

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 780 388**

51 Int. Cl.:

B01J 31/16 (2006.01)
B01J 37/20 (2006.01)
C07C 209/26 (2006.01)
C07C 211/51 (2006.01)
B01J 23/44 (2006.01)
B01J 27/045 (2006.01)
B01J 31/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.09.2012 PCT/CN2012/081859**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **28.03.2013 WO13041061**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.09.2012 E 12834431 (4)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.03.2020 EP 2759341**

54 Título: **Procedimiento para preparar antioxidante de p-fenilendiamina usando un catalizador de paladio/carbono que contiene azufre**

30 Prioridad:

22.09.2011 CN 201110284001

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.08.2020

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:

**LI, XIAONIAN;
ZHANG, QUNFENG;
CHEN, XINMIN;
FENG, FENG;
MA, LEI;
LU, CHUNSHAN y
LI, CHUNSHENG**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 780 388 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

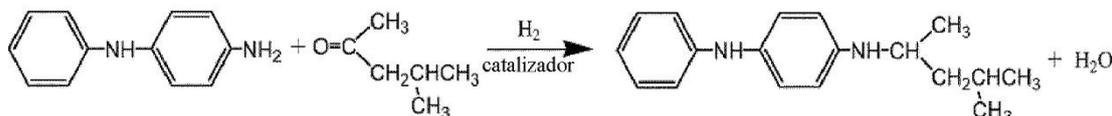
Procedimiento para preparar antioxidante de p-fenilendiamina usando un catalizador de paladio/carbono que contiene azufre

Campo técnico de la invención

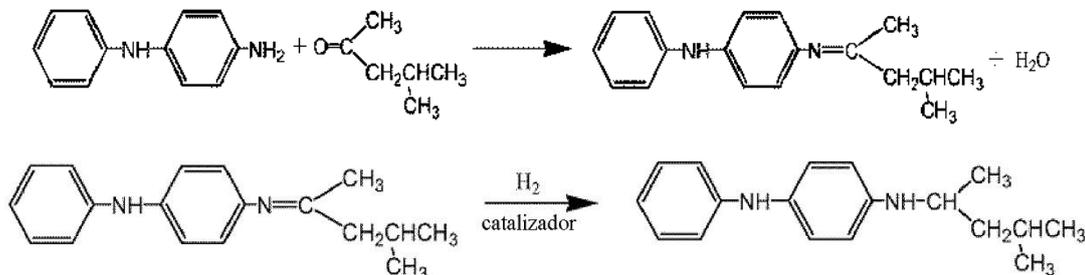
La presente invención se refiere al campo de los antioxidantes de p-fenilendiamina (PPD), y en particular, a un procedimiento para preparar el antioxidante PPD.

Antecedentes de la invención

Los antioxidantes PPD se usan ampliamente debido a su rendimiento protector favorable, y un procedimiento de síntesis industrial importante de antioxidantes PPD es la alquilación reductora, que es un procedimiento de síntesis que usa 4-aminodifenilamina (4-ADPA) (base RT) y una cetona alifática como materias primas. Por ejemplo, el antioxidante de caucho 4020, también conocido como antioxidante DMBPPD, nombre químico N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-para-fenilendiamina (6PPD), desempeña un papel importante en aspectos que incluyen resistencia al ozono, resistencia a la oxidación, resistencia térmica y resistencia al agrietamiento por flexión, etc., y se ha utilizado ampliamente a medida que aumenta la popularidad de los neumáticos meridian. El antioxidante de caucho 4020 se puede preparar por hidrogenación-deshidratación de las materias primas N-fenil-p-fenilendiamina (base RT) y metilisobutil cetona (MIBK) en presencia de un catalizador según la siguiente ecuación de reacción:



La alquilación reductora por hidrogenación también puede ser un proceso de dos etapas que consiste en la Etapa 1: la base RT y MIBK reaccionan a través de la condensación por deshidratación para formar una imina, y la Etapa 2: la imina generada se reduce por hidrógeno a 4020, según las siguientes ecuaciones de reacción:



En la reacción, la etapa 1 se puede realizar en presencia de un catalizador de ácido protónico o se puede realizar espontáneamente sin un catalizador, y la Etapa 2 se puede realizar en presencia de un catalizador de hidrogenación con una selectividad relativamente alta.

En la alquilación reductora por hidrogenación para preparar el antioxidante de caucho PPD, las reacciones secundarias principales incluyen hidrogenación de una materia prima para formar un alcohol correspondiente, hidrogenólisis de materias primas o productos, hidrogenación de un anillo de benceno, y alquitrán generado por sobrecalentamiento, etc. La clave para sintetizar un antioxidante de caucho PPD con buena calidad y bajo coste es usar un catalizador con buena actividad y selectividad, y puede reciclarse y reutilizarse.

Actualmente, los catalizadores para fabricar antioxidantes de caucho PPD en la industria incluyen catalizadores a base de cobre y catalizadores de platino-carbono. La Patente n.º 200610161327.2 divulga un procedimiento para preparar un catalizador de Cu-Zn/Al₂O₃ para preparar 4020 mediante alquilación reductora. El catalizador a base de cobre es relativamente barato, pero no es satisfactorio en forma selectiva. Debido a la gran cantidad de MIBK que se hidrogena y se reduce en un alcohol metilisobutil alcohol (MIBA) correspondiente, el porcentaje de MIBA al final de la reacción puede alcanzar del 9,3 % al 97,4 % de la cantidad total de MIBK y MIBA. Como resultado, las materias primas se desperdician, y el coste aumenta. Además, el platino metálico en un catalizador de platino-carbono convencional es muy costoso, y el coste del producto aumentará considerablemente por el uso industrial masivo del catalizador. El documento CN-A-101 733 169 divulga un procedimiento para preparar compuestos de p-fenilendiamina mediante la reacción de 4-aminodifenilamina y una cetona usando un catalizador de cobre pasivado con un compuesto de azufre o un halógeno.

El Pd se ha usado comúnmente como catalizador de hidrogenación y se ha utilizado ampliamente en la reducción por hidrogenación de radicales que incluyen un grupo nitro, un grupo carbonilo, un doble enlace carbono-carbono, y un doble enlace carbono-nitrógeno, etc. Sin embargo, cuando el catalizador de paladio (Pd)/carbono activo se aplica a la preparación de 4020 a través de alquilación reductora, las materias primas y los productos tendrán serias reacciones secundarias de hidrogenólisis de enlaces C-N, de manera que la selectividad para el producto diana es muy baja.

Hasta la fecha, el Pd no se ha utilizado con éxito como un componente activo en el catalizador para preparar un antioxidante de caucho PPD con una alta tasa de conversión y alta selectividad, básicamente porque es difícil controlar las reacciones secundarias de la hidrogenólisis de enlaces C-N causada por la aplicación del catalizador de Pd.

Resumen de la invención

Para resolver los problemas de que un catalizador a base de cobre existente no es satisfactorio en selectividad, mientras que un catalizador de platino-carbono es costoso, la presente invención usa un catalizador de Pd/carbono que contiene azufre. Un procedimiento para preparar un catalizador de Pd/carbono que contiene azufre incluye las siguientes etapas:

cargar Pd en un carbono activo para obtener un catalizador de Pd/carbono;
mezclar el catalizador de Pd/carbono con un disolvente para obtener una suspensión;
añadir un sulfuro a la suspensión, y agitar vigorosamente a una temperatura predeterminada;
filtrar para obtener el catalizador de Pd/carbono que contiene azufre.

Preferentemente, en la etapa de añadir el sulfuro a la suspensión, la relación molar del sulfuro añadido al Pd cargado en el catalizador de Pd/carbono es de 0,1 a 10:1. Más preferentemente, la relación molar del sulfuro añadido a Pd cargado en el catalizador de Pd/carbono es de 0,1 a 1:1.

Preferentemente, el sulfuro adoptado en el proceso de preparación puede seleccionarse de uno o más en un grupo que consiste en tiol, tioéter, disulfuro de alquilo, tiofurano, sulfuro de hidrógeno, sulfuro de amonio, hidrosulfuro de amonio, un sulfuro de un metal alcalino, y un hidrosulfuro de un metal alcalino.

Más preferentemente, el sulfuro se selecciona de uno o más en un grupo que consiste en metilmercaptano, etiltiol, metiltioéter, etiltioéter, difeniltioéter, disulfuro de dimetilo, tiofurano, sulfuro de hidrógeno, sulfuro de amonio, hidrosulfuro de amonio, sulfuro de sodio e hidrosulfuro de potasio. En una realización específica proporcionada por la presente invención, el sulfuro adoptado es difeniltioéter o disulfuro de dimetilo.

En el procedimiento de preparación, el disolvente adoptado puede ser metanol, etanol, acetona, MIBK o agua.

En el procedimiento de preparación, preferentemente, la granularidad del carbono activo adoptado es de 50 a 1000 mallas; el área de superficie especial es de 600 a 1800 m²/g, y la cantidad de carga de Pd es del 0,5 al 10 % en peso.

La presente invención proporciona un procedimiento para preparar un antioxidante de caucho PPD. El procedimiento utiliza 4-ADPA y una cetona alifática como materias primas, y el catalizador de Pd/carbono que contiene azufre como catalizador para preparar un compuesto de PPD. Preferentemente, el catalizador de Pd/carbono que contiene azufre se añade al sistema de reacción en una cantidad tal que la relación en peso de Pd cargado en el catalizador de Pd/carbono que contiene azufre a 4-ADPA es del 0,01 al 1 % en peso.

Preferentemente, el procedimiento para preparar el antioxidante de caucho PPD incluye las siguientes etapas: usar 4-ADPA y la cetona alifática como materias primas, añadir el catalizador de Pd/carbono que contiene azufre directamente en el sistema de reacción mientras se agita, introducir una cantidad predeterminada de hidrógeno, y sintetizar el antioxidante de caucho PPD a través de hidrogenación en fase líquida.

A diferencia de las etapas anteriores, el procedimiento para preparar el antioxidante de caucho PPD de la presente invención puede implementarse mediante las siguientes etapas: usar 4-ADPA y la cetona alifática como materias primas, y un ácido protónico o carbono activo como catalizador, realizar la condensación por deshidratación de 120 °C a 150 °C mientras se agita para sintetizar un producto intermedio; añadir el catalizador de Pd/carbono que contiene azufre en un sistema de reacción formado por el producto intermedio y un disolvente, introducir una cantidad predeterminada de hidrógeno, y sintetizar el antioxidante de caucho PPD a través de hidrogenación en fase líquida.

El catalizador de Pd/carbono que contiene azufre preparado por el procedimiento de preparación proporcionado anteriormente exhibe buena actividad, selectividad y un rendimiento indiscriminado. Aplicado en la preparación del antioxidante de caucho PPD, el catalizador de Pd/carbono que contiene azufre no solo mejora el rendimiento del antioxidante de caucho PPD e inhibe la reducción de las materias primas en los alcoholes correspondientes, sino que también mejora la selectividad de la reacción.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra un diagrama de flujo del procedimiento para preparar un catalizador de Pd/carbono que contiene azufre proporcionado por la presente invención.

Descripción detallada de la invención

Las realizaciones de la presente invención se describirán en detalle a continuación. Sin embargo, las siguientes realizaciones solo se usan para comprender la presente invención, en lugar de limitar la presente invención. La presente invención puede implementarse mediante diversos procedimientos diferentes limitados y cubiertos por las reivindicaciones.

La figura 1 muestra un procedimiento para preparar un catalizador de Pd/carbono que contiene azufre que incluye las siguientes etapas: cargar Pd en un carbono activo para obtener un catalizador de Pd/carbono; mezclar el catalizador de Pd/carbono con un disolvente para obtener una suspensión; añadir un sulfuro a la suspensión, agitar vigorosamente a una temperatura predeterminada; filtrar para obtener el catalizador de Pd/carbono que contiene azufre. A través del procedimiento de preparación, se carga inicialmente Pd en el carbono activo, y después reacciona con el sulfuro mientras se carga en el carbono activo para pasivarse parcialmente. Como resultado, el uso del catalizador reduce los productos secundarios producidos durante el proceso de preparación del antioxidante de caucho PPD. Es inesperado descubrir que el sulfuro apenas puede convertir el metal Pd cargado en carbono activo en sulfuro de paladio por completo, y el azufre solo se adsorbe selectivamente y se combina en las superficies de las partículas de Pd de metal y se forman diversos sulfuros de paladio. Debido a la adsorción selectiva y diversos sulfuros de paladio, la actividad del Pd cargado en carbono activo está parcialmente pasivada, por lo que ha resuelto el problema del bajo producto objetivo selectivamente causado por reacciones secundarias serias de hidrogenólisis de enlaces C-N en las materias primas y productos.

La etapa de "cargar Pd en un carbono activo" mencionado en el proceso de preparación de la presente invención pertenece a la técnica anterior, y se puede aplicar un procedimiento de carga convencional. Por ejemplo, en una realización específica proporcionada por la presente invención, el catalizador de Pd/carbono puede prepararse mediante el siguiente procedimiento: pesar un carbono activo usado para preparar el catalizador, preparar el carbono activo para dar una suspensión a una temperatura de 60 °C a 90 °C, añadir lentamente gota a gota una solución de H_2PdCl_4 según la cantidad de carga de Pd, agitar vigorosamente y mezclar uniformemente, después de una inmersión de 0,5 a 5 h, ajustar el valor de pH de la solución de 7,1 a 9, reducir la temperatura a temperatura ambiente, filtrar, lavar una torta de filtro para que sea neutra con agua desionizada, después preparar la torta de filtro para dar una suspensión de 20 °C a 90 °C, añadir gota a gota un agente de reducción de fase líquida para permitir una reacción de reducción, después filtrar para obtener el catalizador de Pd/carbono. El agente de reducción en la etapa de reducción puede ser formaldehído, metanol, ácido fórmico o una sal de metal alcalino del ácido fórmico o hidrazina hidrato. Preferentemente, en el proceso de reacción de reducción, la relación molar del agente de reducción con respecto a Pd es de 2 a 200:1, preferentemente de 5 a 50:1. Preferentemente, la temperatura para la reacción de reducción es de 20 °C a 100 °C, y más preferentemente, de aproximadamente 30 °C a 80 °C. Cuando la reducción se realiza en las condiciones preferidas, el efecto de reducción es más obvio, y la mayoría de los iones de Pd cargados en el carbono activo se pueden reducir en Pd.

Debe observarse que la cantidad de carga de Pd en el catalizador de Pd/carbono preparado se controla preferentemente dentro del 0,5 al 10 % en peso, y más preferentemente de aproximadamente el 1 al 5 % en peso, porque la cantidad de carga de Pd afecta a las reacciones posteriores en ese sentido, si la cantidad de carga de Pd es demasiado baja, se requiere más tiempo para preparar el antioxidante de caucho PPD, que no es adecuado para la producción industrial; si la cantidad de carga del Pd es demasiado alta, la estereoselectividad de un posible producto se ve afectada. Sin embargo, un catalizador de Pd/carbono que contiene azufre más allá de este rango todavía funciona bien para mejorar el rendimiento y la selectividad del antioxidante de caucho PPD y evitar que las materias primas se reduzcan en los alcoholes correspondientes.

La cantidad de carga de Pd puede determinarse con precisión por la técnica anterior. Por ejemplo, se proporciona un procedimiento estándar para determinar la cantidad de carga de Pd en un catalizador de Pd/carbono en el Estándar Nacional de la R.P. China, GB/T 23518-2009.

Preferentemente, la granularidad del carbono activo adoptado en la presente invención es de 50 a 1000 mallas, preferentemente de 80 a 500 mallas; y el área superficial especial es de 600 a 1800 m^2/g , y preferentemente de 1000 a 1500 m^2/g . En los rangos para la granularidad y el área superficial especial, la carga de Pd sobre carbono activo es más fácil, y la distribución del Pd cargado es relativamente uniforme.

Después de obtener el catalizador de Pd/carbono, el catalizador de Pd/carbono se mezcla con un disolvente para formar una suspensión. En la etapa, el objetivo es hacer el catalizador de Pd/carbono en la suspensión. Preferentemente, el disolvente adoptado aquí tiene cierta polaridad para optimizar la dispersión del catalizador de Pd/carbono. Por ejemplo, el disolvente adoptado en una realización específica proporcionada por la presente invención puede ser un alcohol, una cetona o agua, por ejemplo, metanol, etanol, acetona, MIBK, isopropanol, terc-butanol, isoamil cetona, octanona o agua. A partir de los disolventes aplicables se puede ver que el disolvente adoptado por el

procedimiento de preparación varía, y no existe un requisito estricto para el disolvente específico. Además, el disolvente adoptado es barato y muy adecuado para la producción industrial.

5 Además, durante la etapa de mezcla del catalizador de Pd/carbono con el disolvente para formar la suspensión, preferentemente, la relación en volumen del catalizador de Pd/carbono con respecto al disolvente se controla dentro de 1:5 a 1000, y preferentemente de 10 a 400:1. Si el volumen del disolvente es demasiado pequeño, es difícil formar la suspensión; si el volumen del disolvente es demasiado grande, se desperdicia energía y existe un problema de postratamiento del disolvente.

10 Una etapa esencial de la presente invención es una etapa de sulfuración y el catalizador de Pd/carbono puede prepararse a través de la etapa. La etapa de sulfuración incluye: después de preparar la suspensión, añadir el sulfuro a la suspensión, y agitar vigorosamente a una temperatura predeterminada. Después de esta etapa, el sulfuro y el Pd cargados en el catalizador de Pd/carbono reaccionan a fondo, de modo que el Pd está parcialmente pasivado y, por lo tanto, el riesgo de que Pd actúe sobre los enlaces C-N en las materias primas o productos para causar el agrietamiento de los enlaces y la formación de numerosos productos secundarios se reduce. Preferentemente, la
15 relación molar del sulfuro añadido a Pd cargado en el catalizador de Pd/carbono es de 0,1 a 10:1, y más preferentemente, de 0,1 a 1:1. Dentro del rango preferido, el carbono activo exhibe un buen rendimiento catalítico después de la sulfuración, y las reacciones secundarias de hidrogenólisis pueden controlarse bien. Por supuesto, se puede ver a partir de una realización específica proporcionada por la presente invención que, el carbono activo más
20 allá del intervalo preferido también exhibe controlabilidad en las reacciones secundarias de hidrogenólisis.

El sulfuro mencionado en la presente invención se refiere a dicho sulfuro: un agente sulfurante que reacciona con Pd metálico para tener efectos de adsorción y coordinación para reducir la actividad catalítica del Pd metálico. Los átomos de azufre en el agente sulfurante deben tener electrones de par solitario para que el agente sulfurante pueda tener el
25 efecto de coordinación con el Pd metálico. Por lo tanto, en principio, el agente sulfurante adoptado en la presente invención puede ser un sulfuro siempre que el sulfuro tenga átomos de azufre que tengan electrones de par solitario. Preferentemente, el sulfuro se selecciona de uno o más en un grupo que consiste en tiol, tioéter, disulfuro de alquilo, tiofurano, sulfuro de hidrógeno, sulfuro de amonio, hidrosulfuro de amonio, un sulfuro de un metal alcalino, o un hidrosulfuro de un metal alcalino. Más preferentemente, el sulfuro se selecciona de uno o más de un grupo que consiste
30 en metilmercaptano, etiltiol, metiltioéter, etiltioéter, difeniltioéter, disulfuro de dimetilo, tiofurano, sulfuro de hidrógeno, sulfuro de amonio, hidrosulfuro de amonio, sulfuro de sodio e hidrosulfuro de potasio.

En una realización específica proporcionada por la presente invención, cuando el sulfuro es difeniltioéter o disulfuro de dimetilo, el rendimiento es superior al de otras sustancias.
35

La temperatura predeterminada en el proceso de reacción anterior puede ser de 20 °C a 100 °C, preferentemente de 30 °C a 70 °C. Además, el tiempo para el tratamiento de sulfuración es mayor de 10 minutos, preferentemente de 2 a 5 h. Por lo tanto, se puede ver que la reacción proporcionada por la presente invención se puede lograr dentro de un amplio rango de temperatura, y el tiempo para el tratamiento de sulfuración es muy corto, y la reacción se puede lograr
40 generalmente en solo más de 10 minutos. Por lo tanto, el consumo de energía puede reducirse considerablemente y el coste del producto puede reducirse aún más mediante la aplicación industrial del procedimiento.

En una realización específica, un proceso específico de la etapa de tratamiento de sulfuración incluye: después de filtrar el catalizador de Pd/carbono reducido, se lava una torta de filtro hasta neutralizarse con agua desionizada y se
45 seca al vacío de 60 °C a 110 °C. Después, está listo para el tratamiento de sulfuración. Durante la etapa del tratamiento de sulfuración, el catalizador de Pd/carbono reducido y el disolvente se preparan primero para dar una suspensión de 20 °C a 100 °C, y después, el sulfuro se añade en una relación molar de Pd con respecto al sulfuro de 1:0,1 con respecto a 10, y el tiempo de agitación es superior a 10 minutos. Después, se realiza la etapa de sulfuración.

50 Después de la etapa de sulfuración, se puede filtrar un filtrado directamente y se seca una torta de filtración para preparar el catalizador de Pd/carbono que contiene azufre. La torta del filtro también puede secarse al vacío a una temperatura de 30 °C a 110 °C para eliminar completamente el disolvente residual en el catalizador. Si el disolvente en el proceso de sulfuración se puede introducir en el proceso para hacer el antioxidante PPD, no es necesario secar el catalizador al vacío.

55 El catalizador de Pd/carbono que contiene azufre proporcionado se aplica en el procedimiento de preparación del antioxidante de caucho PPD. Se sabe que todo el antioxidante de caucho PPD se puede sintetizar por muchos procedimientos, incluyendo la alquilación de reducción, la condensación de fenol-amina, la alquilación de reducción de hidroxilamina y la condensación de quinona-imina de uso común en la actualidad, mientras que el catalizador proporcionado por la presente invención es aplicable a la reacción para preparar el antioxidante PPD a través de la alquilación de reducción, por ejemplo, el catalizador proporcionado por la presente invención puede aplicarse a
60 productos de preparación incluyendo 6PPD, N-isopropil-N'-fenilo para-fenilendiamina (IPPD), N-(1,4-dimetil pentil)-N'-fenil para-fenilendiamina (7PPD), N,N'-di(1,4-imetilpentil) para-fenilendiamina (77PD), N-sec octil-N'-fenil para-fenilendiamina (OPPD), N,N'-di-sec-butil para-fenilendiamina (44PD), N-isoamil-N'-fenil para-fenilendiamina (5PPD), N,N'-di(1,3-dimetilbutil) para-fenilendiamina (66PD), y 2,4,6-tri-(N-1,4-dimetilpentil-para-fenilendiamina)-1,3,5-
65

triazina (TMPPD).

La alquilación de reducción tiene procedimientos de una y dos etapas. Cuando el catalizador se aplica en un proceso de preparación con el procedimiento de una etapa, el procedimiento de preparación del antioxidante PPD incluye las siguientes etapas: usar 4-ADPA y una cetona alifática como materias primas, añadir directamente el catalizador de Pd/carbono que contiene azufre al sistema de reacción mientras se agita, e introducir una cantidad predeterminada de hidrógeno para sintetizar el antioxidante de caucho PPD a través de hidrogenación en fase líquida.

Cuando el catalizador se aplica en un proceso de preparación con el procedimiento de dos etapas, el procedimiento de preparación del antioxidante PPD incluye las siguientes etapas: usar 4-ADPA y una cetona alifática como materias primas y un ácido protónico o carbono activo como catalizador, realizar la condensación por deshidratación de 120 °C a 150 °C mientras se agita para sintetizar un producto intermedio; añadir el catalizador de Pd/carbono al sistema de reacción formado por el producto intermedio y un disolvente, después introducir una cantidad predeterminada de hidrógeno para sintetizar el antioxidante de caucho PPD a través de la hidrogenación en fase líquida.

En una realización específica proporcionada por la presente invención, el catalizador se aplica a la preparación de un antioxidante 4020, y un procedimiento de una etapa incluye el siguiente proceso específico: mientras se agita, usar base RT (4-ADPA) y MIBK en exceso como materias primas, y Pd/carbono activo sulfurado como catalizador para sintetizar el antioxidante de caucho 4020 a través de hidrogenación en fase líquida de 90 °C a 240 °C y una presión de hidrógeno de 1 a 5 MPa. Un procedimiento de dos etapas incluye el siguiente proceso específico: mientras se agita, usar base RT y MIBK en exceso como materias primas, un ácido protónico o carbono activo como catalizador para sintetizar una imina a través de condensación por deshidratación de 120 °C a 150 °C; someter la imina generada a hidrogenación en fase líquida de 90 °C a 220 °C y una presión de hidrógeno de 1 a 5 MPa utilizando MIBK como disolvente y Pd/carbono activo sulfurado como catalizador para sintetizar el antioxidante de caucho 4020.

Preferentemente, la relación molar de la base RT con respecto a MIBK es de 1:2 a 10, preferentemente de 1:2 a 6. A dichas relaciones molares, la reacción es más exhaustiva y aplicable a la producción industrial en masa.

Preferentemente, la cantidad de uso del catalizador es del 0,01 al 1 % en peso de la masa de la base RT sobre la masa de Pd, preferentemente del 0,02 al 0,2 % en peso. A dichas relaciones preferidas, la reacción se puede realizar exhaustivamente, y el control del contenido del catalizador en el intervalo preferido puede reducir aún más el coste de producción y preparación.

Preferentemente, la temperatura del procedimiento de una etapa es preferentemente de 100 °C a 200 °C, y la presión de hidrógeno es preferentemente de 1,5 a 3 MPa.

Preferentemente, la temperatura de reacción de deshidratación en el procedimiento de dos etapas es preferentemente de 120 °C a 140 °C, la temperatura de reacción de hidrogenación es preferentemente de 100 °C a 200 °C, y la presión de hidrógeno es preferentemente de 1,5 a 3 MPa.

Los procedimientos de preparación específicos de catalizadores de Pd/carbono que contienen azufre y el efecto beneficioso producido mediante la aplicación de los catalizadores preparados en antioxidantes PPD se describirán adicionalmente a través de realizaciones en lo sucesivo en el presente documento. Sin embargo, la presente invención no se limita a las siguientes realizaciones.

Realización 1

Pesar 10 g de carbono activo con una granularidad de 100 mallas, y un área superficial especial de 1200 m²/g, añadir el carbono activo a 100 ml de agua desionizada para preparar una suspensión a una temperatura de 80 °C, añadir lentamente gota a gota 10 ml de una solución de H₂PdCl₄ (el contenido de Pd es 0,05 g/ml), agitar durante 2 h, ajustar el valor de pH de la solución a 8 con una solución al 10 % en peso de NaOH, reducir la temperatura a temperatura ambiente, filtrar, y lavar una torta de filtro hasta que sea neutra con agua desionizada, después preparar la torta de filtro para dar una suspensión a 40 °C, añadir gota a gota 2 ml de una solución de hidrazina hidrato que tiene una concentración del 85 %, agitar durante 2 h, filtrar, lavar una torta de filtro hasta que sea neutra con agua desionizada, secar la torta de filtro a 100 °C en una condición de vacío, realizar la sulfuración para la torta de filtro, preparar la torta de filtro para dar una suspensión a 40 °C con 100 ml de metanol, añadir gota a gota 0,1 ml de metil mercaptano, agitar durante 2 h, filtrar, secar una torta de filtro a 100 °C en condiciones de vacío para obtener un catalizador de Pd-carbono activo sulfurado.

Realización 2

Pesar 10 g de carbono activo con una granularidad de 200 mallas, y un área superficial especial de 1400 m²/g, añadir el carbono activo a 100 ml de agua desionizada para preparar una suspensión a una temperatura de 60 °C, añadir gota a gota lentamente 6 ml de una solución de H₂PdCl₄ (el contenido de Pd es 0,05 g/ml), agitar durante 3 h, ajustar el valor de pH de la solución a 8,5 con una solución al 10 % de NaOH, reducir la temperatura a temperatura ambiente,

5 filtrar, y lavar una torta de filtro hasta que sea neutra con agua desionizada, después preparar la torta de filtro para dar una suspensión a 60 °C, añadir gota a gota 10 ml de metanol, agitar durante 4 h, filtrar, lavar una torta de filtro hasta que sea neutra con agua desionizada, secar la torta de filtro a 90 °C en una condición de vacío, realizar la sulfuración para la torta de filtro, preparar la torta de filtro para dar una suspensión a 60 °C con 150 ml de etanol, añadir gota a gota 0,1 ml de difenil tioéter, agitar durante 4 h, filtrar, secar una torta de filtro a 80 °C en condiciones de vacío para obtener un catalizador de Pd-carbono activo sulfurado.

Realización 3

10 Pesar 10 g de carbono activo con una granularidad de 150 mallas, y un área superficial especial de 1400 m²/g, añadir el carbono activo a 100 ml de agua desionizada para preparar una suspensión a una temperatura de 60 °C, añadir lentamente gota a gota 20 ml de una solución de H₂PdCl₄ (el contenido de Pd es 0,05 g/ml), agitar durante 4 h, ajustar el valor de pH de la solución a 9 con una solución al 10 % en peso de NaOH, reducir la temperatura a temperatura ambiente, filtrar, y lavar una torta de filtro hasta que sea neutra con agua desionizada, después preparar la torta de filtro para dar una suspensión a 60 °C, añadir gota a gota 35 ml de formaldehído que tiene una concentración del 40 % en peso, agitar durante 4 h, filtrar, lavar una torta de filtro hasta que sea neutra con agua desionizada, secar la torta de filtro a 90 °C en una condición de vacío, realizar la sulfuración para la torta de filtro, preparar la torta de filtro para dar una suspensión a 60 °C con 200 ml de acetona, añadir gota a gota 0,8 ml de tiofurano, agitar durante 4 h, filtrar, secar una torta de filtro a 90 °C en condiciones de vacío para obtener un catalizador de Pd-carbono activo sulfurado.

Realización 4

25 Pesar 10 g de carbono activo con una granularidad de 400 mallas, y un área superficial especial de 1600 m²/g, añadir el carbono activo a 100 ml de agua desionizada para preparar una suspensión a una temperatura de 60 °C, añadir lentamente gota a gota 4 ml de una solución de H₂PdCl₄ (el contenido de Pd es 0,05 g/ml), agitar durante 2 h, ajustar el valor de pH de la solución a 7,5 con una solución al 10 % en peso de NaOH, reducir la temperatura a temperatura ambiente, filtrar, y lavar una torta de filtro hasta que sea neutra con agua desionizada, después preparar la torta de filtro para dar una suspensión a 30 °C, añadir gota a gota 15 ml de ácido fórmico que tiene una concentración del 40 % en peso, agitar durante 4 h, filtrar, lavar una torta de filtro hasta que sea neutra con agua desionizada, secar la torta de filtro a 90 °C en una condición de vacío, realizar la sulfuración para la torta de filtro, preparar la torta de filtro para dar una suspensión a 60 °C con 50 ml de MIBK, añadir gota a gota 0,1 ml de disulfuro de dimetilo, agitar durante 4 h, filtrar, secar una torta de filtro a 110 °C en condiciones de vacío para obtener un catalizador de Pd-carbono activo sulfurado.

Realización 5

35 Pesar 10 g de carbono activo con una granularidad de 300 mallas, y un área superficial especial de 1600 m²/g, añadir el carbono activo a 100 ml de agua desionizada para preparar una suspensión a una temperatura de 60 °C, añadir lentamente gota a gota 10 ml de una solución de H₂PdCl₄ (el contenido de Pd es 0,05 g/ml), agitar durante 2 h, ajustar el valor de pH de la solución a 8,5 con una solución al 10 % en peso de NaOH, reducir la temperatura a temperatura ambiente, filtrar, y lavar una torta de filtro hasta que sea neutra con agua desionizada, después preparar la torta de filtro para dar una suspensión a 30 °C, añadir gota a gota 3 ml de hidrazina hidrato que tiene una concentración del 85 % en peso, agitar durante 4 h, filtrar, lavar una torta de filtro hasta que sea neutra con agua desionizada, secar la torta de filtro a 90 °C en una condición de vacío, realizar la sulfuración para la torta de filtro, preparar la torta de filtro para dar una suspensión a 60 °C con 200 ml de agua, introducir lentamente 0,5 ml de gas sulfuro de hidrógeno en forma de burbujas, agitar durante 4 h, filtrar, y secar una torta de filtro a 100 °C en condiciones de vacío para obtener un catalizador de Pd-carbono activo sulfurado.

Realización 6

50 Pesar 10 g de carbono activo con una granularidad de 250 mallas, y un área superficial especial de 1600 m²/g, añadir el carbono activo a 100 ml de agua desionizada para preparar una suspensión a una temperatura de 60 °C, añadir lentamente gota a gota 10 ml de una solución H₂PdCl₄ (el contenido de Pd es 0,05 g/ml), agitar durante 2 h, ajustar el valor de pH de la solución a 8,5 con una solución al 10 % en peso de NaOH, reducir la temperatura a temperatura ambiente, filtrar, y lavar una torta de filtro hasta que sea neutra con agua desionizada, después preparar la torta de filtro para dar una suspensión a 30 °C, añadir gota a gota 3 ml de hidrazina hidrato que tiene una concentración del 85 % en peso, agitar durante 4 h, filtrar, lavar una torta de filtro hasta que sea neutra con agua desionizada, secar la torta de filtro a 90 °C en una condición de vacío, realizar la sulfuración para la torta de filtro, preparar la torta de filtro para dar una suspensión a 60 °C con 200 ml de agua, añadir gota a gota 7 ml de una solución de sulfuro de sodio (1,1 g/cm³), que tiene una concentración del 10 % en peso, agitar durante 4 h, filtrar, y secar una torta de filtro a 100 °C en condiciones de vacío para obtener un catalizador de Pd-carbono activo sulfurado.

Realizaciones 7 a 13

65 Los procedimientos de preparación en las realizaciones 7-13 son los mismos que en el procedimiento de preparación

en la realización 1, excepto que el carbono activo aplicado, la cantidad de carga de Pd, el sulfuro, la relación molar del sulfuro con respecto a Pd, y el disolvente adoptado en la suspensión eran diferentes. Las condiciones se registran en detalle en la Tabla 1, y los procesos de preparación no se repetirán aquí.

- 5 Las realizaciones 14 a 26 son realizaciones de aplicación de los catalizadores de Pd preparados por los procedimientos de preparación anteriores en la síntesis catalítica:

Realización 14

- 10 Añadir 0,74 g de catalizador de Pd preparado en la realización 1, 73,6 g de base RT, y 200 ml de MIBK en un recipiente de reacción de alta presión de acero inoxidable de 500 ml, cerrar el recipiente de reacción, reemplazar el aire dentro del recipiente de reacción por nitrógeno tres veces y después con hidrógeno tres veces, aumentar la temperatura a 140 °C, en el que la presión del hidrógeno era 2 MPa, iniciar la agitación a 900 r/min, reaccionar durante 4 h, finalizar la reacción, retirar la solución de reacción después de reducir la temperatura a la temperatura ambiente, filtrar para eliminar el catalizador, analizar un filtrado con cromatografía de gases, en el que los resultados mostraron que la tasa de conversión de la base RT era del 99,5 %, la selectividad de 4020 era del 99,5 %, y la selectividad de MIBK era del 99,8 %.

Realización 15

- 20 Añadir 0,55 g de catalizador de Pd preparado en la realización 2, 55,2 g de base RT, y 187 ml de MIBK en un recipiente de reacción de alta presión de acero inoxidable de 500 ml, cerrar el recipiente de reacción, reemplazar el aire dentro del recipiente de reacción por nitrógeno tres veces y después con hidrógeno tres veces, aumentar la temperatura a 160 °C, en el que la presión del hidrógeno era 3 MPa, iniciar la agitación a 900 r/min, reaccionar durante 5 h, finalizar la reacción, retirar la solución de reacción después de reducir la temperatura a la temperatura ambiente, filtrar para eliminar el catalizador, analizar un filtrado con cromatografía de gases, en el que los resultados mostraron que la tasa de conversión de la base RT era del 99,8 %, la selectividad de 4020 era del 98,7 %, y la selectividad de MIBK era del 99,7 %.

Realización 16

- 30 Añadir 0,74 g de catalizador de Pd preparado en la realización 3, 73,6 g de base RT, y 150 ml de MIBK en un recipiente de reacción de alta presión de acero inoxidable de 500 ml, cerrar el recipiente de reacción, reemplazar el aire dentro del recipiente de reacción por nitrógeno tres veces y después con hidrógeno tres veces, aumentar la temperatura a 100 °C, en el que la presión del hidrógeno era 3 MPa, iniciar la agitación a 900 r/min, reaccionar durante 3 h, finalizar la reacción, retirar la solución de reacción después de reducir la temperatura a la temperatura ambiente, filtrar para eliminar el catalizador, analizar un filtrado con cromatografía de gases, en el que los resultados mostraron que la tasa de conversión de la base RT era del 99,3 %, la selectividad de 4020 era del 99,5 %, y la selectividad de MIBK era del 99,9 %.

Realización 17

- 40 Añadir 0,55 g de catalizador de Pd preparado en la realización 4, 55,2 g de base RT, y 225 ml de MIBK en un recipiente de reacción de alta presión de acero inoxidable de 500 ml, cerrar el recipiente de reacción, reemplazar el aire dentro del recipiente de reacción por nitrógeno tres veces y después con hidrógeno tres veces, aumentar la temperatura a 160 °C, en el que la presión del hidrógeno era 1 MPa, iniciar la agitación a 900 r/min, reaccionar durante 6 h, finalizar la reacción, retirar la solución de reacción después de reducir la temperatura a la temperatura ambiente, filtrar para eliminar el catalizador, analizar un filtrado con cromatografía de gases, en el que los resultados mostraron que la tasa de conversión de la base RT era del 99,4 %, la selectividad de 4020 era del 99,4 %, y la selectividad de MIBK era del 99,6 %.

Realización 18

- 50 Añadir 1,5 g de catalizador de Pd preparado en la realización 5, 55,2 g de base RT, y 225 ml de MIBK en un recipiente de reacción de alta presión de acero inoxidable de 500 ml, cerrar el recipiente de reacción, reemplazar el aire dentro del recipiente de reacción por nitrógeno tres veces y después con hidrógeno tres veces, aumentar la temperatura a 220 °C, en el que la presión del hidrógeno era 2,5 MPa, iniciar la agitación a 900 r/min, reaccionar durante 4 h, finalizar la reacción, retirar la solución de reacción después de reducir la temperatura a la temperatura ambiente, filtrar para eliminar el catalizador, analizar un filtrado con cromatografía de gases, en el que los resultados mostraron que la tasa de conversión de la base RT era del 98,9 %, la selectividad de 4020 era del 99,5 %, y la selectividad de MIBK era del 99,2 %.

Realización 19

- 65 Añadir 55,2 g de base RT, 225 ml de MIBK y 2 g de carbono activo en un matraz de fondo redondo de 500 ml con un

5 separador de agua, aumentar la temperatura de reacción a 130 °C y realizar una condensación por deshidratación durante 4 h mientras se agita, añadir una imina obtenida por la reacción de condensación, 150 ml de MIBK y 0,55 g de catalizador de Pd preparado en la realización 6, en un recipiente de reacción de alta presión de acero inoxidable de 500 ml, cerrar el recipiente de reacción, reemplazar el aire dentro del recipiente de reacción por nitrógeno tres veces y después con hidrógeno tres veces, aumentar la temperatura a 200 °C, en el que la presión de hidrógeno era 2 MPa, iniciar la agitación a 500 r/min, reaccionar durante 4 h, finalizar la reacción, retirar la solución de reacción después de reducir la temperatura a temperatura ambiente, filtrar para eliminar el catalizador, analizar un filtrado con cromatografía de gases, en el que los resultados mostraron que la tasa de conversión de la base RT era del 99,0 %, la selectividad de 4020 era del 99,6 %, y la selectividad de MIBK era del 99,1 %.

10 Realizaciones 20 a 26

Los procesos de operación específicos en las realizaciones 20 a 26 son los mismos que los de las realizaciones 14 a 19, excepto que los catalizadores adoptados son diferentes y los procesos de reacción pueden ser procedimientos de una etapa o procedimientos de dos etapas. Las condiciones específicas son las que se muestran en la Tabla 2, y los procesos de operación no se repetirán aquí.

Realización 27 (Preparación de IPPD)

20 Añadir 0,74 g de catalizador de Pd preparado en la realización 1, 92 g de base RT, y 51 ml de acetona en un recipiente de reacción de alta presión de acero inoxidable de 500 ml, cerrar el recipiente de reacción, reemplazar el aire dentro del recipiente de reacción por nitrógeno tres veces y después con hidrógeno tres veces, aumentar la temperatura a 150 °C, en el que la presión del hidrógeno era 3,0 MPa, iniciar la agitación a 900 r/min, reaccionar durante 4 h, finalizar la reacción, retirar la solución de reacción después de reducir la temperatura a la temperatura ambiente, filtrar para eliminar el catalizador, analizar un filtrado con cromatografía de gases, en el que los resultados mostraron que la tasa de conversión de la base RT era del 99,5 %, la selectividad de IPPD era del 99,6 %, y la selectividad de la acetona era del 99,8 %.

30 El ejemplo comparativo 1 y el ejemplo comparativo 2 son ejemplos de aplicación de catalizadores de Pd/carbono no sulfurados en la catalización y síntesis de 4020.

Ejemplo comparativo 1

35 Añadir 1,5 g de catalizador de Pd/carbono no sulfurado que tiene una cantidad de carga del 5 %, 55,2 g de base RT, y 225 ml de MIBK en un recipiente de reacción de alta presión de acero inoxidable de 500 ml, cerrar el recipiente de reacción, reemplazar el aire dentro del recipiente de reacción por nitrógeno tres veces y después con hidrógeno tres veces, aumentar la temperatura a 160 °C, en el que la presión del hidrógeno era 2,5 MPa, iniciar la agitación a 900 r/min, reaccionar durante 4 h, finalizar la reacción, retirar la solución de reacción después de reducir la temperatura a la temperatura ambiente, filtrar para eliminar el catalizador, analizar un filtrado con cromatografía de gases, en el que los resultados mostraron que la tasa de conversión de la base RT era del 99,4 %, la selectividad de 4020 era del 81,6 %, y la selectividad de MIBK era del 99,1 %.

Ejemplo comparativo 2

45 Añadir 55,2 g de base RT, 225 ml de MIBK y 2 g de carbono activo en un matraz de fondo redondo de 500 ml con un separador de agua, aumentar la temperatura de reacción a 130 °C y realizar la condensación por deshidratación durante 4 h mientras se agita, añadir una imina obtenida por la reacción de condensación, 150 ml de MIBK y 0,55 g de catalizador de Pd/carbono no sulfurado con una cantidad de carga del 3 % en un recipiente de reacción de alta presión de acero inoxidable de 500 ml, cerrar el recipiente de reacción, reemplazar el aire dentro del recipiente de reacción por nitrógeno tres veces y después con hidrógeno tres veces, aumentar la temperatura a 180 °C, en el que la presión de hidrógeno era 2 MPa, iniciar la agitación a 500 r/min, reaccionar durante 4 h, finalizar la reacción, retirar la solución de reacción después de reducir la temperatura a la temperatura ambiente, filtrar para eliminar el catalizador, analizar un filtrado con cromatografía de gases, en el que los resultados mostraron que la tasa de conversión de la base RT era del 99,8 %, la selectividad de 4020 era del 75,2 %, y la selectividad de MIBK era del 99,2 %.

55

Tabla 1 Catalizadores de Pd-carbono activo sulfurados proporcionados por las realizaciones 1 a 13

	Carbono activo	Cantidad de carga de Pd	Relación molar de sulfuro con respecto a Pd	Sulfuro	Disolvente de suspensión
Realización 1	100 mallas 1200 m ² /g	5 % en peso	0,38:1	Metil mercaptano	Metanol
Realización 2	200 mallas 1400 m ² /g	3 % en peso	0,21:1	Difenil tioéter	Etanol
Realización 3	150 mallas 1400 m ² /g	10 % en peso	1,05:1	Tiofurano	Acetona
Realización 4	400 mallas 1600 m ² /g	2 % en peso	0,58:1	Disulfuro de dimetilo	MIBK
Realización 5	300 mallas 1600 m ² /g	5 % en peso	-	Gas sulfuro de hidrógeno	Agua
Realización 6	250 mallas 1600 m ² /g	5 % en peso	2,1:1	Sulfuro de sodio	Agua
Realización 7	50 mallas 600 m ² /g	0,5 % en peso	0,1:1	Etil tiol	Etilo acetato
Realización 8	1000 mallas 1800 m ² /g	0,3 % en peso	5:1	Etil tioéter	Etanol
Realización 9	1200 mallas 2000 m ² /g	15 % en peso	10:1	Sulfuro de amonio	Agua
Realización 10	200 mallas 1400 m ² /g	4 % en peso	11:1	Hidrosulfuro de amonio	Agua
Realización 11	150 mallas 1400 m ² /g	8 % en peso	0,05:1	Hidrosulfuro de potasio	Agua
Realización 12	250 mallas 1600 m ² /g	5 % en peso	4:1	Metil mercaptano y difenil tioéter en una relación de 2:1	Metanol
Realización 13	50 mallas 600 m ² /g	0,5 % en peso	8:1	Sulfuro de amonio e hidrosulfuro de potasio en una relación de 1:1	Agua

Tabla 2 Influencia de los catalizadores proporcionados por la presente invención y los ejemplos comparativos sobre las reacciones

5

	Catalizador	Procedimiento de reacción	Cantidad de catalizador	Tasa de conversión de base RT	selectividad de 4020	selectividad de MIBK
Realización 14	Realización 1	Procedimiento de una etapa	0,05 % en peso	99,5 %	99,5 %	99,8 %
Realización 15	Realización 2	Procedimiento de una etapa	0,03 % en peso	99,8 %	99,7 %	99,7 %
Realización 16	Realización 3	Procedimiento de una etapa	0,1 % en peso	99,3 %	99,5 %	99,9 %
Realización 17	Realización 4	Procedimiento de dos etapas	0,02 % en peso	99,4 %	99,8 %	99,6 %
Realización 18	Realización 5	Procedimiento de dos etapas	0,14 % en peso	98,9 %	99,5 %	99,2 %

(continuación)

	Catalizador	Procedimiento de reacción	Cantidad de catalizador	Tasa de conversión de base RT	selectividad de 4020	selectividad de MIBK
Realización 19	Realización 6	Procedimiento de dos etapas	0,05 % en peso	99,0 %	99,6 %	99,1 %
Realización 20	Realización 7	Procedimiento de una etapa	0,2 % en peso	99,1 %	99,4 %	99,7 %
Realización 21	Realización 8	Procedimiento de una etapa	0,5 % en peso	99,4 %	99,6 %	99,5 %
Realización 22	Realización 9	Procedimiento de una etapa	0,6 % en peso	98,9 %	99,3 %	99,7 %
Realización 23	Realización 10	Procedimiento de una etapa	1,00 % en peso	99,1 %	99,3 %	99,7 %
Realización 24	Realización 11	Procedimiento de dos etapas	0,005 % en peso	99,3 %	99,2 %	99,2 %
Realización 25	Realización 12	Procedimiento de dos etapas	2,00 % en peso	99,3 %	99,4 %	99,8 %
Realización 26	Realización 13	Procedimiento de una etapa	0,8 % en peso	99,5 %	99,2 %	99,8 %
Realización 27	Realización 1	Procedimiento de una etapa	0,05 % en peso	99,5 %	99,6 %	99,8 %
Ejemplo comparativo 1	Catalizador de Pd/carbono no sulfurado	Procedimiento de una etapa	0,13 % en peso	99,4 %	81,6 %	99,1 %
Ejemplo comparativo 2	Catalizador de Pd/carbono no sulfurado	Procedimiento de dos etapas	0,03 % en peso	99,8 %	75,2 %	99,2 %

En comparación con la técnica anterior, la presente invención tiene las siguientes ventajas:

- 5
- 1) alta actividad y alta selectividad, la presente invención aplica un catalizador de Pd/carbono sulfurado a la síntesis de un antioxidante de caucho PPD, por ejemplo, una reacción del antioxidante de caucho 4020, que exhibe una actividad y selectividad extremadamente altas, con una tasa de conversión de base RT tan alta como del 99,8 %, una selectividad de 4020 tan alta como del 99,5 %, y una selectividad de MIBK mayor del 99,5 %;
- 10
- 2) bajo coste, el componente principal de un catalizador usado en la presente invención es Pd, y la cantidad de carga de Pd es similar a la del platino en un catalizador de platino/carbono; por lo tanto, el catalizador de Pd/carbono que contiene azufre, con mayor beneficio económico, es más barato que el catalizador tradicional de platino/carbono.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación para un antioxidante de p-fenilendiamina, usando 4-aminodifenilamina y una cetona alifática como materias primas para preparar el antioxidante PPD, **caracterizado porque** se añade un catalizador de Pd/carbono que contiene azufre al sistema de reacción como catalizador, y el catalizador de Pd/carbono que contiene azufre se prepara mediante el procedimiento de preparación que comprende las siguientes etapas:
- 5
- cargar Pd sobre carbono activo, y obtener un catalizador de Pd/carbono;
preparar una suspensión mezclando el catalizador de Pd/carbono con un disolvente;
10 añadir un sulfuro a la suspensión, y agitar a una temperatura predeterminada;
filtrar, y obtener el catalizador de Pd/carbono que contiene azufre;
en el que la temperatura predeterminada es de 20 °C a 100 °C.
2. Procedimiento de preparación según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el catalizador se añade al sistema de reacción en una cantidad tal que la relación en peso de Pd cargado en el catalizador de Pd/carbono que contiene azufre a 4-ADPA es del 0,01 al 1 %.
- 15
3. Procedimiento de preparación según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el procedimiento de preparación comprende las siguientes etapas:
- 20
- usar 4-ADPA y la cetona alifática como materias primas, añadir el catalizador de Pd/carbono que contiene azufre en el sistema de reacción mientras se agita, introducir hidrógeno, y sintetizar el antioxidante PPD a través de hidrogenación en fase líquida.
4. Procedimiento de preparación según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el procedimiento de preparación comprende las siguientes etapas:
- 25
- usar 4-ADPA y la cetona alifática como materias primas y un ácido protónico o carbono activado, realizar la condensación de deshidratación de 120 °C a 150 °C mientras se agita para sintetizar un producto intermedio;
30 añadir el catalizador de Pd/carbono en un sistema de reacción formado por el producto intermedio y un disolvente, introducir hidrógeno, y sintetizar el antioxidante PPD a través de hidrogenación en fase líquida.
5. Procedimiento de preparación según la reivindicación 1, **caracterizado porque** en la etapa de añadir el sulfuro a la suspensión, la relación molar del sulfuro añadido al Pd cargado en el catalizador de Pd/carbono es de 0,1 a 10:1.
- 35
6. Procedimiento de preparación según la reivindicación 5, **caracterizado porque** la relación molar del sulfuro añadido a Pd cargado en el catalizador de Pd/carbono es de 0,1 a 1:1.
- 40
7. Procedimiento de preparación según cualquiera de las reivindicaciones 1, 5 y 6, **caracterizado porque** el sulfuro es uno o más seleccionados de un grupo que consiste en tiol, tioéter, disulfuro de alquilo, tiofurano, sulfuro de hidrógeno, sulfuro de amonio, hidrosulfuro de amonio, un sulfuro de un metal alcalino, y un hidrosulfuro de un metal alcalino.
- 45
8. Procedimiento de preparación según cualquiera de las reivindicaciones 1, 5 y 6, **caracterizado porque** el sulfuro es uno o más seleccionados de un grupo que consiste en metil mercaptano, etil tiol, metil tioéter, etil tioéter, difenil tioéter, disulfuro de dimetilo, tiofurano, sulfuro de hidrógeno, sulfuro de amonio, hidrosulfuro de amonio, sulfuro de sodio, e hidrosulfuro de potasio.
- 50
9. Procedimiento de preparación según la reivindicación 8, **caracterizado porque** el sulfuro es difeniltioéter o disulfuro de dimetilo.
10. Procedimiento de preparación según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el disolvente es metanol, etanol, acetona, metilisobutilcetona o agua.
- 55
11. Procedimiento de preparación según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la granularidad del carbono activado en el catalizador de Pd/carbono es de 50 a 1000 mallas; el área superficial específica del carbón activado es de 600 a 1800 m²/g; y la cantidad de carga de Pd es del 0,5 al 10 % en peso.

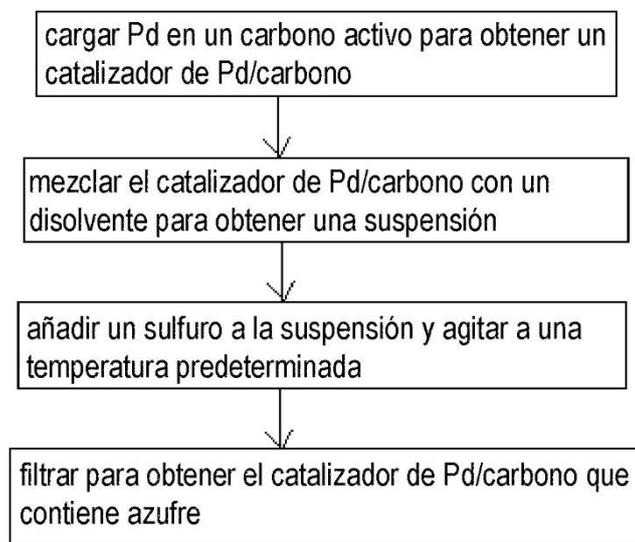


Fig. 1