



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106045868 A

(43)申请公布日 2016.10.26

(21)申请号 201610401448.3

(22)申请日 2016.06.10

(71)申请人 济南和润化工科技有限公司

地址 250000 山东省济南市高新区正丰路  
554号6号科研楼418室

(72)发明人 侯卫波 王超 韩龙凯 王光  
李娟 卢波 司立鹏 赵恩锋  
唐国武

(51)Int.Cl.

C07C 227/06(2006.01)

C07C 229/62(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种催化氢化法生产2-氨基对苯二甲酸二甲酯的方法

(57)摘要

本文公开了一种催化加氢法生产2-氨基对苯二甲酸二甲酯的方法。将2-硝基对苯二甲酸二甲酯溶于异丙醇中,加入氢化釜,加入催化剂,通入氢气,氢化反应后,经过降温,离心,干燥,得到2-氨基对苯二甲酸二甲酯。本发明原料转化率100%,所得产品为白色粉末,色谱纯度:99%以上,收率可达95%以上。

1. 一种催化氢化法生产2-氨基对苯二甲酸二甲酯的生产方法,以2-硝基对苯二甲酸二甲酯为原料,其特征在于:2-硝基对苯二甲酸二甲酯在催化剂存在下,在 80-100℃及0.3-2.5MPa下与氢气反应,以异丙醇为溶剂,完成后降温结晶得到2,4-二氯-5-异丙氧基苯胺。

2. 如权利要求1所述的2-氨基对苯二甲酸二甲酯的生产方法,其特征在于:所述催化剂为自主研发的贵金属催化剂,催化剂的用量为原料2-硝基对苯二甲酸二甲酯质量的0.05%-20%。

3. 如权利要求 1 所述的2-氨基对苯二甲酸二甲酯的生产方法,其特征在于:反应温度为80℃-100℃。

4. 如权利要求 1 所述的2-氨基对苯二甲酸二甲酯的生产方法,其特征在于:反应压力为 0.3-2.5MPa。

5. 如权利要求 1-4所述的2-氨基对苯二甲酸二甲酯的生产方法,其特征在于:2-硝基对苯二甲酸二甲酯、氢气、催化剂进入反应釜,是以异丙醇为溶剂反应。

6. 如权利要求 1-5 所述的2-氨基对苯二甲酸二甲酯的生产方法,其特征在于:所得2-氨基对苯二甲酸二甲酯色谱纯度99.5% 以上。

7. 如权利要求 1-5 所述的2-氨基对苯二甲酸二甲酯的生产方法,其特征在于:所得2-氨基对苯二甲酸二甲酯色谱纯度 99% 以上,转化率100%,收率95%以上。

## 一种催化氢化法生产2-氨基对苯二甲酸二甲酯的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于催化加氢生产领域，特别公开了一种2-硝基对苯二甲酸二甲酯加氢制备2-氨基对苯二甲酸二甲酯的生产方法。

### 背景技术

[0002] 2-氨基对苯二甲酸二甲酯是一种重要的化工原料，用于医药和染料，电影彩色胶片中间体。2-氨基对苯二甲酸二甲酯是由2-硝基对苯二甲酸二甲酯经还原而得。其常用生产工艺有铁粉还原法、硫化碱还原法和催化加氢法。铁粉还原法虽然技术成熟，原料易得，工艺简单，但劳保条件差，铁泥造成的环境污染严重。硫化碱还原法也是一种较为常见的还原工艺，此工艺反应条件温和，易于控制，但成本较高，废水量大，污染比较严重。在2-氨基对苯二甲酸二甲酯的多种工艺路线中，催化加氢工艺由于过程简单、环境友好等优点而备受关注，是一条绿色的生产工艺。本工艺便是采用催化氢化法。

### 发明内容

[0003] 本发明针对现有生产工艺中存在的不足，以异丙醇为溶剂，2-硝基对苯二甲酸二甲酯在催化剂存在下，在 80-100℃及 0.3-2.5MPa 下与氢气反应，完成后将催化剂滤出，降温结晶，过滤干燥得2-氨基对苯二甲酸二甲酯。其中所述催化剂为自主研发的贵金属催化剂，催化剂的用量为原料2-硝基对苯二甲酸二甲酯质量的0.05%-20%；所得2-氨基对苯二甲酸二甲酯色谱纯度 99.5% 以上。

[0004] 本发明所说的2-硝基对苯二甲酸二甲酯加氢制备2-氨基对苯二甲酸二甲酯的方法，其特征包括以下几点：

- (1) 反应在有机溶剂存在下反应，有机溶剂的种类为异丙醇；
- (2) 所用催化剂为自主研发的贵金属催化剂，可循环利用，低添加，高套用，成本低；
- (3) 反应条件温和，温度80-100℃，压力0.3-2.5MPA左右即可完成反应；
- (4) 反应收率高，成本低，无三废排出，减轻了环境压力。

[0005]

具体实施方式：

下面通过具体实施例对本发明进行进一步的阐述，应该明白的是，下述说明仅是为了解释本发明，并不对其内容进行限制。

[0006] 下述实施例以本公司实验室设备为例，详细阐述本发明的工艺过程，所用主要原料为：2-硝基对苯二甲酸二甲酯(工业级，99%)、氢气(工业级，99.9%)、异丙醇(工业级99%)，贵金属催化剂(自制)，所用主要设备为：还原釜(2m<sup>3</sup>)、计量槽(2m<sup>3</sup>)、过滤器(精密)。

[0007] 实施例1

以200公斤2-硝基对苯二甲酸二甲酯为例，所用催化剂为自制催化剂，生产过程中使用

催化剂的总量为原料的0.1-3%(0.2-6公斤),异丙醇总量为原料的8倍(1600公斤),在氢化前,2-硝基对苯二甲酸二甲酯、异丙醇和催化剂投入釜的顺序如下:

1、把2-硝基对苯二甲酸二甲酯200公斤,异丙醇1600公斤加入反应釜,气体置换。

[0008] 2、通入氢气,氢化反应开始,控制反应温度为 $80 \pm 5^{\circ}\text{C}$ ,控制反应压力为0.3-1.0 Mpa。

[0009] 3、反应结束过滤催化剂,滤液降温至20摄氏度以下结晶,过滤干燥,得到成品2-氨基对苯二甲酸二甲酯。

[0010] 4、按照上述方法制得的产品进行分析,2-硝基对苯二甲酸二甲酯的转化率为100%,2-氨基对苯二甲酸二甲酯的选择性为99.6%,2-氨基对苯二甲酸二甲酯含量为99.9%,收率为96.5%。

[0011] 实施例2:

以200 公斤2-硝基对苯二甲酸二甲酯生产2-氨基对苯二甲酸二甲酯为例,生产过程中使用的催化剂为贵金属催化剂(自制),用量为2-硝基对苯二甲酸二甲酯的0.1-3%(0.2-6公斤),异丙醇总量为原料的8倍(1600 公斤),在连续生产时,2-硝基对苯二甲酸二甲酯、异丙醇和催化剂是按照(一)的顺序加入,为考察工艺的稳定性,连续进行五次实验,其结果为表1如下:

编号	2-硝基对苯二甲酸二甲酯转化率%	2-氨基对苯二甲酸二甲酯选择性%	含量%	收率%
1	100	99.6	99.8	97.5
2	100	99.8	99.7	98.6
3	100	99.7	99.9	96.9
4	100	99.9	99.8	97.8
5	100	99.7	99.9	98.5

反应条件:温度 $80 \pm 5^{\circ}\text{C}$ ,压力0.3-1.0Mpa,ph7-8。

[0012] 从表上看出,2-硝基对苯二甲酸二甲酯转化率为100%,2-氨基对苯二甲酸二甲酯的选择性在99.5%以上,成品含量在99.7%以上,收率在97%以上。

[0013] 实施例3:

以200 公斤2-硝基对苯二甲酸二甲酯生产2-氨基对苯二甲酸二甲酯为例,生产过程中使用催化剂为贵金属催化剂,用量为2-硝基对苯二甲酸二甲酯的0.1-3%(0.2-6公斤),异丙醇总量为原料的8倍(1600 公斤),在连续生产时,按照实施例1 的生产工艺进行反应,不同的是催化剂进行循环套用。每一釜反应结束,压滤完催化剂后,将催化剂反吹进反应釜内,补加0.1-0.5公斤的催化剂,经行催化剂的循环套用。催化剂开始套用后,新催化剂的加入量大为减少,仅为原来的5%-25%,大大降低了成本,经大量生产实验,此催化剂可连续套用十次以上。

[0014] 为了降低催化剂用量,节约成本,现按照实施例2 的方法进行了催化剂套用实验,

每次补加新催化剂的量是硝基物的0.1%(即原来催化剂使用量的10%),连续套用五次,结果见表2。

[0015]

编号	2-硝基对苯二甲酸二甲酯转化率%	2-氨基对苯二甲酸二甲酯选择性%	含量%	收率%
1	100	99.5	99.6	97.5
2	100	99.7	99.5	98.6
3	100	99.7	99.7	98.9
4	100	99.6	99.6	97.8
5	100	99.5	99.6	96.5

反应条件:温度 $80 \pm 5^\circ\text{C}$ ,压力0.3-0.6Mpa, pH7-8。

[0016] 从表上看出,2-硝基对苯二甲酸二甲酯转化率为100%,2-氨基对苯二甲酸二甲酯的选择性在99.5%以上,成品含量在99.7%以上,收率在97%以上,与不套用的结果基本一致,但催化剂的用量和生产成本却可以大幅度下降。

[0017] 实施例4:

以200公斤2-氨基对苯二甲酸二甲酯为例,所用催化剂为贵金属催化剂,生产过程中使用催化剂的总量为原料的0.1-3%(0.2-6公斤),异丙醇总量为原料的8倍(1600公斤),在氢化前,2-硝基对苯二甲酸二甲酯、异丙醇和催化剂投入釜的顺序如下:

1、把2-硝基对苯二甲酸二甲酯200公斤,异丙醇1600公斤加入反应釜,气体置换。

[0018] 2、通入氢气,氢化反应开始,控制反应温度为 $80 \pm 5^\circ\text{C}$ ,控制反应压力为0.3-1.0Mpa。

[0019] 3、反应结束,过滤回收催化剂,回收的催化剂循环使用。

[0020] 4、滤液通过降温结晶,过滤干燥得到成品2-氨基对苯二甲酸二甲酯。

[0021] 5、结晶后过滤出的滤液,经减压蒸馏浓缩,进一步析出结晶,在浓缩之前加入无机类抗氧化剂,以防止溶液中的2-氨基对苯二甲酸二甲酯氧化。浓缩的异丙醇和蒸馏出的异丙醇,加入氢化釜,进行循环套用,避免环境污染和资源浪费。

[0022] 6、按照上述方法制得的产品进行分析,2-硝基对苯二甲酸二甲酯的转化率为100%,2-氨基对苯二甲酸二甲酯的选择性为99.6%,2-氨基对苯二甲酸二甲酯含量为99.9%,收率为96.5%。

[0023] 随着上述生产步骤的重复进行,催化剂和水进行着大量的套用和重复利用的工作,避免了环境污染和资源浪费。