**Платонова, Ольга Владимировна. Разработка малоотходного технологического процесса получения тетраацетилэтилендиамина-эффективного активатора перекисного отбеливания : диссертация ... кандидата химических наук : 05.17.04 / Платонова Ольга Владимировна; [Место защиты: Рос. науч. центр "Прикладная химия"].- Санкт-Петербург, 2010.- 107 с.: ил. РГБ ОД, 61 11-2/142**

Федеральное государственное унитарное предприятие «Российский научный центр «Прикладная химия»

C:\Users\Pavel\AppData\Local\Temp\Rar$DIa0.524\media\image1.jpeg

На правах рукописи

04201152142

Платонова Ольга Владимировна

**Разработка малоотходного технологического процесса получения тетраацетилэтилендиамина - эффективного активатора перекисного отбеливания**

Специальность 05.17.04 - технология органических веществ

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель - доктор технических наук Б. М. Ласкин

Санкт-Петербург - 2010

Оглавление

Перечень сокращений и условных обозначений 5

[Введение 6](#bookmark3)

Глава 1. Способы получения активаторов перекисного

отбеливания. 11

Глава 2. Разработка методов исследования, применяемые реагенты и приборное оборудование. 31

1. Приборное оборудование, применяемые реагенты и их подготовка. З1
2. Синтетические методики. 32
3. Методика получения уксуснокислой соли этилендиамина

ОДА). 32

1. Методика получения диацетилэтилендиамина (ДАЕД). 32
2. Методика получения тетраацетилэтилендиамина (ТАЕД). 32

33

1. Общая методика проведения реакции ацилирования этилендиамина и диацетилэтилендиамина.

33

1. Измерение теплоты образования уксуснокислой соли этилендиамина

33

1. Измерение теплового эффекта реакции образования уксуснокислой соли этилендиамина.

34

1. Измерение теплоты растворения уксуснокислой соли ЭДА в уксусной кислоте.

35

1. Термическая дегидратация уксуснокислой соли этилендиамина в уксусной кислоте.
2. Общая методика проведения реакции ацилирования ДАЕД уксусным ангидридом и деацилирования ТАЕД уксусной кислотой. 36

з

1. Методика анализа.

Глава 3. Исследование процесса получения

диацетилэтилендиамина из уксуснокислой соли этилендиамина.

1. Расчетное и экспериментальное определение теплового эффекта образования уксуснокислой соли этилендиамина и пиролитического образования диацетилэтилендиамина.
2. Предварительное экспериментальное определение условий синтеза диацетилэтилендиамина и изучение его некоторых физико­химических характеристик.
3. Определение макрокинетических закономерностей процесса ацилирования этилендиамина уксусной кислотой для определения оптимальных условий получения диацетилэтилендиамина.

Глава 4. Исследование процесса получения

тетраацетилэтилендиамина из диацетилэтилендиамина и уксусного ангидрида.

1. Предварительное экспериментальное определение условий синтеза тетраацетилэтилендиамина и изучение его эксплуатационных характеристик.
2. Определение макрокинетических закономерностей процесса ацилирования диацетилэтилендиамина уксусным ангидридом для определения оптимальных условий получения тетраацетилэтилендиамина.

Глава 5. Разработка аппаратурно - технологической схемы получения тетраацетилэтилендиамина.

1. Моделирование основных аппаратов узла синтеза в технологии получения тетраацетилэтилендиамина (ТАЕД).
2. Оптимизация технологических стадий процесса.
3. Кристаллизации тетраацетилэтилендиамина 84
4. Промывка кристаллов ТАЕД. 88
5. Сушка кристаллов ТАЕД. 90
6. Принципиальная химико - технологическая схема получения тетраацетилэтилендиамина. 92

Выводы 98

[Список использованных источников 100](#bookmark59)

**Перечень сокращений и условных обозначений**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Формула | Название | Сокращение |
| nh2ch2ch2nh2 | этилендиамин | ЭДА |
| CH3C(0)NH CH2CH2NH2 | моноацетилэтилендиамин | МАЕД |
| CH3C(0)NH CH2CH2NHC(0)CH3 | диацетилэтилендиамин | ДАЕД |
| h 0  H 2 N  \*^VSAcH,  8 H2 *X* | триацетилэтилендиамин | ТрАЕД |
| H3C^ .o  Y иг fl  H,c N C.NACH  *1 X*  O^CH3 | триацетилэтилендиамин | ТАЕД |
| CH3COOH | уксусная кислота | УК |
| (CH3C0)20 | уксусный ангидрид | УА |

б

**Введение**

С развитием индустрии синтетических отбеливающих, чистящих и моющих средств. (СМС) основное внимание исследователей ряда ведущих стран, в том числе и России, направлено на поиск и создание новых многофункциональных моющих систем. Они должны обеспечивать не только эффективное отбеливание и качественную очистку от загрязнений без нарушения структуры и окраски материалов, не иметь запаха, но и обладать дезинфицирующими и бактерицидными свойствами. При этом они не должны нарушать экологических требований, важнейшими из которых являются низкая токсичность и биоразлагаемость компонентов, входящих в состав моющих средств.

Одно из ведущих мест на рынке СМС занимает окислительное отбеливание с помощью перкарбоната натрия: Сущность перекисного

отбеливания заключается в том, что активные радикалы кислорода- взаимодействуют с хромофорными участками\* молекул загрязнителей, превращая их в неокрашенные соединения или соединения белого цвета. За счет высокой окисляющей способности данная, система обладает не только отбеливающим, но'и дезинфицирующим свойствами;

Однако при температуре процесса стирки 20-40°С пероксидсодержащие отбеливатели неэффективны. Поэтому в рецептуру СМС вводят компоненты, реагирующие в растворе с пероксоионами с образованием промежуточных соединений, более активных при низкотемпературном отбеливании. Эти, компоненты называются активаторами отбеливания.

К настоящему времени разработано достаточно большое количество рецептур СМС с рядом активаторов отбеливания, с помощью которых отбеливающий эффект проявляется уже при 20-30°С. Следует отметить, что патентная и литературная информация по применению различных соединений в качестве активаторов, перекисного отбеливания, весьма обширна, но проблема синтеза, выбора эффективного активатора далека от решения. Это обусловлено, прежде всего тем, что представленные в литературе и патентах добавки перекисного отбеливания многофункциональны по своему назначению, а единая концепция и теория по выбору требуемого активатора для решений той или иной технической проблемы отсутствует.

Сегодня в качестве активаторов перекисного отбеливания наибольшую популярность приобрели различные полиацилированные амины — тетраацетилэтилендиамин (ТАЕД), тетраацетилгликольурил (ТАГУ), диацетилдиоксогексагидротриазин (ДАДГТ), диацетилдиметилмочевина (ДЦМ) и др. Введение в рецептуру моющей композиции данных активаторов наряду с пероксидсодержащими отбеливателями приводит с химической точки зрения к изменению природы отбеливающего агента - образованию надуксусной кислоты, а поскольку перацетат-анион отщепляет активный кислород при более низких температурах, чем анион пергидроксила, становится возможным использовать СМС с тем же отбеливающим эффектом при гораздо более низких температурах.

В основном, получение активаторов отбеливания в промышленных масштабах характеризуется многостадийностью и дороговизной используемых реагентов, вследствие чего применение их весьма ограничено. Тем не менее, в силу невысокой себестоимости за счет применения доступных исходных реагентов и возможности получения в одну стадию, распространение получил эффективный активатор перекисного отбеливания тетраацетилэтилендиамин.

Неоспоримым достоинством ТАЕД являются его бактерицидные и дезинфицирующие свойства. Моющая композиция, в состав которой входит ТАЕД, используется в медицинских целях для обеззараживания воды в гидравлической системе стоматологической установки, для дезинфекций помещений, мебели, поверхностей приборов, для санитарно-технического оборудования при инфекциях бактериальной (включая туберкулез), вирусной (в т. ч. гепатит В, ВИЧ-инфекция) и грибковой (кандидозы, дерматофитии) этиологии в лечебно-профилактических учреждениях, инфекционных очагах, детских учреждениях, а также для дезинфекции на коммунальных объектах и предприятиях общественного питания.

Необходимо отметить, что современное состояние химической отрасли РФ характеризуется низкими тенденциями развития связанными, в частности с резким сокращением научных исследований, направленных на создание новых технологий, износом промышленного оборудования. Вследствие этого на внутренний рынок страны поступает в большом количестве зарубежная продукция, зачастую обладающая неоправданно высокой стоимостью. Одним из таких зарубежных продуктов является ТАЕД, мировое производство которого достигает порядка 35 - 37 тыс. тонн/год. В Российской Федерации в настоящий момент отечественное производство активаторов перекисного отбеливания, в том числе и ТАЕД, отсутствует.

Эти факторы и обусловили, в силу экономических и производственных показателей, необходимость проведения комплексного исследования по определению оптимальных условий синтеза ТАЕД для разработки научных основ новой конкурентоспособной отечественной технологии получения активатора перекисного отбеливания.

**Основная цель работы** - научное обоснование оптимальных условий синтеза, разработка рациональной, конкурентоспособной, экологически безопасной технологии получения ТАЕД. Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

1. Провести анализ литературных сведений и экспериментальную проверку существующих методов синтеза полиацетилированых аминов и промежуточных соединений для определения перспектив их применения при разработке конкурентоспособной технологии получения ТАЕД.
2. Разработать методики синтеза и аналитического контроля основного продукта ТАЕД и промежуточного полупродукта диацетилэтилендиамина (ДАЕД).
3. Определить макрокинетические закономерности и оптимальные условия процессов ацилирования этилендиамина уксусной кислотой и ацилирования ДАЕД уксусным ангидридом.
4. По данным макрокинетических закономерностей процессов разработать математические модели реакторных блоков для получения ДАЕД и ТАЕД.
5. Разработать принципиальные основы аппаратурно-технологического оформления технологии получения ТАЕД из этилендиамина и уксусного ангидрида.
6. Провести экспериментальную проверку технологии получения ТАЕД на лабораторной пилотной установке с наработкой и проверкой опытных образцов.

**Научная новизна и практическая ценность работы.** Впервые показано, что, в отличие от прямого одностадийного' ацилирования этилендиамина избыточным уксусным ангидридом\* до1 ТАЕД, наиболее эффективным^ технологическим процессом? получения ТАЕД является двухстадийное ацилирование этилендиамина. На первой стадии этилендиамин ацилируют уксусной кислотой с образованием ДАЕД; на второй стадии-ДАЕД ацилируют уксусным ангидридом с образованиемщелевого продукта ТАЕД.

В результате исследования-основных стадий синтеза ТАЕД установлены оптимальные условия- реакции, при которых процессы синтеза обеих стадий проходят практически с количественными выходами.

Разработан экономически эффективный, малоотходный, экологически безопасный технологический процесс получения тетраацетилэтилендиамина двухстадийным ацилированием этилендиамина- уксусной кислотой на первой стадии и уксусным ангидридом на второй. Достоинствами разработанного процесса являются: высокий выход продукта (не менее 96%), высокая чистота, исключение отходов уксусной кислоты, образующейся на второй стадии, за счет её использования в качестве ацилирующего агента на первой стадии.

Разработана и запатентована оригинальная схема унифицированного реакторного узла в виде двух секционных колонных аппаратов, каждый из которых работает в режиме смешения-вытеснения. Постоянное удаление из реакционной среды легколетучих продуктов реакции - воды (на первой стадии)

и уксусной кислоты (на второй стадии), повышает выход

диацетилэтилендиамина и тетраацетилэтилендиамина до 96-98%. Реакторный узел характеризуется высокой устойчивостью и безопасностью.

Полученные в результате исследований экспериментальные данные, технологические параметры, а также разработанная непрерывная

технологическая схема процесса положены в основу исходных данных для

технико-экономического обоснования производства тетраацетил­

этилендиамина мощностью - 1500 т/год.

**Научные положения, выносимые на защиту.** Научные основы для разработки рациональной, высокопроизводительной, экологически безопасной, малоотходной двухстадийной технология получения ТАЕД из этилендиамина и уксусного ангидрида.

Макрокинетические исследования основных стадий синтеза ТАЕД: на первой стадии этилендиамин ацилируют уксусной кислотой с образованием ДАЕД; на второй стадии ДАЕД ацилируют уксусным ангидридом с образованием целевого продукта ТАЕД.

Оптимальные условия процесса ацилирования, при которых синтез ДАЕД и ТАЕД проходит практически с количественным выходом.

Оригинальная схема унифицированного реакторного узла синтеза ТАЕД в виде двух секционных колонных аппаратов, каждый из которых работает в режиме смешения-вытеснения. Реакторный узел характеризуется высокой устойчивостью и безопасностью.

Принципиальная технологическая схема двухстадийного процесса получения ТАЕД.

ВЫВОДЫ

1. Разработан экономически эффективный, малоотходный, экологически безопасный технологический процесс получения тетраацетилэтилендиамина двухстадийным ацилированием этилендиамина уксусной кислотой на первой стадии и уксусным ангидридом на второй. Достоинствами разработанного процесса являются: высокий выход продукта (не менее 96%), высокая чистота, исключение отходов уксусной кислоты, образующейся на второй стадии, за счет её использования в качестве ацилирующего агента на первой стадии.
2. Установлено, что скорость процесса образования диацетилэтилендиамина из этилендиамина и уксусной кислоты описывается уравнением второго порядка. Определены константы скоростей и их зависимости от температуры. Определен тепловой эффект образования уксуснокислой соли этилендиамина (-149,7 кДж/моль) и тепловой эффект реакции образования диацетилэтилендиамина (+112.7 кДж/моль).
3. Установлено, что процесс ацилирования диацетилэтилендиамина уксусным ангидридом описывается моделью двух последовательных обратимых бимолекулярных реакций второго порядка, определены эффективные константы скоростей и их зависимости от температуры. Показано, что тетраацетилэтилендиамин является ацилирующим агентом и, взаимодействуя с уксусной кислотой при t > 100°С, образует смесь три-, диацетилэтилендиамина и уксусного ангидрида.
4. Разработана кинетическая модель процесса синтеза тетраацетилэтилендиамина из этилендиамина и уксусного ангидрида. Модель использована для расчета и конструирования промышленных реакторов для производства тетраацетилэтилендиамина по разработанной технологии.
5. Разработана и запатентована оригинальная схема унифицированного реакторного узла в виде двух секционных колонных аппаратов, каждый из которых работает в режиме смешения-вытеснения.

Постоянное удаление из реакционной среды легколетучих продуктов реакции - воды (на первой стадии) и уксусной кислоты (на второй стадии), повышает выход диацетилэтилендиамина и тетраацетилэтилендиамина до 96-98%. Реакторный узел характеризуется высокой устойчивостью и безопасностью.

1. Исследована растворимость тетраацетилэтилендиамина в воде, уксусной кислоте и уксусном ангидриде и предложен способ выделения продукта из реакционной массы в кристаллическом виде без дополнительной стадии перекристаллизации с содержанием основного вещества не менее 99%.
2. Полученные в результате исследований экспериментальные данные, технологические параметры, а также разработанная непрерывная технологическая схема процесса положены в основу исходных данных для технико-экономического обоснования производства тетраацетил­этилендиамина мощностью - 1500 т/год.

**Список использованных источников**

1. Диковский В., Калибабчук Н, Привалко И. Составы для низкотемпературной стирки. - Киев. ВНИИТЭХИМ. 1991. - 60 с..
2. Олонцев И., Грубман Л., Хворостинская Л. Вспомогательные средства для заключительной обработки текстильных изделий//НИИТЭХИМ. М. 1988.
3. Мазыра JL, Мальцев В. Активаторы отбеливания для синтетических моющих средств. М.: НИИТЭХИМ, 1989. - 18 с.
4. Плетнев Ю. Косметико-гигиенические моющие средства. М.: Наука, **1990.-272C.**
5. Базанова F., Маглыш Г., Лебедева Н. Исследование эффективности активаторов низкотемпературного перекисного беления ряда 1,2,4 -триазол// Изв. высш.учеб. заведения текстильной промышленности.. 1990. №4. -с.51-53.
6. Базанова Г., Маглыш F. О возможности использования ацилированных аминов и амидов в качестве активаторов перекисного беления// Черкассы. 1988. -Деп. В ОНИИТЭХИМ. 1988. №1204.
7. Николаев П.В., Козлов Н.А., Петрова С.Н. основы химии и технологии производства синтетических моющих средств: учебное пособие. — Иваново, 2007.-116 с.
8. Oyashiki Т.; Yamashita Н. Pat. JP 5032998; C11D11/00; C11D17/06. Granulated bleaching activator and its production.
9. Физер Л., Физер М. Органическая химия. -М: Химия. 1966. -682 с.
10. Ингольд К. Механизм реакции и строение органических соединений; -М: 1959.-675с.
11. Робертс Дж., Касерио М.Основы органической химии.- М: мир. 1978. т.2. 888 с.
12. The Chemistry of amides// Zabicky J. Interscience, London.1970.
13. Корей Э., Шихан Дж. Органические реакции, сб.9/ под. ред. Луценко И. - М: Издатинлит, 1959. 504 с.
14. Общая органическая химия// под ред. акад. Кочеткова Н. М: Химия. 1983. т.4. -728 с.
15. Марч Дж. Органическая Химия// М: Мир. 1987. т.4. -172с.
16. Kotenko A. Hydrogenation of amino nitriles I. Catalytic hydrogenation of N- acylamino nitriles// Acta Polon. Pharm. 1962. v.19. -P. 109-113.
17. Natsuo Sawa. Pat. JP67/15925; MKU 16B602.5. Carboxylic acid monoamides of aliphatic 1,2-diamine.
18. Hara Yasushi. Pat. JP10158228; C07C233/36. Preparation of N- acetylethylenediamine.
19. Grudzinsky S. et al. Cyanomethyl esters III. New method of syntheses of N- monoacylethylenediamines// Lozd. Towars. Nauk. Wydzial III, Acta Chim/ 1964. v.9. -P.71-82.
20. Bott K.; Hoffmann H.; Wuls K.; Wostbrock K. Pat. EP0008369, C07C102/00; C07C103/90. Process for preparing N,N,N',N'-tetraacetylethylene diamine.