

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 745 117**

51 Int. Cl.:

**B01J 29/04** (2006.01)

**C07C 209/00** (2006.01)

**C07C 209/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.05.2011 PCT/CN2011/074599**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.12.2011 WO11147308**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.05.2011 E 11786080 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2019 EP 2578313**

54 Título: **Catalizador básico sólido**

30 Prioridad:

**24.05.2010 CN 201010187702**

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

**27.02.2020**

73 Titular/es:

**SENNICS CO., LTD. (100.0%)  
Room 2304, No. 1200, Pudong Avenue  
China (Shanghai) Pilot Free Trade Zone 200120,  
CN**

72 Inventor/es:

**CHEN, XINMIN y  
ZHU, JIANLIANG**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 745 117 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

Catalizador básico sólido

## 5 Campo de la invención

La solicitud objeto se refiere a un catalizador, y en particular a catalizadores básicos sólidos.

Antecedentes de la invención

10

4-Aminodifenilamina (4-ADPA) es un producto intermedio para la fabricación de parafenilendiaminas (PPD) que son agentes antidegradantes para diversos polímeros que incluyen cauchos. 4-ADPA se puede producir de diversas maneras. En primer lugar, 4-ADPA se puede producir haciendo reaccionar p-cloronitrobenzoceno con un derivado de anilina en presencia de un aceptor de ácido para producir 4-nitrofenilamina, seguido de la reducción del grupo nitro. Véanse, por ejemplo, los documentos de Patente de Estados Unidos con números 4.187.248 y 4.683.332. En segundo lugar, 4-ADPA se puede producir mediante la hidrogenación de p-nitrodifenilhidroxilamina. Véanse, por ejemplo, los documentos de Patente de Estados Unidos con números 4.178.315 y 4.404.401. En tercer lugar, 4-ADPA se puede producir mediante el acoplamiento de cabeza a cola de la anilina. Véase, por ejemplo, el documento de Patente de Estados Unidos n.º 4.760.186. En cuarto lugar, 4-ADPA se puede producir haciendo reaccionar acetanilida y nitrobenzoceno en DMSO para producir nitrosodifenilamina, seguido de la reducción de la nitrosodifenilamina. En quinto lugar, 4-ADPA se puede producir mediante una reacción de una etapa en la que el nitrobenzoceno se pone en contacto con hidrógeno y reacciona con anilina en presencia de un catalizador de hidrogenación, un inhibidor de hidrogenación y un catalizador ácido. En la actualidad, en la ruta de reacción preferente para la producción comercial de 4-ADPA, se condensan anilina y nitrobenzoceno para producir 4-nitrosodifenilamina (4-NODPA) y 4-nitrodifenilamina (4-NDPA) que a continuación se hidrogenan para producir 4-ADPA. Véanse, por ejemplo, los documentos de Patente de Estados Unidos con números 5.117.063 y 5.453.541.

15

20

25

30

En el proceso preferente en la actualidad, la reacción de condensación de nitrobenzoceno y anilina para producir 4-NODPA y 4-NDPA se lleva a cabo en presencia del catalizador de transferencia de fase, por lo general hidróxido de tetrametilamonio (TMAH), que también se usa como base orgánica. En el proceso, se produce una pequeña cantidad de azobenzoceno, fenazina y otros productos secundarios. A continuación, 4-NDPA y 4-NODPA se hidrogenan catalíticamente para producir 4-ADPA.

35

40

El proceso actual requiere una gran cantidad de la base orgánica en la solución acuosa como catalizador. El catalizador puede estar estrechamente unido a los productos de reacción, 4-NDPA y 4-NODPA, después de la reacción de condensación y, de ese modo, no se puede separar de los productos de reacción ni regenerar *in situ*. El catalizador solo se puede liberar después de que 4-NDPA y 4-NODPA se hayan hidrogenado a 4-ADPA y, por lo tanto, deben pasar por la reacción de hidrogenación. El catalizador es algo inestable y, a menudo, se descompone durante la hidrogenación y las etapas posteriores de concentración y reciclaje. Una mayor temperatura, un mayor tiempo de reacción y una mayor cantidad usada conducen a una descomposición aún mayor del catalizador.

45

También se describen procesos para la preparación de 4-ADPA en los documentos de Patente CN101277923A y CN1721391A. El documento de Patente CN101277923A desvela la reacción de carbanilida y nitrobenzoceno en un sistema de solventes orgánicos en presencia de una base orgánica o una mezcla de una base orgánica con una base inorgánica, mientras que el documento de Patente CN1721391A usa nitrobenzoceno y fenilamina en presencia de un catalizador alcalino compuesto.

50

55

El proceso actual para la producción de 4-ADPA que usa catalizadores de transferencia de fase solubles en agua también consume una gran cantidad de energía para proteger y reciclar el catalizador. La condensación de anilina y nitrobenzoceno requiere un bajo contenido de agua. Mientras que el catalizador de base orgánica que se utiliza en la reacción de condensación se puede extraer después de la reacción de hidrogenación, la concentración del catalizador en la fase acuosa extraída es baja. Es aún más baja en el sistema de reacción después de la adición de metanol para la separación de las fases orgánica y acuosa. Para reciclar y reutilizar el catalizador base orgánico, se debe concentrar, lo que requiere el uso de energía adicional.

60

Además, el proceso de producción actual para la producción de 4-ADPA a partir de anilina y nitrobenzoceno puede ser inestable. Se forman impurezas debido a la descomposición continua y a la reacción del catalizador de condensación durante las etapas posteriores antes de que el catalizador se pueda reciclar, lo que reduce la eficacia y dificulta la producción. Las condiciones de reacción cambian continuamente a medida que aumentan estas impurezas, alterando de ese modo las condiciones de reacción para la condensación, la hidrogenación y en especial la separación de fases. De ese modo, el proceso de producción de 4-ADPA se vuelve menos predecible y controlable.

65

El proceso actual para la producción de 4-ADPA requiere condiciones estrictas para llevar a cabo la reacción de hidrogenación que finalmente ralentizan la producción. Por ejemplo, para evitar que el catalizador de condensación se descomponga durante la reacción de hidrogenación, la temperatura de la reacción de hidrogenación se debe

limitar a 90 °C o menos. Como resultado, se debe usar un catalizador de hidrogenación con alta actividad a baja temperatura, por lo general un catalizador de metal noble. Los catalizadores de metales nobles son caros y a menudo requieren un disolvente orgánico para acelerar la reacción. Finalmente, dichos disolventes se deben recuperar del sistema de reacción, aumentando de ese modo los costes de energía.

5 El documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.395.933 describe un proceso para la preparación de 4-ADPA haciendo reaccionar nitrobenceno y anilina sustituida a una temperatura controlada en presencia de una base fuerte y un catalizador de transferencia de fase. El proceso da como resultado bajos rendimientos y el aumento de las reacciones secundarias. El proceso es costoso y también requiere un agente oxidante que lo hace inadecuado para la producción comercial.

15 El documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.495.723 describe una composición para su uso en la condensación de anilina y nitrobenceno que está compuesta por un soporte sólido, por lo general una zeolita, que tiene canales interiores que contienen una base. Las dimensiones de la sección transversal de los canales proporcionan un entorno que mejora la selectividad de la reacción, de modo que se limitan los productos secundarios no deseados tales como la fenazina o el azobenceno. El diámetro interno del soporte de zeolita que se describe en el documento de la patente es bastante pequeño, de modo que los canales interiores de ese soporte son bastante restrictivos. Debido a la utilización limitada de la superficie interior, cualquier intento de reacción de regeneración del catalizador orgánico se llevaría a cabo principalmente en la superficie exterior. Además, el pequeño diámetro de los canales internos de zeolita evita altos valores de carga para el catalizador orgánico. Como tal, se necesitaría añadir más catalizador a una reacción de condensación para mantener alta actividad catalítica y valor industrial.

25 El documento de Publicación de Patente de Estados Unidos n.º 2009/0048465 describe un catalizador básico compleja compuesto por hidróxido de tetraalquilamonio, un hidróxido u óxido de metal alcalino y una sal de tetraalquilamonio en forma acuosa que reduce la necesidad de controlar de forma estricta la cantidad de materiales prácticos en la reacción de condensación. El catalizador básico complejo también disminuye la conversión de hidróxido de tetraalquilamonio en carbonato de tetraalquilamonio, reduciendo de ese modo la necesidad de reponer el catalizador durante la reacción. Sin embargo, el catalizador básico compleja no está en fase sólida y, por lo tanto, aún se debe separar, regenerar y reciclar.

35 De ese modo, en la reacción de condensación de anilina y nitrobenceno, el proceso actual para la producción de 4-ADPA que usa un catalizador de base orgánica requiere una gran cantidad de catalizador y necesita reciclar el catalizador después de varias etapas de reacción. El proceso actual no se puede completar rápidamente y también puede consumir mucha energía. El proceso actual requiere un mayor uso de solventes y se necesitan más etapas de reciclaje de solventes y, de ese modo, las impurezas aumentarán, lo que conducirá a una disminución en la eficacia y la calidad del proceso de producción de 4-ADPA. Por lo tanto, existe la necesidad de superar las desventajas del proceso actual para la producción de 4-ADPA.

40 Sumario de la invención

La solicitud objeto proporciona un nuevo catalizador para la producción de 4-ADPA, que supera los defectos del catalizador actual que se refieren a que son difíciles de reciclar y fáciles de descomponer.

45 El catalizador básico sólido de la solicitud objeto incluye un soporte, una base orgánica y una base inorgánica. Tanto la base inorgánica como la base orgánica se cargan en el soporte. La base orgánica se polimeriza con el soporte para producir una base orgánica que contiene el soporte. La base orgánica sirve para catalizar la reacción de condensación, y la base inorgánica sirve para regenerar el catalizador de base orgánica.

50 El soporte puede ser un soporte inorgánico, tal como alúmina, sílice, diatomita, tamiz molecular y resina macroporosa, que incluye una resina de intercambio iónico, en especial una resina de intercambio iónico básica fuerte. El soporte posee una gran cantidad de canales interiores y una enorme superficie interior de un modo tal que puedan llevarse a cabo reacciones de condensación en la superficie interior. La superficie interior puede estar cargada con suficientes bases inorgánicas para regenerar la base orgánica sin reducir la actividad del catalizador orgánico. En general, el soporte se puede cargar con una mayor cantidad de catalizador. Esto permite que el catalizador básico sólido de la solicitud objeto mantenga una mayor actividad, y requiere menor cantidad de catalizador para la condensación de la misma cantidad de reactivos en comparación con el catalizador cargado sobre zeolita.

60 La solicitud objeto proporciona además un método para la preparación del catalizador básico sólido en el que la base orgánica se polimeriza con el soporte para producir una base orgánica que contiene el soporte y a continuación la base orgánica que contiene el soporte se hace reaccionar con una solución acuosa de la base inorgánica para producir el catalizador básico sólido.

65 La presente solicitud también incluye métodos para la preparación de 4-ADPA en los que se condensan anilina y nitrobenceno en presencia del catalizador básico sólido para producir 4-nitrosodifenilamina y 4-nitrodifenilamina que

posteriormente se hidrogenan para producir 4-aminodifenilamina. Durante el método de síntesis de 4-ADPA que usa el proceso de la solicitud objeto, el catalizador básico sólido se regenera y se reutiliza *in situ* y, por lo tanto, no hay necesidad de un paso separado para reciclar el catalizador de condensación.

- 5 El catalizador básico sólida de la presente aplicación no necesita recuperarse, concentrarse o reciclarse y, de ese modo, el proceso para la producción de 4-ADPA es más eficaz, predecible, rápido, menos costoso y más amigable con el medio ambiente. Cuando el catalizador básico sólido de la presente invención se usa para producir 4-ADPA, la cantidad de catalizador de base orgánica utilizado se reducirá de forma significativa, y la contaminación del aire causada por la descomposición de la base orgánica se reducirá. Tiene beneficios ambientales.

10

Descripción detallada de la invención

El soporte en el catalizador básico sólido de la presente invención puede ser un soporte inorgánico, por ejemplo, un soporte inorgánico polar, tal como alúmina activada, sílice porosa y diatomita. El soporte tiene una gran área superficial específica, y una gran cantidad de átomos de oxígeno cargados en su superficie que se pueden combinar bien con un álcali orgánico o inorgánico.

15

El soporte también puede ser una resina de adsorción macroporosa. Preferentemente, la resina es una resina de intercambio aniónico a la que se puede unir la base orgánica por vía química durante el proceso de carga, mientras que la base inorgánica se puede absorber por vía física en las redes del soporte. Preferentemente, la resina tiene un tamaño de partícula de aproximadamente 0,1 mm a 5,0 mm de diámetro, una densidad de aproximadamente 0,3 g/ml a aproximadamente 1,2 g/ml y una capacidad de intercambio igual o mayor que aproximadamente 1 mmol/g. El área específica de la resina es de aproximadamente 200 a aproximadamente 1000 m<sup>2</sup>/g, y el diámetro de poro es de aproximadamente 0,5 nm a aproximadamente 500 nm.

20

25

Catalizador de condensación de base sólido

El catalizador básico sólida de la presente invención comprende grupos reactivos dobles que se usan en la reacción de condensación. Un grupo activo es el grupo catalítico para la condensación, que es la base orgánica que cataliza la condensación de anilina y nitrobenzono. La base orgánica puede ser, pero no se limita a, metilamina, etilamina, ciclohexilamina y otras aminas grasas, anilina, fenil diamina y otras aminas aromáticas, sales de amonio cuaternario o álcalis tales como cloruro de dodecil trimetil amonio, cloruro de trimetil bencil amonio, cloruro de tetrametil amonio, bromuro de tetrametil amonio, hidróxido de tetraetil amonio, hidróxido de tetrapropil amonio, hidróxido de tetrabutil amonio, hidróxido de tetrametil amonio, hidróxido de bencil trimetil amonio, hidróxido de bencil trietilamonio, 4-dimetilamino piridina y éteres de corona que son catalizadores de transferencia de fase. En una realización preferente de la presente solicitud, la base orgánica es un hidróxido de tetraalquil amonio, preferentemente hidróxido de tetraetil amonio.

30

35

El otro grupo de actividad es el grupo de regeneración que comprende una base inorgánica que regenera la base orgánica. La base inorgánica puede ser, entre otras, hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, hidróxido de calcio, hidróxido de cesio, hidróxido de aluminio, metóxido de sodio, metóxido de potasio, etóxido de sodio y etóxido de potasio. Dado que el componente activo del catalizador se fija en un soporte, la resistencia al calor y la capacidad antidescomposición mejoran y su actividad es más estable. En una realización preferente de la presente solicitud, la base inorgánica de regeneración es hidróxido de potasio.

40

45

El catalizador básico sólido se usa en la reacción de condensación para catalizar de forma eficaz la condensación de anilina con nitrobenzono para producir los compuestos intermedios, 4-nitrosodifenilamina y 4-nitrodifenilamina, así como algunos otros productos secundarios tales como azobenceno. A continuación, se hidrogenan 4-NDPA y 4-NODPA directamente para producir 4-ADPA. Los productos secundarios tales como el azobenceno y el exceso de anilina se reciclan y reutilizan como destilado previo. La cantidad de materiales de desecho que se producen durante el proceso con el uso de los catalizadores básicos sólidos de la presente aplicación se reduce drásticamente.

50

Los métodos para la preparación del catalizador básico sólido incluyen la polimerización de la base orgánica con un soporte para producir un soporte que contiene una base orgánica. La base orgánica que contiene el soporte se hace reaccionar con una solución acuosa de base inorgánica para producir el catalizador básico sólido de la presente solicitud. En un método preferente para la preparación del catalizador básico sólida, se polimeriza hidróxido de tetraetil amonio con resina de estireno en presencia de agua para producir resina de estireno que contiene hidróxido de tetraetil amonio. La resina de estireno que contiene hidróxido de tetraetil amonio se hace reaccionar a continuación con una solución acuosa de hidróxido de potasio para producir el catalizador básico sólido de la presente aplicación.

55

60

En una realización de la presente invención, se mezclan resinas de intercambio aniónico básicas fuertes macroporosas tales como D201 y D202 con una solución acuosa de TMAH al 20-25 % en peso. La relación en peso de la resina macroporosa de intercambio aniónico básica fuerte con respecto a la solución acuosa de TMAH es aproximadamente 1:(0,1-10), de forma preferente aproximadamente 1:(0,5-5), y más preferentemente 1:(0,5-1,0). Por ejemplo, a un matraz de cuatro bocas de 1000 ml equipado con un agitador y un condensador, se añaden 200 g

65

de resina D201 y 400 g de solución acuosa de TMAH al 25 % en peso. Mientras se agita, la mezcla se calienta y se mantiene a reflujo a una temperatura de aproximadamente 50-100 °C, preferentemente 70-90 °C, y más preferentemente 70-80 °C. La reacción de reflujo se mantiene durante 5-8 horas, preferentemente 6-7 horas. La mezcla de reacción se transfiere a un vaso de precipitados cuando se enfría a temperatura ambiente. La resina que  
 5 contiene TMAH se produce después de la filtración y el lavado con agua. Se colocan 200 g de resina que contiene TMAH en un matraz de reacción y se añade una solución acuosa de hidróxido de potasio al 50 % en peso. Por lo general, la relación en peso de la resina con respecto a la solución acuosa de hidróxido de potasio es de aproximadamente 1:(0,1-5), preferentemente 1:(0,5-1). La mezcla de reacción se agita y se mantiene a 5-100 °C, preferentemente a 10-50 °C, y más preferentemente a 30-40 °C. La reacción de reflujo se mantiene durante 1-8  
 10 horas, preferentemente 2-3 horas. La mezcla se enfría a continuación. Después de filtrar y lavar con agua, el catalizador básico sólido húmedo se calienta lentamente en un horno a menos de 50 °C hasta que se seque. Se produce el catalizador base sólido seco que comprende los grupos reactivos dobles.

La reacción de condensación de anilina y nitrobenzoceno se puede llevar a cabo en un reactor de tipo hervidor o un reactor de torre o lecho fluido o lecho fijo en el que el catalizador puede estar fijo o fluir libremente en la mezcla de reacción. La reacción de condensación se puede llevar a cabo en cualquier condición de presión, incluyendo al vacío, vacío intermitente, presión atmosférica o presión aumentada. La reacción de condensación se puede llevar a cabo a aproximadamente 0 °C-105 °C.

El uso de una base orgánica como catalizador en la reacción de condensación entre anilina y nitrobenzoceno produce productos intermedios tales como 4-NDPA y 4-NDOPA que se complejan con el catalizador de base orgánica. En los métodos actuales de producción de 4-ADPA, la base orgánica no se libera del complejo hasta que se hidrogenan 4-NDPA y 4-NDOPA a 4-ADPA. En este punto, la base orgánica se libera y se puede reciclar. En las composiciones y métodos de la presente solicitud, la base inorgánica que forma parte del catalizador básico sólido reacciona con 4-NDPA y 4-NDOPA complejados a la base orgánica y libera 4-NDPA y 4-NDOPA y la base orgánica de un modo tal que la base orgánica puede catalizar otra ronda de condensación entre anilina y nitrobenzoceno y 4-NDPA y 4-NDOPA se pueden someter a una etapa de hidrogenación para producir 4-ADPA.

De ese modo, el catalizador de base orgánica se regenera de forma continua en la reacción de condensación y el producto de condensación se libera de forma continua del catalizador, y de ese modo el catalizador de condensación puede permanecer en el reactor de densificación sin llevarse las etapas de hidrogenación y separación de fases, mejorando de ese modo la eficacia del proceso y proporcionando un mejor control y previsibilidad de la síntesis de 4-ADPA.

Por otro lado, debido al uso de los soportes anteriores y unas condiciones de reacción sustancialmente anhidras (una pequeña cantidad de agua generada durante la reacción se separará oportunamente), la base orgánica y la base inorgánica cargada en la superficie de los soportes no son fáciles de precipitar de los soportes. De ese modo, el catalizador básico sólido de la presente solicitud se puede usar repetidamente con una buena eficacia catalítica.

Dado que el catalizador de base orgánica ya no se transporta a la reacción de hidrogenación, esta reacción se puede llevar a cabo en un intervalo de temperatura más amplio y, de ese modo, permite utilizar diferentes catalizadores en una diversidad de condiciones que pueden aumentar la velocidad de la reacción de hidrogenación. La ausencia del catalizador de base orgánica en la reacción de hidrogenación también reduce la necesidad de disolventes. Por ejemplo, sin la presencia de un catalizador de base orgánica en la reacción de hidrogenación, se puede usar un catalizador de níquel a temperaturas elevadas de 50 °C-140 °C sin disolvente.

Debido a que el catalizador de base orgánica se regenera en la reacción de condensación, no es necesario recuperar, concentrar ni reciclar el catalizador. Además, casi todas las materias primas que se utilizan en la producción de 4-ADPA se convierten en los productos deseados sin la producción de productos secundarios no deseados. El proceso es ecológico. Además de una pequeña cantidad de agua generada durante las reacciones de condensación e hidrogenación, solo se produce una pequeña cantidad de material residual durante el proceso. No se descargarán otros materiales, incluyendo la emisión de gases.

El proceso requerirá menos consumo de energía. Además de mantener la temperatura de reacción y las etapas necesarias de destilación y refinado para la purificación del producto, no es necesario calentar, recuperar ni retirar grandes cantidades de materiales. Si se puede aprovechar el calor generado en la reacción de hidrogenación, la energía requerida para todo el proceso será aún menor.

La presente invención se ilustra adicionalmente en los siguientes ejemplos.

## 60 Ejemplos

### Ejemplo 1. Preparación de catalizador básico sólido

65 A un matraz de cuatro bocas de 1000 ml equipado con un agitador y un condensador se añadieron a 200 g de resina D201 y 400 g de solución acuosa de TMAH al 25 % en peso. Mientras se agitaba, la mezcla se calentó y se mantuvo

a reflujo a una temperatura de aproximadamente 75 °C. La reacción de reflujo se mantiene durante 6 horas. La mezcla de reacción se deja de lado después de transferirla a un vaso de precipitados cuando se enfría a temperatura ambiente. Se produce la resina que contiene hidróxido de tetrametil amonio después de la filtración y se lava con agua. A un matraz de tres bocas de 500 ml equipado con un agitador y un condensador se añadieron 200 g de resina que contenía hidróxido de tetrametil amonio y 200 ml de solución acuosa de hidróxido de potasio al 50 % en peso. Mientras se agitaba, la mezcla se calentó y se mantuvo a reflujo a una temperatura de aproximadamente 50-100 °C durante aproximadamente 2 horas. La mezcla se enfrió a continuación. Después de la filtración, el catalizador básico sólido húmedo se calentó lentamente en el horno (menos de 50 °C, a 0,098 MPa) hasta que se secó. El catalizador básico sólido seco se mantuvo en el desecador hasta su uso.

#### Ejemplo 2. Fabricación de catalizador básico sólida

A un matraz de cuatro bocas de 1000 ml equipado con un agitador y un condensador se añadieron a 300 g de alúmina activada (diámetro de grano de 2-3 mm, producida por la compañía Pingxiang City Tianli Chemical Fillings Limited) y 400 g de solución acuosa de TMAH al 25 % en peso. Mientras se agitaba, la mezcla se calentó y se mantuvo a reflujo a una temperatura de aproximadamente 75 °C. La reacción de reflujo se mantiene durante 6 horas. La mezcla de reacción se deja de lado después de transferirla a un vaso de precipitados cuando se enfría a temperatura ambiente. A un matraz de tres bocas de 500 ml equipado con un agitador y un condensador se añadieron 200 g de resina que contenía hidróxido de tetrametil amonio y 200 ml de solución acuosa de hidróxido de potasio al 50 % en peso. Mientras se agitaba, la mezcla se calentó y se mantuvo a reflujo a una temperatura de aproximadamente 50-100 °C durante aproximadamente 2 horas. La mezcla se enfrió a continuación. Después de la filtración, el catalizador básico sólido húmedo se calentó lentamente en el horno (menos de 50 °C, a 0,098 MPa) hasta que se secó.

#### Ejemplo 3. Síntesis de 4-ADPA usando catalizador

A un matraz de tres bocas de 500 ml equipado con un agitador y un condensador se añadieron 50 g de catalizador básico sólido preparado de acuerdo con el ejemplo 1 y 150 ml de anilina. La mezcla se calentó a 75 °C y la presión se mantuvo a aproximadamente 0,095 MPa. Cuando la temperatura se controló entre 70-75 °C, se añadieron 50 ml de nitrobenceno y se inició la reacción de condensación. El agua producida durante la reacción se separó de la mezcla. El contenido de residuos de nitrobenceno se analizó de forma continua después de reaccionar durante 10 h. La reacción se detuvo cuando quedó menos de un 1 % de nitrobenceno.

La mezcla de reacción se filtró para reciclar la fase sólida y produjo 280 ml de líquido condensado. El análisis del líquido confirmó que la conversión de nitrobenceno fue aproximadamente de un 99 %, y el contenido de 4-NDPA y 4-NDOPA fue de un 18 % basado en líquido condensado. Se produjo una pequeña cantidad de azobenceno y otros productos secundarios en la reacción. El líquido condensado de 280 ml se diluyó con 70 ml de agua y se añadió un 5 % en peso de catalizador de níquel Raney a un reactor de hidrogenación de alta presión. Con el fin de garantizar la ausencia de oxígeno gaseoso, se hizo pasar hidrógeno gaseoso en el reactor para reemplazar la atmósfera interna. La mezcla de reacción se calentó y se controló la presión a aproximadamente 1,5 MPa. La mezcla se calentó a aproximadamente 60 °C, se abrió la agitación y comenzó la reacción de hidrogenación. La temperatura de reacción se mantuvo a 80-120 °C durante 2 horas. La reacción se detuvo cuando se encontró que no se absorbía más gas hidrógeno.

Después de la filtración, se recicló el catalizador de níquel Raney. La fase acuosa se separó de la mezcla para dar 260 ml de material de hidrogenación. El análisis químico reveló que la conversión de la reacción fue de un 98 %. El contenido del producto objetivo 4-ADPA fue de un 20 %. Se produjeron pequeñas cantidades de productos secundarios.

El producto 4-ADPA terminado se obtuvo por destilación o refinado después de que la anilina y los productos secundarios se destilaran del material de hidrogenación. La anilina reciclada y los productos secundarios se reutilizaron.

#### Ejemplo 4. Síntesis de 4-ADPA usando catalizador fijo

Se empaquetan 50 g de catalizador básico sólido preparado de acuerdo con el ejemplo 2 con una red de malla 60. El 4-ADPA se preparó en las condiciones de reacción del ejemplo 3. Después de la reacción, el catalizador sólido permaneció en el reactor.

Se produjeron 280 ml de líquido condensado mediante la reacción. El análisis químico reveló que la conversión de nitrobenceno fue de un 96 %, y el contenido de 4-NDPA y 4-NDOPA fue de un 25 % basado en líquido condensado. Se produjo una pequeña cantidad de azobenceno y otros productos secundarios en la reacción. El análisis químico también reveló que la conversión de la reacción fue de un 98 %. El contenido del producto objetivo RT-base fue de un 20 %. Se produjeron pequeñas cantidades de productos secundarios.

Ejemplo 5

5 El catalizador preparado de acuerdo con el ejemplo 1 se aplicó repetidamente durante 15 veces en las condiciones de reacción del ejemplo 3, y entonces la tasa de conversión de nitrobeneno de la decimoquinta reacción de condensación catalítica todavía era de un 98,5 %.

Ejemplo 6

10 El catalizador preparado de acuerdo con el ejemplo 2 se aplicó repetidamente durante 15 veces en las condiciones de reacción del ejemplo 3, y entonces la tasa de conversión de nitrobeneno de la decimoquinta reacción de condensación catalítica fue de un 68 %.

## REIVINDICACIONES

1. Un catalizador básico sólido que comprende:

- 5 (a) una base orgánica  
(b) una base inorgánica; y  
(c) un soporte,

10 en el que la base orgánica se polimeriza con el soporte para producir una base orgánica que contiene un soporte, y la base inorgánica sirve para regenerar el catalizador básico orgánico.

15 2. El catalizador básico sólido de la reivindicación 1, en el que la base orgánica es metilamina, etilamina, ciclohexilamina, anilina, fenildiamina, cloruro de dodeciltrimetilamonio, cloruro de trimetilbencilamonio, cloruro de tetrametilamonio, bromuro de tetrametilamonio, hidróxido de tetrametilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, hidróxido de tetrapropilamonio, hidróxido de tetrabutilamonio, hidróxido de benciltrimetilamonio, hidróxido de benciltrietilamonio, 4-dimetilaminopiridina, éter corona o una mezcla de las mismas.

20 3. El catalizador básico sólido de la reivindicación 1 en el que la base inorgánica es hidróxido de potasio, hidróxido de sodio, hidróxido de calcio, hidróxido de cesio, hidróxido de aluminio, metóxido de sodio, etóxido de sodio, metóxido de potasio, etóxido de potasio, o una mezcla de las mismas.

4. El catalizador básico sólido de la reivindicación 1 en el que el soporte es alúmina, gel de sílice, diatomita, tamiz molecular, resina de adsorción macroporosa, o una mezcla de los mismos.

25 5. El catalizador básico sólido de la reivindicación 2 en el que la base orgánica es hidróxido de tetrametilamonio o hidróxido de tetraetilamonio, la base inorgánica es hidróxido de potasio o hidróxido de sodio.

30 6. El catalizador básico sólido de la reivindicación 4 en el que la resina de adsorción macroporosa es una resina de intercambio aniónico básica fuerte basada en estireno.

7. El catalizador básico sólido de la reivindicación 6 en el que el soporte es resina D201.

35 8. Un método para producir el catalizador básico sólido de las reivindicaciones 1-7 que comprende polimerizar la base orgánica con el soporte para producir un soporte unido a base orgánica, y hacer reaccionar el soporte unido a base orgánica con una solución acuosa de la base inorgánica para producir el catalizador básico sólido.

40 9. Un método para usar el catalizador básico sólido de la reivindicación 1, que comprende condensar anilina y nitrobenzoceno en presencia del catalizador básico sólido para producir 4-nitrosodifenilamina y 4-nitrodifenilamina, e hidrogenar la 4-nitrosodifenilamina y la 4-nitrodifenilamina para producir 4-aminodifenilamina.

10. El método de la reivindicación 9 en el que el catalizador básico sólido se genera *in situ*.