

بررسی پارامترهای مؤثر در سنتز N (۳ او ۳ دی متیل بوتیل) N' فنیل پارافیلین دی آمین به عنوان آنتی اوزونان و آنتی اکسیدان الاستومرهای طبیعی و سنتزی

علی اصغر خلیلی*⁺، مرضیه شکرریز، سهراب تقی پور، فروزان حاجی علی اکبری

تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، صندوق پستی ۱۳۷ - ۱۴۶۶۵

چکیده: ترکیب N (۳، ۱ دی متیل بوتیل) N' فنیل پارافیلین دی آمین با نام تجاری سانتوفلکس 6PPD یک عامل بازدارنده قوی در برابر اکسیداسیون و اوزوناسیون برای الاستومرهای سنتزی و طبیعی و به عنوان پایدار کننده پلیمرهای سنتزی مورد استفاده قرار می‌گیرد. افزایش این ماده برای محافظت در برابر شکل‌های گوناگون فرسودگی، خستگی و انعطاف پذیری اجزای لاستیکی در شرایط عملیاتی ایستا و دینامیک، طی زمان انبار داری و استفاده در دماهای بالا نیاز است. در این پژوهش، تهیه سانتوفلکس از ۴-آمینو دی فنیل آمین (4-ADPA) و متیل ایزو بوتیل کتون (MIBK) در مجاورت کاتالیست Pt/C ۵٪ با بهینه سازی متغیرهای ترمودینامیکی (دما، فشار) و متغیرهای سینتیکی (دور همزن، زمان واکنش، نسبت مولی) با حضور یک اکسید کننده مورد بررسی قرار گرفت. در مرحله اول، از واکنش مستقیم نیتروبنزن، آنیلین در مجاورت یک باز قوی و با تغییر نسبت مولی هیدروژن پرکسید به نیتروبنزن، ۴-نیترو و ۴-نیترو دی فنیل آمین تهیه شد که در ادامه با هیدروژناسیون در فشار ۲۲۰-۲۰۰ psig در دمای ۸۰°C و در مجاورت کاتالیست Pt/C ۵٪، ۴-آمینو دی فنیل آمین با افزایش بازدهی تا حدود ۱۰٪ نسبت به روش‌های متداول و با کاهش مواد جانبی تهیه شد. در مرحله بعدی، با بهینه سازی شرایط واکنش، ۴-آمینو دی فنیل آمین با متیل ایزو بوتیل کتون در فشار ۸۰۰ psig گاز هیدروژن در دمای ۱۷۵-۱۷۰°C و در حضور کاتالیست Pt/C ۵٪، سانتوفلکس با بازدهی ۹۵٪ و خلوص بالای ۹۹٪ تهیه شد. که نسبت به روش‌های متداول ۳٪ فزایش داشت. شناسایی کلیه ترکیب‌های تهیه شده با روش‌های طیف سنجی زیر قرمز، رزونانس مغناطیسی هسته پروتون، تجزیه عنصری و کروماتوگرافی گازی انجام شد.

واژه‌های کلیدی: ۴-آمینو دی فنیل آمین (4-ADPA)، سانتوفلکس 6PPD، آنتی اوزونان لاستیک، آنتی اکسیدان لاستیک.

KEY WORDS: 4-aminodiphenylamine (4-ADPA), Santoflex 6PPD, Rubber antiozonants, Rubber antioxidants.

مقدمه

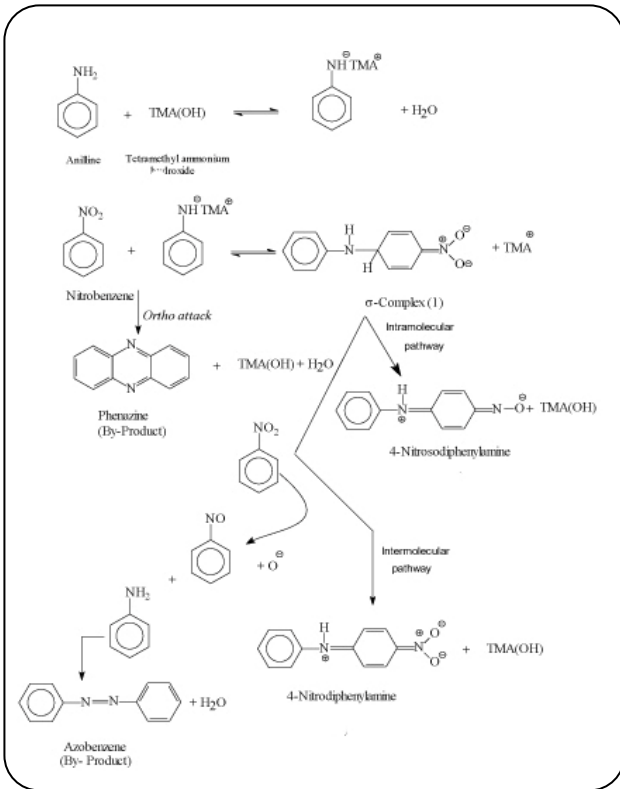
ساختار لاستیک در اثر نور و گرما و واکنش با اکسیژن، اوزون و یون‌های فلزی تخریب می‌شود که اثرات بدی در ویژگی‌های فیزیکی آن می‌گذارد که از آنها می‌توان به ایجاد شکاف در دیواره‌های جانبی، کاهش مقاومت کششی، تغییر رنگ، افزایش طول و نقطه پارگی، سخت و نرم شدن ساختار پلیمری اشاره کرد که این عامل‌ها باعث کوتاه شدن طول عمر لاستیک به هنگام استفاده و انبارداری می‌شود.

برای حفاظت از تخریب الاستومرها و محدود نمودن اکسیداسیون گرمایی به هنگام پخت و انبارداری، از بازدارنده‌های اکسیداسیونی گوناگونی استفاده می‌شود. مکانیسم عمل این بازدارنده‌ها به گونه‌ای است که به تدریج ماده مؤثر از لایه درونی به سطح آن مهاجرت کرده و فیلمی را تشکیل می‌دهد که نسبت به پیوندهای غیراشباع لاستیک واکنش پذیری بیشتری با اکسیژن و اوزون دارد به این ترتیب این لایه محافظ، خود اکسید شده و از تخریب پیوندهای درونی لاستیک جلوگیری می‌کند. ترکیب‌های دو استخلافی N، N' و به خصوص N-N- آلکیل - فنیل پارا فنیلن دی آمین‌ها که با نام تجاری سانتوفلکس 6PPD و با ترکیب N (۱،۳ دی متیل بوتیل) N' فنیل پارا فنیلن دی آمین در صنایع لاستیک سازی شناخته شده‌اند که به هنگام پخت به لاستیک افزوده می‌شوند و به عنوان ماده مقاوم و محافظت کننده در برابر تأثیرهای تخریب اکسیژن، اوزون، خستگی و انعطاف پذیری در دماهای بالا به هنگام استفاده در حالت ایستا و دینامیک نقش بازی می‌کنند [۱۷-۱].

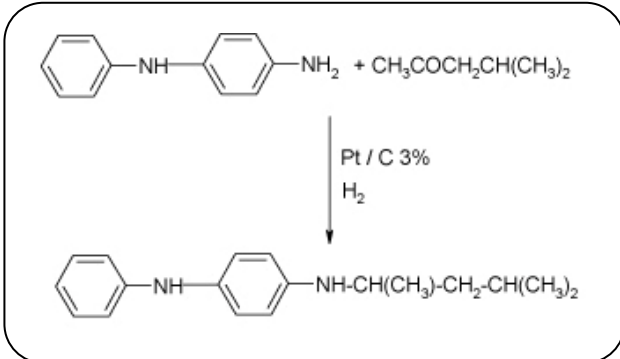
اولین بار پژوهشگران شرکت مونسانتو^(۱) در ماه نوامبر ۱۹۹۲ میلادی، فرایند صنعتی تولید این ماده را از روش واکنش مستقیم آنیلین و نیتروبنزن در مجاورت کاتالیست تترا متیل آمونیم هیدروکسید^(۲) (باز قلیایی) (شکل ۱) ارایه نمودند [۲۸-۱۸].

با احیای ۴- نیترو و ۴- نیتروزو دی فنیل آمین توسط هیدروژن در حضور کاتالیست ۳٪ Pt/C، ۴- آمینو دی فنیل آمین (4-ADPA) به دست آمده است. مشکل اجرای این فرایند طولانی بودن زمان واکنش (۲۰ ساعت)، درصد تبدیل نیتروبنزن به فرآورده (۸۰٪)، تشکیل ناخالصی‌های فنازین و آروبنزن، حجم بالای پساب، و ناتوانایی در بازیابی تترا متیل آمونیم هیدروکسید (کاتالیست) و حلال دی متیل سولفو کساید بوده است [۳۰].

در ادامه با آلکیلاسیون ۴- آمینو دی فنیل آمین با متیل ایزوبوتیل کتون در فشار گاز هیدروژن و کاتالیست گفته شده،



شکل ۱- مکانیسم تشکیل ۴-نیترو و ۴-نیتروزو دی فنیل آمین [۲۹].



شکل ۲- سانتوفلکس 6PPD

در مدت ۲ ساعت، سانتوفلکس 6PPD با بازدهی ۹۲٪ و خلوص ۹۸٪ (شکل ۲) تولید شده است.

توسط پژوهشگران آمریکایی بهینه‌سازی این روش با استفاده از یک اکسید کننده مانند پرکسید (هیدروژن پرکسید) که دارای خاصیت اکسید کنندگی قوی تر از هوا می‌باشد برای افزایش در انتخاب پذیری^(۳) و بالا بردن بازدهی مورد ارزیابی قرار گرفت در شکل ۱

(۱) Monsanto

(۲) Tetra methyl ammonium hydroxide -TMA(OH)

(۳) Selectivity

مخلوطی از پودرهای (نیکل، آلومینیوم، آهن) فراورده‌ی ۴- آمینو دی فنیل آمین به دست آمده است [۳۴].

کاتالیست‌های ناهمگن برای واکنش‌های هیدروژناسیون از گروه ۸ تا ۱۰ فلزهای واسطه جدول تناوبی انتخاب شدند که از جمله کاتالیست‌های فلزی بر پایه کربن فعال مانند پلاتین و یا پالادیوم بر روی کربن فعال ویا رانی نیکل^(۱) را می‌توان نام برد که در مجاورت گاز هیدروژن برای احیای گروه نیترو و آلکیلاسیون ۴- آمینو دی فنیل آمین توسط متیل ایزو بوتیل کتون انتخاب شدند [۳۵-۳۶].

در این پژوهش سنتز سانتو فلکس 6PPD از واکنش ۴- آمینو دی فنیل آمین (4-ADPA) و متیل ایزوبوتیل کتون با بهینه‌سازی متغیرهای ترمودینامیکی (دما، فشار) و متغیرهای سینتیکی (دور همزن، زمان واکنش، نسبت مولی) با حضور یک اکسیدکننده قوی (هیدروژن پرکسید) مورد ارزیابی قرار گرفت که در مرحله اول واکنش مستقیم نیتروبنزن و آنیلین در حضور هیدروژن پرکسید باعث افزایش بازدهی واکنش ۴- آمینو دی فنیل آمین تا حدود ۱۰٪ شد. سپس از واکنش این ماده حد واسط با متیل ایزوبوتیل کتون در مجاورت کاتالیست پلاتین ۵٪ بر روی پایه کربن فعال و با فشار ۸۰۰ psig گاز هیدروژن فراورده‌ی نهایی (سانتو فلکس 6PPD) با بازدهی ۹۵٪ تهیه شد که خلوص آن از روش تجزیه عنصری و کروماتوگرافی گازی ۹۹/۲٪ تعیین شد که نسبت به روش‌های متداول در حدود ۳٪ بازدهی آن افزایش نشان داده است.

استراتژی تهیه این ماده بنا به درخواست شرکت طراحی مهندسی و تأمین قطعه‌ها و مواد شیمیایی صنایع پتروشیمی (SPEC) و کارخانه‌های لاستیک‌سازی برای خود کفایی در تولید داخلی و به عنوان ماده افزودنی به لاستیک در مقیاس آزمایشگاهی تا نیمه صنعتی (۳۰ کیلوگرم در هر بچ) طراحی شد و نتیجه‌های به دست آمده از تجزیه فراورده مطابق با ویژگی‌های فنی فراورده‌ی خارجی مورد مصرف اعلام شد. با بررسی‌های انجام شده از دیدگاه فنی و اقتصادی تولید آن نیز مقرون به صرفه می‌باشد.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

راکتور استنلس استیل^(۲) ۳۰۰ میلی لیتری با تحمل فشار گاز تا حدود ۲۰۰ psig و دارای همزن راشتون^(۳) و گرداننده

از ترکیب آنیلین و نیتروبنزن در حضور یک باز قوی کمپلکس σ تشکیل یافته که افزودن پرکسید باعث تسریع در انتخاب پذیری در اکسیداسیون این کمپلکس نسبت به اکسیژن آزاد شده از نیتروبنزن و سرانجام موجب کاهش در تشکیل ماده جانبی آروبنزن و تبدیل آن به آنیلین شده است.

افزایش اکسید کننده باید چنان باشد که منطبق بر سینتیک تشکیل و ناپدید شدن کمپلکس σ صورت پذیرد مهمترین برتری در به کارگیری هیدروژن پرکسید به دست آوردن فرصت مناسب بیشتر در واکنش پذیری با کمپلکس σ به جای آنیلین و احیای بخش عمده آروبنزن می‌باشد که با هیدروژناسیون به آنیلین تبدیل شده و با بازیابی، دوباره در چرخه فرایند مورد استفاده قرار می‌گیرد.

از برتری‌های این روش درصد تبدیل بسیار بالای نیتروبنزن به فراورده و کاهش در تولید مواد جانبی آروبنزن و فنازین می‌باشد و بازدهی ۴- آمینو دی فنیل آمین (ماده حد واسط) در این روش ۸۹٪ گزارش شده است [۳۱].

از سوی دیگر در این زمینه پژوهشگران شرکت فلکسی در آمریکا از تولید مستقیم ۴- آمینودی فنیل آمین با استفاده از نیتروبنزن و آنیلین و یا مشتق‌های آن در دما و زمان معین و در حضور مخلوط یک باز قوی از جمله تترا آلکیل آمونیم هیدروکسید، پتاسیم هیدروکسید در حضور هوا و یا یک اکسید کننده مانند هیدروژن پرکسید باعث افزایش در انتخاب پذیری شدند. در آزمایش‌های انجام شده با حضور هیدروژن پرکسید مقدارهای بهینه نسبت مولی هیدروژن پرکسید/ مول نیتروبنزن در بازه‌ی ۱- ۰ نشان داده نشده است چنانچه با تلاوم در افزایش این نسبت مولی، درصد تبدیل کاهش یافته است [۳۲].

در پژوهش‌های انجام شده توسط شرکت بایر آلمان در سال ۱۹۹۸ میلادی از واکنش مستقیم نیتروبنزن و آنیلین در حضور حلال پروتیک مانند آب/ و یا الکل و یک باز قوی آلی و یا معدنی نیترو و نیتروزو دی فنیل آمین تولید شده است که در ادامه با هیدروژناسیون کاتالیستی در دمای ۸۰-۶۰°C و با حضور ۲۵ تا ۸۰٪ وزنی آب ۴- آمینو دی فنیل آمین با بازدهی ۸۶٪ تهیه شده است [۳۳].

پژوهشگران چینی نیز از واکنش نیتروبنزن و آنیلین در مجاورت یک کمپلکس بازی (تترا آلکیل آمونیم هیدرواکسید و نمک تترا آلکیل آمونیم) ۴- نیترو و ۴- نیتروزو دی فنیل آمین تهیه کرده‌اند که در ادامه با هیدروژناسیون مخلوط واکنش در حضور

(۱) Rany Nickel

(۲) (S-S-316L) 316L

(۳) Rushtone

نیتروزن دمای واکنش به $80^{\circ}\text{C} - 60^{\circ}\text{C}$ رسانده شد و دور همزن بین ۴۰۰-۵۰۰ دور در دقیقه تنظیم و تحت فشار ۲۲۰ psig گاز هیدروژن قرار گرفت و در مدت زمان ۳ تا ۴ ساعت هیدروژناسیون واکنش کامل شد در پایان پس از خنک نمودن مخلوط واکنش و افزودن ۷۰ میلی لیتر تولوئن، با صاف کردن، کاتالیست جداسازی و به چرخه سنتز باز گردانده شد و سپس مخلوط در قیف جدا کننده به صورت دو فاز آلی-آبی از یکدیگر جداسازی شدند با تقطیر فاز آلی در ابتدا تولوئن و سپس آنیلین اضافی بازیابی و دوباره استفاده شدند. در ادامه با تقطیر در خلاء ۱۰ میلی متر جیوه با حذف ناخالصی‌های باقیمانده خالص‌سازی انجام و با سرد نمودن سامانه در دمای محیط با استفاده از شیر انتهایی راکتور مقدار ۵۳/۵ گرم (۰/۲۹ مول) ۴- آمینو دی فنیل آمین خالص خارج و به درون ظرف بلورگیری وارد شد. بازدهی فراورده نسبت به نیتروبنزن حدود ۹۷٪ محاسبه شد. با تیتراسیون فاز آبی توسط هیدروکلریک اسید تیترازول ۰/۱ مولار حدود ۹۹٪ از تترامتیل آمونیم هیدروکسید اولیه قابل بازیابی و مورد مصرف دوباره در فرایند می‌باشد.

تهیه سانتوفلکس 6PPD

به راکتور ۳۰۰ میلی لیتری لیتری از جنس استنلس استیل مجهز به همزن راشتون و اسپارژر در کف و دو ورودی و خروجی، ۹۲ گرم (۰/۵ مول) ۴ - آمینو دی فنیل آمین به همراه ۱۵۰ گرم (۱/۵ مول) متیل ایزو بوتیل کتون و ۰/۳ گرم کاتالیست پلاتین بر روی کربن ۵٪ وارد شد. با عبور گاز نیتروزن و عاری نمودن فضای راکتور از اکسیژن با تنظیم دما بر روی $175^{\circ}\text{C} - 170^{\circ}\text{C}$ و دور همزن ۴۵۰ دور بر دقیقه گاز هیدروژن به درون راکتور وارد شد و واکنش تا پایان مرحله جذب و کامل شدن به مدت حدود ۲ ساعت ادامه یافت. با خنک نمودن راکتور تا دمای محیط، مخلوط واکنش تخلیه شد و با صاف کردن، کاتالیست جداسازی و به چرخه سنتز باز گردانده شد.

با تقطیر محلول زیر صافی در ابتدا آب و سپس متیل ایزو بوتیل کتون اضافی واکنش نکرده جداسازی و برای مصرف مجدد به سامانه بازگردانده شد و با بالا بردن دمای واکنش تا 180°C تحت خلاء ۱۰ میلی متر جیوه ناخالصی‌های باقیمانده از آن جداسازی شد. با خنک نمودن راکتور تا دمای 46°C مقدار ۱۲۷ گرم (۰/۴۷ مول) فراورده‌ی خالص سانتوفلکس با بازدهی ۹۵٪ از انتهایی شیر خروجی کف راکتور وارد کریستالیزور شد.

مغناطیسی ساخت شرکت آمریکایی Parr در واکنش‌ها مورد استفاده قرار گرفت.

دستگاه FT-IR مدل IFS88 ساخت شرکت بروکر آلمان، دستگاه $^1\text{H NMR}$ 500MHz ساخت شرکت بروکر آلمان و دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل GC 1138A شرکت شیمادزو ژاپن برای شناسایی و تعیین درصد خلوص فراورده‌ها استفاده شدند. متیل ایزوبوتیل کتون، آنیلین و نیتروبنزن تولیدی شرکت Aldrich با درصد خلوص ۹۹٪، محلول ۲۵٪ تترامتیل آمونیم هیدروکسید، هیدروژن پرکسید ۳۵٪ تولید شرکت Merck، پلاتین بر روی کربن فعال ۵٪ فراورده‌ی شرکت Fluka خریداری شده و بدون خلوص سازی مورد استفاده قرار گرفتند.

تهیه ۴- آمینو دی فنیل آمین

مرحله اول

در یک بالن سه دهانه ۵۰۰ میلی لیتری ۱۲۵/۷۹ گرم محلول تترامتیل آمونیم هیدروکسید ۲۵٪ وزنی ریخته شد با تنظیم دور همزن مغناطیسی بر روی ۱۵۰ دور بر دقیقه و در خلاء ۶۲ میلی متر جیوه در دمای $67^{\circ}\text{C} - 66^{\circ}\text{C}$ با آگیری غلظت محلول تترامتیل آمونیم هیدروکسید ۳۶٪ وزنی (۰/۳۴۵ مول) شد.

مرحله دوم

از دهانه ورودی دیگر بالن مقدار ۱۸۱ گرم آنیلین (۱/۹۵ مول) به مخلوط واکنش افزوده شد و در شرایط دمایی 75°C و خلاء ۷۵ میلی بار، تقطیر آزوتروپی آب و آنیلین آغاز شد و واکنش تا هنگامی که نسبت مولی آب به تترامتیل آمونیم هیدروکسید ۴:۱ شد ادامه یافت.

مرحله سوم

در شرایط دما و خلاء گفته شده در مرحله پیش، ۳۶/۹۳ گرم نیتروبنزن (۰/۳ مول) و ۲۰/۴ گرم هیدروژن پرکسید با غلظت‌های گوناگون (۵٪، ۲۰٪، ۳۵٪) از روش دو قیف جداکننده در مدت زمان ۸۰ دقیقه به مخلوط واکنش افزوده شد و واکنش به مدت ۱۰۰ دقیقه دیگر با تقطیر آزوتروپی آب/ آنیلین ادامه یافت.

مرحله چهارم

با افزایش ۰/۴ گرم کاتالیست Pt/C (۵Pt٪) به مخلوط واکنش، راکتور تحت فشار را با گاز نیتروزن عاری از هوا نموده و سپس راکتور را تحت فشار ۳۰۰ psig قرار داده و پس از آزمون راکتور، با خالی نمودن

جدول ۱- بهینه سازی درصد مولی هیدروژن پرکسید (۲۰٪) به نیتروبنزن.

در صد انتخاب پذیری	درصد وزنی ترکیب اجزای مخلوط واکنش			نسبت مولی H ₂ O ₂ /NB
	ناخالصی ها %	% 4-NDPA	% P-NDPA	
۹۲/۸۸	۲/۰۹	۱/۸۸	۲۵/۴	-----
۹۵/۶۶	۱/۳	۲/۱	۲۵/۶	۰/۱
۹۶/۲۲	۱/۱۳	۲/۲	۲۶/۶	۰/۱۵
۹۶/۳	۱/۱۱	۲/۱۳	۲۷	۰/۲۰
۹۵/۹۴	۱/۲۷	۲/۵۵	۲۷/۵	۰/۲۵
۹۵/۴۳	۱/۴۲	۲/۶۲	۲۷/۱	۰/۳۰
۹۵/۶۲	۱/۳۱	۲/۵۶	۲۶/۱	۰/۴۰

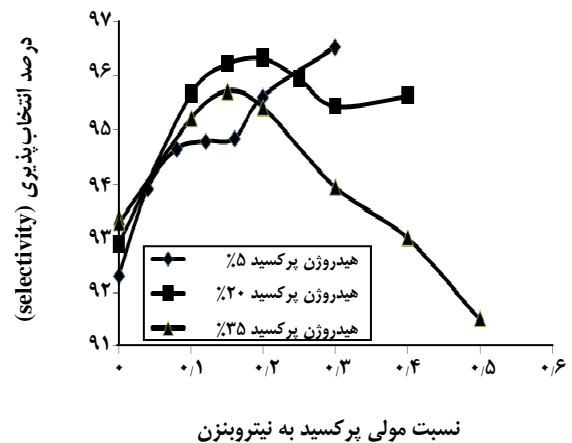
در مدت زمان ۸۰ دقیقه به مخلوط واکنش افزوده شد و با نمونه‌گیری و تجزیه به روش HPLC^(۱) درصد تبدیل نیتروبنزن به فراورده و درصد ترکیب اجزای مخلوط واکنش مشخص شد. درصد تبدیل نیتروبنزن برحسب نیتروبنزن باقیمانده در واکنش محاسبه شد. اگر هیچ‌گونه نیتروبنزنی در مخلوط واکنش باقی نمانده بود درصد تبدیل آن ۱۰۰٪ محاسبه می‌شد.

انتخاب‌پذیری مجموع نسبت مولی ۴- نیترو دی فنیل آمین و ۴- نیتروزو دی فنیل آمین به مجموع نسبت مولی (۴- نیترو دی فنیل آمین، ۴- نیتروزو دی فنیل آمین، آزو بنزن و فنازین) می‌باشد همان‌گونه که در شکل ۳ دیده می‌شود بیشینه‌ی بازه‌ی مؤثر نسبت مولی هیدروژن پرکسید به نیتروبنزن در بازه‌ی ۰/۲۰-۰/۱۵، بهینه سازی شد.

بیشینه‌ی درصد انتخاب‌پذیری با استفاده از غلظت ۲۰٪ هیدروژن پرکسید ۹۶/۳٪ (شکل ۳) به‌دست آمد در صورتی که در روش‌های متداول در نبود هیدروژن پرکسید، بهترین بازدهی در منابع علمی حدود ۸۶٪ گزارش شده است [۳۳].

تغییر در دمای واکنش

نتیجه‌های به دست آمده از تغییر دمای واکنش در تشکیل فراورده در جدول ۲ با حضور هیدروژن پرکسید ۲۰٪ بین ۷۵-۸۰°C تعیین شد که افزایش دما به بیش از ۸۰°C موجب تشکیل فراورده‌های جانبی و کاهش درصد انتخاب پذیری شده است. دمای بهینه واکنش حدود ۸۰°C تعیین شد (شکل ۴)



شکل ۳- نسبت مولی پرکسید به نیتروبنزن.

نتیجه‌ها و بحث

تأثیر تغییر نسبت مولی هیدروژن پرکسید به نیتروبنزن در تهیه ۴- آمینو دی فنیل آمین (ماده حد واسط)

برای کاهش ناخالصی‌های جانبی در مرحله سوم فرایند از یک اکسید کننده استفاده شد که با تغییر نسبت مولی هیدروژن پرکسید ۵٪، ۲۰٪، ۳۵٪ وزنی به نیتروبنزن (H₂O₂/NB) مقدار بهینه آن در افزایش انتخاب پذیری و تبدیل به ۴- نیترو دی فنیل آمین (4-NDPA) و ۴- نیتروزو دی فنیل آمین (P-NDPA) به‌دست آمد (جدول ۱).

در مرحله سوم فرایند نیتروبنزن و هیدروژن پرکسید

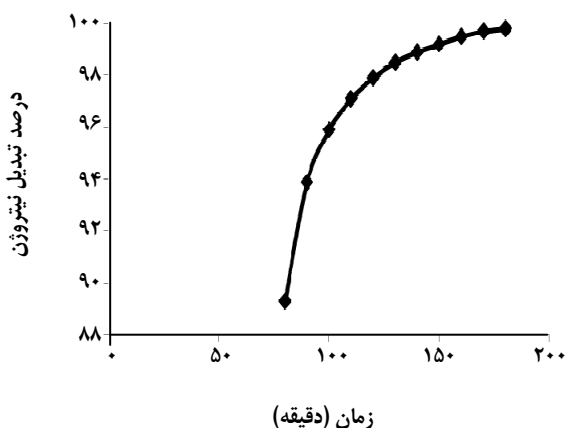
(۱) High Performance Liquide Chromatography

جدول ۲- بهینه سازی دمای واکنش در تشکیل ۴- نیترو و ۴- نیتروزو دی فنیل آمین.

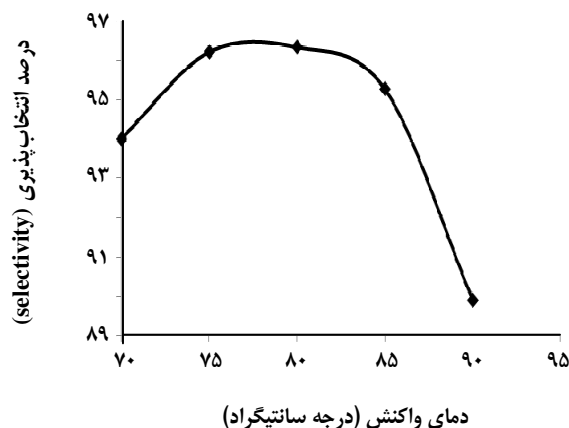
درصد وزنی ترکیب اجزای مخلوط واکنش					
درصد انتخاب پذیری	ناخالصی ها %	% 4-NDPA	% P-NDPA	تبدیل نیتروبنزن %	دمای واکنش °C
۹۴	۱٫۱۸	۱٫۸۱	۱۸٫۷۶	۷۳	۷۰
۹۶٫۲	۱٫۰۷	۱٫۸۲	۲۵٫۲۵	۹۴	۷۵
۹۶٫۳۳	۱٫۰۸	۱٫۹۲	۲۶٫۲۰	۹۷٫۵	۸۰
۹۵٫۲۷	۱٫۴۶	۲٫۶۸	۲۵٫۵۵	۹۹	۸۵
۸۹٫۹۲	۳٫۶۸	۳٫۷۸	۲۲٫۸۲	۱۰۰	۹۰

جدول ۳- بهینه سازی در زمان تبدیل نیتروبنزن به فراورده با حضور هیدروژن پراکسید ۲۰٪.

زمان رها سازی واکنش (دقیقه)	۸۰	۹۰	۱۰۰	۱۱۰
درصد تبدیل نیترو بنزن به فراورده	۸۹٫۳	۹۳٫۹	۹۵٫۹	۹۷٫۱
زمان رها سازی واکنش (دقیقه)	۱۲۰	۱۳۰	۱۴۰	۱۵۰
درصد تبدیل نیترو بنزن به فراورده	۹۷٫۹	۹۸٫۵	۹۸٫۹	۹۹٫۲
زمان رها سازی واکنش (دقیقه)	۱۶۰	۱۷۰	۱۸۰	
درصد تبدیل نیترو بنزن به فراورده	۹۹٫۵	۹۹٫۷	۹۹٫۸	



زمان (دقیقه)



دمای واکنش (درجه سانتیگراد)

شکل ۵ - بررسی زمان تبدیل واکنش نیتروبنزن در حضور هیدروژن پراکسید ۲۰٪.

شکل ۴- بررسی تاثیر دمای واکنش در سنتز ۴- نیترو و ۴- نیتروزو دی فنیل آمین.

با نمونه گیری از مخلوط واکنش در صد تبدیل نیتروبنزن ۸۹٫۳٪ به دست آمد (جدول ۳) که با گذشت ۱۸۰ دقیقه این درصد تبدیل به ۹۹٫۸٪ افزایش یافت و پس از آن از روند ثابتی پیروی نمود (شکل ۵).

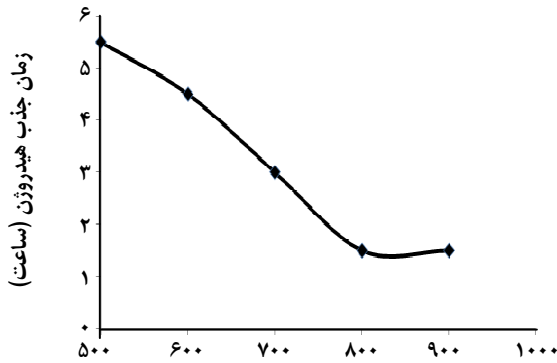
در منابع علمی، انجام مرحله سوم فرایند سنتز ۴- آمینو

بهینه سازی زمان واکنش

یکی از پارامترهای مؤثر در تشکیل فراورده، بررسی زمان انجام واکنش می باشد که در مرحله سوم فرایند سنتز ۴- آمینو دی فنیل آمین، افزایش نیتروبنزن به همراه هیدروژن پراکسید ۲۰٪ در طی مدت زمان ۸۰ دقیقه انجام شد و در پایان این زمان،

جدول شماره ۵ - تغییرهای فشار گاز هیدروژن نسبت به زمان جذب.

فشار گاز هیدروژن (psig)	۵۰۰	۶۰۰	۷۰۰	۸۰۰	۹۰۰
زمان جذب هیدروژن (ساعت)	۵/۵	۴/۵	۴	۱/۵	۱/۵



تغییرات فشار واکنش psig

شکل ۷- بررسی تأثیر تغییرهای فشار گاز هیدروژن بر زمان جذب آن در تشکیل سانتوفلکس 6PPD.

بهینه سازی در پارامترهای تولید فراروده‌ی نهایی سانتوفلکس 6PPD

بهینه سازی فشار گاز هیدروژن

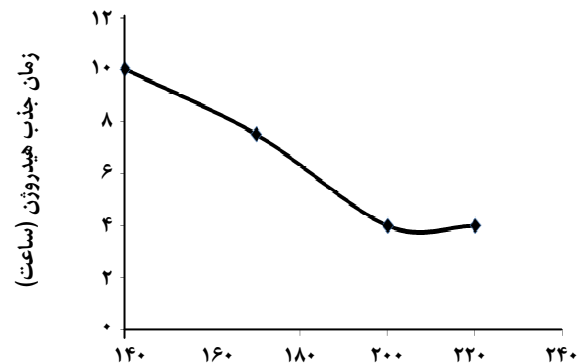
از دیگر عامل‌های مؤثر در تولید سانتوفلکس، تغییر فشار گاز هیدروژن و نقش اساسی آن در زمان انجام واکنش می‌باشد (جدول ۵). فشار گاز هیدروژن با روند تغییر ۸۰۰-۵۰۰ psig (شکل ۷) نسبت به زمان جذب در مجاورت کاتالیست پلاتین بر روی کربن ۵٪ در تبدیل ۴- آمینو دی فنیل آمین به سانتوفلکس مورد بررسی قرار گرفت که واکنش با اعمال فشار گاز هیدروژن ۵۰۰ psig، در طی مدت زمان ۵/۵ ساعت انجام شد. که با افزودن تدریجی فشار گاز هیدروژن و افزایش در سرعت جذب آن زمان انجام واکنش کوتاه‌تر و شرایط بهینه فرایند در بازه فشار ۸۰۰ psig در طی مدت زمان حدود ۱/۵ ساعت به دست آمد که پس از آن از روند ثابتی پیروی نمود.

تغییر دور همزن

با مطالعه‌های انجام شده، استفاده از همزن راشتون در سامانه‌های گاز مایع برای اختلاط گاز پذیرنده استفاده شده است که با پراکندگی کاتالیست ناهمگن در سامانه، زمان ماند گاز

جدول ۴- تغییرهای فشار گاز هیدروژن نسبت به زمان جذب.

فشار گاز هیدروژن (psig)	۱۴۰	۱۷۰	۲۰۰	۲۲۰
زمان جذب هیدروژن (ساعت)	۱۰	۷/۵	۴	۴



تغییرات فشار گاز هیدروژن psig

شکل ۶- بررسی تأثیر تغییرهای فشار گاز هیدروژن بر زمان جذب آن در تشکیل ۴- آمینو دی فنیل آمین.

دی فنیل آمین در غیاب هیدروژن پرکسید، ۷ ساعت اعلام شده است [۳۳] که با به‌کارگیری هیدروژن پرکسید، این زمان به ۳ ساعت کاهش یافته است.

تغییر فشار گاز هیدروژن

تغییر فشار گاز هیدروژن در مرحله ۴ فرایند سنتز ۴- آمینو دی فنیل آمین به عنوان عامل مؤثر در زمان جذب هیدروژن می‌باشد در نتیجه بررسی این متغیر نسبت به زمان انجام واکنش بررسی شد.

فشار گاز هیدروژن با روند تغییر ۲۲۰-۱۴۰ psig (جدول ۴) نسبت به زمان جذب در مجاورت کاتالیست پلاتین بر روی کربن ۵٪ (در تبدیل مخلوط ۴ - نیترو و ۴- نیتروزو دی فنیل آمین) در ساخت ۴- آمینو دی فنیل آمین مورد ارزیابی قرار گرفت. با ثابت نگهداشتن فشار گاز هیدروژن در ۱۴۰ psig، واکنش در مدت زمان ۱۰ ساعت کامل شد و با بالا بردن تدریجی فشار گاز هیدروژن، سرعت انجام واکنش افزایش یافت و در نتیجه زمان جذب کوتاه‌تر شد. شرایط بهینه فرایند در بازه فشار ۲۰۰ psig در طی مدت زمان ۴ ساعت به دست آمد که پس از آن از روند ثابتی پیروی کرد (شکل ۶).

جدول ۶- تاثیر نسبت‌های مولی در بهینه‌سازی بازدهی واکنش.

بازدهی %	فراورده گرم (مول)	دور همزن بر دقیقه	مدت زمان هیدروژناسیون (ساعت)	فشار گاز هیدروژن (Psig)	کاتالیست (گرم) % Δ Pt/C	مواد اولیه		شماره آزمایش
						متیل ایزوبوتیل کتون گرم (مول)	۴- آمینو دی فنیل آمین گرم (مول)	
۴۰	۵۳ (۰٫۲)	۴۵۰	۱٫۵	۸۰۰	۰٫۳	۵۰ (۰٫۵)	۹۲ (۰٫۵)	۱
۶۰	۸۰٫۵ (۰٫۳)	۴۵۰	۱٫۵	۸۰۰	۰٫۳	۱۰۰ (۱)	۹۲ (۰٫۵)	۲
۹۵	۱۲۷ (۰٫۴۷)	۴۵۰	۱٫۵	۸۰۰	۰٫۳	۱۵۰ (۱٫۵)	۹۲ (۰٫۵)	۳
۹۵	۱۲۷ (۰٫۴۷)	۴۵۰	۱٫۵	۸۰۰	۰٫۳	۱۸۰ (۱٫۸)	۹۲ (۰٫۵)	۴

بررسی نسبت‌های مولی

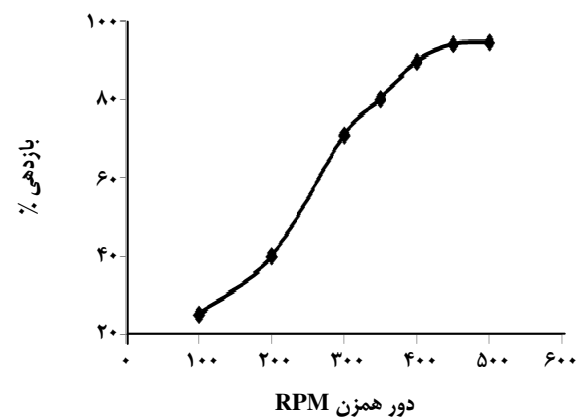
یکی از پارامترهای مؤثر در انجام واکنش، نسبت مولی ایزوبوتیل کتون به ۴- آمینو دی فنیل آمین می‌باشد که در جدول ۶ آورده شده است.

متیل ایزوبوتیل کتون در این فرایند نقش واکنشگر و حلال را دارد که با حلالیت کامل ۴- آمینو دی فنیل آمین در خود باعث بهبود و تسریع در روند انجام واکنش شده است. نتیجه‌های به دست آمده از آزمایش‌های جدول ۶ نشان می‌دهد که با افزایش این نسبت، درصد بازدهی واکنش نیز افزایش یافته و شرایط بهینه این واکنش در سامانه گازی با فراوانی حلال متیل ایزوبوتیل کتون و با نسبت مولی ۳:۱ در آزمایش شماره ۳ با بازدهی ۹۵٪ و خلوص ۹۹٫۳٪ به دست آمده است و پس از آن از روند ثابتی پیروی کرده است. شایان گفتن است که در روش تولیدی شرکت مونسانتو نسبت مولی ایزوبوتیل کتون به ماده حد واسط ۴- آمینو دی فنیل آمین ۱/۶:۱ آورده شده و فراورده با بازدهی ۹۲٪ و درصد خلوص ۹۸٪ تولید شده است [۲۹].

مقدار اضافی ایزوبوتیل کتون در فرایند باعث افزایش در بازدهی و درصد خلوص شده است که پس از بازیابی از روش تقطیر به سامانه باز گردانده شد و دوباره مورد استفاده قرار گرفت.

مقایسه روش‌های سنتز سانتوفلکس 6PPD

مقایسه روش‌های سنتز سانتوفلکس 6PPD در جدول ۷ آورده شده است. در روش استفاده از پرکسید با بهینه سازی متغیرهای سینتیکی و ترمودینامیکی زمان واکنش ماده حدواسط ۴- آمینو دی فنیل آمین به ۳ ساعت کاهش یافت و بازدهی فراورده



شکل ۸ - تغییرهای دور همزن برحسب بازدهی واکنش.

در فاز مایع افزایش می‌یابد و با اختلاط مناسب با مایع واکنش به خوبی انجام پذیر است در صورت استفاده از همزن پروانه‌ای^(۱) گاز از مایع جدا شده و به طرف بالا می‌رود. این نوع همزن برای پخش جامد در مایع مناسب می‌باشد و برای نگهداری گاز در مایع مناسب نمی‌باشد و اختلاط گاز در مایع به درستی انجام نمی‌شود. بدین ترتیب با استفاده از همزن راشتون با دور متغیر بهینه‌سازی در افزایش حلالیت گاز در مایع بین دورهای ۵۰۰ - ۱۰۰ دور بر دقیقه مورد بررسی قرار گرفت.

همان‌گونه در شکل ۸ دیده می‌شود تغییر دور همزن در دورهای پایین به دلیل نبود اختلاط کامل واکنش گاز در مایع، با بازدهی پایین فراورده و حضور ماده اولیه همراه بوده است که با افزایش تدریجی دور همزن تا ۴۵۰ دور بر دقیقه فراورده با بازدهی ۹۵٪ و خلوص ۹۹٫۳٪ تشکیل شد و پس از آن از روند ثابتی پیروی نمود.

(۱) Propeller

جدول ۷- مقایسه روش سنتزی با سایر روش‌ها.

مقایسه روش‌های سنتز سانتوفلکس 6PPD	تبدیل نیتروبنزن %	زمان واکنش ساعت	بازدهی ۳- آمینو دی فنیل آمین %	خلوص دی فنیل ۴- آمینو دی فنیل آمین %	افزایش بازدهی ۴- آمینو دی فنیل آمین نسبت به سایر روش‌ها %	بازدهی فراورده‌ی نهایی سانتوفلکس %	خلوص فراورده‌ی نهایی سانتوفلکس 6PPD %	میزان افزایش در بازدهی فراورده‌ی نهایی سانتوفلکس 6PPD %
روش پرکسید	۹۹/۸	۳	۹۶/۳	۹۶/۵	۱۰%	۹۵	۹۹/۲۶	۳
روش صنعتی مونسانتو	۸۰	۲۰	۷۸	-----	-----	۹۲	۹۸	-----
سایر روش‌ها	-----	۷	۸۶	-----	-----	-----	-----	-----
ماده استاندارد فراورده‌ی خارجی	-----	-----	-----	۹۷/۹۲	-----	-----	۹۹/۳۰	-----

حدواسط ۴- آمینو دی فنیل آمین و کوتاه شدن زمان سنتز این ماده به ۳ ساعت نسبت به روش صنعتی مونسانتو (۱۸ ساعت) و سایر روش‌ها (۷ ساعت) بوده است.

برتری سوم در بازافت ۹۹٪ از کاتالیست تترامتیل آمونیم هیدروکسید می‌باشد که در روش صنعتی مونسانتو با حجم بزرگ پساب امکان پذیر نمی‌باشد.

از طرف دیگر با بهینه سازی متغیرهای سینتیکی و ترمودینامیکی، سنتز فراورده‌ی نهایی سانتوفلکس 6PPD با افزایش بازدهی ۳٪ با درصد خلوص بالاتری نسبت به روش صنعتی مونسانتو و سایر روش‌های موجود در منابع علمی انجام شد که در افزایش مقیاس از نظر فنی و اقتصادی عامل بسیار مهمی می‌باشد. امکان پذیری در افزایش مقیاس نیمه صنعتی تولید این ماده در یک راکتور ۱۰۰ لیتری تحت فشار با طراحی همزن راشتون و بهینه سازی متغیرها در این مقیاس بررسی شد. شایان گفتن است که در این سامانه از دو پمپ اندازه گیر برای ورود نیتروبنزن و هیدروژن پرکسید با سرعت شدت جریان معین در راکتور تحت فشار

تا حدود ۱۰٪ افزایش نشان داده است در ضمن ۹۹٪ از کاتالیست تترامتیل آمونیم هیدروکسید بازیابی و به چرخه تولید بازگردانده شد که در افزایش مقیاس با برآورد فنی و اقتصادی نسبت به سایر روش‌ها دارای برتری ویژه‌ای بوده است.

همچنین با بهینه سازی پارامترهای سینتیکی و ترمودینامیکی، بازدهی فراورده‌ی نهایی سانتوفلکس 6PPD ۳٪ افزایش یافت که درصد خلوص ماده حدواسط و نهایی با روش‌های کروماتوگرافی گازی و تجزیه عنصری تعیین شد و با فراورده‌ی خارجی مقایسه شد.

مهمترین دلیل برتری این روش نسبت به سایر روش‌ها افزایش درصد تبدیل نیتروبنزن به ماده حد واسط ۴- آمینو دی فنیل آمین می‌باشد که با حضور هیدروژن پرکسید درصد ناخالصی فنازین و آزوبنزن کاهش چشمگیری پیدا کرده و بدین ترتیب بازدهی فراورده افزایش یافته است (۹۶/۲٪) در صورتی که در روش صنعتی مونسانتو (۷۸٪) و در سایر روش‌ها (۸۶٪) گزارش شده است. برتری دوم استفاده از پرکسید، خلوص بسیار بالای ماده

(دما، فشار) و سینتیکی (دوره‌مزن، زمان واکنش، نسبت مولی) انجام پذیرفت و بدین ترتیب بازدهی واکنش نسبت به روش‌های متداول حدود ۱۰٪ افزایش یافت.

از دیگر برتری‌های کاربرد اکسید کننده در سنتز فراورده‌ی حد واسط، افزایش نیتروبنزن به همراه اکسید کننده و زمان رهاسازی انجام واکنش می‌باشد که از ۷ ساعت در روش‌های متداول به ۳ ساعت کاهش یافت و انتخاب پذیری فراورده‌ی ۹۶٫۲٪ شد.

در این روش ۹۹٪ از کاتالیست تترامتیل آمونیم هیدرواکسید اولیه به طور کامل بازیافت شد و با بازگشت به چرخه سنتز دوباره مورد استفاده قرار گرفت که از نظر فنی و اقتصادی در افزایش مقیاس مقرون به صرفه است.

این ماده از روش‌های طیف سنجی زیر قرمز، رزونانس مغناطیسی هسته پروتون ۵۰۰ مگا هرتز، تجزیه عنصری و کروماتوگرافی گازی خلوص ۹۶٫۵٪ را نشان داده است.

در ادامه با آلکیلاسیون این ماده با متیل ایزو بوتیل کتون همراه با بهینه سازی نسبت مولی و تاثیر دور همزن و تغییر فشار گاز هیدروژناسیون، سانتوفلکس با بازدهی ۹۵٪ تولید شد که بازدهی فراورده نسبت به سایر روش‌ها ۳٪ افزایش یافت که در افزایش مقیاس صنعتی نیز دارای اهمیت ویژه‌ای است.

شناسایی فراورده سانتوفلکس از روش‌های طیف سنجی زیر قرمز، رزونانس مغناطیسی هسته پروتون ۵۰۰ مگا هرتز، تجزیه عنصری و کروماتوگرافی گازی انجام شد که نتیجه‌های به دست آمده، خلوص بیش از ۹۹٫۲۶٪ را نشان داد، که دارای برتری بسیار بالاتری نسبت به تولید روش صنعتی شرکت مونساتو است.

قدردانی

نویسندگان این مقاله مراتب تشکر و قدردانی خویش را از مدیریت شرکت طراحی مهندسی و تأمین قطعه‌ها و مواد شیمیایی صنایع پتروشیمی (SPEC) به عنوان کارفرما و صاحب دانش فنی در پرداخت کلیه هزینه‌های این پروژه پژوهشی اعلام می‌دارند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۸/۱۹ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۶/۱۹

جدول ۸ - ویژگی‌های فنی سانتوفلکس 6PPD سنتز شده.

نام آزمایش	مرجع	واحد	نتیجه
رنگ	JSR	----	ارغوانی تیره
وزن مخصوص	JSR.C-1931	----	۰٫۹۹۷
خاکستر	JSR.C-1932	Wt%	Nil
اتلاف گرمایش	JSR.C-1933	Wt%	۰٫۳
ویسکوزیته	JSR.C-1934	CPS	۳۴
مس	ASTM D-1688	ppm	Nil
منگنز	ASTM D-858	ppm	Nil

استفاده شد و تولید فراورده در مقیاس نیمه صنعتی (۳۰ کیلوگرم در هر بچ) با خلوص و بازدهی بالا تهیه شد. ویژگی‌های فنی فراورده‌ی نهایی طبق جدول شماره ۸ منطبق بر شرایط استاندارد فراورده‌ی خارجی بود.

نتیجه گیری

N (۳۱) دی متیل بوتیل) N^۱ فنیل پارافینیل دی آمین (سانتوفلکس 6PPD) به عنوان ماده افزودنی و عامل بازدارنده از تخریب اکسیداسیونی و اوزوناسیونی لاستیک مورد استفاده قرار می‌گیرد. به‌طور کلی سنتز این ماده در دو مرحله انجام شد.

در مرحله اول از واکنش مستقیم آنیلین و نیتروبنزن در مجاورت یک اکسید کننده، مخلوط ۴-نیتر و ۴-نیتر و دی‌فنیل‌آمین تهیه شد. که با هیدروژناسیون تحت فشار ۲۰-۲۲۰ psi و حضور کاتالیست ۵Pt/C ۴- آمینو دی فنیل آمین (ماده حد واسط) تولید شد.

برتری استفاده از اکسید کننده در واکنش تهیه ۴- آمینو دی فنیل آمین نسبت به روش‌های متداول، کاهش در تولید مواد جانبی و ناخالصی‌های فنازین، آزوبنزن در فراورده‌ی حد واسط ۴- آمینو دی فنیل آمین است. در نتیجه با انتخاب این روش، مرحله‌های بهینه سازی این ماده با تغییر پارامترهای ترمودینامیکی

مراجع

- [1] Datta R.N., Talma A.G., Bathmen, Rubber Vulcanizates Having Improved Ageing Properties, USP2001/0031836A1, (2002).

- [2] Keller R.W., Degradation of Ethylene-Propylene Elastomers in the Presence of Ozone, *Rubber Chem. Technol.*, **58**, p. 637 (1985).
- [3] Zhao J., Ghebremeskel G.N., A Review of Some of the Factors Affecting Fracture and Fatigue in SBR and BR Vulcanizates, *Rubber Chem. Technol.*, **74**, p. 409 (2001).
- [4] Erhardt D., Environmental Resistance, *Int. Polym. Sci. Technol.*, **25**, p. 11, (1998).
- [5] Rakovski S.K., Cherneva D. R., Durability of Rubber Products, *Int. J. Polym. Mater.*, **14**, p. 21 (1990).
- [6] Scott G., Initiation Processes in Polymer Degradation, *Rubber Chem. Technol.*, **58**, p. 269 (1985).
- [7] Bolland J.L., Quart. Rev., Photo Chemistry of Man-Made Polymers, *Chem. Soc.*, **3**, p. 1 (1949).
- [8] Shelton J.R., Vincent D.N., Kinetic of Radical Polymerization, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, p. 2433 (1963).
- [9] Bateman L., Cain M., Colclough T., Cunneen J.I., Oxidation of Organic Solphides, Part XIII, The Anioxidant Action of Sulphoxides and Thisulphinates in Autooxidang Squalene, *J. Chem., Soc.*, p. 3570 (1962).
- [10] Ambelang J.C., Kline R.H., Lorenz O.M., Parks C.R., Wadelin C., Antioxidants and Antiozonants for General Purpose Elastomers, *Rubber Chem. Technol.*, **36**, p. 1497, (1963).
- [11] Saito Y., Ozonolysis of Model Olefins -Efficiency of Anti-Ozonants, *Int. Polym. Sci. Technol.*, **22**, p. 47 (1995).
- [12] Bruck D., Konigshofen H., Ruetz L., The Action of Antiozonants in Rubber, *Rubber Chem. Technol.*, **58**, p. 728 (1985).
- [13] Bailey P.S., "Ozonation in Organic Chemistry", Academic Press, New York, **39.1**, (1978).
- [14] Ho K.W., Ozonation of Hydrocarbon Diene Elastomers: a Mechanistic Study, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemist*, **24**(10), p. 2467 (1986).
- [15] Hong S.W., Greene P.K., Lin C.Y., Durability of Rubber Products, Paper 65, ACS Rubber Division 155th Conference, Chicago, IL, (1999).
- [16] Latimer R.P., Hooser E.R., Layer R.W., Rhee C.K., Mechanisms of Ozonation of N,N'-di- (1-Methylheptyl)- p-Phenylenediamine, *Rubber Chem. Technol.*, **53**, p. 1170 (1980).
- [17] Latimer R.P., Hooser E.R., Layer R.W., Rhee C. K., Amines, Aromatic, Phenylenediamines, *Rubber Chem. Technol.*, **56**, p. 431 (1983).
- [18] Stren M.K., Bashkin, J.K., (to Monsanto), Method of Preparing 4-Aminodiphenylamine, *USP 5117063*, (1992).
- [19] Stern M.K., Bashkin J.K., (to Monsanto), Method of Preparing 4-Aminodiphenylamine, *USP 5453541*, (1996).
- [20] Stern M.K., Bashkin J.K., (to Monsanto), Process for Preparing N-Aliphatic Substituted P-Phenylenediamine, *USP5252737*, (1993).
- [21] Stern M.K., Bashkin J.K., (to Monsanto), Process for Preparing p-Nitro Aromatic Aamide and Products Thereof, *USP5331099*, (1994).

- [22] Stern M.K., Chang K.M., (to Monsanto), Process for Preparing Substituted Aromatic Azo Compounds, *USP5552531*, (1996).
- [23] Stern M.K., Chang K.M., (to Monsanto), Process for Preparing Substituted Aromatic Amines, *USP5633407*, (1997).
- [24] Solodar (to Monsanto), Preparation of Substituted Aromatic Amines, *USP4760186*, (1988).
- [25] Stren M.K., Chang K.M., (to Monsanto), Process for Preparing Substituted Aromatic Amines, *USP5382691*, (1995).
- [26] Stren M.K., Chang K.M., (to Monsanto), Process for Preparing Substituted Aromatic Amines, *USP5618979*, (1997).
- [27] Eok Kim J., Park J.C., Sun Lee K., Method for Preparing 4 Aminodiphenyl Amine, *USP0258887A₁*, (2006).
- [28] Triplett II R.D., Rains R.G., Process for Preparing 4 Amino Diphenyl Amine Intermediate, *USP0191641 A1*, (2007).
- [29] Fongy W.S., N-(1,3-Dimethyl Butyl)-N'-Phenyl-P-Pheylenediumine via a Novel 4-Nitrodiphenylamine and 4-Nitro Diphenylamine, Process Economics Progres (PEP), PEP 92-2-3, SRI International, (1993).
- [30] Stren M.K., Hileman F.D., Bashkin J.K, Direct Coupling of Aniline and Nitrobenzene: A New Example of Nucleophilic Aromatic Substitution for Hydrogen, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, p. 9237 (1992).
- [31] Triplett II R.D., Rains R.K., Process for Preparing 4-Amino Diphenyl Amine Intermediate, *USP0110986*, (2004).
- [32] Triplett II R.D., Rains R.K., Process for Preparing 4-Amino Diphenyl Amine Intermediate, *USP6395933B₁*, (2002).
- [33] Reinartz K., Brill A., Schuhmacher F., Process for the Preparation of Optionally Substituted 4 Aminodiphenylamine, *USP5739403*, (1998).
- [34] Feng X., Wang N., Mao X., Yu R., Chen Q., Process for the Preparation 4-Amino Diphenylamine, *USP0048465A₁*, (2009).
- [35] "Ulmans Encyklopd", Die Der Technischen Chemie, 4th Edition, **Vol. 13**, p.141 (1985).
- [36] Chen B., Arunajatesan V., Morrow J.L., Catalytic Reductive Alkylation of Aromatic and Alkyl Amines and Diamines over Sulfided and Unsulfided Platinum Group Metals, in: Michael Pronier (Ed.), "Catalysis of Organic Reaction", CRC Press (Michael Pronier (EDS.)), p.159 (2008).