



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПUBLИКОВАНО
Б. И. 10 94 № 23

ДЛЯ СЛУЖЕБНОГО ПОЛЬЗОВАНИЯ ЭКЗ. №

(19) SU (11) 1389219 - A
ПЕРЕКЛАССИФИЦИРОВАНО
(51) $\text{C } 07 \text{ C } 85/06, 85/24$
209/00

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 4132287/23-04

(22) 15.08.86

(71) Институт катализа СО АН СССР
и Новосибирский институт органической химии СО АН СССР

(72) В.А. Семиколенов, Ю.И. Ермаков,
М.Э. Болдырева, Б.А. Селиванов,
Е.М. Егоров, В.С. Кобрин,
В.Д. Штейнгарц, А.М. Максимов
и В.А. Лоскутов

(53) 547.233.07 (088.8)

(56) Патент ФРГ № 3045719,
кл. С 07 С 85/06, опублик. 1982.

Патент США № 4412955,
кл. С 07 С 85/24, опублик. 1983.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 2,6-ДИМЕТИЛАНИЛИНА

(57) Изобретение касается замещенных аминов, в частности получения 2,6-диметиланилина - полупродукта в синтезе пестицидов и лекарственных ве-

ществ. Для снижения расхода исходного сырья - 2,6-диметилфенола (МФ) и повышения производительности процесса гидрирования МФ водородом в присутствии 0,5-1%-ного палладия на носителе в качестве последнего используют уголь и нагревают до 120-190°C. Дальнейший аммонолиз продуктов гидрирования аммиаком ведут при молярном соотношении 1:(1,1-3). Целевой продукт выделяют вакуумной разгонкой с возвратом промежуточных веществ в рецикл. Общий расход сырья на 1 моль целевого 2,6-диметиланилина, моль: МФ 1,2; NH_3 3,6 и H_2 2,9. Общая производительность процесса $8,3 \cdot 10^3$ моль/г палладия в минуту. Сокращение сырья - NH_3 и H_2 в сравнении с известным составляет 2,9-10,7 и 2,9-3,8 раз соответственно, а повышение производительности - 2,2-5,2 раз.
1 табл.

(19) SU (11) 1389219 - A

РПФ-К

Изобретение относится к способам получения 2,6-диметиланилина, являющегося ключевым продуктом в синтезе пестицидов и лекарственных препаратов.

Целью изобретения является увеличение производительности процесса и уменьшение расхода исходного сырья.

Изобретение иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. В трубчатый реактор диаметром 20 мм помещают катализатор - 0,5% палладия на гранулированном углеродном носителе (1 - 2 мм). Реактор продувают азотом, устанавливают поток водорода, нагревают до 190°C и дозируют 2,6-диметилфенол. Продуктами реакции являются пространственные изомеры 2,6-диметилциклогексанола и 2,6-диметилциклогексанола. Расход водорода 2,4 моля на 1 моль продуктов гидрирования. Производительность стадии составляет $2,0 \cdot 10^{-2}$ моль продуктов гидрирования/г палладия в минуту. Продукты гидрирования, содержащие не более 1% 2,6-диметилфенола подают со скоростью $2 \cdot 10^{-2}$ моль/г палладия в минуту в трубчатый реактор диаметром 20,0 мм, заполненный катализатором - 0,5% палладия на гранулированном (1-2 мм) углеродном носителе (реактор предварительно продут азотом и в токе водорода 0,5 мл/г катализатора в минуту нагрет до 300°C). В реактор одновременно подают аммиак со скоростью $6 \cdot 10^{-2}$ моль/г палладия в минуту. На выходе из реактора получают смесь продуктов, содержащую 83% 2,6-диметиланилина, 16% 2,6-диметилциклогексанола и 2,6-диметилциклогексанола и не более 1% 2,6-диметилфенола. Целевой продукт 2,6-диметиланилин (т.кип. 115°C при 20 мм рт.ст.) содержащий не более 1% 2,6-диметилфенола отделяют вакуумной разгонкой, а смесь более легкокипящих продуктов (пространственные изомеры 2,6-диметилциклогексанола и 2,6-диметилциклогексанола с т.кип. 75-85°C при 25 мм рт.ст.) направляют на рецикл в тот же самый реактор со скоростью $1 \cdot 10^{-2}$ моль/г палладия в минуту. На выходе из реактора получают смесь продуктов, содержащую 81,6% 2,6-диметиланилина и 18,4% смеси 2,6-диметилциклогексанола и 2,6-диметилциклогексанола (при проведении

рецикла в реактор дозируют аммиак со скоростью $3 \cdot 10^{-2}$ моль/г палладия в минуту). Целевой продукт выделяют перегонкой, а смесь 2,6-диметилциклогексанола и 2,6-диметилциклогексанола вновь направляют на рецикл. Без учета рецикла продуктов аммонолиза (данные по рециклу отсутствуют в прототипе) общий расход сырья на получение 1 моля 2,6-диметиланилина составляет, моль: 2,6-диметилфенол 1,2; аммиак 3,6; водород 2,9.

Общая производительность процесса составляет $8,3 \cdot 10^{-3}$ моль 2,6-диметиланилина/г палладия в минуту.

Пример 2. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что 2,6-диметилфенол (50 г) гидрируют в автоклаве (объем 100 мл) при температуре 140°C и давлении 5 атм. в присутствии катализатора - 0,5% палладия на угле. Расход водорода 2,4 моля на 1 моль продуктов гидрирования. Производительность стадии $2,1 \cdot 10^{-2}$ моль продуктов гидрирования/г палладия в минуту. Общий расход сырья на получение 1 моля 2,6-диметиланилина составляет, моль: 2,6-диметилфенол 1,2; аммиак 3,6; водород 2,9.

Общая производительность процесса $8,5 \cdot 10^{-3}$ моль 2,6-диметиланилина/г палладия в минуту.

Пример 3. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что 2,6-диметилфенол (50 г) гидрируют в автоклаве при температуре 120°C и давлении 10 атм. Расход водорода 2,4 моля на моль продуктов гидрирования. Производительность стадии $2,0 \cdot 10^{-2}$ моль продуктов гидрирования/г палладия в минуту. Общий расход сырья на получение 1 моля 2,6-диметиланилина составляет, моль: 2,6-диметилфенол 1,2; аммиак 3,6; водород 2,9.

Общая производительность процесса $8,3 \cdot 10^{-3}$ моль 2,6-диметиланилина/г палладия в минуту.

Пример 4. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что аммонолиз продуктов гидрирования проводят при 250°C, продукты гидрирования дозируют со скоростью $4,4 \cdot 10^{-2}$ моль/г палладия в минуту. На выходе из реактора получают смесь, содержащую 78,3% 2,6-диметиланилина и 21,7% смеси 2,6-диметилциклогексанола и 2,6-диметилциклогексанола. Общий расход

сырья на получение 1 моля 2,6-диметиланилина составляет, моль: 2,6-диметилфенол 1,28; аммиак 3,8; водород 3,1.

Общая производительность процесса $1,1 \cdot 10^{-2}$ моля диметиланилина/г палладия в минуту.

Пример 5. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что аммонолиз продуктов гидрирования проводят при 220°C . На выходе из реактора получают смесь, содержащую 80,2% 2,6-диметиланилина и 19,8% смеси 2,6-диметилциклогексана и 2,6-диметилциклогексанола. Общий расход сырья на получение 1 моля 2,6-диметиланилина составляет, моль: 2,6-диметилфенол 1,25; аммиак 3,75; водород 3,0.

Общая производительность процесса $8,0 \cdot 10^{-3}$ моля 2,6-диметиланилина/г палладия в минуту.

Пример 6. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что аммонолиз продуктов гидрирования проводят при 200°C . На выходе из реактора получают смесь, содержащую 63% 2,6-диметиланилина и 37% смеси 2,6-диметилциклогексана и 2,6-диметилциклогексанола. Общий расход сырья на получение 1 моля 2,6-диметиланилина составляет, моль: 2,6-диметилфенол 1,58; аммиак 4,76; водород 3,80.

Общая производительность процесса $6,3 \cdot 10^{-3}$ моля 2,6-диметиланилина/г палладия в минуту.

Пример 7. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что аммонолиз проводят при 250°C , молярном соотношении продуктов гидрирования и аммиака 1:2, продукты гидрирования дозируют со скоростью $3,0 \cdot 10^{-2}$ моль/г палладия в минуту. На выходе из реактора получают смесь, содержащую 73% 2,6-диметиланилина и 27% смеси 2,6-диметилциклогексана и 2,6-диметилциклогексанола. Общий расход сырья на получение 1 моля 2,6-диметиланилина составляет, моль: 2,6-диметилфенол 1,37; аммиак 2,74; водород 3,29.

Общая производительность процесса составляет $8,76 \cdot 10^{-3}$ моля 2,6-диметиланилина/г палладия в минуту.

Пример 8. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что аммонолиз проводят при 250°C и молярном соотношении продуктов гидрирования и ам-

миака 1:1,1. На выходе из реактора получают смесь, содержащую 75,5% 2,6-диметиланилина и 24,5% смеси 2,6-диметилциклогексана и 2,6-диметилциклогексанола. Общий расход сырья на получение 1 моля 2,6-диметиланилина составляет, моль: 2,6-диметилфенол 1,32; аммиак 1,46; водород 3,18.

Общая производительность процесса $7,55 \cdot 10^{-3}$ моля 2,6-диметиланилина/г палладия в минуту.

Пример 9. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что аммонолиз проводят при 250°C , молярном соотношении продуктов гидрирования и аммиака 1:4, продукты гидрирования дозируют со скоростью $3,0 \cdot 10^{-2}$ моль/г палладия в минуту. На выходе из реактора получают смесь, содержащую 74,5% 2,6-диметиланилина и 25,5% смеси 2,6-диметилциклогексана и 2,6-диметилциклогексанола. Общий расход сырья на получение 1 моля 2,6-диметиланилина составляет, моль: 2,6-диметилфенол 1,34; аммиак 5,37; водород 3,22.

Общая производительность процесса $8,94 \cdot 10^{-3}$ моля 2,6-диметиланилина/г палладия в минуту.

Пример 10 (запредельный). Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что аммонолиз проводят при 190°C . На выходе из реактора получают смесь, содержащую 47% 2,6-диметиланилина и 53% 2,6-диметилциклогексана и 2,6-диметилциклогексанола. Общий расход сырья на получение 1 моля 2,6-диметиланилина составляет, моль: 2,6-диметилфенол 2,13; аммиак 6,38; водород 5,10.

Общая производительность процесса $4,7 \cdot 10^{-3}$ моля 2,6-диметиланилина/г палладия в минуту.

Пример 11 (запредельный). Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что аммонолиз проводят при 350°C . На выходе из реактора получают смесь, содержащую 85,5% 2,6-диметиланилина, 9,5% 2,6-диметилциклогексана и 2,6-диметилциклогексанола и 5,0% 1,3-диметилбензола. Общий расход сырья на получение 1 моля 2,6-диметиланилина составляет, моль: 2,6-диметилфенол 1,17; аммиак 3,51; водород 2,81.

Общая производительность процесса $8,55 \cdot 10^{-3}$ моля 2,6-диметиланилина/г палладия в минуту.

Результаты описываемого способа приведены в таблице.

Таким образом, предлагаемый способ позволяет значительно увеличить производительность процесса (в 2,2-5,2 раза), сократить расход аммиака в 2,9-10,7 раза и водорода 2,9 - 3,8 раза.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Способ получения 2,6-диметиланилина путем гидрирования 2,6-диметил-

фенола и аммонолизом продуктов гидрирования при нагревании в присутствии катализатора, содержащего 0,5-1% палладия на носителе, отличающийся тем, что, с целью повышения производительности процесса и уменьшения расхода исходного сырья, процесс осуществляют на катализаторе, содержащем в качестве носителя уголь, при 120-190°C на стадии гидрирования с последующим аммонолизом при молярном соотношении продуктов гидрирования и аммиака 1:(1,1-3,0).

Пример	Температура гидрирования/аммонолиза, °C	Давление гидрирования/аммонолиза, атм	Молярное соотношение продуктов гидрирования и NH_3	Расход сырья* на 1 моль 2,6-диметиланилина, моль			Производительность процесса 10^{-3} моль 2,6-диметиланилина/г палладия в минуту
				2,6-диметилфенол	NH_3	H_2	
1	190/300	1/1	1:3	1,20	3,60	2,90	8,3
2	140/300	5/1	1:3	1,20	3,60	2,90	8,5
3	120/300	10/1	1:3	1,20	3,60	2,90	8,3
4	190/250	1/1	1:3	1,28	3,80	3,10	11,0
5	190/220	1/1	1:3	1,25	3,75	3,00	8,0
6	190/200	1/1	1:3	1,58	4,76	3,80	6,3
7	190/250	1/1	1:2	1,37	2,74	3,29	8,8
8	190/250	1/1	1:1,1	1,32	1,46	3,18	7,6
9	190/250	1/1	1:4	1,34	5,37	3,22	8,9
10	190/190	1/1	1:3	2,13	6,38	5,10	4,7
11	190/350	1/1	1:3	1,17	3,51	2,81	8,6
12 (прототип)	220	1	-	1,30	15,60	15,60	2,1

* Без учета рецикла продуктов аммонолиза