

NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN
SERIES CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

ISSN 2224-5286

Volume 4, Number 424 (2017), 73 – 80

UDC 541.123, 66.095, 665.613, 544.122

A.K. Saitkulov¹, Z.T. Mataeva²

¹Kazakh National Research Technical University named after K.I. Satpayev, Almaty,
saitkulovalish@gmail.com;

² Kazakhstan Engineering Technological University, Almaty

CREATION OF CATALYTIC COMPOSITIONS FOR SYNTHESIS OF ETOXYETHYLAMINE

Abstract. In order to develop new catalytic compositions for the directional single-stage synthesis of 2-ethoxyethylamine the nature of the active metals in the catalyst composition, the parameters of the process of amination of 2-ethoxyethanol on the behavior of the catalyst composition during the conversion of 2-ethoxyethanol, were studied. The developed zeolite-oxide HZSM-5- Al_2O_3 compositions modified with metals Mo, Cr and Cu by physico-chemical methods are investigated. Decationization and dealumination of the zeolite-oxide HZSM-5- Al_2O_3 composition and its modified forms for directional adjustment of the Si / Al ratio, allowing to influence the activity, selectivity and stability of the catalysts, were carried out. The 5% Cu / ZSM-5- Al_2O_3 catalyst was synthesized to produce 2-ethoxyethylamine without using noble metals. Optimal catalyst compositions and process conditions were determined, which make it possible to obtain 2-ethoxyethylamine in one step with a yield of 97.5%, with a low consumption of catalysts.

Keywords: Vinyl esters, ammonia, amination, etoxyethylamine, catalyst, zeolite, oxide.

УДК 541.123, 66.095, 665.613, 544.122

А.К.Сайткулов¹, З.Т. Матаева²

¹Казахский Национальный Технический университет им. К.И. Сатпаева, г. Алматы, Казахстан;

²Казахский инженерно-технологический университет, г. Алматы, Казахстан

СОЗДАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ СИНТЕЗА АЛКОСИЭТИЛАМИНОВ

Аннотация. С целью разработки новых каталитических композиций для направленного одностадийного синтеза 2-этоксипропиламина исследованы природы активных металлов и модификаторов в составе катализатора, параметров проведения процесса аминирования 2-этоксипропанола на поведение каталитических композиций при конверсии 2-этоксипропанола. Исследованы разработанные цеолит-оксидные HZSM-5- Al_2O_3 композиции, модифицированные металлами Mo, Cr и Cu физико-химическими методами. Проведены декатионирование и деалюминирование композиции цеолит- оксид HZSM-5 - Al_2O_3 и ее модифицированных форм для направленного регулирования отношения Si/Al, позволяющее воздействовать на активность, селективность и стабильность катализаторов. Синтезирован катализатор 5%Cu/ZSM-5- Al_2O_3 для получения 2-этоксипропиламина, не используя благородных металлов. Определены оптимальные составы катализаторов и условия проведения процесса, позволяющие получить 2-этоксипропиламина в одной стадии с выходом 94,7% при низком расходе катализаторов.

Ключевые слова: виниловые эфиры, аммиак, аминирование, этоксиэтиламин, катализатор, цеолит, оксид.

Введение

В ряду алифатических аминов наибольший интерес для практики представляют метиламины, этиламины и 2-этоксипропиламин, нашедшие применение в производстве N-метилпирролидона,

диметилформамида, диметилацетамида, катионных ПАВ, четвертичных аммониевых солей и оснований, алканоламинов и других соединений, которые применяются в процессах нефтепереработки и нефтехимии, очистке природных и технологических газов, производстве лакокрасочных материалов и средств защиты растений, в производстве моющих средств, эмульгаторов, ингибиторов окисления нефтепродуктов и пищевых жиров[1-4].

Эта актуальная проблема может быть решена проведением скрининга свойств существующих промышленных катализаторов, 39 которые ранее для данного процесса не использовались, и созданием на их основе высокоэффективных модифицированных контактов.

В настоящее время мировое производство аминов приближается к 1 млн. тонн в год, однако действующие предприятия испытывают ряд трудностей, обусловленных невысокой стабильностью и активностью применяемых катализаторов, что побудило как зарубежных, так и отечественных исследователей развернуть широкомасштабный поиск новых каталитических систем, способных удовлетворять требованиям современных технологий[5-9].

Рост доли рынка в химической отрасли также показывает фармацевтическая отрасль и производство прочей не металлической минеральной продукции. В связи со снижением стоимости нефти мы ожидаем оживления в производстве резиновых и пластмассовых изделий. Удешевление сырья создаст благоприятные условия для развития данной подотрасли.

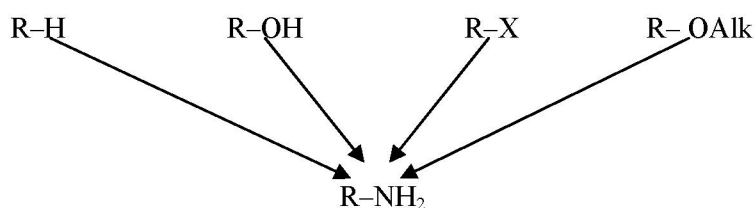
Ароматические и алифатические моно-, ди- и полиамины благодаря их высоким реакционным свойствам находят широкое применение при производстве различных соединений. Бифункциональные соединения - 2-алкоксиэтиламинами и 2- алкоксиацетонитрилы – находят разнообразное практическое применение в ряде процессов химической, фармацевтической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности.

Как один из основных методов синтеза данных соединений в литературных источниках[10-14] рассматривается каталитическое аминирование моноалкиловых эфиров этиленгликоля аммиаком, которое из-за отсутствия вредных побочных продуктов может быть отнесено к процессам «зеленой» химии. Эффективность этого метода существенно зависит как от условий его проведения, так и от активности и селективности используемого катализатора.

Из множества способов получения аминов необходимо выделить два основных типа:

- 1) введение аминогруппы в молекулы органических веществ;
- 2) превращение уже имеющихся азотсодержащих функциональных групп в аминогруппу.

К первому типу реакций относится замещение водорода, галогена, гидроксила, алкоксигруппы, кислорода карбонильной группы и др. на остаток аммиака или амина:



Это типичные нуклеофильные реакции. Аминирующими агентами в этом случае являются аммиак, первичные и вторичные амины, амид натрия, фталимид калия, гидросиламин и др [15].

Сюда же можно отнести реакции присоединения аммиака и аминов по кратным C=C и C=O связям или к окисям алкенов:



Ко второму типу относятся:

- а) перегруппировки таких соединений как амиды, азиды кислот, оксиды кетонов;

- б) реакции гидролиза ряда азотсодержащих соединений (амидов, анилидов, нитрилов, изонитрилов, азометинов);
- в) восстановление различных азотсодержащих функций в аминную[16].

Разработка процессов синтеза аминов, получаемых аминированием моноалкиловых эфиров этиленгликоля аммиаком, — одно из актуальных в настоящее время направлений по созданию современных научных технологий.

Ежегодно ужесточаются требования по отношению к добывающей и химической промышленности по снижению вредного воздействия на окружающую среду, поэтому огромное внимание уделяется разработке новейших технологий и способов синтеза аминосоединений. Во всех развитых странах мира, которые занимаются производством лекарств, синтетических волокон, красителей (Великобритания, Франция (РонПуленк), Германия (Байер АГ), Италия (Enichem), Япония, Швейцария, Россия) проводятся многочисленные исследования по усовершенствованию существующих разработанных ранее классических методов[17-19]. Однако Республика Казахстан собственных предприятий для производства аминосоединений не имеет.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Эксперименты проводились на проточной установке на стационарном слое катализатора, представляющей собой вертикальный реактор из кварцевого стекла с внутренним диаметром 20 мм, снабженный электропечью. Перед экспериментом цеолит-оксидный катализатор активируется потоком воздуха при температуре ~ 400 °C в течение 1 час.

Отработаны условия анализа продуктов аминирования. Химический состав оксидов и цеолитов определялись по элементному анализу. Приготовленные катализаторы были исследованы физико-химическими методами: элементный анализ, электронная микроскопия, методом Бруннауэр-Эмметт-Теллер (БЭТ), рентгено-фазового анализа.

Пробы исходных веществ и продуктов реакции анализировали методом ГЖХ по ASTM D 6729-04 на хроматографе Хромос ГХ-1000 ПИД с колонкой Petrocol DH (100 м). Газ-носитель — гелий.

На первоначальном этапе исследований был проведен анализ опубликованных в литературе материалов, который позволил очертить круг наиболее активных катализаторов реакции аминирования: оксиды алюминия, цеолиты в протонной и металл-катионной формах, а также специфические контакты, позволяющие повысить селективность реакции по наиболее ценному продукту — этоксиэтиламину. Была выявлена зависимость активности алюмооксидных катализаторов от таких факторов как кристаллографическая структура Al_2O_3 , природа и количество промоторов, модифицирующих кислотно-основные свойства, а также от технологии приготовления катализатора. Направленное регулирование отношения Si/Al в композиции цеолит-оксид позволяет воздействовать на активность, селективность и стабильность катализаторов. Повышение отношения Si/Al способствует уменьшению отложения кокса на катализаторах, повышает их термическую стабильность. Основными способами увеличения Si/Al модуля являются декатионирование и деалюминирование.

Композиция ZSM-5- Al_2O_3 подвергалась мягкой термокислотной обработке — декатионированию и более жесткой — деалюминированию.

1. Декатионирование:
 - 1-5% NH_4Cl при 90-100 °C
 - фильтрация и промывка дистиллированной водой.
2. Деалюминирование:
 - Концентрация кислоты
 - Температурный режим (100-400 °C),
 - Продолжительность (1-4 час),
 - Соотношение катализатор:кислота.
 - Фильтрация
 - Промывание дистиллированной водой на вакуум-фильтре.
 - Термообработка катализатора (450-600 °C) продолжительность (1-4 час)

- Гранулирование.

Изучено влияние деалюминирования композиции ZSM-5-Al₂O₃ раствором соляной кислоты, условий активирования путем последовательных многократных термообработок и катионных обменов на состав катализаторов.

Проведен поиск оптимальных условий деалюминирования и декатионирования композиции. Обработку цеолитов проводили растворами кислот различной концентрации при 50-100°C с последующим фильтрованием и промыванием образца дистиллированной водой на вакуум-фильтре. Для увеличения экстракции алюминия из цеолитов деалюминирование осуществляли путем чередования термической и кислотной обработки. Термообработка композиции проводилась нагреванием образца в муфельной печи при 500-550°C в течение 6-10 часов. Термообработка частично деалюминированной формы композиции приводит к перераспределению катионов, часть из которых мигрирует в большие полости и становится доступной при следующей стадии обмена. Для достижения высокой степени деалюминирования проводили несколько обработок. Проводили промежуточные термообработки между стадиями катионного обмена (чередование кислотной и термообработки).

Установлено, что подобранные методы деалюминирования и декатионирования композиции не приводят к изменению кристаллической поверхности цеолитных частиц, что этот процесс больше связан с высвобождением эффективной кристаллической поверхности путем удаления посторонних веществ и замещения обменных металлических ионов на ион водорода.

Изучено влияние деалюминирования ZSM-5-Al₂O₃ раствором соляной кислоты, путем последовательных многократных термообработок и катионных обменов на состав и активность катализаторов. Деалюминирование композиции ZSM-5-Al₂O₃ проводили раствором (1н, 3н и 6н) соляной кислоты, путем последовательных многократных термообработок.

По результатам элементного анализа состава деалюминированного ZSM-5-Al₂O₃ и его модифицированных Mo, Cr и Cu форм, выявлено, что при модифицировании ZSM-5-Al₂O₃ не только повышается содержание SiO₂ до 88 %, но и происходит частичное деалюминирование цеолита. Величина отношения SiO₂ к Al₂O₃ на 5%Cu/ZSM-5-Al₂O₃ деалюминированной 3 н HCl модифицированной композиции достигло максимального значения до 29,3. По увеличению содержания SiO₂ деалюминированные 3 н раствором HCl модифицированные композиции располагаются в следующий ряд:



Оптимальным реагентом для деалюминирования ZSM-5-Al₂O₃ композиции подобран 3н раствор соляной кислоты.

Для увеличения активности и селективности катализаторов проведено модифицирование композиции ZSM-5-Al₂O₃ металлами, которые увеличивает активность алюмооксидной основы в 1,3-1,7 раза, в зависимости от температуры.

Катализаторы были приготовлены методом пропитки синтетического цеолита HZSM-5 водными растворами солей модифицирующих элементов т.е. использовались комплексные хлоридные соли и комплексные ацетаты. Содержание металлов выбиралось одинаковым и равным 5%.

Для выбора комплексных солей модифицированные Mo, Cr и Cu композиции ZSM-5-Al₂O₃ катализаторы испытаны в процессе аминирования 2-этоксоэтанола аммиаком при 300°C, объемной скорости подачи реакционной смеси 1,1 ч⁻¹ и отношении 2-этоксоэтанол:аммиак 1:1. На этих катализаторах максимальные конверсии 2-этоксоэтанола достигали 89%, выходы этоксиэтиламина - до 80% (65% 2-этоксиэтиламина, 15% 3-этоксиэтиламина) и 9% этанола на катализаторе 5%Cu/ZSM-5-Al₂O₃.

По конверсии 2-этоксоэтанола, выходу 2-этоксиэтиламина, селективности по этоксиэтиламину ZSM-5-Al₂O₃ катализаторы модифицированные металлами Mo, Cr и Cu можно расположить в следующий ряд: Cu > Cr > Mo.

Приготовленные деалюминированные ZSM-5-Al₂O₃ композиции модифицированные металлами испытаны в процессах аминирования 2-этоксоэтанола аммиаком при различных технологических параметрах.

При изучении зависимости выхода аминов при аминировании 2-этоксоэтанола на катализаторах с различным содержанием цеолита и оксида обнаружено, что при 360 °С выход аминов не зависит от концентрации цеолита вплоть до его 20 %-ного содержания. При температурах 380 и 400 °С, а также при 360 °С и концентрации цеолита более 20 %, выход аминов растет пропорционально концентрации цеолита ZSM-5. Для дальнейшего исследования процесса аминирования 2-этоксоэтанола за оптимального соотношения цеолита и оксида ($\text{ZSM-5-Al}_2\text{O}_3$) приняли 20%:80%.

Присутствие цеолита, более активного в диспропорционировании метальных групп аминов, позволяет приблизить состав аминов к равновесному.

При модифицировании металлами $\text{ZSM-5-Al}_2\text{O}_3$ композиции реакция аминирования начинается протекать со значительной активностью. Содержание металлов в композиции – 5%.

Таблица 1 - Аминирование 2-этоксоэтанола аммиаком при различных соотношениях реагентов (2-этоксоэтанол:аммиак)

Катализатор	Соотн. 2-ЭЭ: NH_3	Конверсия 2-ЭЭ, %	Выход 2-ЭЭА, %	Выход 3-ЭЭА, %	Выход этанол, %	$S_{\text{по}}$ 2-ЭЭА, %
5%Mo/ZSM-5- Al_2O_3	1:1	78,0	53,1	16,3	8,6	68,1
	1:2	82,1	55,5	15,9	10,7	67,6
	1:3	84,2	59,2	15,1	9,9	70,3
	1:4	83,3	60,1	13,9	9,3	72,1
5%Cr/ZSM-5- Al_2O_3	1:1	80,2	56,1	15,8	8,3	69,9
	1:2	83,1	59,3	14,9	8,9	71,5
	1:3	85,9	62,2	14,1	11,6	72,4
	1:4	85,1	60,8	12,8	11,5	71,4
5% Cu/ZSM-5- Al_2O_3	1:1	89,0	65,0	15,0	9,0	73,0
	1:2	92,8	72,5	11,5	8,8	78,1
	1:3	93,3	84,9	8,1	0,3	91,0
	1:4	92,5	84,1	7,3	1,1	90,9
Примечание: 2-ЭЭ - 2-этоксоэтанол, 2-ЭЭА- 2-этоксиэтиламин, $V_{\text{об}}=1,00 \text{ час}^{-1}$, $T = 300^\circ\text{C}$, S -селективность						

Характерным параметром процесса аминирования является соотношение 2-этоксоэтанол:аммиак. Как видно из таблицы 4 выход продуктов превращения смесей 2-этоксоэтанол:аммиак зависит от их соотношения. Найдено оптимальное соотношение реагентов в реакционной смеси – 2-этоксоэтанол : аммиак - 1:3.

По конверсии 2-этоксоэтанола, выходу 2-этоксиэтиламина и селективности по 2-этоксиэтиламину $\text{ZSM-5-Al}_2\text{O}_3$ катализаторы модифицированные металлами Mo, Cr и Cu можно расположить в следующий ряд:



Объяснение данного явления кроется в природе преобладающих активных центрах (ЛКЦ - у матрицы и БКЦ - у цеолита) и их различной активности на матрице с малым содержанием цеолита в данных условиях, когда не достигается термодинамическое распределение этиламинов в продукте. ИК-спектроскопические исследования поверхности изучаемых цеолитных композиций (рис.1) показали ($\text{ZSM-5-Al}_2\text{O}_3$), что образцы характеризуются присутствием ряда полос пропускания в области $500\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$, характерных для цеолитов и полосы поглощения в области $3500\text{--}3800$, свидетельствующие о наличии активных кислотных центров цеолитных катализаторов. О том, что данные образцы являются типичными цеолитами высокого силикатного модуля, свидетельствуют полосы в областях ИК-спектров при 968 и 806 см^{-1} . Поглощение в области $714\text{--}540 \text{ см}^{-1}$ связано с колебаниями Al-O-связей в алюмоокислородных соединениях, точнее октаэдрах AlO_6 ($\nu = 672 \text{ см}^{-1}$), тетраэдрах AlO_4 ($\nu = 550 \text{ см}^{-1}$).

Полосы $3610\text{--}3668 \text{ см}^{-1}$ свидетельствуют о присутствии мостиковых гидроксильных групп, которые являются брэнстедовскими кислотными центрами (В-центрами) в цеолитах. Слабая полоса поглощения около 3737 см^{-1} относится к Si-OH-группам, а сильная полоса поглощения

около 3698см^{-1} обусловлена колебаниями группировки Al-OH-O , где $[\text{-O}]$ кислород из соседнего или внутреннего слоя тетраэдра $[\text{SiO}_4]^+$, а OH -группы – брэнстедовские кислотные центры (рисунок 1). Кроме того результаты ИК-спектроскопии указывают на наличие полос поглощения в области $3650\text{-}3680\text{см}^{-1}$, характерных для алюмо-кремниевых мостиков цеолитов.

Таким образом, установлено наличие в разработанных катализаторах как брэнстедовских, так и льюисовских кислотных центров.

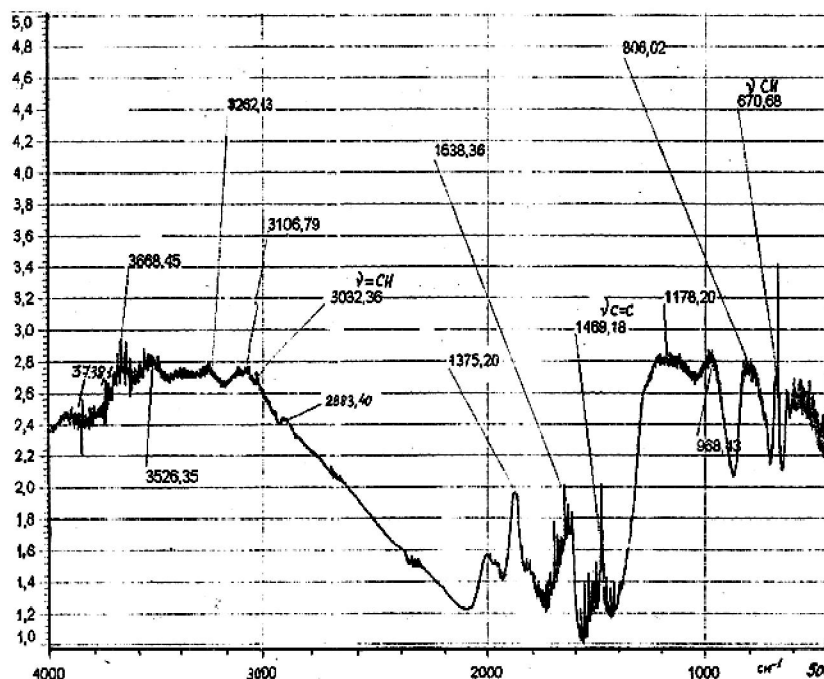
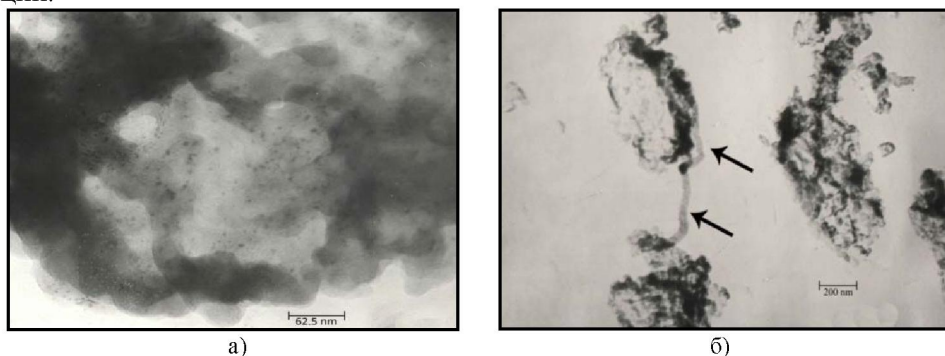


Рисунок 1 – Диаграмма ИКС катализатора $5\%\text{Cu/ZSM-5-Al}_2\text{O}_3$

С помощью электронномикроскопических исследований выявлено, что все синтезированные цеолит-оксидные катализаторы обладают наноразмерной структурой. Мелкодисперсные частицы активной фазы (металлов), размером $30\text{-}50\text{ нм}$ и более крупные размером $100\text{-}200\text{ нм}$, равномерно распределяются на носителе. На поверхности катализаторов встречаются крупные агрегаты, образовавшиеся вследствие взаимодействия вводимых металлов с ионами каркаса цеолита.

По результату ПЭМ было подтверждено отсутствие сильного коксообразования катализатора $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-HZSM}$: не было обнаружено образования графита, который определенно вызывает падение активности. Наблюдалось лишь образование некоторого количества углеродных нанотрубок (рис. 2, что не препятствовало активной работе катализатора $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-HZSM}$ в течение ~ 360 дней его эксплуатации).



а) образец до опыта, б) образование нанотрубок после работы.

Рисунок 2– Электронномикроскопический снимок $5\%\text{Cu/Al}_2\text{O}_3\text{-HZSM}$ катализатора

Было исследовано влияние температуры на каталитическую активность и селективность модифицированной цеолитно-оксидной композиции 5%Cu/ZSM-5-Al₂O₃, показавшей себя самой активной и селективной при исследовании в различных соотношениях реагентов.

Реакция изучалась в температурном интервале 300-450°C с шагом 25°C. Выбор данного температурного интервала основан на анализе литературных и собственных экспериментальных данных. Результаты представлены в таблице 5. С ростом температуры процесса от 300°C до 400°C наблюдается увеличение выхода 2-этоксиэтиламина, достигая максимума, дальнейшее увеличение температуры приводит к резкому падению выхода целевого продукта.

Таблица 2 - Влияние температуры процесса на выход и селективность 2-этоксиэтиламина и конверсию 2-этоксоэтанола

Кат-р	t, °C	Выход продуктов, %			Конверсия 2-ЭЭА, %	S, % 2-ЭЭА, %
		Выход 2-ЭЭА, %	Выход 3-ЭЭА, %	Выход этанол, %		
5% Cu /ZSM-5- Al ₂ O ₃	300	84,9	8,1	0,3	93,3	91,0
	325	87,6	6,3	0,2	94,1	93,1
	400	94,7	2,8	-	97,5	97,1
	425	92,0	2,7	-	94,8	97,0
	450	89,9	2,7	-	92,6	97,0

Примечание: 2-ЭЭ - 2-этоксоэтанол, 2-ЭЭА - 2-этоксиэтиламин,
V_{об} = 1,00 час⁻¹, Соотношение 2-ЭЭ: NH₃ - 1:3, S - селективность

Оптимальной температурой процесса установлена 400°C, с выходом и селективностью по 2-этоксиэтиламина 94,7% и 97,1% соответственно.

В работе [20] получение этоксиэтиламина ведут электро-каталитическим восстановлением винилового эфира моноэтаноламина на электродах, активированных 0,03-0,075 % Pd/Cu, предпочтительно 0,05 % Pd/Cu, так как на нем достигается наибольшая константа скорости - 5,9, температура опыта 20-40 °C, плотность тока 20-60 А/дм². Выход этоксиэтиламина - 99 %.

Таким образом, нами было получено 2-этоксиэтиламин в одной стадии с выходом 94,7%, но при этом, не используя благородных металлов. Синтезированный катализатор 5%Cu/ZSM-5-Al₂O₃ по крайней мере за 340 ч работы не теряет активность и может быть хорошей основой для создания высокоэффективного контакта для промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] <http://www.findpatent.ru/patent/244/2440090.html>
- [2] <http://www.findpatent.ru/patent/65/657013.html> © FindPatent.ru- патентный поиск, 2012-2017
- [3] Патент. Инфильтруемое вещество для использования в стоматологии <http://www.findpatent.ru/patent/244/2440090.htm>
- [4] Автореферат Лобанова Н.А. <http://www.dissertat.com/content/sintez-i-khimicheskie-prevrashcheniya-vinilovykh-efirov-aminospirtov#ixzz4gr9sBiiQ> Синтез и химические превращения виниловых эфиров аминспиртов (2000)
- [5] Пономарева Л. Ф., Сорокина Г.И. // Методы органического синтеза: аминирование, нитрование Учебно-методическое пособие для вузов Изд. полиграфический центр Воронежского государственного университета 2008г. 36с.
- [6] Кузнецов Е. В., Прохорова И. П., Файзулина Д. А. Альбом технологических схем производства полимеров и пластмасс на их основе. 2-е изд. М., Химия, 1976. 108с.
- [7] Лосев И. Я., Тростянская Е. Б. Химия синтетических полимеров. 3-е изд. М., Химия, 1971. 615с.
- [8] Николаев А. Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. 2-е изд. М. — Л., Химия, 1966. 768 с. Технология пластических масс. Л., Химия, 1977. 366с.
- [9] Розенберг М. Э. Полимеры на основе винилацетата. Л., Химия, 1983. 252с.
- [10] Яновская Л.А. Современные теоретические основы органической химии / Л.А. Яновская. — М. : Химия, — 1978. — С. 358.
- [11] Юрьев Ю.К. Практические работы по органической химии / Ю.К. Юрьев. — М. : Изд-во МГУ, 1961. — Вып. III. — С. 79–128.
- [12] Белов В.В. 1, Яценко Т.М. 1, Голосман Е.З. 2, Нечуговский А.И. Каталитическое аминирование 2-этоксоэтанола // Всероссийская научная конференция «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения» (Левинтерские чтения) тезисы докладов 03 – 05 ноября 2016 г. Стр. 38-39
- [13] Патент Оpub.: 20.01.2012 Бюл. № 2 Инфильтруемое вещество для использования в стоматологии // Мейер-Люкел Хендрик (DE), Парис Себастьян (DE), Мюллер Ян (DE), Килбасса Андрий М. (DE), Детье Бернд (DE).
- [14] Петров А.А. Органическая химия : учебник для вузов / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Троценко. — СПб. : Иван Федоров, 2002. — 672 с.

- [15] Щербань А.И. Органическая химия / А.И. Щербань. – Воронеж : Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 1998. – 360 с.
- [16] А.П. Кривенько, Л.Н. Астахова. Электрофильное замещение в ароматическом ряду /– Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1981. – 92 с.
- [17] Emmett P.H. Kinetics of liquid phase hydrogenation. IV. Hydrogenation of nitrocompounds over Rahey nickel and nickel power catalysts. /P.H. Emmett, H.-C. Yao.//J. Am. Chem. Soc., 1961.-Vol. 84.-H. 1086-1091.
- [18] Yan D., Rizhi G., Nanping X. Synthesis of p-aminophenol from p-nitrophenol over nano-sized nickel catalysts. //Applied Catalysts A : General, 2004. -Vol. 277. P. 259-264.
- [19] Фасман А.Б., Ходарева Т.А., Михайленко С.Д. Влияние окислительно-восстановительной обработки на структуру и свойства модифицированных Ni-катализаторов Ренея. / //Развитие работ в области катализа в Казахстане. Алма-Ата, 1990. - Ч. 1. - С. 149-171.
- [20] Патент 9730 Оpub.: 15.12.2000/ Бекенова У.Б., Кирилос И. В., Закарин С.З. "Способ получения этоксиэтиламина"

REFERENCES

- [1] Patent.ru <http://www.findpatent.ru/patent/244/2440090.html> (In Russ.). [2] Patent.ru, 2012-2017 <http://www.findpatent.ru/patent/65/657013.html> (In Russ.).
- [3] Patent.ru «Infiltrated substance for use in dentistry» <http://www.findpatent.ru/patent/244/2440090.htm> (In Russ.).
- [4] Lobanova N.A. The author's abstract of the dissertation of the candidate of chemical sciences, [http://www.dissercat.com/content/sintez-i-khimicheskie-prevrashcheniya-vinilovykh-efirov-aminospirtov#ixzz4gr9sBiiO\(2000\)](http://www.dissercat.com/content/sintez-i-khimicheskie-prevrashcheniya-vinilovykh-efirov-aminospirtov#ixzz4gr9sBiiO(2000)) (In Russ.).
- [5] Ponomareva L.F., Sorokina G.I. Methods of organic synthesis: amination, nitration. Educational-methodical manual for universities, Publishing Center of Voronezh State University, 2008r. 36p. (In Russ.).
- [6] Kuznetsov E. V., Prohorova I.P., Faizulina D. A. Album of technological schemes for the production of polymers and plastics based on them. 2nd ed. M.: Khimiya, 1976. 108p. (In Russ.).
- [7] Losev I. Ya., Trostyanckay E. B. Chemistry of synthetic polymers. 3rd ed. M.: Khimiya, 1971, 615p. (In Russ.).
- [8] Nikolaev A.F. Technology of plastics. 3rd ed. L.: Khimiya, 1977, 366p. (In Russ.).
- [9] Rozenberg M. E. Polymers based on vinyl acetate. L.: Khimiya, 1983, 252p. (In Russ.).
- [10] Yanovskaya L.A. Modern theoretical bases of organic chemistry. M.: Khimiya, 1978, 358p. (In Russ.).
- [11] Yuriev Yu.K. Practical work on organic chemistry M.: Izd-vo MGU, 1961, III, 79–128. (In Russ.).
- [12] Belov V.V., Yashchenko T.M., Golosman E.Z., Nechugovsky A.I. Catalytic amination of 2-ethoxyethanol. All-Russian scientific conference "Processing of hydrocarbon raw materials. Complex solutions" (Levinsky Readings) abstracts from 03 - 05 November 2016, 38-39 (In Russ.).
- [13] Meyer-Lukel Hendrik (DE), Paris Sebastian (DE), Mueller Jan (DE), Kilbasa André M. (DE), Daugther Bernd (DE). Patent: 20.01.2012 Byul. № 2 "Infiltrated substance for use in dentistry" (In Russ.).
- [14] A.A. Petrov, H.V. Balian, A.T. Troshchenko. Organic Chemistry: A Textbook for Universities - St. Petersburg.: Ivan Fedorov, 2002, 672 p. (In Russ.).
- [15] Shcherban A.I. Organic chemistry. Voronezh: Voronezh Publishing House. State University, 1998, 360 p. (In Russ.).
- [16] A.P. Krivenko, L.N. Astakhova. Electrophilic substitution in the aromatic series. Saratov: Saratov. University, 1981, 92 p. (In Russ.).
- [17] Emmett P.H., Yao C.J. Am. Chem. Soc., 1961, 84, H, 1086-1091. (In Eng.).
- [18] Yan D., Rizhi G., Nanping X. Applied Catalysts A : General, 2004, 277, 259-264. (In Eng.).
- [19] Fasman A.B., Khodareva T.A., Mikhaylenko S.D. Development of works in the field of catalysis in Kazakhstan. Alma-Ata, 1990, 1, 149-171. (In Russ.).
- [20] Patent 9730 Published: 15.12.2000 / Bekenova U.B., Kirilyus IV, Zakarin S.Z. "Method for the preparation of ethoxyethylamine. (In Russ.).

ӨОЖ: 541.123, 66.095, 665.613, 544.122

А.К. Сайткулов¹, З.Т. Матаева²

¹Қ.И. Сатбаев атындағы Қазақ Ұлттық зерттеу техникалық университеті, Алматы қ., Қазақстан;

²Қазақстан инженерлік технологиялық университеті, Алматы қ., Қазақстан

ЭТОКСИЭТИЛАМИНАЛУҒА АРНАЛҒАН КАТАЛИЗДІК КОМПОЗИЦИЯЛАР ЖАСАУ

Аннотация. 2-этоксиэтиламинді бағытталған бір сатыда алу үшін жаңа катализдік композициялар жасау мақсатында катализатор құрамына енетін активті металдардың табиғаты, 2-этоксизтанолды аминдеу үрдісін өткізу көрсеткіштерінің 2-этоксизтанол конверсиясы кезіндегі катализдік композициялардың әсері зерттелді. Мо, Сг және Симеталдарымен модификацияланған цеолит-оксидті HZSM-5-Al₂O₃ композициялары физико-химиялық әдістермен зерттелінді. Катализатордың активтілігі, селективтілігі және тұрақтылығына әсер ете алатын, цеолит-оксидті HZSM-5-Al₂O₃ композициясы мен оның модификацияланған түрлеріндегі Si/Al қатынасын бағытты түрде реттеу үшін оларды катионсыздандыру және алюминийсіздендіру жүргізілді. 2-этоксиэтиламиналу үшін асыл металдардың қатысынсыз, 5% Cu/ZSM-5-Al₂O₃ катализаторы жасалды. Бір сатыда катализатордың аз шығынында 94,7% шығыммен 2-этоксиэтиламинді алуға қол жеткізілген катализатордың оптималды құрамы және үрдісті жүргізудің қолайлы жағдайы анықталды.

Түйінсөздер: винилді эфирлер, аммиак, аминдеу, этоксиэтиламин, катализатор, цеолит, оксид.