



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110105223 A

(43)申请公布日 2019.08.09

(21)申请号 201910401138.5

(22)申请日 2019.05.15

(71)申请人 常州大学

地址 213164 江苏省常州市武进区滆湖路1号

(72)发明人 何明阳 钱俊峰 孙中华 孙富安
陈群

(74)专利代理机构 常州市英诺创信专利代理事
务所(普通合伙) 32258

代理人 谢新萍

(51)Int.Cl.

C07C 209/72(2006.01)

C07C 211/18(2006.01)

B01J 27/24(2006.01)

B01J 27/25(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种连续法制备1,3-环己二甲胺的方法

(57)摘要

本发明具体涉及一种1,3-环己基二甲胺的制备方法,采用间苯二甲胺为原料,在Ru催化剂存在的条件下,采用固定床加氢工艺制备生成1,3-环己基二甲胺,其反应中间苯二甲胺的转化率99%以上,产品选择性达96%以上,该制备方法工艺简单、成本低,适合工业化连续生产。所用的催化剂具有合适的孔道,并添加了合适的助剂,使得催化剂孔道不易堵塞、使用寿命更长。

1. 一种1,3-环己基二甲胺的制备方法,其特征在于,所述制备方法为:将间苯二甲胺添加溶剂和助催化剂配制成混合溶液,再用计量泵将混合溶液打入装有钨催化剂的固定床反应器中加氢制备1,3-环己基二甲胺,加氢反应的工艺条件为:温度100~200℃、压力4~7MPa、液体空速0.5~2h⁻¹、氢气与胺的摩尔比为5~10。

2. 根据权利要求1所述的1,3-环己基二甲胺的制备方法,其特征在于,所述钨催化剂按质量比的组成为,钨的含量为0.5~3%,助剂的含量为0.2~2%,其余为载体氧化铝。

3. 根据权利要求2所述的1,3-环己基二甲胺的制备方法,其特征在于,所述钨催化剂为球形或者条形,钨催化剂的比表面积为120~200m²/g、孔容0.15~0.45mL/g。

4. 根据权利要求2所述的1,3-环己基二甲胺的制备方法,其特征在于,所述助剂为Mn、Co、Mg中的一种。

5. 根据权利要求1所述的1,3-环己基二甲胺的制备方法,其特征在于,所述溶剂为乙醇、异丙醇、丁醇中的一种。

6. 根据权利要求1所述的1,3-环己基二甲胺的制备方法,其特征在于,所述助催化剂为硝酸钠、硝酸钾、亚硝酸钠、亚硝酸钾中的一种。

7. 根据权利要求1所述的1,3-环己基二甲胺的制备方法,其特征在于,所述添加的助催化剂的量为间苯二甲胺的万分之五到千分之五。

一种连续法制备1,3-环己二甲胺的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种连续法制备1,3-环己二甲胺的方法。

背景技术

[0002] 1,3-环己基二甲胺(1,3-BAC)是化学中间体中重要的一种,它具有 β -二羰基这一活泼结构,在有机化合物中有着广泛的应用。在化妆品、医药、农药等方面都有应用。国外的生产厂家主要有三菱瓦斯、巴斯夫等。而国内的生产厂家较少,随着间苯二甲胺(MXDA)被列入有毒化学品之后,1,3-BAC作为替代品的需求量急剧上升。

[0003] 1,3-BAC主要的生产技术是采用MXDA加氢法,例如专利US5371293中使用5%负载型钌炭或钌氧化铝为催化剂,对间苯二甲腈进行加氢,1,3-BAC的收率约为88%。专利US4070399公开了采用一种负载型5%Ru-Pd/C为催化剂,对邻苯二甲腈进行加氢反应,1,4-BAC的质量收率最高为98%。专利US3998881以5%负载型铈氧化铝为催化剂,对间苯二甲腈进行加氢,精馏后的总收率为71%。专利EP0703213使用负载型钌、镍、铈(或者它们的化合物)催化剂,对间苯二甲胺进行加氢,质量收率可达94%。专利US4181680使用负载型钌催化剂,金属钌的质量含量为0.1-10%,对间苯二甲胺进行加氢,收率可达88%左右。专利JP2001342163也给出了采用骨架镍作催化剂进行催化加氢制备1,3-BAC的方法,间苯二甲胺的转化率达90.2%,1,3-BAC选择性达91%。

[0004] 现有专利公开的均采用反应釜制备工艺,存在选择性低,脱氨和脱甲胺副产物较高,催化剂的稳定性差、用量多和难分离的问题等缺点,因此这些方法在实现批量工业化生产过程中存在诸多问题。而如果采用固定床反应器,通常认为由于原料熔点较高,需要采用溶剂溶解,然后再加氢反应,同时催化剂是固体颗粒,原料容易堵塞催化剂孔道。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是现有技术采用反应釜制备工艺,存在选择性低,脱氨和脱甲胺副产物较高,催化剂的稳定性差、用量多和难分离的问题;而如果采用固定床反应器,通常认为由于原料熔点较高,需要采用溶剂溶解,然后再加氢反应,同时催化剂是固体颗粒,原料容易堵塞催化剂孔道。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案如下:

[0007] 本发明公开了一种采用间苯二甲胺为原料连续法制备1,3-环己二甲胺的方法,具体工艺为:将间苯二甲胺添加溶剂和助催化剂配制成混合溶液,再采用计量泵将混合溶液加入到固定床反应器中,在固定床反应器中装填钌氧化铝催化剂,在温度100~200℃、压力4~7MPa、液体空速0.5~2h⁻¹、氢气:间苯二甲胺(mol)为5~10的条件下进行加氢反应,然后得到1,3-环己二甲胺。

[0008] 本发明公开的钌催化剂按质量比的组成为:钌的质量含量0.5~3%,助剂0.2~2%,其余为载体氧化铝。

[0009] 上述钌催化剂为球形或者条形;钌催化剂的比表面积为120~200m²/g、孔容0.15

~0.45mL/g, 钌催化剂的用量为20~50ml;

[0010] 添加的助剂为Mn、Co、Mg中的一种。

[0011] 合适的催化剂孔结构, 适合间苯二甲胺加氢, 同时通过添加助剂的协同作用, 优化了反应工艺条件, 降低了反应温度和压力, 同时也降低了副反应的发生, 提高了目标产物的选择性。

[0012] 本发明加氢反应所使用的溶剂为乙醇、异丙醇、丁醇中的一种, 优选异丙醇。

[0013] 本发明加氢反应所使用的助催化剂为硝酸钠、硝酸钾、亚硝酸钠、亚硝酸钾中的一种, 其添加量为间苯二甲胺的万分之五到千分之五, 添加助催化剂可以降低脱氨反应发生的几率, 提高了产品选择性。

[0014] 有益效果:

[0015] 本发明方法通过添加更容易分离的硝酸盐或亚硝酸盐来提高产物的选择性从而解决了加氢反映过程中, 脱氨和脱甲胺副产物较高, 催化剂的稳定性差、用量多和难分离的问题;

[0016] 此外, 本发明方法通过选择合适孔道催化剂以及添加助剂, 降低产物缩合, 来抑制催化剂孔道堵塞的问题。

具体实施方式

[0017] 本发明的实施例中反应的反应器为固定床反应器, 其反应器规格为 $\varnothing 30 \times 3\text{mm}$, 量取20~50ml催化剂(具体催化剂见表1)装填到反应器中将配制好的间苯二甲胺混合溶液通过计量泵与氢气混合后预热进入加氢反应器进行催化加氢, 氢气通过质量流量计控制, 产物经冷凝分离后, 氢气放空, 液体产品收集进行分析, 加氢前后产品采用气相色谱进行分析, 计算出转化率和选择性。

[0018] 表1实施例所用催化剂

样品	比表面 m ² /g	孔容 ml/g	催化 剂形 状	Ru%	助剂含量%		
					Co	Mn	Mg
C1	119.1	0.16	条状	1.6	-	0.2	
C2	162.3	0.43	球形	0.5	1-		-
[0019] C3	180.6	0.38	条状	2.0		-	0.8
C4	139.1	0.28	球形	1.0	-	2	-
C5	153.2	0.40	条状	3.0	1.5-		
C6	198.7	0.49	球形	2.5	-		1.2
D1	268.3	0.59	条状	1.6	-	0.2	
D2	70.5	0.11	条状	1.6	-	0.2	

[0020] 下面结合实施例对本发明方法加以详细描述, 但本发明不局限于实施例。

[0021] 实施例1

[0022] 量取30ml催化剂C1装填到加氢反应器中, 将催化剂在250~300℃活化4小时后, 将配制好的间苯二甲胺溶液(溶剂乙醇, 间苯二甲胺质量浓度40%, 添加质量比万分之八的硝

酸钠)通过计量泵与氢气混合后预热进入加氢反应器进行催化加氢,反应条件为:温度150℃、压力5MPa、液体空速 1.0h^{-1} 、氢气:胺(mol)为7,产物后经冷凝分离后,氢气放空,液体产品收集进行分析,加氢前后产品采用气相色谱进行分析,计算出间苯二甲胺转化率为99.3%和1,3-BAC选择性为96.7%。

[0023] 实施例2

[0024] 量取50ml催化剂C2装填到加氢反应器中,将催化剂在250~300℃活化4小时后,将配置好的间苯二甲胺溶液(溶剂异丙醇,间苯二甲胺质量浓度30%,添加质量比万分之五的亚硝酸钠)通过计量泵与氢气混合后预热进入加氢反应器进行催化加氢,反应条件为:温度200℃、压力4MPa、液体空速 1.5h^{-1} 、氢气:胺(mol)为5,产物后经冷凝分离后,氢气放空,液体产品收集进行分析,加氢前后产品采用气相色谱进行分析,计算出间苯二甲胺转化率为99.1%和1,3-BAC选择性为95.8%。

[0025] 实施例3

[0026] 量取40ml催化剂C3装填到加氢反应器中,将催化剂在250~300℃活化4小时后,将配置好的间苯二甲胺溶液(溶剂乙醇,间苯二甲胺质量浓度45%,添加质量比万分之十的硝酸钾)通过计量泵与氢气混合后预热进入加氢反应器进行催化加氢,反应条件为:温度100℃、压力7MPa、液体空速 0.5h^{-1} 、氢气:胺(mol)为10,产物后经冷凝分离后,氢气放空,液体产品收集进行分析,加氢前后产品采用气相色谱进行分析,计算出间苯二甲胺转化率为99.1%和1,3-BAC选择性为96.4%。

[0027] 实施例4

[0028] 量取30ml催化剂C4装填到加氢反应器中,将催化剂在250~300℃活化4小时后,将配置好的间苯二甲胺溶液(溶剂丁醇,间苯二甲胺质量浓度40%,添加质量比万分之五十的亚硝酸钾)通过计量泵与氢气混合后预热进入加氢反应器进行催化加氢,反应条件为:温度180℃、压力6MPa、液体空速 2.0h^{-1} 、氢气:胺(mol)为8,产物后经冷凝分离后,氢气放空,液体产品收集进行分析,加氢前后产品采用气相色谱进行分析,计算出间苯二甲胺转化率为99.3%和1,3-BAC选择性为95.2%。

[0029] 实施例5

[0030] 量取20ml催化剂C5装填到加氢反应器中,将催化剂在250~300℃活化4小时后,将配置好的间苯二甲胺溶液(溶剂异丙醇,间苯二甲胺质量浓度40%,添加质量比万分之八的硝酸钠)通过计量泵与氢气混合后预热进入加氢反应器进行催化加氢,反应条件为:温度150℃、压力4MPa、液体空速 1.2h^{-1} 、氢气:胺(mol)为5,产物后经冷凝分离后,氢气放空,液体产品收集进行分析,加氢前后产品采用气相色谱进行分析,计算出间苯二甲胺转化率为99.5%和1,3-BAC选择性为96.3%。

[0031] 实施例6

[0032] 量取30ml催化剂C6装填到加氢反应器中,将催化剂在250~300℃活化4小时后,将配置好的间苯二甲胺溶液(溶剂异丙醇,间苯二甲胺质量浓度50%,添加质量比万分之十的硝酸钠)通过计量泵与氢气混合后预热进入加氢反应器进行催化加氢,反应条件为:温度120℃、压力5MPa、液体空速 1.0h^{-1} 、氢气:胺(mol)为7,产物后经冷凝分离后,氢气放空,液体产品收集进行分析,加氢前后产品采用气相色谱进行分析,计算出间苯二甲胺转化率为99.3%和1,3-BAC选择性为96.8%。

[0033] 实施例7

[0034] 量取20ml催化剂C5装填到加氢反应器中,将催化剂在250~300℃活化4小时后,将配置好的间苯二甲胺溶液(溶剂乙醇,间苯二甲胺质量浓度40%,添加质量比万分之八的硝酸钠)通过计量泵与氢气混合后预热进入加氢反应器进行催化加氢,反应条件为:温度150℃、压力4MPa、液体空速 1.2h^{-1} 、氢气:胺(mol)为5,产物后经冷凝分离后,氢气放空,液体产品收集进行分析,加氢前后产品采用气相色谱进行分析,计算出间苯二甲胺转化率为98.3%和1,3-BAC选择性为95.7%。

[0035] 对比实施例1

[0036] 量取30ml催化剂C1装填到加氢反应器中,将催化剂在250~300℃活化4小时后,将配置好的间苯二甲胺溶液(溶剂乙醇,间苯二甲胺质量浓度40%),通过计量泵与氢气混合后预热进入加氢反应器进行催化加氢,反应条件为:温度150℃、压力5MPa、液体空速 1.0h^{-1} 、氢气:胺(mol)为7,产物后经冷凝分离后,氢气放空,液体产品收集进行分析,加氢前后产品采用气相色谱进行分析,计算出间苯二甲胺转化率为99.3%和1,3-BAC选择性为94.7%。

[0037] 对比实施例2

[0038] 量取30ml催化剂C1装填到加氢反应器中,将催化剂在250~300℃活化4小时后,将配制好的间苯二甲胺溶液(溶剂乙醇,间苯二甲胺质量浓度40%,添加质量比万分之八的氯化钠)通过计量泵与氢气混合后预热进入加氢反应器进行催化加氢,反应条件为:温度150℃、压力5MPa、液体空速 1.0h^{-1} 、氢气:胺(mol)为7,产物后经冷凝分离后,氢气放空,液体产品收集进行分析,加氢前后产品采用气相色谱进行分析,计算出间苯二甲胺转化率为99.1%和1,3-BAC选择性为90.2%。

[0039] 对比实施例3

[0040] 量取30ml催化剂D1装填到加氢反应器中,将催化剂在250~300℃活化4小时后,将配制好的间苯二甲胺溶液(溶剂乙醇,间苯二甲胺质量浓度40%,添加质量比万分之八的硝酸钠)通过计量泵与氢气混合后预热进入加氢反应器进行催化加氢,反应条件为:温度150℃、压力5MPa、液体空速 1.0h^{-1} 、氢气:胺(mol)为7,产物后经冷凝分离后,氢气放空,液体产品收集进行分析,加氢前后产品采用气相色谱进行分析,计算出间苯二甲胺转化率为99.4%和1,3-BAC选择性为93.1%。

[0041] 对比实施例4

[0042] 量取30ml催化剂D2装填到加氢反应器中,将催化剂在250~300℃活化4小时后,将配制好的间苯二甲胺溶液(溶剂乙醇,间苯二甲胺质量浓度40%,添加质量比万分之八的硝酸钠)通过计量泵与氢气混合后预热进入加氢反应器进行催化加氢,反应条件为:温度150℃、压力5MPa、液体空速 1.0h^{-1} 、氢气:胺(mol)为7,产物后经冷凝分离后,氢气放空,液体产品收集进行分析,加氢前后产品采用气相色谱进行分析,计算出间苯二甲胺转化率为91.5%和1,3-BAC选择性为94.4%。