

Корисна модель відноситься до нафтохімічного синтезу, конкретно до способів одержання N-метиланіліну N-алкілюванням аніліну метанолом і може бути використаний у виробництві антидетонаційних добавок до бензинів, у виробництві барвників і інших продуктів органічного синтезу.

Відомий спосіб [1] одержання N-метиланіліну алкілюванням аніліну метанолом у присутності водню під тиском 5-70 ат, при температурі 180-270°C, об'ємній швидкості подачі рідкої суміші 0,3-1,5 ч<sup>-1</sup>, у присутності сплавного мідьвмісного каталізатора чи мідно-окисних каталізаторів зі вмістом CuO 12-60%.

Молярне співвідношення анілін: метанол 1:1,5 - 5,0.

У даних умовах досягається вихід N-метиланіліну до 97% і конверсія аніліну до 99,3%.

Недоліком даного способу є складність технології, що полягає в необхідності використання дорогого устаткування, високого тиску та невисока продуктивність процесу.

Відомий також спосіб одержання N-алкіланіліну при атмосферному тиску в присутності водню алкілюванням аніліну аліфатичними спиртами на спеціально синтезованому каталізаторі, що містить у мас. %: 25-45 окису міді, 2-10 окису барію, 15-35 двоокису титана й окис хрому - решта. Процес проводять при температурі 220-270°C і молярному співвідношенні амін: спирт: водень, рівному 1:0,8-4:1 відповідно [2]. Навантаження суміші на каталізатор від 300,0 до 1500,0 г на 1 л каталізатора в годину.

Каталізатор відновлюють у потоці водню чи парів спирту при температурі 250-400°C. При алкілюванні аніліну бутанолом каталізатор зберігає активність протягом 1000 годин. Після відгону спирту і води каталізатор містить від 1 до 5% аміну, вихід моноалкіланілінів складає 94-95%.

Недоліком зазначеного способу є необхідність використання високих температур для проведення процесу, а також відносно низький вихід по цільовому продукту. Крім того спеціальне готування каталізатора ускладнює технологію процесу.

Найбільш близьким до способу, що заявляється є спосіб одержання N-метиланіліну при атмосферному тиску в присутності водню алкілюванням аніліну метанолом на промислових мідно-окисних каталізаторах низькотемпературної конверсії оксиду вуглецю серії НТК, наприклад: НТК-4, НТК-4м, НТК-8, НТК-10, НТК-10-1 при 180-220°C і атмосферному тиску. Молярне співвідношення анілін: метанол: водень 1:2,0 -3,0: 2- 8 [3]. Об'ємна швидкість подачі рідкої суміші 0,2-0,3 ч<sup>-1</sup>.

Використовувані оксидні мідьцинкхромові каталізатори НТК-4, НТК-4м, НТК-8 мають наступний склад, мас. %: CuO 37,5-55,0; ZnO 9,0-25,5; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6,0-15,0; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - інше [4, 5]. Мідно-цинкові каталізатори НТК-10, НТК-10-1 мають наступний склад, мас. %: CuO 25,0-41,0; ZnO 25,0-30,0; CaO чи NiO 4,5-5,5; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - решта.

У даних умовах досягається конверсія аніліну до 99,2%, вихід N-метиланіліну до 97,7%.

Недоліками цього способу одержання N-метиланіліну є низька продуктивність, а внаслідок низького тиску великі втрати метанолу як на стадії синтезу, так і при сепарації каталізатору, складність технології, що полягає в необхідності застосовувати заходження метанол-водородмісткого потоку, що відходить чи його абсорбційне очищення (з метою уловлювання метанолу). Необхідність у заходженні (розсіл чи ін. холодоагенти) чи в абсорбційному очищенні збільшує виробничі витрати.

Задачею корисної моделі є спрощення технології одержання N-метиланіліну і зниження виробничих витрат за рахунок підвищення продуктивності і зниження видаткових показників по метанолу.

Поставлена задача вирішується проведенням N-метилуванням аніліну метанолом у присутності водню під тиском 2-5 ат на мідьвмісних каталізаторах, при температурі 180-270°C, об'ємній швидкості подачі рідкої суміші 0,5-2,0 ч<sup>-1</sup>. Молярне співвідношення анілін: метанол 1:1,5-3,0.

При цих умовах досягається вихід N-метиланіліну до 98% і конверсія аніліну до 99,5%.

Істотними відмінними ознаками пропонованого способу одержання N-метиланіліну є використання низького тиску, що дозволяє знизити вартість устаткування і спростити технологію за рахунок виключення стадії дорогого уловлювання парів метанолу (знизити його втрати), значного збільшення продуктивності реактора.

Промислова застосовність пропонованого способу підтверджується наступними прикладами.

Приклад 1. По типу [3], якості каталізатора використаний промисловий каталізатор НТК-4 [4], що має наступний склад, мас. %: CuO - 55; ZnO - 20; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 10; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - решта.

100 мл даного каталізатора завантажують у трубчастий реактор зі сталі і відновлюють у потоці водню при 180°C, після чого проводять алкілювання аніліну метанолом у присутності водню при 230°C, молярне співвідношення анілін: метанол, рівне 1:2, об'ємна швидкість подачі суміші анілін-метанол 0,3 ч<sup>-1</sup>. Тиск атмосферний.

Вихід N-метиланіліну 96,1%, витрата метанолу склала 480 г на 1 кг N-метиланіліну.

Приклад 2. В якості каталізатора використаний промисловий каталізатор НТК-4 [4], що має наступний склад, мас. %: CuO - 55; ZnO - 20; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 10; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - решта.

100 мл даного каталізатора завантажують у трубчастий реактор зі сталі і відновлюють у потоці водню при 180°C, після чого проводять алкілювання аніліну метанолом у присутності водню при 180°C, молярне співвідношення анілін: метанол рівне 1:1,5, об'ємна швидкість подачі суміші анілін-метанол 0,5 ч<sup>-1</sup>. Тиск 2 ат.

Вихід N-метиланіліну 97,4%, витрата метанолу склала 397 г на 1 кг N-метиланіліну.

Приклад 3. Каталізатор, отриманий вищолочуванням мідь-алюмінієвої металевої композиції складу Cu-40-60%, Al-40-60% мас.

100 мл даного каталізатора завантажують у трубчастий реактор зі сталі, після чого проводять алкілювання аніліну метанолом у присутності водню при 270°C, молярне співвідношення анілін: метанол рівне 1:2,0, об'ємна швидкість подачі суміші анілін-метанол 2,0 ч<sup>-1</sup>. Тиск 5 ат.

Вихід N-метиланіліну 96,1%, витрата метанолу склала 410 г на 1 кг N-метиланіліну.

Приклад 4. За методикою [5] отриманий каталізатор, що має наступний склад мас. %: CuO-12; Mn-2,0, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - решта (Віргон).

100 мл даного каталізатора завантажують у трубчастий реактор зі сталі і відновлюють у потоці водню при 180°C, після чого проводять алкілювання аніліну метанолом у присутності водню при 200°C, молярне співвідношення анілін: метанол рівне 1:1,5, об'ємна швидкість подачі суміші анілін-метанол 1,0 ч<sup>-1</sup>. Тиск 3 ат.

Вихід N-метиланіліну 97,5%, витрата метанолу склала 400 г на 1 кг N-метиланіліну.

Приклад 5. За методикою [5] отриманий каталізатор, що має наступний склад мас. %: CuO - 40; MnO - 1,5; ZnO - 28; Ca - 6; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - решта.

100мл даного каталізатора завантажують у трубчастий реактор зі сталі і відновлюють у струмі водню при 180°C, після чого проводять алкілювання аніліну метанолом у присутності водню при 200°C, молярне співвідношення анілін: метанол рівне 1:2, об'ємна швидкість подачі суміші анілін-метанол 1,5ч<sup>-1</sup>. Тиск 3ат.

Вихід N-метиланіліну 97,0%, витрата метанолу склала 405г на 1кг N-метиланіліну.

Приклад 6. За методикою [5] отриманий каталізатор, що має наступний склад мас. %: CuO-42; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-48; BaO - решта.

100мл даного каталізатора завантажують у трубчастий реактор зі сталі і відновлюють у потоці водню при 180°C, після чого проводять алкілювання аніліну метанолом у присутності водню при 250°C, молярне співвідношення анілін: метанол рівне 1:2, об'ємна швидкість подачі суміші анілін-метанол 2,0ч<sup>-1</sup>. Тиск 3ат.

Вихід N-метиланіліну 96,0%, витрата метанолу склала 410г на 1кг N-метиланіліну.

Джерела інформації:

1. Патент України № 54836.
2. Авторське свідоцтво СРСР №644526.
3. Патент РФ №2066679.
4. Каталізатори азотної промисловості. Каталог. НИИТЭХИМ. Черкаси, 1979, 1989.
5. Технологія каталізаторів, під ред. Мухленова И. П., Л.: Хімія, 1989, С.120-128.