

连续法制备 *N,N*-二甲基-1,3-丙二胺的 工艺研究

邓朝芳¹, 孟庆伟^{2*}, 都 健³

(1. 重庆第二师范学院 生物与化学工程系, 重庆 400067; 2. 大连理工大学 制药工程学院, 辽宁 大连 116024; 3. 大连理工大学 化学工程学院, 辽宁 大连 116024)

摘要:以二甲胺和丙烯腈为原料, 采用两步连续反应的方法对制备 *N,N*-二甲基-1,3-丙二胺的工艺进行了研究, 采用固定床反应器完成二甲胺与丙烯腈加成制备二甲氨基丙腈第1步反应和二甲氨基丙腈加氢制备 *N,N*-二甲基-1,3-丙二胺第2步反应, 并对反应工艺进行了优化。结果表明: 第1步反应在空速为 1.1 h^{-1} , 温度为 30°C , 压力为 1.0 MPa , 摩尔比为 1:1 的条件下, 丙烯腈的转化率和 *N,N*-二甲基氨基丙腈选择性均能达 99.5% 以上; 第2步反应固定床加氢还原采取逆流反应的方式, 催化剂为 DCF-1Raney-Ni 催化剂, 温度为 70°C , 压力为 6.0 MPa , 总空速为 0.3 h^{-1} , 助催化剂为 2.0% NaOH 的甲醇溶液, NaOH 质量分数为 0.46%, 二甲氨基丙腈的转化率与 *N,N*-二甲基-1,3-丙二胺的选择性均达 99.5% 以上。

关键词: *N,N*-二甲基-1,3-丙二胺; 二甲氨基丙腈; 固定床; 连续法; 工艺优化

中图分类号: TQ217

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)02-0087-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.02.022

Production process of *N,N*-dimethyl-1,3-propanediamine by continuous reaction method

DENG Chao-fang¹, MENG Qing-wei^{2*}, DU Jian³

(1. Faculty of Biological and Chemical Engineering, Chongqing University of Education, Chongqing 400067, China;
2. School of Pharmaceutical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China;
3. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: Two-step continuous reaction process is used to synthesize *N,N*-dimethyl-1,3-propanediamine with dimethyl amine and acrylonitrile as raw materials. In the first step, *N,N*-dimethyl-amino propionitrile is prepared in fixed bed reactor by continuous addition reaction between acrylonitrile and dimethyl amine, which is then followed by the hydrogenation of *N,N*-dimethyl-amino propionitrile in the fixed bed. The optimal results show that, in the first step, the conversion of acrylonitrile and the selectivity of *N,N*-dimethyl-amino propionitrile can reach 100.00% and above 99.50%, respectively, under the following conditions: 1.1 h^{-1} of LHSV, 30°C of temperature, 1 MPa of pressure and 1:1 mole ratio of dimethyl and acrylonitrile. In the second step, adopting reflux reaction way, the conversion of *N,N*-dimethyl-amino propionitrile and selectivity of *N,N*-dimethyl-1,3-propanediamine are both higher than 99.50% with DCF-1Raney-Ni as catalyst, 70°C of reaction temperature, 6 MPa of pressure, 0.3 h^{-1} of LHSV and 0.46 wt% of NaOH.

Key words: *N,N*-dimethyl-1,3-propanediamine; *N,N*-dimethyl-amino propionitrile; fixed bed; continuous process; process optimization

N,N-二甲基-1,3-丙二胺(DMAPA)是一种重要的化工中间体, 在个人卫生护理产品、家庭日常清洁用品、纺织品、润滑油、燃料等方面都有广泛的应用。由 DMAPA 制备的纺织品质地柔软光滑, 同时具有抗水和耐光的特性; DMAPA 与乙烯、己二烯等化合物可以发生共聚物反应, 产品可以作为润滑油添加剂; DMAPA 与尿素加热反应后的产物可作为稳定燃料辛烷值的添加剂^[1-2]。

国外关于 DMAPA 研究的主要有索罗蒂亚公司和巴斯夫公司^[3-4]。巴斯夫公司已经实现了 100 万 t 级工业化生产。2006 年, 在专利合成 *N,N*-二甲基-1,3-二胺基丙烷(DMAPA)的方法中, 巴斯夫公司采用两步法制备 DMAPA: 第 1 步以二甲胺与丙烯腈为

原料制备二甲氨基丙腈(DMAPN), 制备工艺按照间歇方式在 2 个平行泡罩塔中进行, 二甲胺与丙烯腈的摩尔比为 1.03:1, 先向泡罩塔中加入二甲胺与水, 水的质量分数为 2%, 温度为 $34 \sim 43^\circ\text{C}$, 压力为 $0.1 \sim 0.5 \text{ MPa}$, 最终塔底 DMAPN 的质量分数为 97.1%; 第 2 步加氢反应在 2 个平行的双壁反应器中进行, 温度为 90°C , 压力为 1 MPa , 3.2% 的阮内镍催化剂, 25% KOH 水溶液的质量分数为 0.38%, 反应时间约为 16 h, DMAPA 的质量分数为 95.2%。2009 年, 巴斯夫在生产 *N,N*-取代的 1,3-丙二胺的方法专利中提出了丙烯醛与二甲胺反应制备 DMAPA^[5], 丙烯醛可由可再生原料甘油制备得到, 但是此法副产物较多, 选择性不高, 并且催化剂价格

偏高。国内最早关于合成 DMAPA 的文献报道是浙江衢化公司研究所采用的二甲胺水溶液与丙烯腈反应^[6],经萃取,蒸馏,干燥,再进行氢气加压,反应的总收率约为 51%,反应的转化率和选择性低,且能耗高。目前我国企业尚未掌握大规模连续化生产 DMAPA 的工艺,大部分 DMAPA 产品仍依赖进口,而采用固定床反应器连续制备 DMAPA 国内外几乎都没有报道,因此,笔者对固定床连续法制备 DMAPA 的工艺进行了研究,首先以二甲胺和丙烯腈为原料,采用固定床连续制备 DMAPN,然后采用固定床反应器进行连续加氢制备 DMAPA。

1 实验部分

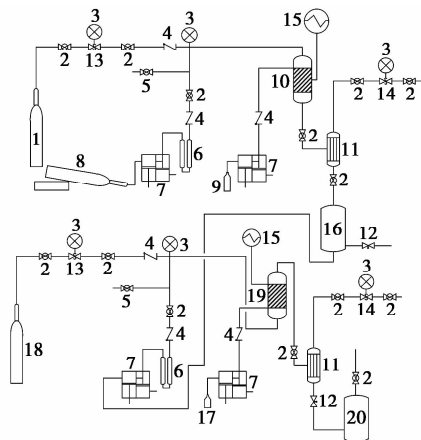
1.1 试剂与仪器

丙烯腈,AR,天津市福晨化学试剂厂生产;二甲胺,AR,大连旅顺江西化工厂生产;高纯氢气,大连光明设计院生产。

气相色谱仪,7890F 型,上海天美科学仪器有限公司生产;固定床反应器,大连理工大学自制。

1.2 方法

第 1 步反应采用固定床反应器以二甲胺和丙烯腈为原料连续制备 DMAPN,装置流程如图 1 上半部分所示。将二甲胺与丙烯腈按一定摩尔比用 2 台双柱塞微量泵输送至甲胺化反应器顶部。反应后得到的产物经冷凝储存在储液罐中,取样进行气相分析。



1—氮气;2—球阀;3—压力表;4—止逆阀;5—原料放空阀;
6—干燥管;7—双柱塞泵;8—二甲胺;9—丙烯腈;
10—甲胺化反应器;11—气液分离器;12—采样阀;13—一定压阀;
14—背压阀;15—控温仪;16—DMAPN 储液罐;
17—NaOH 的甲醇溶液;18—氢气;19—加氢反应器;
20—DMAPA 储液罐

图 1 制备 DMAPA 实验装置流程图

第 2 步加氢还原的装置流程图如图 1 的下半部

分所示。氢气采用氢气质量计量器计量,并通过背压阀和定压阀控制固定床的反应压力,固定床温度采用可控硅温度控制仪控制,氢气和二甲氨基丙腈采用顺流和逆流 2 种反应方式进料,反应后得到的产物经冷凝储存在储液罐中,取样进行气相分析。

1.3 性能测试

所有原料和产品的气相检测均在 7890F 型气相色谱仪上进行。色谱柱:OV-17,规格 30 m × 0.32 mm × 0.5 μm。检测条件:气化室温度为 280℃,检测器温度为 280℃;升温程序为:起始温度为 50℃,保持 2 min,以 20℃/min 升温到 200℃,保持 5 min。

2 结果与讨论

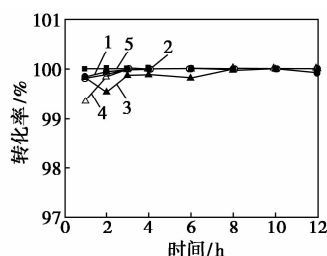
2.1 固定床反应器连续法制备二甲氨基丙腈工艺优化

前期研究发现^[7],反应适宜的温度为 30℃,摩尔比为 1.00:1.00 进料,DMA 先进料,相对于 ACN 的摩尔量的 5% 存在于反应器中,此时,反应的转化率和选择性最高。由于较高的进料摩尔比会增加工业生产成本,增加反应后续工序提纯的费用,以及对环境造成不利的影响等,在考虑原料成本和反应体系稳定的基础上,笔者对比了 DMA 与 ACN 同时进料且摩尔比为 1.05:1.00 和 DMA 先相对于 ACN 总摩尔量的 5% 存在于反应器中且摩尔比为 1.00:1.00 两种反应方式,结果如表 1 所示。由表 1 可以看出,后者丙烯腈转化率为 100.0%,高于摩尔比为 1.05:1.00 时的转化率,DMAPN 的选择性在 99.5% 以上。采用 DMA 先进料,相对于 ACN 摩尔量的 5% 存在于反应器中,然后二甲胺与丙烯腈按照一定的摩尔比进料,对低摩尔比进行了更加详细的研究,并使反应时间延长到 12 h,反应的起始温度为 20℃,考察反应的稳定性,结果如图 2、图 3 所示。从图 2 中可知,高摩尔比在反应开始后丙烯腈很快就能完全转化;低摩尔比时,反应开始有少量的丙烯腈未转化,但随着反应进行及温度的升高,丙烯腈亦能完全转化,这与前期研究温度对反应的影响结果是一致的^[7]。由图 2 和图 3 可以看出,反应在 12 h 内的转化率和选择性的稳定性都较高,其中摩尔比

表 1 DMA 和 ACN 不同摩尔比对反应的影响

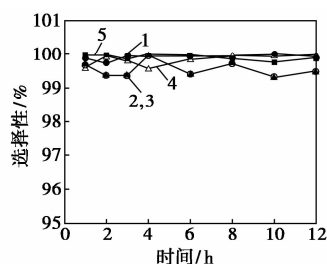
DMA 和 ACN 的摩尔比	丙烯腈转化率/%	DMAPN 选择性/%
1.05:1.00	99.7	99.6
1.00:1.00	100.0	99.6

注:反应条件:总空速为 1.1 h⁻¹,T=30℃,p=1.0 MPa,反应时间为 4 h。



1—1.00:1.00;2—1.02:1.00;3—1.03:1.00;
4—1.05:1.00;5—1.08:1.00

图2 反应转化率随时间的变化曲线



1—1.00:1.00;2—1.02:1.00;3—1.03:1.00;
4—1.05:1.00;5—1.08:1.00

图3 反应选择性随时间变化的曲线

为 1.00:1.00 的转化率和选择性均高于 99.5%, 综合考虑操作费用和运行成本, 确定优化反应的摩尔比为 1.00:1.00。

2.2 固定床反应器制备 *N,N*-二甲基-1,3-丙二胺

固定床可以实现连续化生产, 返混小, 催化剂磨损小, 使用寿命更长。根据前期实验研究发现, 采用逆流反应方式, 反应压力为 6 MPa, DMAPN 能达到更高的转化率, 反应的选择性也最高^[7]。进一步考察了温度、助催化剂质量分数对反应的影响。

采用固定床加氢制备 DMAPA 时, 反应温度对反应的影响如表 2 所示。当温度为 60℃ 时, 由于反应温度较低, 反应的速率较慢, 生成的亚胺中间体不能及时的被转化, 反应的转化率和选择性较低; 随着温度升高, 反应的转化率和选择性都升高; 当反应温度超过 90℃ 时, 反应的转化率和选择性随温度的升高而降低, 这是由于高温会加剧中间体的脱氨, 生成副产物^[8-12]。反应的转化率降低是因为催化剂的性能受温度影响较大, 这种总包反应速率与温度之间的关系常常在一些受吸附速率控制的多相催化反应中出现, 如加氢反应^[12]。从表 2 中可以看出, 当反应温度为 70℃ 时, 反应的转化率和选择性最高且能耗较低。

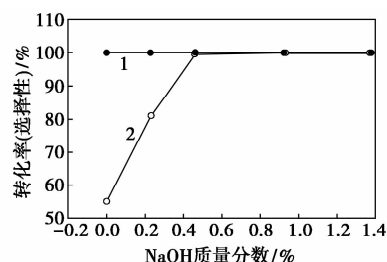
反应体系中加入助催化剂碱可以有效地抑制仲氨和叔胺的生成^[8-9], 但助催化剂质量分数过高会

表2 反应温度对 DMAPN 转化率和 DMAPA 选择性的影响

温度/℃	反应时间/h	DMAPN 转化率/%	DMAPA 选择性/%
60	6.0	98.9	99.1
70	6.0	100.0	99.8
80	6.0	100.0	99.9
90	6.0	100.0	88.2
100	6.0	95.3	83.3
110	6.0	90.1	73.3

注: 反应条件: 催化剂为 DCF-1Raney-Ni, $p = 6$ MPa, 2.0% NaOH 的甲醇溶液, 固定床反应器。

造成原料的浪费, 同时会增加蒸馏提纯的费用。固定床加氢时, NaOH 质量分数对 DMAPN 转化率和 DMAPA 选择性的影响如图 4 所示。将 NaOH 配制成为 2.0% 的甲醇溶液, 用双柱塞泵输送至反应器, 逆流反应方式较顺流反应方式效果更好, 故采用逆流反应方式^[7]。从图 4 中看出, 反应体系中不加 NaOH 时, 反应的选择性较低, 只有 55.0% 左右; 随着 NaOH 质量分数的升高, DMAPA 选择性也升高, NaOH 质量分数达到 0.46% 时, 反应的选择性高于 99.5%, 再增加 NaOH 的质量分数对提高 DMAPA 选择性影响不大, 因此, 在该反应条件下, 确定 NaOH 的最佳质量分数为 0.46%。



1—转化率;2—选择性

图4 助催化剂 NaOH 质量分数对 DMAPN 转化率和 DMAPA 选择性的影响

3 结论

采用固定床反应器两步法连续制备 DMAPA, 得到以下结论:

(1) 第 1 步反应中, 二甲胺与丙烯腈加成制备二甲氨基丙腈在固定床反应器完成。在反应空速为 1.1 h^{-1} , 反应温度为 30℃, 反应压力为 1.0 MPa, 摩尔比为 1:1 的条件下, 丙烯腈的转化率和 *N,N*-二甲基氨基丙腈选择性均能达到 99.5% 以上。

(下转第 91 页)

脱硝装置出口PM_{2.5}物性进行了测试分析,并研究了SO₂催化氧化及氨氮体积比对PM_{2.5}形成的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂样品

试验用催化剂是由成型的工业催化剂V₂O₅-WO₃/TiO₂碾成粉末状,并筛选出均匀颗粒状催化剂样品,主要成分为V₂O₅(0.899%)、TiO₂(86.81%)、WO₃(4.61%)。

1.2 分析系统

氨法SCR脱硝模拟试验装置整体流程如图1所示。该装置主要由模拟烟气配制系统、催化反应系统、分析测试系统组成。模拟烟气和反应气体由NO、NH₃/N₂、SO₂、O₂和N₂钢瓶气配制;SO₃是由SO₂和O₃在置于恒温水浴锅中的混合器内反应生成,温度控制在60℃。

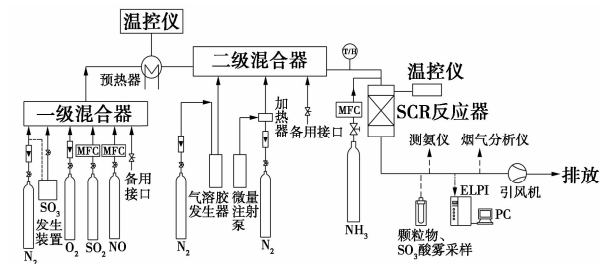


图1 模拟SCR脱硝系统示意图

1.3 实验方法

利用场发射扫描电镜-能谱(FSEM-EDX)对

(上接第89页)

(2)第2步固定床加氢还原反应时,采取逆流反应的方式,催化剂为DCF-1Raney-Ni,反应温度为70℃,反应压力为6.0 MPa,总空速为0.3 h⁻¹,助催化剂为2.0% NaOH的甲醇溶液,质量分数为0.46%,二甲氨基丙腈的转化率与N,N-二甲基-1,3-丙二胺的选择性均达99.5%以上。

参考文献

- [1] Taminco[DB/OL]. www.Taminco.com,2011-12-18.
- [2] Hantsman, Technical Bulletin [DB/OL]. www.hantsman.com, 2013-10-03.
- [3] 索罗蒂亚公司. 3-二甲氨基丙胺的低压制备方法: 中国, 1747925A[P]. 2003-12-12.
- [4] 巴斯夫欧洲公司. 合成N,N-二甲基-1,3-二氨基丙烷(DMA-PA)的方法: 中国, 101321722A[P]. 2006-10-23.
- [5] 巴斯夫欧洲公司. 生产N,N-取代的1,3-丙二胺的方法: 中国, 102026956A[P]. 2009-05-11.

SCR出口颗粒物的形貌进行分析;利用X射线衍射仪测定颗粒物相组成;利用ELPT实时在线测量细颗粒物浓度及粒径分布。实验时,烟气进入旋风分离器,并被脱除大于10 μm的颗粒后,由高温洁净气体稀释后进入ELPI测试系统。实验条件:温度为350℃,氨氮体积比为1.0,NO体积分数为0.08%,SO₂体积分数为0.08%,水汽体积分数为8%,O₂体积分数为5%,细颗粒物用PM_{2.5}采样器进行采样;利用德国RBR公司生产的ECOM J2KN型烟气分析仪测量烟气中组分浓度。

采用原位红外实验探究氨氮体积比对SO₂催化氧化的影响。先将待测催化剂样品在400℃的高纯N₂(20 mL/min)中预处理1 h,在降至350℃过程中,记录下背景值,在采取样品谱图时减除相应的背景值即为样品的原位红外谱图。实验用气体总流量控制为40 mL/min,通入的气体(使用时)体积分数条件如下:φ(NH₃) = φ(NO) = φ(SO₂) = 0.2%, φ(O₂) = 5%,平衡气体为高纯N₂,并记录吹扫稳定后相应的样品谱图;当样品经SO₂预吸附处理后,需用N₂吹扫40 min至稳定状态后,再在N₂气氛下获取相应样品谱图。

2 结果与讨论

2.1 SCR出口PM_{2.5}物性分析

ELPI在线测试SCR脱硝进出口细颗粒物数浓度的实验结果如图2所示。

- [6] 苏玉光. 二甲基-1,3-丙二胺[J]. 浙江化工,1991,22(1):61-62.
- [7] Meng Q W, Deng C F, Li Y N, et al. Research about the method of synthesizing N,N-dimethyl-1,3-propanediamine continuously[J]. Chemical Engineering, 2013, 35:1087-1092.
- [8] Fruth A, Strauss J, Stuhler H. Process for the preparation of saturated primary fatty amines by hydrogenation of unsaturated fatty acid nitriles; US, 5175370[P]. 1992-12-29.
- [9] Chen Hui, Xue Mingwei, Hu Shenghua, et al. The effect of surface acidic and basic properties on the hydrogenation of laurionitrile over the supported nickel catalysts[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 181/182:677-684.
- [10] Barrault Y, Pouilloux. Synthesis of fatty amines. Selectivity control in presence of multifunctional catalysts[J]. Catalysis Today, 1997, 37:137-153.
- [11] Verhaak M, Van Dillen A J, Geus J W. The selective hydrogenation of acetonitrile on supported nickel catalysts[J]. Catalysis Letters, 1994, 26(1/2):37-53.
- [12] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 等. 物理化学:下册[M]. 北京:高等教育出版社, 2007:195. ■