



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 186 761** <sup>(13)</sup> **C1**  
(51) МПК<sup>7</sup> **C 07 C 211/14, 209/08**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 2001105626/04, 27.02.2001  
(24) Дата начала действия патента: 27.02.2001  
(46) Дата публикации: 10.08.2002  
(56) Ссылки: SU 721432 A, 15.03.1980. SU 740751 A, 15.06.1980. GB 1147984 A, 10.04.1969.  
(98) Адрес для переписки:  
453110, Башкортостан, г. Стерлитамак, ул.  
Техническая, 32, ЗАО "Каустик", БРИЗ,  
Д.Х.Марковой

(71) Заявитель:  
Закрытое акционерное общество "Каустик"  
(72) Изобретатель: Загидуллин Р.Н.  
(73) Патентообладатель:  
Закрытое акционерное общество "Каустик",  
Загидуллин Раис Нуриевич

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИЭТИЛЕНТРИАМИНА

(57) Реферат:  
Изобретение относится к получению диэтилентриамина, который используют в качестве отвердителя для эпоксидных смол. Способ осуществляют путем взаимодействия дихлорэтана с этилендиамином и 20-30%-ным водным раствором аммиака. Мольное

соотношение  
дихлорэтан:этилендиамин:аммиак равно  
1,0:0,25-0,5:1,5-2,0. Процесс проводят при  
температуре T=150-160°C и давлении 0,5-1,0  
МПа. Технический результат - увеличение  
селективности, снижение затрат.

RU 2 186 761 C 1

RU 2 186 761 C 1



(19) **RU** <sup>(11)</sup> **2 186 761** <sup>(13)</sup> **C1**  
(51) Int. Cl.<sup>7</sup> **C 07 C 211/14, 209/08**

RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2001105626/04, 27.02.2001

(24) Effective date for property rights: 27.02.2001

(46) Date of publication: 10.08.2002

(98) Mail address:  
453110, Bashkortostan, g. Sterlitamak, ul.  
Tekhnicheskaja, 32, ZAO "Kaustik", BRIZ,  
D.Kh.Markovoj

(71) Applicant:  
**Zakrytoe aktsionernoe obshchestvo "Kaustik"**

(72) Inventor: **Zagidullin R.N.**

(73) Proprietor:  
**Zakrytoe aktsionernoe obshchestvo "Kaustik",  
Zagidullin Rais Nurievich**

(54) **METHOD OF SYNTHESIS OF DIETHYLENETRIAMINE**

(57) Abstract:

FIELD: organic chemistry, chemical technology. SUBSTANCE: invention relates to a method of synthesis of diethylenetriamine that is used as a hardening agent for epoxy resins. Method involves interaction of dichloroethane with ethylenediamine and 20-30% ammonia an aqueous solution. Mole

ratio dichloroethane : ethylenediamine : ammonia = = (1.0-0.25) : (0.5-1.5) : 2.0, respectively. Process is carried out at temperature T = 150-160 C under pressure 0.5-1 MPa. EFFECT: improved method of synthesis, enhanced selectivity, decreased cost. 6 ex

RU 2 186 761 C 1

RU 2 186 761 C 1

Изобретение относится к области алифатических ди- и полиаминов, в частности к диэтилентриамину (ДЭТА), который находит широкое применение в качестве аминного отвердителя для оксидных смол, а также в технологии основного (тяжелого) органического синтеза и полимеров.

Известен способ получения этилендиамина (ЭДА) и ДЭТА нагреванием дихлорэтана (ДХЭ) с 60%-ным водным раствором аммиака при 145-180°C и давлении 9,5 МПа в мольном соотношении ДХЭ:NH<sub>3</sub>, равном 1:92. Выход ЭДА и ДЭТА - 87,2% и 11% соответственно [GB 1147984, РЖХ - 1970 - 5Н123П].

Недостатком способа является исключительно большой избыток аммиака и низкий выход ДЭТА.

Известны способы получения ЭДА и полиэтиленполиаминов (ПЭПА), включая ДЭТА, взаимодействием ДХЭ с 77-78%-ным водным раствором аммиака под давлением 9 МПа при 110-130°C [ITALI 617348, 1961; ITALI 631883, 1962].

Недостатком известных способов является низкий выход ДЭТА и большой избыток аммиака - весовое соотношение ДХЭ:NH<sub>3</sub>=1:9, а также большие энергетические затраты.

Наиболее близким к заявленному по сущности является способ совместного получения ациклических и циклических ди- и полиаминов взаимодействием ДХЭ с 73-78%-ным водным раствором аммиака при давлении 7,5-8 МПа и температуре 110-130°C, мольном соотношении ДХЭ:NH<sub>3</sub>, равном 1:6,5-7,5 [АС 721432, СССР, опубл. БИ 1980 г., 10].

Недостатком способа является также низкий выход ДЭТА и его низкая селективность - основными продуктами являются ЭДА, циклические амины и высшие ПЭПА.

Задача изобретения - разработка способа получения ДЭТА и повышение селективности процесса.

Технический результат при использовании изобретения выражается в повышении селективности процесса получения диэтилентриамина при одновременном смягчении условий проведения процесса.

Вышеуказанный результат получения диэтилентриамина на основе дихлорэтана и аммиака при повышенной температуре и давлении достигается особенностью, заключающейся в том, что дихлорэтан подвергают взаимодействию с этилендиамином и 20-30%-ным водным раствором аммиака при температуре 150-160°C и давлении 0,5-1 МПа при мольном соотношении дихлорэтан:этилендиамин:аммиак, равном 1,0:0,25-0,5:1,5-2,0.

Сущность изобретения заключается в том, что ДХЭ взаимодействует с этилендиамином и водным раствором аммиака в мольном соотношении 1,0:0,25-0,35: 1,5-2 при температуре 150-155°C и давлении 0,5-1,0 МПа в течение 5-6 часов.

Способ поясняется следующими примерами.

Пример 1. В реактор синтеза загружают 93 г (0,94 моля) ДХЭ, 18,82 г (0,31 моля) ЭДА, 31,96 г (1,88 моля) аммиака в виде 25%-ного

водного раствора, Мольное соотношение ДХЭ: ЭДА аммиака равно 1,0:0,33:2,0. Реакционную смесь нагревают в течение 6 часов при 150-155°C и давлении 0,5-0,6 МПа.

5 Реакционную смесь охлаждают, переводят на нейтрализатор и обрабатывают 35-46%-ным раствором едкого натрия или калия, после чего обезжоживают твердой известью (NaOH или KOH) и перегоняют вакуумом.

10 Получают 79,9 г (76,6 мас.%) продукта следующего состава, мас. %: пиперазин - 4,63 (3,69); ДЭТА - 71,21 (61,7); N-((β-аминоэтил)пиперазин (N-аминоэтилпиперазин) - 14,65 (11,70); триэтилентриамин (ТЭТА) - 1,54 (1,23); тетраэтиленпентамин (ТЭПА) - 6,43 (5,13); соединения неуставленного строения - 1,54 (1,23).

15 Пример 2. Аналогично, в условиях примера 1, в реактор загружают 95,04 г (0,96 моля) ДХЭ, 14,4 г (0,24 моля) ЭДА, 32,6 г (1,92 моля) аммиака в виде 25%-ного водного раствора. Мольное соотношение ДХЭ:ЭДА:NH<sub>3</sub>=1,0:0,25:2,0.

20 Реакционную смесь выдерживают при 150°C и давлении 0,5-0,6 МПа в течение 6 часов. Продукты реакции выделяют в условиях примера 1. Получают 94 г (96,8%) продукта следующего состава, мас. %: ДЭТА - 77,81 (75,3); N-АЭП - 9,55 (9,2); ТЭТА - 1,12 (1,08); ТЭПА - 10,67 (10,03); неизвестные соединения - 0,85 (0,8).

25 Пример 3. В условиях примера 1 в реактор загружают 99 г (1 моль) ДХЭ, 16,8 г (0,28 моля) ЭДА, 34 г (2 моля) аммиака в виде 30%-ного водного раствора. Мольное соотношение ДХЭ: ЭДА: NH<sub>3</sub>=1,0:0,28:2,0. Содержимое реактора выдерживают при 155-160°C и давлении 0,6-1,0 МПа в течение 6 часов. Продукт выделяют в вышеописанных условиях. Получают 88 г (85,6%) продукта следующего состава, мас. %: пиперазин - 2,73 (2,4); ДЭТА - 75,02 (66,0); N-АЭП - 9,83 (8,65); ТЭТА - 1,21 (1,06); ТЭПА - 1,45 (1,27).

30 Пример 4. В условиях примера 1 в реактор загружают 99 г (1 моль) ДХЭ, 30 г (0,5 моля) ЭДА, 25,55 г (1,5 моля) аммиака в виде 20%-ного водного раствора. Мольное соотношение ДХЭ:ЭДА:NH<sub>3</sub>=1,0:0,5:1,5.

35 Реакционную смесь выдерживают при 150-155°C и давлении 0,5-0,7 МПа в течение 8 часов. Получают 81,7 г (80,5%) продукта следующего состава, мас. %: ЭДА - 5,44 (4,4); пиперазин - 1,2 (0,98), ДЭТА - 66,88 (54,6); N-АЭП - 12,15 (9,9), ТЭТА - 7,27 (5,9), ТЭПА - 4,66 (3,8), продукт неизвестного строения - 2,2 (1,8).

40 Пример 5. В реактор загружают 99 г (1 моль) ДХЭ, 42,5 г (2,5 моля) аммиака в виде 25%-ного водного раствора. Мольное соотношение ДХЭ:ЭДА:NH<sub>3</sub>=1,0: 0,5: 2,5. Реакционную смесь выдерживают при 130-145°C и давлении 0,4-0,5 МПа в течение 8 часов. Продукты выделяют в условиях примера 1.

45 Получают 78,2 г (76%) продукта состава, мас. %: ЭДА - 41,1 (32,14), пиперазин - 1,25 (0,97), N-АЭП - 4,5 (3,5), ТЭТА - 8,54 (6,67), ТЭПА - 5,36 (4,19), соединения неуставленного строения - 4,2 (3,28).

50 Пример 6. В условиях примера 1 в реактор загружают 99 г (1 моль) ДХЭ, 60 г (1 моль) ЭДА, 51 г (3 моля) аммиака в виде 25%-ного

водного раствора. Мольное соотношение ДХЭ:ЭДА:NH<sub>3</sub>=1,0:1,0:3,0. Реакционную смесь выдерживают при 130-150 °С и давлении 0,5-0,7 МПа в течение 8 часов. Продукты выделяют в вышеописанных условиях. Получают 74,6 г (72,5%) продукта следующего состава, мас. %: ЭДА - 42,2 (31,48), пиперазин - 2,15 (1,6), ДЭТА - 32,3 (24,09), N-АЭП - 6,72 (5,01), ТЭТА - 8,46 (6,31), ТЭПА - 5,42 (4,04), соединения неустойчивого строения - 2,75 (2,05).

Примеры 1-4 при условии выдерживания заявляемых параметров процесса получения диэтилентриамин подтверждают высокую селективность процесса и дают выход готовых продуктов 80-96,8%.

С увеличением мольного соотношения этилендиамина и аммиака процесс идет неселективно и наряду с диэтилентриамином образуются ациклические и циклические ди- и полиэтиленполиамины. Наиболее оптимальная температура процесса

получения диэтилентриамин 150-160 °С. С уменьшением концентрации аммиака в воде увеличиваются в некоторой степени продолжительность синтеза и выход целевого продукта.

5 Использование способа позволит повысить селективность процесса и при этом снизить давление с 7,5-8,0 МПа до 1,0 МПа и исключить большой расход аммиака, что в конечном итоге ведет к снижению затрат.

#### 10 **Формула изобретения:**

Способ получения диэтилентриамин на основе дихлорэтана и аммиака при повышенной температуре и давлении, отличающийся тем, что дихлорэтан подвергают взаимодействию с 15 этилендиамином и 20-30%-ным водным раствором аммиака при температуре 150-160 °С и давлении 0,5-1 МПа при мольном соотношении дихлорэтан:этилендиамин:аммиак, равном 20 1,0:0,25-0,5:1,5-2,0.

25

30

35

40

45

50

55

60

-4-