



О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ

- (61) Дополнительный к патенту -
(22) Заявлено 15.12.77 (21) 2554499/23-04
(23) Приоритет - (32) 17.12.76
(31) NA-1047 (33) ВНР

Опубликовано 23.01.81, Бюллетень № 3

Дата опубликования описания 23.01.81

МОСКОВСКАЯ
ПАТЕНТНО-ИЗЫСКАТЕЛЬСКАЯ
ФИРМА МБА

(11) 799648

(51) М. Кл.³

С 07 С 85/08

(53) УДК 547.233.
.07(088.8)

(72) Авторы
изобретения

Иностранцы
Иштван Гемеш, Иштван Петер, Даниель Криза, Тамаш Маньди,
Иштван Сабадош, Янош Форштнер и Ласло Торкош
(ВНР)

(71) Заявитель

Иностранная фирма
"Надьньомашу Кишерлети Интезет"
(ВНР)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ N-ЗАМЕЩЕННЫХ
АМИНОВ

1

Изобретение относится к способу получения N-замещенных аминов, применяющихся в качестве присадок в антикоррозионных составах.

Известны различные способы N-алкилирования аминов, например путем алкилирования галогидными алкилами [1].

Недостатком этого способа является образование в ходе реакции галогидоводородной соли амина, что требует проведения очистки от нее целевого продукта.

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому является способ получения N-алкилированных аминов, заключающийся в восстановительном алкилировании аминов оксосоединениями в присутствии платинового катализатора с добавлением в систему спиртов и/или эфиров для подавления побочно протекающей реакции гидрирования оксосоединения [2].

Недостатками этого способа являются недостаточный длительный срок службы катализатора (не более 500 ч) и необходимость отделения и регенерирования спиртов и/или эфиров, применяемых в качестве добавок.

2

Цель изобретения - усовершенствование процесса.

Указанная цель достигается тем, что в качестве катализатора процесса используют платину или палладий, с добавлением рения, нанесенные на окись алюминия, активированные галогенами, предпочтительно фтором и/или хлором, с содержанием активатора в катализаторе предпочтительно 0,02-5% по весу.

Активирование катализатора проводят следующим образом.

Металлический катализатор, нанесенный на носитель любой структуры и формы (кристаллический, аморфный, пастообразный, капельный, размельченный, неправильной формы и т. д.), высушивают в газовом потоке при 200-250°C и атмосферном давлении в течение 5 ч. В качестве высушивающего газа могут использоваться, например, водород, азот, аргон, метан или смесь этих газов. На 1 л катализатора требуется 100 л сушильного газа. Скорость нагрева составляет 50°C/ч. При применении для сушки горючих газов последние после процесса сушки удаляются из устройства через сту-

пень очистки с инертным газом. Потом к газовой смеси добавляют 1% кислорода, температура поднимается до 450-480°C, давление повышается до 5-10 ати. После достижения указанных температуры и давления в газовый поток вводят расчетное количество летучих галогенсодержащих соединений, например, таких как дихлорэтан, трихлорэтилен, тетрахлористый углерод, хлороформ, дихлортетрафторэтан. При условиях, созданных в реакторе, из этих соединений освобождается галоген и встраивается в структуру катализатора.

Активированный порошкообразный катализатор может быть применен в периодическом и непрерывном процессе также в суспензионном виде, однако наиболее целесообразно применять твердый катализатор. Восстановительное алкилирование можно проводить как непрерывно, так и периодически, однако более целесообразным является непрерывный процесс. Перед началом алкилирования устройство промывают инертным газом, потом инертный газ заменяют водородом или смесью, содержащей водород. При восстановительном алкилировании давление составляет 10-60 ати, а температура 170-300°C. Количество вводимого газа зависит от концентрации в нем водорода, от мольного соотношения и молекулярного веса аминного соединения и оксосоединения, объемной скорости и формы реактора. Если процесс периодический, то активированный порошкообразный катализатор после окончания реакции отфильтровывают, центрифугируют или удаляют каким-либо другим способом.

Целевой продукт из смеси конечных продуктов реакции выделяют одним из известных методов.

Пример 1. В непрерывно работающем устройстве с помощью чистого водорода гидрируют смесь циклогексиламина и циклогексанона в мольном соотношении 1:2,8 при объемной скорости 5,5 ч⁻¹, при этом давление составляет 40 ати, а температура 265°C.

В реактор загружают катализатор, содержащий 3,6% Pt, нанесенной на окись алюминия, затем вводится 2,8% фтористого активатора. После эксплуатации в течение 1850 ч катализатор почти не меняет уровня своей активности. Выход дициклогексиламина 95,0% Гидрируется в среднем 6,5% избытка циклогексанона.

Пример 2. 0-Толуидин и пропионовый альдегид в мольном соотношении 1:1,8 гидрируют непрерывно работающем устройстве газом синтеза аммиака (75% H₂ и 25% N₂) при давлении 45 ати, температуре 215°C и объемной скорости 3,5 ч⁻¹. В реактор вводят катализатор, содержащий

0,5% платины и 0,5% рения, носитель которого состоит из 80% окиси алюминия и 20% силиката алюминия. В носитель вводят в качестве активатора 0,8% фтора и 0,6% хлора. После 1400 ч работы активность катализатора не снижается. Выход N-пропил-0-толуидина 94,1%. В среднем гидрируется 4,5% избытка пропионового альдегида.

Пример 3. Смесь из n-бутиламина и этоксиацетона в мольном соотношении 1:3,0 гидрируется в непрерывно работающем устройстве при объемной скорости 6 ч⁻¹ водорода при давлении 35 ати и 195°C. Реактор заполняют катализатором, содержащим 1,5% платины и 0,8% рения на окиси алюминия, затем вводят 0,6% хлористого активатора. После 1600 ч непрерывной работы не наблюдается снижения активности активатора. Выход этоксиизпропилбутиламина 97,4%. В среднем гидрируется 3,2% избытка этоксиацетона.

Пример 4. Смесь из p-аминотиофенола и бензальдегида в мольном соотношении 1:3,5 гидрируют в автоклаве газом синтеза аммиака (75% H₂ и 25% N₂) при давлении 50 ати и 210°C. В реакционную смесь помещают 8% катализатора на носителе, состоящем из 70% окиси алюминия и 30% модернита, и в катализатор вводят 1,1% платины и 0,3% фтористого активатора.

Выход p-N-бензиламинотиофенола при продолжительности 20 мин составляет 92,3%. Гидрируется 9,5% избытка бензальдегида.

Пример 5. Смесь из 2-этил-6-метиланилина и метилэтилкетона в мольном соотношении 1:2,2 гидрируют в непрерывно работающем устройстве при объемной скорости 5 ч⁻¹, давлении 35 ати и 220°C чистым водородом. Реактор заполняют катализатором, содержащим 0,6% платины, на окиси алюминия, затем вводят 0,6% фтористого активатора. После 1600 ч непрерывной работы не наблюдается снижения активности катализатора. После удаления неаминовых соединений выход N-изобутил-2-этил-6-метиланилина 97,6%. В среднем гидрируется 5,5% избытка метилэтилкетона.

Формула изобретения

1. Способ получения N-замещенных аминов путем восстановительного алкилирования с применением оксосоединений в присутствии катализатора на основе металлов VIII группы, отличающийся тем, что, с целью упрощения процесса, в качестве катализатора используют платину или палладий, при необходимости с добавлением рения, нанесенные

на окись алюминия и активированные галогенами.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве активатора используют фтор и/или хлор.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что содержа-

ние активатора в катализаторе по весу составляет 0,02-5%.

Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе

1. Губен-Вейль. Методы органической химии. М., 1959, с. 24 и 108.

2. Патент Венгрии № 160732, кл. С 07 С, опублик. 1972 (прототип).

5

Редактор Г. Кацалап Составитель А. Анисимов Корректор Н. Стец
Техред Ж. Кастелевич

Заказ 10105/86 Тираж 454 Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4