% en peso, y el rendimiento en todo el proceso de producción industrial puede ser sobre 95%.

Ejemplos

[0082] Los siguientes ejemplos además describen la invención, pero no limitan la invención de ninguna manera

Ejemplo 1

Preparación de un catalizador básico complejo

[0083] A un matraz 1000ml de tres cuellos equipado con un condensador y un agitador se le añadieron 227,5g de solución acuosa de hidróxido de tetrametilamonio 20% en peso (0,5mol), 10g (0,25mol) de hidróxido sódico y 346g de solución acuosa de carbonato de tetrametilamonio 30 % en peso (0,5mol). La mezcla se agitó homogéneamente a 72-77 °C para dar un catalizador básico complejo con una concentración de 27,3 % en peso.

Ejemplo 2

Preparación de un catalizador en polvo compuesto

[0084] 46g de níquel en polvo, 51 g de aluminio en polvo y 3 g de hierro en polvo fueron tomados y mezclados, luego se fundieron en el estado de aleación en un horno de inducción. La aleación fundida fue eyectada usando presión de gas a través de una boquilla a una rotación de tambor de cobre a velocidad rápida para ser apagado rápidamente con velocidad de enfriamiento tan alta como 10^5-10^6 k/seg. La aleación enfriada fue pulverizada usando un molino de bolas y 99,7g de polvo con un tamaño de partícula que varía de 40 a 300 mallas se obtuvieron por tamizado. 375g de solución acuosa de hidróxido sódico 20 % en peso fue cargada en un matraz 500ml de tres cuellos equipado con un termómetro y un agitador, y el polvo anterior se le añadió lentamente. La mezcla fue agitada a 60°C durante 4h, luego el sólido fue lavado con agua desionizada hasta neutro para dar un catalizador en polvo compuesto.

Ejemplo 3

A. Condensación

[0085] En condición de vacío, bombas de alimentación para el catalizador básico complejo anterior, anilina y nitrobenceno fueron simultáneamente accionadas y ajustadas a tal velocidad de flujo como anilina 150kg/h, nitrobenceno 30kg/h y el catalizador básico complejo 200kg/h. La anilina, nitrobenceno y catalizador básico complejo fueron alimentados continuamente en un reactor de película descendente para ser calentado y se les permitió la condensación. El líquido de condensación en el reactor de película descendente fue descargado de la parte inferior en un primer reactor para proceder con la condensación. Parte del líquido de condensación de la parte inferior del primer reactor fue conducido de nuevo al reactor de película descendente por medio de una bomba de circulación, formando un sistema de circulación local. Vapor de etanol a 78-90°C fue usado como medio de calor del reactor de película descendente. La temperatura de reacción fue controlada como 75°C, la presión fue controlada como 0,008MPa (presión absoluta) y la velocidad de flujo del líquido de circulante fue controlada como $1m^3$/h. Los reactivos se desbordaron desde el primer reactor a un segundo reactor. Las condiciones del proceso del segundo reactor, como temperatura operativa y presión, fueron idénticas a las del primer reactor. El periodo de permanencia total de los reactivos en el reactor de película descendente, primer reactor y segundo reactor fue controlado como 5h. Una vez que la reacción de condensación se volvió estable, el catalizador básico complejo recuperado según el procedimiento como se describe abajo podría ser usado, con sólo una cantidad menor de catalizador básico complejo fresco preparado según el ejemplo 1 para ser restablecido, y la proporción molar de ión de hidróxido a nitrobenceno en la mezcla reactiva fue controlado no menos de 1:1. El efluente del segundo reactor se encontró que no contenía más de nitrobenceno 0,1 % en peso, 24,9 % en peso de agua y 16,1 % en peso de 4-nitrosodifenilamina y 4-nitrodifenilamina.

B. Separación I

[0086] Así, el líquido de condensación obtenido fue continuamente alimentado en la fase del proceso de separación I. Al líquido de condensación sometido a filtración se le introdujo dióxido de carbono y agua hasta que el pH de la solución alcanzó sobre 8. Los lechos del sistema fueron separados, luego hidróxido cálcico fue añadido a razón de 25kg/h a la fase acuosa obtenida. Después de la filtración, el catalizador básico complejo obtenido fue concentrado a su concentración inicial, luego conducido de nuevo al proceso de condensación. La fase orgánica obtenida contenía 4-nitrodifenilamina y 4-nitrosodifenilamina.

C. Hidrogenación

[0087] La fase orgánica con 4-nitrodifenilamina y 4-nitrosodifenilamina obtenidas por filtración en la separación I era alimentada de un reactor de hidrogenación de fase primera equipado con un agitador magnético sellado y un sistema de refrigeración y de calefacción. Gas hidrógeno fue usado para reemplazar la atmósfera del sistema y se presurizó a 1,3MPa. Un gas hidrógeno circulante fue accionado y la velocidad de flujo de gas hidrógeno circulante fue mantenida a 1Nm^3/h. El gas hidrógeno circulante fue burbujeado en los reactores de hidrogenación para mejorar el efecto de transferencia de masa de gas-líquido durante la reacción. La velocidad de flujo de la fase orgánica con 4-nitrodifenilamina y 4-nitrosodifenilamina fue controlada como 180kg/h, y la velocidad de flujo de metanol fue controlada como 48kg/h. El catalizador en polvo compuesto preparado arriba fue añadido simultáneamente al reactor, de modo que la proporción sólido-líquido en peso fue 6:100. El líquido de hidrogenación reducido se desbordó de un reactor de primera fase a un reactor de segunda fase, luego en un reactor de tercera fase, finalmente en un decantador. La temperatura de la reacción fue 75-80°C, la presión fue 1,3MPa y el periodo de permanencia total fue 5h. El catalizador en polvo compuesto fue recuperado en lo posible bajo la acción de un separador magnético. La mezcla sólido-líquido con concentración más alta del catalizador sólido en la parte inferior del decantador fue devuelta al reactor de hidrogenación de fase primera por medio de un dispositivo de transporte sólido-líquido de tipo Venturi que usa la potencia de las materias primas de alimentación. La actividad del catalizador en la reacción de hidrogenación fue juzgada controlando el criterio de evaluación de la reacción de reducción, y así este podría determinar si el catalizador en polvo compuesto para la reacción de hidrogenación fue restablecido.

[0088] El líquido de hidrogenación se midió por cromatógrafo de líquido de alta eficacia (HPLC) y no se encontró que contuviera 4-nitrodifenilamina y 4-nitrosodifenilamina.

D. Separación II

[0089] El líquido de hidrogenación anterior fue conducido a la fase del proceso de separación II. El líquido de hidrogenación fue sometido a filtración para la recuperación de una cantidad menor del catalizador en polvo compuesto arrastrado en el líquido de hidrogenación. El catalizador en polvo compuesto recuperado por filtración fue reciclado de nuevo al proceso de hidrogenación después de la regeneración.

[0090] El filtrado fue alimentado a una velocidad de flujo de 228kg/h a una columna de metanol, donde el metanol se obtuvo de la columna superior y podría ser reutilizado en el proceso de hidrogenación. Las partes inferiores fueron alimentadas a una columna anilínica, donde la anilina se obtuvo de la columna superior y se recicló de nuevo a la fase de proceso de condensación, y 4-aminodifenilamina cruda se obtuvo de la columna inferior. La columna anilínica fue accionada a una presión de 0,005 MPa (presión absoluta), una temperatura de la columna inferior de 150 a 160°C, y una temperatura de fase gaseosa de 115 a 125°C.

E. Refinación

[0091] La 4-aminodifenilamina cruda de conjuntos múltiples de equipamiento de separación II entra en un conjunto de equipamiento de refinación. El producto bruto de 4-aminodifenilamina (con 78,1 por ciento de 4-aminodifenilamina, 21,75 por ciento de anilina, 0,05 por ciento de azobenceno y 0,1 por ciento de fenazina) fue continuamente alimentado a columna de rectificación 1 a una velocidad de flujo de 120kg/h por medio de una bomba de engranaje. La temperatura inmóvil fue controlada como 270°C, la temperatura de la columna superior fue controlada como 110°C, el grado de vacío fue controlado como 0,094MPa y la proporción de reflujo fue controlado como 5:1. Componentes ligeros, es decir, anilina, azobenceno y fenazina, fueron tomados fuera de la columna superior a una velocidad de flujo de aproximadamente 26,2kg/h, y fueron conducidos a columna de rectificación 3.

[0092] La columna de rectificación 3 fue accionada a condiciones de temperatura inmóvil de 150°C, temperatura de la columna superior de 90°C, grado de vacío de 0,094MPa y proporción de reflujo de 1:1. La anilina fue destilada fuera de la columna superior a una velocidad de flujo de 24kg/h, y azobenceno y fenazina fueron dejadas en la columna inferior.

[0093] Las partes inferiores de la columna de rectificación 1 fueron conducidas a la columna de rectificación 2. La columna de rectificación 2 fue accionada a condiciones de temperatura inmóvil de 280°C, la temperatura de la columna superior de 170°C, grado de vacío de 0,097MPa y proporción de reflujo de 1:1. La 4-aminodifenilamina final se obtuvo en la columna superior de la columna de rectificación 2.

[0094] Las partes inferiores de la columna de rectificación 2 fueron conducidas a un destilador discontinuo. El destilador discontinuo fue accionado a condiciones de temperatura de caldera de 285-320°C, grado de vacío de 0,094MPa y temperatura superior de 235-250°C, para destilar fuera de la 4-aminodifenilamina residual, que fue reciclada de nuevo a la columna de rectificación 2 para ser además destilada. Todo el proceso de refinación de 4-aminodifenilamina se realizó de manera continua. El producto de 4-aminodifenilamina final obtenido tenía una pureza de 99,1%, un punto de fusión de 72°C y un punto de solidificación de 72,4°C. El rendimiento del proceso en la producción a escala industrial fue 95,1%.

Ejemplo 4

[0095] La 4-aminodifenilamina fue preparada según el mismo procedimiento como se describe en el ejemplo 3 excepto que la condensación se efectuó de la siguiente manera:

[0096] En condición de vacío, bombas de alimentación para el catalizador básico complejo, anilina y nitrobenceno fueron accionadas simultáneamente y ajustadas a tal velocidad de flujo como anilina 150kg/h, nitrobenceno 30kg/h y el catalizador básico complejo 200kg/h. La anilina, nitrobenceno y catalizador básico complejo fueron continuamente alimentados en un reactor de película descendente para ser calentados y se les permitió la condensación.
El líquido de condensación en el reactor de película descendente fue descargado de la parte inferior en un primer reactor para proceder con la condensación. Parte de líquido de condensación de la parte inferior del primer reactor fue conducida de nuevo al reactor de película descendente por medio de una bomba de circulación, formando un sistema de circulación local. Vapor de etanol a 78-90°C fue usado como medio de calor del reactor de película descendente. La temperatura de reacción fue controlada como 75°C, la presión fue controlada como 0,008MPa (presión absoluta) y la velocidad de flujo del líquido circulante fue controlada como $1m^3/h$. Los reactivos se desbordaron desde el primer reactor a un segundo reactor. Las condiciones del proceso del segundo reactor, como temperatura operativa y presión, fueron idénticas a las del primer reactor. El periodo de permanencia total de los reactivos en el reactor de película descendente, primer reactor y segundo reactor fue controlado como 5h. Una vez la reacción de condensación se volvió estable, el catalizador básico complejo recuperado fue usado, con hidróxido sódico y sal de tetraalquilamonio (es decir, carbonato de tetrametilamonio según el ejemplo 1) en una proporción molar de 1:1 para ser restablecido, y la proporción molar de ión de hidróxido a nitrobenceno en la mezcla reactiva fue controlado no menos de 1:1. El efluente del segundo reactor se encontró que contenía no más de 0,1 % en peso de nitrobenceno, 15,6 % en peso de agua y 17,6 % en peso de 4-nitrosodifenilamina y 4- nitrodifenilamina.

Ejemplo 5

Proceso para regeneración del catalizador

[0097] 20g de catalizador en polvo compuesto, que fue recuperado por filtración del líquido de hidrogenación, fue cargado en un matraz 100ml de tres cuellos equipado con un agitador y un termómetro. 20 ml de solución acuosa de hidróxido sódico 40% se añadieron. Durante agitación, la mezcla fue calentada a 90°C y mantenida a esa temperatura durante 1h. Al final de la reacción, el catalizador fue sometido a lavado por ultrasonidos durante 30 min en un tanque de lavado, seguido de lavado con agua para tiempos múltiples hasta que el pH del agua de lavado fue 7-8. El sólido obtenido fue catalizador en polvo compuesto regenerado.

Ejemplo 6

Preparación de un catalizador básico complejo

[0098] A un matraz 500ml de tres cuellos equipado con un condensador y un agitador se le añadió 230g de agua, seguidos de la adición de 91g de hidróxido de tetrametilamonio pentahidratado (con 0,5 moles de hidróxido de tetrametilamonio), 20g (0,5mol) de hidróxido sódico y 70g de cloruro amónico de hidroxietilo de trimetil (0,5mol). La mezcla se agitó homogéneamente a 75±2 °C para dar un catalizador básico complejo con una concentración de 32,85 % en peso.

Ejemplo 7

Preparación de un catalizador básico complejo

[0099] A un matraz 500ml de tres cuellos equipado con un condensador y un agitador se le añadió 230g de agua, seguidos de la adición de 91g de hidróxido de tetrametilamonio pentahidratado (con 0,5 moles de hidróxido de tetrametilamonio), 20g (0,5mol) de hidróxido sódico y 74,5g de metilcarbonato de tetrametilamonio ($[(CH_3)_4N]^+[CO_3\ CH_3]^-$)(0,5mol).
La mezcla se agitó homogéneamente a 75±2 °C para dar un catalizador básico complejo con una concentración de 33,7 % en peso.

Ejemplo 8

[0100] A un matraz 500ml de cuatro cuellos equipado con un agitador, un segregador de agua y un condensador se le añadió 150g de agua, seguidos de la adición de 91g de hidróxido de tetrametilamonio pentahidratado (con 0,5 moles de hidróxido de tetrametilamonio), 20g (0,5mol) de hidróxido sódico y 74,5g de metilcarbonato de tetrametilamonio ($[(CH_3)_4N]^+[CO_3CH_3]^-$)(0,5mol). Luego 25g de benceno se añadieron y la mezcla fue calentada a reflujo. Había lecho de agua y lecho de aceite en el segregador de agua. El lecho de aceite fue retornado al matraz de cuatro cuellos y el lecho de agua fue separado fuera hasta que no hubo agua en el líquido destilado. Una forma anhídrica del catalizador básico complejo se obtuvo.

Ejemplo 9

Preparación de metilcarbonato de tetrametilamonio ($[(CH_3)_4N]^+[CO_3CH_3]^-$)

[0101] A una autoclave 1,5 L equipada con un agitador y unos medios de calentamiento se le añadió 90g (1,0mol) de carbonato de dimetil, 59g (1,0mol) de amina de trimetil y 510g (15mol) de metanol. La agitación fue iniciada después de que la autoclave fuera sellada. La autoclave fue calentada a 140°C y la presión fue 1,5MPa. La reacción fue mantenida a 140°C durante 4h. Luego la mezcla reactiva fue enfriada a 50°C y descargada en un matraz 1L de tres cuellos. Parte del metanol fue quitada de la solución de metilcarbonato de tetrametilamonio en el metanol así obtenido al vacío, y luego la solución fue enfriada a temperatura ambiente. El cristal blanco se precipitó. El cristal fue filtrado, secado en horno y recristalizado a partir del metanol, para dar 119,5g de metilcarbonato de tetrametilamonio con una pureza de 99,2% medida por cromatografía. El rendimiento fue 80,2%.

Ejemplo 10

[0102] 92,5g (1mol) de 1-cloro-2,3-epoxipropano, 3g (1mol) de N-metil dietanolamina, 2g de hidróxido sódico y 700g de agua fueron cargados en una autoclave con un agitador, unos medios de calentamiento y unos medios termométricos. Con la agitación, la mezcla fue gradualmente calentada a 120°C, luego óxido de etileno gaseoso fue continuamente pasado en la autoclave para mantener una presión de reactor de 0,3MPa hasta que la cantidad de óxido de etileno pasada alcanzó 150g. La reacción continuó durante 2h más a esa temperatura, para dar $ClCH_2[CH_2CH_2O]_{2-5}$-H. 60g de trimetilamina gaseosa fueron pasadas por ella. La autoclave fue calentada a 140°C y la presión fue 1,5MPa. La reacción fue mantenida a esa temperatura durante 4h. Luego la mezcla fue enfriada a temperatura ambiente. Después de la deshidratación de forma convencional y el secado, 105g de N,N,N-trimetil-N-etoxilado (1-4 moles de óxido de etileno) cloruro amónico de propilo se obtuvo.

Ejemplo 11

Preparación de hidróxido de tetrametilamonio

[0103] A una autoclave 1,5 L equipada con un agitador y unos medios de calentamiento se le añadió 90g (1,0mol) de carbonato de dimetilo, 59g (1,0mol) de trimetilamina y 510g (15mol) de metanol.
La agitación se inició después de que la autoclave fue sellada.
La autoclave fue calentada a 140°C y la presión fue 1,5MPa.
La reacción fue mantenida a 140°C durante 4h.
Luego la mezcla reactiva fue enfriada a temperatura ambiente y descargada en un matraz 1 L de tres cuellos.
Un compuesto acuoso que consiste en 148g (2,0mol) de hidróxido cálcico y 350g de agua se añadieron.
El metanol fue destilado calentándolo más de 8h mientras agitación. 355g de solución de hidróxido de tetrametilamonio se obtuvo después de la filtración.
El contenido de hidróxido de tetrametilamonio se encontró como 24,4 % y el rendimiento total de la reacción fue 95,2 %.

Ejemplo 12

Preparación de hidróxido de tetraetilamonio

[0104] A una autoclave 1 L equipada con un agitador y unos medios de calentamiento se añadió 154g (1,0mol) de sulfato dietilo, 101g (1,0mol) de trietilamina y 690g (15mol) de etanol.
La agitación se inició después de que la autoclave fue sellada.
La autoclave fue calentada a 140°C y la presión fue 1,0MPa.
La reacción fue mantenida a 140°C durante 4h.
Luego la mezcla reactiva fue enfriada a temperatura ambiente y descargada en un matraz 1 L de tres cuellos. 80g (2,0 moles) de hidróxido sódico se añadieron.
La mezcla reactiva fue calentada a 45°C durante 4h mientras agitación.
Después de la filtración, parte del etanol fue destilado del filtrado.
Luego 500g de agua se añadieron mientras el etanol fue destilado (parte del agua fue arrastrada fuera), para dar 604g de solución de hidróxido de tetraetilamonio.
El contenido del hidróxido de tetraetilamonio se encontró como 23,3 % en peso y el rendimiento total de la reacción total 95,7%.

Ejemplo 13

Efecto en la reacción impuesto por la cantidad de anilina y nitrobenceno

[0105] Un sistema de circulación local con un volumen total de 1L equipado con un sistema de vacío y un sistema de regulación de temperatura se compuso de un reactor miniaturizado, un reactor de película y una bomba de circulación.
El sistema se llenó en primer lugar de anilina y el flujo de la bomba de circulación se fijó a 2 1/h. Una mezcla, con nitrobenceno, anilina y el catalizador básico complejo preparado según el ejemplo 1 a una proporción molar de

nitrobenceno a anilina a OH^- en el catalizador básico complejo de 1:1:1.8, fue alimentado al reactor a una velocidad de flujo de 200ml/h. El periodo de permanencia fue 5h. La temperatura del sistema se mantuvo a 75°C y la presión del sistema se mantuvo a 0,008MPa (presión absoluta). Después de que la anilina fue sustituida por líquido de reacción y el líquido de reacción fue estable en la composición, una muestra fue tomada y analizada. Nitrobenceno fue sustancialmente no detectable. La selectividad de reacción se calculó según el total de números de moles de 4-nitrosodifenilamina y 4-nitrodifenilamina generado.

[0106] Los resultados obtenidos en las mismas condiciones, excepto que la proporción de nitrobenceno a anilina se cambió, se muestran en la tabla 1.

Tabla 1 Efecto en la reacción impuesto por la cantidad de anilina y nitrobenceno

Nº	Nitrobenceno: anilina (mol/mol)	Selectividad de la reacción (%)
1	1:1	90,2
2	1:3	96,1
3	1:5	99,1
4	1:10	99,3

[0107] Se puede ver en los datos mostrados en la tabla 1 que aumentando la proporción molar de anilina a nitrobenceno aumentará la selectividad de la reacción, aumenta los productos objetivo y reduce los productos derivados. No obstante, en la práctica, si la cantidad de anilina es demasiado grande, la pérdida de anilina y el consumo de energía durante la separación aumentarán.

Ejemplo 14

Efecto en la reacción de condensación impuesto por agua

[0108] Un sistema de circulación local con un volumen total de 1L equipado con un sistema de vacío y un sistema de regulación de temperatura se compuso de un reactor miniaturizado, un reactor de película y una bomba de circulación. El sistema se llenó de anilina en primer lugar y el flujo de la bomba de circulación se fijó a 21/h. Una mezcla de un líquido con nitrobenceno, anilina y el catalizador básico complejo a una proporción molar de nitrobenceno a anilina a OH^- en el catalizador básico complejo de 1:7:1.15 fue alimentada al reactor a un cierto flujo. La temperatura del sistema se mantuvo a 75°C y la presión del sistema se mantuvo a 0,008MPa (absoluta). Después la anilina fue sustituida por líquido de reacción y el líquido de reacción fue estable en la composición, la velocidad de flujo de alimentación de la mezcla reactiva fue variada para ajustar el periodo de permanencia. El contenido de agua de efluente de reacción, medido cuando el contenido medido de nitrobenceno fue igual a o menos de 0,1 % y rendimiento calculado basado en 4-nitrosodifenilamina y 4-nitrodifenilamina generadas fue 97%, se enumeran a continuación.

Nº	Proporción molar de tres componentes en el catalizador básico complejo	Contenido de agua en el producto (%)
	Hidróxido de tetrametilamonio: N,N-dimetil-N,N-bis(etoxilado (1-4 moles de óxido de etileno) propil) carbonato amónico: hidróxido sódico	
1	5:2:2	5,1
2	3:2:2	10,2
3	2:2:2	15,4
4	1:2:1	17,5
5	0.5:2:0.5	19,8
6	Hidróxido de tetrametilamonio se utiliza como catalizador	1,2

[0109] Se puede observar que el contenido de agua al final de la reacción aumenta mientras la proporción de N,N-dimetil-N,N-bis(etoxilado (1-4 moles de óxido de etileno) propil) carbonato amónico en el catalizador complejo aumenta.

Concretamente, con el uso de un catalizador básico complejo según la presente invención, el intervalo de contenido de agua permitido en la mezcla reactiva al final de la reacción aumenta mucho, que es, el rendimiento es suficientemente bueno incluso cuando hay un contenido más alto de agua en el sistema de reacción. Cuanto menor es el contenido de agua en la fase posterior de la reacción, menor es la eficiencia de deshidratación, así la dificultad de la reacción se reduce en el proceso según la presente invención. Si el hidróxido de tetrametilamonio se usa como catalizador, el rendimiento no puede alcanzar el 97% hasta que el contenido de agua de la mezcla de la reacción se reduce a un 1,2% por deshidratación, lo que impone dificultad al control de la reacción y aumenta el consumo de energía.

Ejemplo 15

[0110] El catalizador complejo anhidro preparado en el ejemplo 8 y 651g de anilina fueron cargadas en un matraz de cuatro cuellos con dispositivo de agitación y termómetro. Con agitación, la temperatura se elevó a 75°C y la presión se redujo a 0,008MPa (presión absoluta). La anilina fue devuelta al matraz de cuatro cuellos después de desmezcla del azeótropo de agua de anilina destilado hasta que el contenido de agua en el sistema es inferior a 0,5 %. 123g de nitrobenceno fue gota a gota añadido más de 2h, luego la deshidratación fue continua durante 4h. Se descubrió por medio de análisis cromatográfico que el rendimiento de 4-nitrosodifenilamina y 4-nitrodifenilamina fue 97,4% y el contenido de agua en el sistema fue menos de 0,5%.

Ejemplo 16

[0111] La comparación de reacción de película continua y reacción de mezcla completa

[0112] Reacciones de película continuas y reacciones de mezcla completas fueron conducidas bajo las siguientes condiciones: proporción molar de anilina a nitrobenceno a OH^- en el catalizador básico complejo fue controlada a 7.5:1:1.5, la temperatura de reacción fue 75°C, el tiempo de reacción fue 5h, y la presión de reacción fue 0,005MPa (presión absoluta). Los resultados se enumeran en la tabla 2 y en la tabla 3.

Tabla 2 Resultados de mezclas de reacciones completas

Nº	Índice de conversión del nitrobenceno %	Rendimiento %
1	98,1	94,6
2	98,3	95,1
3	98,1	94,8

Tabla 3 Resultados de reacciones de película continuas

Nº	Índice de conversión del nitrobenceno %	Rendimiento %
1	99,2	97,6
2	99,9	98,1
3	99,5	97,8

Ejemplo 17

Hidrogenación catalítica en un reactor de lecho fijo

[0113] Un reactor de 400 ml se llenó de catalizador de cobre en forma cilíndrica con un diámetro de 5mm y una altura de 5mm. El catalizador contenía 42 % de óxido de cobre, 42 % de óxido de zinc, 6 % de óxido de aluminio y una cantidad de equilibrio de agua física. Bajo un flujo de gas hidrógeno, el lecho del catalizador fue activado a 110-240°C durante 24 horas. La fase orgánica con 4-nitrosodifenilamina y 4-nitrodifenilamina obtenidas en la separación I en el ejemplo 3 se fundieron calentando ligeramente y luego se mezclaron con metanol con un volumen igual al 30% del volumen de la fase orgánica. La mezcla, a una velocidad de flujo de 100ml/h, se mezcló con gas hidrógeno y luego se precalentó antes de ser añadido al reactor de hidrogenación de arriba. La hidrogenación fue realizada a 135°C a una presión de 5,0MPa con proporción de gas-líquido de 1000:1. El líquido de hidrogenación reducida se midió por cromatógrafo de líquido de alta eficacia (HPLC) y no se encontró que contuviera 4-nitrodifenilamina y 4-nitrosodifenilamina. La unidad fue continuamente accionada bajo las condiciones anteriores durante 500 horas.

Ejemplo 18

Ejemplo de hidrogenación discontinua

[0114] 500g de líquido de separación I con 17,5 por ciento en peso de 4-nitrosodifenilamina y 3,0 por ciento en peso de 4-nitrodifenilamina fue cargado en una autoclave 1 L con dispositivo de agitación y regulador de temperatura. 150g de etanol y 5g del catalizador en polvo compuesto preparado en el ejemplo 2 se añadieron. La atmósfera del sistema fue sustituida con gas hidrógeno por tres veces, y luego el sistema fue presurizado a 0,8MPa. Durante la agitación, la mezcla reactiva fue calentada a 100°C y mantenida a esta temperatura durante 4h. Al final de la reacción, la mezcla fue enfriada y luego descargada después de la liberación de presión. El líquido de reacción fue analizado por medio de HPLC y no se encontró 4-nitrosodifenilamina y 4-nitrodifenilamina más que 14,6 % de 4-aminodifenilamina (contenido del cromatógrafo).

Comparación de catalizador en polvo compuesto y catalizador de metal noble

[0115] Catalizador Pd/C con 5 % en peso de paladio fue comparado con el catalizador en polvo compuesto según la presente invención. Experimentos fueron llevados a cabo bajo las mismas condiciones como se describe en el ejemplo de hidrogenación discontinua de arriba. Las cantidades de catalizadores usadas fueron idénticas, y ambos catalizador de Pd/C y catalizador en polvo compuesto fueron recuperados y reutilizados después de la reacción. En 21 veces de reutilización, 4-nitrosodifenilamina no fue detectable en ambos líquidos de reacción. No obstante, la vigésimo primera vez de reutilización, el líquido de reacción obtenido usando el catalizador Pd/C se encontró que contenía 0,1 % en peso de 4-nitrodifenilamina, mientras el líquido de reacción obtenido usando el catalizador en polvo compuesto según la presente invención no se encontró que contuviera 4-nitrodifenilamina. Los resultados mostraron que el rendimiento antitóxico del catalizador en polvo compuesto según la presente invención fue mejor que la del catalizador de metal noble.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la preparación de 4-aminodifenilamina, dicho proceso comprende cinco fases de proceso: condensación; separación I, es decir, separación, recuperación y reutilización del catalizador básico complejo; hidrogenación; separación II, es decir, separación, recuperación y reutilización de anilina y opcionalmente separación, recuperación y reutilización de solvente de hidrogenación y, si es necesario, separación, recuperación y reutilización de catalizador de hidrogenación que es opcionalmente al menos parcialmente regenerado; y refinación, y utilización de nitrobenceno y anilina como materias primas y un catalizador básico complejo como catalizador de condensación, caracterizado por el hecho de que el catalizador básico complejo usado en la reacción de condensación comprende un hidróxido de tetraalquilamonio, un hidróxido de metal alcalino, y una sal de tetraalquilamonio, que se representa por una fórmula general de

$$[(R1)(R2)(R3)(R4)N]^{+}_{n}X^{n-}$$

en la que R1, R2, R3 y R4, que pueden ser idénticos o diferentes, puede ser alquilo con de 1 a 4 átomos de carbono, dicho alquilo siendo opcionalmente sustituido por un sustituyente hidrofílico; X^{n-} es seleccionado a partir del grupo consistente en ión haluro, radical sulfato, radical carbonato, radical fosfato, radical bicarbonato, radical bisulfato, radical alquilo de C_1-C_2 carbonato, radical alquilo de C_1 -C_2 sulfato; y n es un valor de 1 a 2.

2. Proceso para la preparación de 4-aminodifenilamina según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el catalizador de hidrogenación usado en la reacción de hidrogenación se selecciona a partir del grupo consistente en catalizadores de hidrogenación convencionales comprendiendo elemento(s) del grupo VIII de la tabla periódica o Cu, Cr, Zn o Mn como componente activo y/o componente de cocatalizador o catalizadores en polvo compuestos.

3. Proceso para la preparación de 4-aminodifenilamina según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por el hecho de que el catalizador de hidrogenación usado en la reacción de hidrogenación es un catalizador en polvo compuesto.

4. Proceso para la preparación de 4-aminodifenilamina según la reivindicación 2 o 3, caracterizado por el hecho de que el catalizador en polvo compuesto comprende níquel, aluminio y componente A, dicho componente A se selecciona al menos uno del grupo consistente en Fe, Cu, Co, Mn, Cr, Mo, B y P, y caracterizado por el hecho de que el contenido de níquel varía de 25 a 99,9 % en peso, y el contenido total de aluminio y componente A varía de 0,1 a 75 % en peso.

5. Proceso para la preparación de 4-aminodifenilamina según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, caracterizado por el hecho de que la reacción de condensación se realiza bajo condiciones de una proporción molar de nitrobenceno a anilina de 1:1 a 1:15, una temperatura de reacción de 20 a 150°C, una presión de reacción de 0,005 a 0,1MPa (presión absoluta) y un tiempo de reacción de 3,5 a 6h.

6. Proceso para la preparación de 4-aminodifenilamina según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, caracterizado por el hecho de que en la separación I, el catalizador básico complejo se recupera mediante la neutralización del sistema de reacción con una materia ácida para llevar a cabo la separación, luego basificación de la fase acuosa usando una base, caracterizada por el hecho de que dicha materia ácida se selecciona del grupo consistente en ácidos inorgánicos, combinaciones de óxidos de estos y agua, y sales inorgánicas en forma de ácido, preferiblemente ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido carbónico, bicarbonato sódico, una combinación de dióxido de carbono y agua, una combinación de trióxido de sulfuro y agua; dicha base se selecciona del grupo consistente en hidróxidos u óxidos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos, y la materia ácida y la base se eligen según el tipo de sal de tetraalquilamonio y la base en el catalizador básico complejo.

7. Proceso para la preparación de 4-aminodifenilamina según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, caracterizado por el hecho de que proporción molar de ión de hidróxido en el catalizador básico complejo a nitrobenceno se sitúa en un intervalo de 1:4 a 4:1.

8. Proceso para la preparación de 4-aminodifenilamina según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la proporción molar de hidróxido de tetraalquilamonio a hidróxido de metal alcalino a sal de tetraalquilamonio en el catalizador básico complejo es igual a (0-9):(0.5-3):(0.5-3), y la suma de la concentración de hidróxido de tetraalquilamonio, hidróxido de metal alcalino y sal de tetraalquilamonio varía de 10 a 100 por ciento en peso.

9. Proceso para la preparación de 4-aminodifenilamina según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, caracterizado por el hecho de que el catalizador básico complejo usado se prepara de la siguiente manera: hidróxido de tetraalquilamonio, hidróxido de metal alcalino u óxido y sal de tetraalquilamonio, en la proporción molar deseada, se agitan en el agua a una temperatura de 0 a 90°C hasta que sea homogéneo, para formar una forma acuosa de los catalizadores básicos complejos, dicho hidróxido de tetraalquilamonio, hidróxido de metal alcalino u óxido y sal de tetraalquilamonio como materias primas están en forma sólida o en forma de solución acuosa.

10. Proceso para la preparación de 4-aminodifenilamina según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, caracterizado por el hecho de que el catalizador básico complejo usado se prepara de la siguiente manera: hidróxido de tetraalquilamonio, hidróxido de metal alcalino u óxido y sal de tetraalquilamonio, en la proporción molar deseada, se agitan en el agua a

una temperatura de 0 a 90°C hasta que sea homogéneo, luego el agua se quita completamente a través de proceso azeotrópico añadiendo benceno, para formar una forma anhídrica de los catalizadores básicos complejos, dicho hidróxido de tetraalquilamonio, hidróxido de metal alcalino u óxido y sal de tetraalquilamonio como materias primas están en forma sólida o en forma de solución acuosa.

11. Proceso para la preparación de 4-aminodifenilamina según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en dicha fórmula general de la sal de tetraalquilamonio, al menos uno de R1, R2, R3 y R4 se sustituye por un sustituyente hidrofílico seleccionado a partir del grupo consistente en hidroxi, metoxi, poliéter, poliamida catiónica, poliéster, polietilenopoliamina.

12. Proceso para la preparación de 4-aminodifenilamina según la reivindicación 11, caracterizado por el hecho de que la sal de tetraalquilamonio es una sal de tetraalquilamonio que lleva un sustituyente hidrofílico seleccionado del grupo consistente en sulfato de trietilentetraamina polimetilada, carbonato de dietilentriamina polimetilada, N,N-dimetil-N,N-bis(metoxietil) carbonato amónico, N-metil-N,N,N-tri(metoxietil) carbonato amónico, N,N,N-trimetil-N-hidroxietil carbonato amónico, cloruro amónico de hidroxietilo de trimetil, N,N,N-trimetil-N-etoxilado (1-4 moles de óxido de etileno) carbonato amónico de etilo, N,N,N-trimetil-N-etoxilado (1-4 moles de óxido de etileno) carbonato amónico de propilo, N,N,N-trimetil-N-etoxilado (1-4 moles de óxido de etileno) cloruro amónico de propilo, N,N-dimetil-N,N-bis(etoxilado(1-4 moles de óxido de etileno) propil) carbonato amónico.

13. Proceso para la preparación de 4-aminodifenilamina según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la sal de tetraalquilamonio se selecciona del grupo consistente en carbonato de tetrametilamonio, metilcarbonato de tetrametilamonio, carbonato de tetraetilamonio, etilcarbonato de tetraetilamonio, sulfato de tetrametilamonio, metilsulfato de tetrametilamonio, sulfato de tetraetilamonio y etilsulfato de tetraetilamonio.

14. Proceso para la preparación de 4-aminodifenilamina según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 11-13, caracterizado por el hecho de que la sal de tetraalquilamonio se prepara mediante la reacción de trialquilamina con dialquil(C_1-C_2) carbonato o dialquil(C_1-C_2) sulfato en el solvente polar.

15. Proceso para la preparación de 4-aminodifenilamina según la reivindicación 14, caracterizado por el hecho de que la reacción para la preparación de la sal de tetraalquilamonio se realiza bajo las siguientes condiciones: la presión de la reacción varía de 0,1 a 3,0MPa, la temperatura de la reacción varía de 50-200°C, el tiempo de la reacción varía de 1,5 a 6h, la proporción molar de trialquilamina a dialquil(C_1-C_2) carbonato o dialquil(C_1-C_2) sulfato varía de 2:1 a 1:2, el solvente polar usado es metanol, etanol o isopropanol, y el solvente polar se usa en una cantidad de 1 a 10 veces de peso de la trialquilamina.

16. Proceso para la preparación de 4-aminodifenilamina según cualquiera de las reivindicaciones 1-15, caracterizado por el hecho de que la reacción de condensación se realiza en ausencia de oxígeno.

17. Proceso para la preparación de 4-aminodifenilamina según cualquiera de las reivindicaciones 1-16, caracterizado por el hecho de que la reacción de condensación se realiza sin un solvente.

18. Proceso para la preparación de 4-aminodifenilamina según cualquiera de las reivindicaciones 1-17, caracterizado por el hecho de que una cantidad de catalizador básico complejo se añade durante la fase inicial de la reacción de condensación y sólo componente de sal de tetraalquilamonio y/o hidróxido de metal alcalino o componente de óxido del catalizador básico complejo se restablecen en el curso de la reacción.

19. Proceso para la preparación de 4-aminodifenilamina según cualquiera de las reivindicaciones 1-18, caracterizado por el hecho de que la fase de proceso de condensación se lleva a cabo en un sistema de circulación consistente en una bomba de circulación de condensación, un reactor de película descendente y un primer reactor, y reactor(s) opcional posterior.

20. Proceso para la preparación de 4-aminodifenilamina según cualquiera de las reivindicaciones 1-19, caracterizado por el hecho de que un reactor de película descendente se usa en la fase de proceso de condensación y el reactor de película descendente utiliza vapor de etanol, agua caliente, vapor o vapor de metanol como medio de calor.

21. Proceso para la preparación de 4-aminodifenilamina según cualquiera de las reivindicaciones 1-20, caracterizado por el hecho de que la reacción de hidrogenación se realiza bajo las siguientes condiciones: gas hidrógeno se usa como agente reductor; la proporción de volumen de gas a líquido se sitúa en un intervalo de 10:1 a 1500:1, la proporción de peso de sólido a líquido se sitúa en un intervalo de 0.5:100 a 16:100 cuando el proceso de hidrogenación de lecho no fijo se usa, y la proporción de peso de solvente a líquido de separación I (es decir, líquido de condensación del que el catalizador básico complejo ha sido separado) se sitúa en un intervalo de 1:10 a 5: 10, con el gas hidrógeno representante de gas, el líquido incluyendo solvente y líquido de separación I, y el catalizador de hidrogenación representante de sólido; la temperatura de reacción de hidrogenación varía de 50 a 150°C, la presión del reactor varía de 0,2 a 6,0MPa (presión absoluta), y el tiempo de reacción varía de 2 a 7h.

22. Proceso para la preparación de 4-aminodifenilamina según cualquiera de las reivindicaciones 2-21, caracterizado por el hecho de que el catalizador en polvo compuesto usado en la reacción de hidrogenación se prepara mediante la mezcla níquel en polvo, aluminio en polvo y componente A en proporción deseada, luego fusión de estos a alta temperatura, seguido de pulverización en el polvo después de la descarga y enfriamiento rápido, y luego tratamiento del polvo con una solución acuosa de un hidróxido.

23. Proceso para la preparación de 4-aminodifenilamina según cualquiera de las reivindicaciones 3-22, caracterizado por el hecho de que un separador magnético se utiliza para recuperación del catalizador magnético en polvo compuesto después de la reacción de hidrogenación.

24. Proceso para la preparación de 4-aminodifenilamina según cualquiera de las reivindicaciones 3-23, caracterizado por el hecho de que el catalizador en polvo compuesto recuperado se conduce de nuevo al reactor de hidrogenación por medio de un equipamiento de transporte de una mezcla de sólido-líquido de tipo Venturi utilizando potencia de alimentación.

25. Proceso para la preparación de 4-aminodifenilamina según cualquiera de las reivindicaciones 3-24, caracterizado por el hecho de que el catalizador en polvo compuesto desactivado se regenera por tratamiento con vibración ultrasónica y/o base fuerte.

26. Proceso para la preparación de 4-aminodifenilamina según cualquiera de las reivindicaciones 1-25, caracterizado por el hecho de que el solvente usado en la reacción de hidrogenación es un alcohol y/o agua.

27. Proceso para la preparación de 4-aminodifenilamina según cualquiera de las reivindicaciones 1-26, caracterizado por el hecho de que la refinación se realiza a través de rectificación continua de tres columnas más proceso de rectificación por lotes, y caracterizado por el hecho de que la columna de rectificación 1, columna de rectificación 2 y columna de rectificación 3 se accionan a un grado de vacío que varía independientemente de 0,09 a 0,098MPa; una temperatura inmóvil de 260 a 290°C, de 260 a 300°C y de 120 a 170°C, respectivamente; una proporción de reflujo de 2:1 a 10:1, de 1:0.5 a 1:4 y de 1:0.5 a 1:2, respectivamente; y la columna de rectificación por lotes se acciona a un grado de vacío de 0,09 a 0,098MPa, y una temperatura inmóvil de 280 a 330°C.

28. Proceso para la preparación de 4-aminodifenilamina, comprendiendo las fases de:

(i) alimentación continua de nitrobenceno, anilina y un catalizador básico complejo, en la proporción deseada, para fase de proceso de condensación por medio de bombas de medida, y permitiéndoles reaccionar para formar un líquido de condensación (7) con 4-nitrodifenilamina, 4-nitrosodifenilamina y/o sales derivadas, caracterizada por el hecho de que el catalizador básico complejo usado en la reacción de condensación comprende un hidróxido de tetraalquilamonio, un hidróxido de metal alcalino, y una sal de tetraalquilamonio, que se representa por una fórmula general de

$$[(R1)(R2)(R3)(R4)N]^{+}_{n}X^{n-}$$

en la que R1, R2, R3 y R4, que pueden ser idénticos o diferentes, puede ser alquilo con de 1 a 4 átomos de carbono, dicho alquilo se sustituye opcionalmente por un sustituyente hidrofílico; X^{n-} se selecciona del grupo consistente en ión haluro, radical sulfato, radical carbonato, radical fosfato, radical bicarbonato, radical bisulfato, radical alquilo de C_1-C_2 carbonato, radical alquilo de C_1-C_2 sulfato; y n es un valor de 1 a 2;

(ii) alimentación continua del líquido de condensación (7) en la fase de proceso de separación I, caracterizada por el hecho de que el catalizador básico complejo se recupera mediante la neutralización del líquido de condensación (7) con una materia ácida para llevar a cabo la separación, luego basificación de la fase acuosa usando una base, y luego el catalizador básico complejo recuperado (1) se recicla de nuevo a la fase de proceso de condensación;

(iii) alimentación continua del líquido de separación I (es decir, el líquido de condensación del que el catalizador básico complejo ha sido separado) (8), solvente de hidrogenación, incluyendo solvente de hidrogenación suplementario (3) y solvente de hidrogenación opcionalmente recuperado (5), en proporción deseada en la fase del proceso de hidrogenación, y permitiéndoles reaccionar con gas hidrógeno bajo la acción catalítica de un catalizador en polvo compuesto, incluyendo catalizador en polvo compuesto suplementario (2) y reutilizado, opcionalmente al menos parcialmente regenerado, catalizador en polvo compuesto (4), para formar un líquido de hidrogenación (9) con 4-aminodifenilamina;

(iv) alimentación del líquido de hidrogenación (9) en la fase del proceso de separación II, caracterizada por el hecho de que (a) el catalizador en polvo compuesto (4), que ha de ser reciclado de nuevo a la fase de proceso de hidrogenación directamente o después de ser al menos parcialmente regenerado, (b) anilina (6), que ha de ser reciclada de nuevo a la fase de proceso de condensación, y (c) opcionalmente, solvente de hidrogenación (5), que ha de ser reciclado de nuevo a la fase de proceso de hidrogenación, se obtienen; y

(v) alimentación de 4-aminodifenilamina cruda (10), de la que la mayor parte de la anilina ha sido separada, en la fase de proceso de refinación, en la que (a) anilina parcial (6), que ha de ser reciclada de nuevo a la fase de proceso de condensación, y (b) la 4-aminodifenilamina final se obtienen.

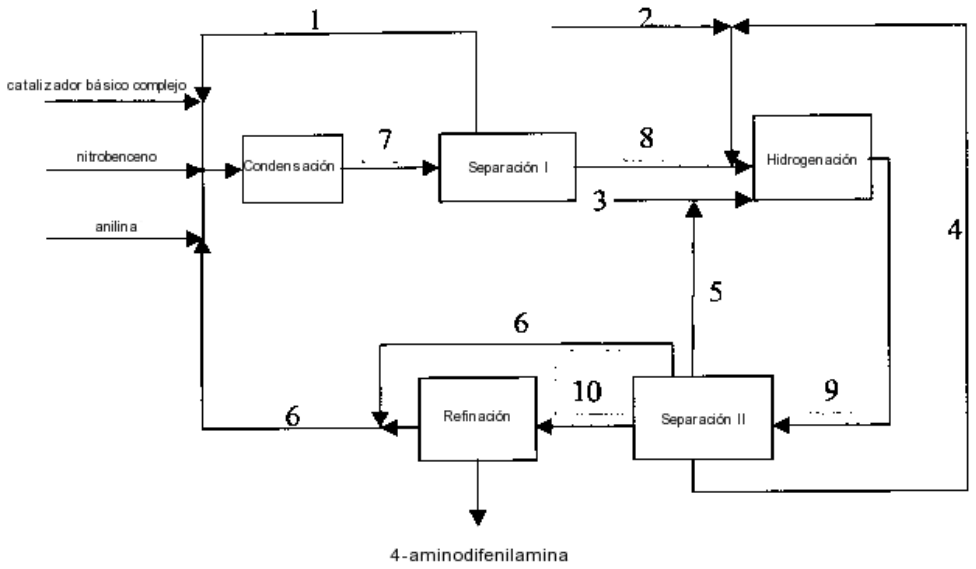

Figura 1. Diagrama del proceso para la preparación de 4-aminodifenilamina

1. Catalizador básico complejo reutilizado
2. Catalizador en polvo compuesto
3. Solvente de hidrogenación
4. Reutilizado, opcionalmente al menos parcialmente regenerado, catalizador en polvo compuesto
5. Solvente de hidrogenación reutilizado
6. Anilina reutilizada
7. Líquido de condensación
8. Líquido de separación I (por ejemplo, líquido de condensación del que el catalizador básico complejo ha sido separado)
9. Líquido de hidrogenación
10. Producto crudo de 4-aminodifenilamina