

УДК 547.233+661.717.3

Д.А.Писаненко, И.В.Махиборода, Д.Е.Потий

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕАМИНИРОВАНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНПОЛИАМИНОВ

Изучено деаминирование смеси полиэтиленполиаминов, состоящей из диэтилентриамина и триэтилентетраамина (соотношение 2:1), над катализаторами цеолит NaA(4) и Al_2O_3 , промотированными B_2O_3 . Реакция проведена в парогазовой фазе при 320—460 °С и объемной скорости подачи сырья 1.2—3.0 ч⁻¹. Основными ее продуктами являются 1,4-диазабицикло-[2.2.2]октан и пиперазин, содержание которых в смеси продуктов достигает 38 и 18 % соответственно при конверсии полиэтиленполиаминов до 90 %.

ВВЕДЕНИЕ. Известно, что 1,4-диазабицикло-[2.2.2]октан [1] и пиперазин [2] находят широкое применение в процессах получения различных химических продуктов: эмульгаторов, катализаторов при получении пенополиуретанов, антистатических средств и ингибиторов коррозии. В связи с этим разработаны промышленные методы синтеза этих соединений, среди которых преобладают каталитические контактные процессы в парогазовой фазе. По типу исходных реагентов, используемых в процессах, их можно разделить на две группы. К первой группе можно отнести процессы с применением этаноламинов и производных пиперазина, многочисленные данные о которых приведены в обзорах [1, 3], реже для этой цели применяется деаминирование полиэтиленполиаминов [4—7], причем используются, в основном, индивидуальные амины. При производстве этилендиамина в качестве отходов образуются полиэтиленполиамины, смесь которых содержит до 85 % диэтилентриамина и триэтилентетраамина. В связи с этим данные амины представляют интерес при получении 1,2-диазабицикло-[2.2.2]октана и пиперазина.

Цель настоящей работы — изучение деаминирования смеси диэтилентриамина и триэтилентетраамина для совместного получения 1,2-диазабицикло-[2.2.2]октана и пиперазина.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Для опытов использовали технический водный раствор полиэтиленполиаминов (ПП) — отходы производства этилендиамина, который предварительно перегоняли в вакууме 10 мм рт. ст., отбирая фракцию при 75—200 °С. Затем эту фракцию, массовая доля которой составляла не менее 85 %, кипятили для обезвоживания над

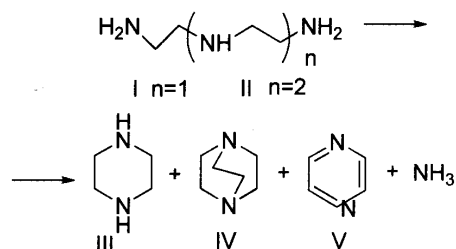
твердым КОН и перегоняли в тех же условиях, отделяя дистиллат при 100—170 °С, содержащий до 80 % смеси диэтилентриамина (I) и триэтилентетраамина (II) в соотношении 2:1 (по данным ГЖХ). В качестве катализаторов применяли цеолит NaA(4) и Al_2O_3 . Цеолит кипятили в 10 %-м растворе NH_4HCO_3 , промывали водой и сушили в течение 2 ч при 400—430 °С, затем кипятили его в метаноле с добавкой B_2O_3 , метанол отгоняли и полученный катализатор сушили в течение 1 ч при 400—430 °С в атмосфере азота. Гранулированный оксид алюминия промотировали B_2O_3 аналогично.

Исследования проводили в проточном реакторе трубчатого типа из кварцевого стекла диаметром 25 мм и высотой 1200 мм, снабженном электрообогревом, внутренними термопарами и дозирующим устройством. В реактор помещали 200 см³ катализатора, включали обогрев и по достижении заданной температуры из дозирующего устройства подавали смесь ПП. Деаминирование осуществляли в атмосфере азота, очищенного от кислорода, катализат собирали в охлаждаемый приемник и анализировали методом ГЖХ. Фракционирование катализата проводили на ректификационной колонке эффективноcтью 10 т.т. в атмосфере азота, отбирая фракции с температурой кипения (т.кип.) 130—155 и 160—190 °С. Последнюю объединяли с фракцией, выкипающей в пределах 50—60 °С (10 мм рт.ст.) при перегонке кубового остатка. Фракцию с т. кип. 130—155 °С разбавляли пентаном при охлаждении, пиперазин (III), выпадающий в осадок, очищали перекристаллизацией до температуры плавления 103—104 °С [2]. Смесь фракций с т.кип. 160—190 и 50—60 °С (10 мм рт.ст.) раз-

бавляли ацетоном при охлаждении, выпавший осадок 1,4-диазабцикло[2.2.2]октана (IV) отфильтровывали и кристаллизовали из пентана до т.пл. 158—159 °С [1]. Аммиак, выделяющийся во время деаминации, поглощали водой.

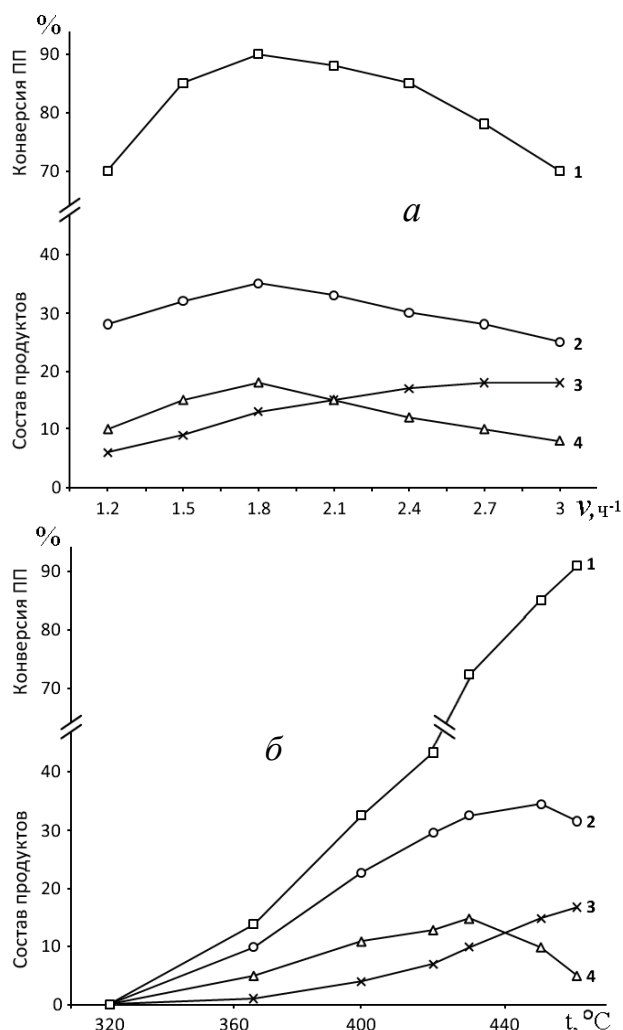
Хроматографический анализ проводили на приборе Биохром-7300 (5 % OV-61 на хроматоне 0.2—0.25 мм, газ-носитель — гелий, детектор по теплопроводности). Для количественных расчетов в качестве внутреннего стандарта применяли дифенилметан, пики на хроматограммах идентифицировали с помощью эталонных образцов.

На основании идентифицированных главных продуктов реакции деаминации полиэтиленполиаминов (ПП) в изученных условиях можно представить следующей схемой:



Наличие в продуктах реакции пиразина (V) показывает, что наряду с деаминацией происходит дегидрирование пиперазина (III).

Для определения оптимальных условий процесса были проведены исследования зависимости конверсии ПП и образования продуктов реакции от объемной скорости подачи сырья и температуры. Учитывая литературные данные [4] об оптимальной температуре деаминации индивидуального амина (I), изучение влияния объемной скорости на этот процесс, его проводили при 450 °С над катализатором цеолитом NaA(4)+5 % В₂О₃. Как видно из рисунка, а, заметное деаминация начинается при скорости 1 ч⁻¹ и достигает максимума при 1.8—1.9 ч⁻¹. При этом конверсия ПП составляет 90 %, в продуктах реакции содержание амина (IV) достигает 38, амина (III) — 18 % и повышается содержание амина (V) до 12 %. С увеличением скорости подачи в реактор смеси ПП до 2.4—3.0 ч⁻¹ уменьшается как конверсия ПП, так и содержание продуктов реакции в катализате. Для подтверждения выбранных температурных условий реакции было изучено влияние температуры на



Влияние объемной скорости (при 450 °С) (а) и температуры (при объемной скорости 1.8 ч⁻¹) (б) на конверсию ПП и состав продуктов деаминации над цеолитом NaA(4)+В₂О₃: 1 — ПП; 2 — 1,4-диазабцикло[2.2.2]октан; 3 — пиразин; 4 — пиперазин.

конверсию ПП и образование продуктов деаминации при установленной ранее оптимальной скорости 1.8 ч⁻¹ (рисунок, б). Показано, что в этих условиях деаминация начинается при 320 °С, а максимальная конверсия ПП наблюдается при 450—460 °С. Образование целевых продуктов реакции амина (IV) и амина (III) достигает максимума при 450 и 430 °С соответственно. При температуре >450 °С содержание амина (V) возрастает от 10 до 14 %, что, вероятно, связано с крекингом основных продуктов и дегидрированием пиперазина (III). Известно, что умень-

ньшить термическое разложение продуктов деаминации и накопление смолистых веществ можно за счет снижения температуры реакции. Достигнуть этого позволяет использование в качестве катализатора, например, оксида алюминия с 5 %-й добавкой V_2O_5 [3]. Опыты, проведенные нами с таким катализатором, показали, что его применение позволяет получить при той же степени конверсии ПП и объемной скорости аналогичный характер накопления продуктов реакции и смесь их с содержанием в ней 36 % амина (IV) и 17 % амина (III) при снижении температуры процесса до 350 °С.

ВЫВОДЫ. Для совместного получения 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана и пиперазина может быть использован процесс каталитического деаминации промышленной смеси диэтилентриамина и триэтилентетраамина (соотношение 2:1). В условиях парофазной реакции при 450 °С над катализатором цеолитом NaA(4), промотированным V_2O_5 , при конверсии указанной смеси аминов до 90 % достигнуто содержание 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана в продуктах до 38 %, пиперазина — 18 %. Применение Al_2O_3 , промотированного V_2O_5 , позволяет при той же степени конверсии смеси аминов и скорости ее пропускания над катализатором получить смесь продуктов такого же состава при более низкой температуре 350 °С.

РЕЗЮМЕ. Вивчено деамінування суміші поліетиленполіамінів, що складається з діетилентріаміну

і триетилентетраміну (співвідношення 2:1) над катализаторами цеолітом NaA(4) та Al_2O_3 , промотованими V_2O_5 . Реакція проведена у паровій фазі при 320—460 °С і об'ємній швидкості 1.2—3.0 г⁻¹. Основними її продуктами є 1,4-діазабіцикло[2.2.2]октан та піперазин, складова яких у суміші продуктів досягає 36—38 і 17—18 % відповідно при конверсії поліетиленполіамінів до 90 %.

SUMMARY. The deamidation reaction of polyethylenpolyamine mixture — diethylentriamine and triethylentetramine (2:1) was studied over catalysts — zeolite NaA(4) and Al_2O_3 promoted by V_2O_5 . The reaction was carried out in vapor phase in the temperature range of 320—460 °C and weight hourly space velocity of 1.2—3.0 h⁻¹. The major products of this reaction are 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane and piperazine. The contents of the lasts in product mixture were reached 36—38 and 17—18 % correspondingly at conversion of polyethylenpolyamines above 90 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Яхонтов Л.Н., Мрачковская Л.Б. // Химия гетероцикл. соединений. -1976. -№ 6. -С. 723—738.
2. Пиперазин: Сб. / Под ред. С.А.Гиллера. -Рига, 1965.
3. Anand R., Rao B.S. // Catalysis Com. -2002. -3, № 10. -Р. 479—486.
4. Андерсон А.А., Юрель С.П., Шиманская М.В. и др. // Докл. АН СССР. -1966. -169, № 6. -С. 1332—1334.
5. А.с.525681 СССР, МКИ C07D 295/02. Способ получения 1,4-диазабицикло [2.2.2]октана. -Оубл. 07.01.1977.
6. Заявка ФРГ 2846813. -Оубл. 08.05.1980.
7. Pat. 2937176 US. -Publ. 17.05.1960.

Национальный технический университет Украины
"Киевский политехнический институт"

Поступила 26.03.2014