



УКРАЇНА

(19) UA (11) 76617 (13) C2

(51) МПК (2006)

C07C 209/36 (2006.01)

C07C 211/46 (2006.01)

B01J 23/72

B01J 8/02

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ АНІЛІНУ

1

(21) 20041109471

(22) 19.11.2004

(24) 15.08.2006

(46) 15.08.2006, Бюл. № 8, 2006 р.

(72) Головачов Валерій Александровіч, RU, Догадаєв Владімір Ніколаєвіч, RU, Печений Олександр Борисович, Редько Олексій Валерієвич

(73) Головачов Валерій Александровіч, RU, Догадаєв Владімір Ніколаєвіч, RU, Печений Олександр Борисович, Редько Олексій Валерієвич

(56) SU 302333, A2, 28.04.1971

UA 54835, A, 17.03.2003

RU 2001121052, A, 27.06.2001

RU 2135461, C1, 27.08.1999

RU 2217415, C2, 27.11.2003

RU 99125502, A, 10.08.2001

PL 174493, B1, 31.08.1998

JP 2279657, A, 15.11.1990

CN 1367040, A, 04.09.2002

SU 525304, A, 23.04.1984

(57) 1. Спосіб одержання аніліну каталітичним парофазним гідруванням нітробензолу воднем при

2

підвищеній температурі, який **відрізняється** тим, що процес гідрування нітробензолу здійснюють на мідьвмісних каталізаторах із вмістом міді 9-65% мас., при температурі 160-280°C, тиску, змінному в ході реакції в інтервалах 1,5-6,0 атм, молярному співвідношенні водень:нітробензол 10:20, швидкості подачі нітробензолу 0,4-0,8 години⁻¹.

2. Спосіб одержання аніліну за п. 1, який **відрізняється** тим, що мідьвмісний каталізатором є промисловий мідьвмісний каталізатор.

3. Спосіб одержання аніліну за будь-яким з пп. 1-2, який **відрізняється** тим, що мідьвмісний каталізатор перед початком процесу піддають відновленню воднем.

4. Спосіб одержання аніліну за будь-яким з пп. 1-3, який **відрізняється** тим, що цільовий продукт з каталізату виділяють ректифікацією.

5. Спосіб одержання аніліну за будь-яким з пп. 1-4, який **відрізняється** тим, що для одержання аніліну використовують комбінацію трубчастого (ізотермічного) і адіабатичного реакторів.

Винахід відноситься до загального органічного і нафтохімічного синтезу, зокрема до виробництва ароматичних амінів, а саме до одержання аніліну каталітичним парофазним гідруванням нітробензолу у присутності мідьвмісного каталізатору.

З авторського свідоцтва СРСР №302333 відомий спосіб отримання аніліну парофазним високотемпературним гідруванням нітробензолу у присутності нікель-мідь-ванадієвого каталізатору В-3. Процес гідрування проводять в трубчастому реакторі при температурі в шарі каталізатора від 300 до 430-450°C, атмосферному тиску, об'ємної швидкості подачі нітробензолу 0,2-0,5 години⁻¹ в надлишку водню. В цих умовах практично досягається висока конверсія нітробензолу. Вихід аніліну до 96%, але при цьому утворюється велика кількість домішок. Каталізатор працює до регенерації про-

тягом 75-250 годин, після чого проводять його регенерацію випалюванням смол з подальшим відновленням його воднем.

Недоліками такого способу є відносно низькі активність і продуктивність каталізатора; висока температура проведення процесу, що приводить до швидкої втрати активності вживаного каталізатора; невисока селективність (до 96%); короткий цикл міжрегенераційної роботи каталізатора; необхідність вживання для нагріву сировини і зняття тепла реакції високотемпературного вибухонебезпечного теплоносія (нітрит-нітратної суміші), який при випадковому контакті з сировиною або продуктами реакції приводить до вибухових аварійних ситуацій на промисловій установці.

Відомий спосіб отримання аніліну [заявка РФ №2001121052/0.4, БІПМ №18, 27.06.2003] гідру-

(13) C2

(11) 76617

(19) UA

ванням нітробензолу в паровій фазі в присутності мідьвмісного каталізатору наступного складу, мас. %:

CuO	52-63
ZnO	24-27
Al ₂ O ₃	5-11
CaO	1,1-6,1
SiO ₂	1,8-2,2
P ₂ O ₅	1,8-2,2
Графіт	до 100%

Процес проводять при температурі 180-350°C, швидкості подачі нітробензолу 0,4-0,7 годін⁻¹, молярному співвідношенні водень:нітробензол 3,5-4,5. Водень розбавляють азотом в співвідношенні об'ємів 3:2. Заздалегідь каталізатор відновлюють в струмі водню.

У вказаних умовах досягається 99%-ная конверсія нітробензолу в анілін. Період міжрегенераційної роботи каталізатора складає близько 600 годин.

Недоліками цього способу є необхідність розбавляти водень азотом, синтез спеціального каталізатора складного складу і відносно невисокий міжрегенераційний період його роботи.

Найближчим до пропонованого є спосіб, описаний в патенті РФ №2135461. За цим способом анілін отримують гідрируванням нітробензолу на промислових оксидних алюмомідних-цинкхромових каталізаторах синтезу метанолу ДВ-8-02 (ТУ 113-03-00209510-82-97) або низькотемпературної конверсії оксиду вуглецю НТК-4, НТК-4м або НТК-8 при температурі 155-240 °C і атмосферному тиску.

Каталізатори мають наступний склад, мас. %:	
Al ₂ O ₃	7,0-31,0
CuO	36,2-57,0
ZnO	9,5-33,6
Cr ₂ O ₃	6-23,2

З каталізатору цільовий продукт - анілін виділяють ректифікацією. У вказаних умовах досягається практично повна конверсія нітробензолу, вихід аніліну 99,2-99,4%; каталізатори випробувані на тривалість роботи протягом 710 годин і не втратили свою активність. Недоліками цього процесу є відносно низька активність каталізатора.

Метою винаходу є збільшення виходу цільового продукту і терміну активної роботи каталізатора шляхом проведення синтезу при оптимальному тиску.

Поставлені цілі досягаються проведенням процесу гідрирування нітробензолу на промислових мідьвмісних каталізаторах зі змістом міді 9-65%, при температурі 160-280°C, тиску 1,5-6атм, молярному співвідношенні водень:нітробензол 10-20, швидкості подачі нітробензолу 0,4-0,8 годін⁻¹. Залежно від необхідної якості аніліну, може бути використаний комбінація трубчастого і адіабатичного реактора.

У вказаних умовах досягається практично повна конверсія нітробензолу, вихід аніліну 99,5-99,9%; каталізатори були випробувані на тривалість роботи протягом 6міс. і зберегли свою активність. З каталізатору цільовий продукт, анілін, виділяють ректифікацією.

Істотними відмінними ознаками пропонованого способу отримання аніліну є зміна тиску, а також

температури і молярного співвідношення водень:нітробензол залежно від активності каталізатора. Ці прийоми дозволяють: здійснювати гідрування нітробензолу при більш низьких температурах, збільшити термін активної роботи каталізатора без регенерації і вихід цільового продукту.

Нижче приведені приклади конкретної реалізації процесу одержання аніліну парофазним гідруванням нітробензолу.

Приклад 1.

В технологічну установку, що складається з трубчастого і адіабатичного реакторів, виготовлених з неіржавіючої сталі, завантажують 100 мл промислового каталізатора НТК-4 наступного складу, мас. %: Al₂O₃ - 15,2; CuO - 57,0; ZnO - 12,5; Cr₂O₃ - 15,3. Каталізатор відновлюють в струмі водню при 200°C. При початковій температурі 160°C, тиску 2,0атм проводять гідрування нітробензолу при швидкості подачі останнього 0,5 годін⁻¹ і молярному співвідношенні нітробензол:водень 1:10-15. В ході випробувань тиск і температура підвищувалися і через 900 годин тиск досяг 6атм, а температура - 280°C.

Каталізатор випробуваний на тривалість роботи протягом 900 годин і не втратив своєї активності. Конверсія нітробензолу склала більше 99,98%, вихід аніліну 99,4%.

Приклад 2.

В технологічну установку, що складається з трубчастого і адіабатичного реакторів, виготовлених з неіржавіючої сталі завантажують 100мл каталізатора наступного складу, мас. %: CuO - 55; ZnO - 20; Cr₂O₃ - 10; Al₂O₃ - до 100%. Каталізатор відновлюють в струмі водню при 200°C. При температурі 200°C, тиску 1,5-5,0атм проводять гідрування нітробензолу при швидкості подачі останнього 0,3 годін⁻¹ і молярному співвідношенні нітробензол:водень 1:10.

Каталізатор випробуваний на тривалість роботи протягом 900 годин і не втратив своєї активності. Конверсія нітробензолу склала більше 99,92%, вихід аніліну 99,5%.

Приклад 3.

В технологічну установку, що складається з трубчастого і адіабатичного реакторів, виготовлених з неіржавіючої сталі завантажують 100мл каталізатора отриманого вилугуванням мідь-алюмінієвої металевої композиції складу Cu - 40-60%, Al - 40-60%мас. При температурі 190°C, тиску 1,5-6,0атм проводять гідрування нітробензолу при швидкості подачі останнього 0,4 годін⁻¹ і молярному співвідношенні нітробензол: водень 1:20.

Каталізатор випробуваний на тривалість роботи протягом 900 годин і не втратив своєї активності. Конверсія нітробензолу склала більше 99,96%, вихід аніліну 99,6%.

Приклад 4.

В технологічну установку, що складається з трубчастого і адіабатичного реакторів, виготовлених з неіржавіючої сталі завантажують 100мл каталізатора наступного складу мас. %: Cu - 9; Mn - 2,0; Al₂O₃ - до 100%. Каталізатор відновлюють в струмі водню при 220°C. При температурі 220°C, тиску 2,0-5,0атм проводять гідрування нітробензолу при швидкості подачі останнього 0,4 годін⁻¹ і

молярному співвідношенні нітробензол: водень 1:15

Каталізатор випробуваний на тривалість роботи протягом 900 годин і не втратив своєї активності. Конверсія нітробензолу склала більше 99,5%, вихід аніліну 98,8%.

Приклад 5.

В технологічну установку, що складається з трубчастого і адіабатичного реакторів, виготовлених з неіржавіючої сталі завантажують 100мл каталізатора наступного складу, мас. %: CuO - 40; MnO - 1,5; ZnO - 28; CaO - 6; Al₂O₃ - до 100%. Каталізатор відновлюють в струмі водню при 200°C. При температурі 200°C, тиску 2,0-5,0атм проводять гідрування нітробензолу при швидкості подачі останнього 0,35годин⁻¹ і молярному співвідношенні нітробензол:водень 1:15.

Каталізатор випробуваний на тривалість роботи протягом 900 годин і не втратив своєї активності. Конверсія нітробензолу склала більше 99,97%, вихід аніліну 99,0%.

Приклад 6.

В технологічну установку, що складається з трубчастого і адіабатичного реакторів, виготовлених з неіржавіючої сталі завантажують 100мл каталізатора наступного складу, мас. %: CuO - 42;

Cr₂O₃ - 48; BaO - інше. Каталізатор відновлюють в струмі водню при 200°C. При температурі 190°C, тиску 2,0-5,0атм проводять гідрування нітробензолу при швидкості подачі останнього 0,5годин⁻¹ і молярному співвідношенні нітробензол:водень 1:15.

Каталізатор випробуваний на тривалість роботи протягом 900 годин і не втратив своєї активності. Конверсія нітробензолу склала більше 99,99%, вихід аніліну 99,4%.

Приклад 1.

В технологічну установку, що складається з трубчастого і адіабатичного реакторів, виготовлених з неіржавіючої сталі завантажують 100 мл промислового каталізатора НТК-4 наступного складу, мас. %: Al₂O₃ - 15,2; CuO - 57,0; ZnO - 12,5; Cr₂O₃ - 15,3. Каталізатор відновлюють в струмі водню при 200°C. При температурі 220°C, тиску 2,0-5,0атм проводять гідрування нітробензолу при швидкості подачі останнього 0,8годин⁻¹ і молярному співвідношенні нітробензол:водень 1:15.

Каталізатор випробуваний на тривалість роботи протягом 900 годин і не втратив своєї активності. Конверсія нітробензолу склала більше 99,0%, вихід аніліну 99,1%.