



УКРАЇНА

(19) UA (11) 54836 (13) A
(51) 7 C07C211/48МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДВидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ N-МЕТИЛАНІЛІНУ

1

2

(21) 2002043332

(22) 22 04 2002

(24) 17 03 2003

(46) 17 03 2003, Бюл. № 3, 2003 р.

(72) Головачев Валерій Александрович, RU,
Догадаєв Владімір Ніколаєвич, RU, Печений
Олександр Борисович, Редько Олексій
Валерійович(73) Головачев Валерій Александрович, RU,
Догадаєв Владімір Ніколаєвич, RU, ПеченийОлександр Борисович, Редько Олексій
Валерійович(57) Спосіб одержання N-метиланіліну методом
алкілювання аніліну метанолом під тиском водню
при підвищеній температурі, який відрізняється
тим, що процес проводять у рідкій фазі під тиском
до 70 ат (5-70 ат), температурі 180-280 °C у
присутності сплавного мідно-висмісного каталізатора
або мідно-окисних каталізаторів з вмістом Cu 12-
60 %

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

Рівень техніки

З патенту РФ № 2066679 від 21 06 95 г відомий 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. Об'ємна швидкість подачі рідкої суміші 0,2-0,3ч⁻¹.

Використовувані оксидні мідноцинкхромові каталізатори НТК-4, НТК-4м, НТК-8 мають наступний склад, мас % Cu 37,5-55,0, Zn 9,0-25,5, Cr₂O₃ 6,0-15,0, Al₂O₃ - інше [Каталізатори азотной промышленности" Каталог НИИТЭХИМ Черкасы, 1989, с 11-12 та "Каталізатори, применяемые в азотной промышленности" Каталог НИИТЭХИМ Черкасы, 1979]. Мідно-цинкові каталізатори НТК-10, НТК-10-1 мають наступний склад, мас % Cu 25,0-41,0, Zn 25,0-30,0, Ca або Ni 4,5-5,5, Al₂O₃ - інше [Химическая промышленность, №4, 1994, с 29-35]. У даних умовах досягається конверсія аніліну до 99,2%, вихід N-метиланіліну до 97,7% [Патент РФ

№2066679 від 21 06 95]

Недоліками даного способу одержання N-метиланіліну є невисоке об'ємне навантаження на каталізатор по сировині, складність технології, що полягає в необхідності випаровувати анілін, який легко осмолюється і метанол, який є пожеже- та вибухонебезпечним. Необхідність випару сировинних потоків істотно збільшує виробничі енерговитрати.

Найбільш близьким до заявленого є спосіб одержання N-алкіланілінів N-алкілюванням аніліну нижчими спиртами під тиском водню до 15ат на каталізаторі, що містить 47,5% окису міді, 41% окису хрому і 11,5 окису барію при температурі 200-270°C і молярному співвідношенні анілін метанол, рівному 1:3 з подачею сировини в паровій фазі з верхів реакторів [J Ind Chem, 1987, 15 (3), 303-308]. У зазначених умовах при здійсненні процесу при тиску 5 ат у двох послідовних реакторах, що працюють при різних температурах каталізатор після відгону спирту і води містив аніліну 0,7-5% і N-метиланіліну 95-99%.

Недоліком даного способу є складність технології, що полягає у використанні двох реакторів при N-алкілюванні аніліну, що значно ускладнює апаратурне оформлення процесу, а також випарна схема подачі сировини, зв'язана з підвищеними енерговитратами.

Суть винаходу

Метою винаходу є спрощення технології одержання N-метиланіліну і зниження енерговитрат за рахунок використання одного реакторного вузла з подачею сировини з низу без

(13) A
54836
(11) UA
(19)

випару сировинних потоків

Поставлені цілі досягаються проведенням N-метилування аніліну метанолом у присутності водню під тиском 5-70 ат на мідьвмісних або мідно-окисних каталізаторах з вмістом Cu 12-60%, при температурі 180-280°C, об'ємної швидкості подачі рідкої суміші 0,3-1,5 ч⁻¹. Молярне співвідношення анілін метанол 1 1,5-5,0 ч⁻¹.

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

Істотними відмінними ознаками пропонованого способу одержання N-метиланіліну є використання рідкофазного методу введення сировинних потоків без повного випару знизу реакторного вузла, що дозволяє спростити технологію за рахунок виключення стадії випару сировини і значно збільшити продуктивність реактора.

Промислова придатність пропонованого способу підтверджується наступними прикладами.

Приклад 1 За методикою, що описана в Химическая промышленность, №4, 1994, с 29-35 отриманий каталізатор, що має наступний склад, мас % Cu - 40, Zn - 25, Ca - 5, Al₂O₃ - інше.

100 мл 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 230°C, молярне співвідношення анілін метанол, рівне 1 2, об'ємна швидкість подачі суміші анілін-метанол 1 0 ч⁻¹. Тиск 20 ат.

Вихід N-метиланіліну 96,1%.

Приклад 2 За методикою, що описана в Химическая промышленность, №4, 1994, с 29-35

отриманий каталізатор, що має наступний склад, мас % Cr - 60 0, Zn - 30, Al₂O₃ - інше.

100 мл 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 180°C, молярне співвідношення анілін метанол, рівне 1 1,5, об'ємна швидкість подачі суміші анілін-метанол 0,3 ч⁻¹. Тиск 5 ат.

Вихід N-метиланіліну 97,3%.

Приклад 3 Каталізатор отриманий випалюванням мідь-алюмінієвої металеві композитної 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 280°C, молярне співвідношення анілін метанол, рівне 1 5,0, об'ємна швидкість подачі суміші анілін-метанол 1,5 ч⁻¹. Тиск 70 ат.

Вихід N-метиланіліну 96,2%.

Приклад 4 За методикою, що описана в Химическая промышленность, №4, 1994, с 29-35 отриманий каталізатор, що має наступний склад, мас % Cu - 12, Al₂O₃ - інше.

100 мл 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 180°C, молярне співвідношення анілін метанол, рівне 1 1,5, об'ємна швидкість подачі суміші анілін-метанол 0,3 ч⁻¹. Тиск 5 ат.

Вихід N-метиланіліну 97,1%.