



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103764617 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 02

(21) 申请号 201280041715. 0

C07C 211/14(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 08. 27

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

11179597. 7 2011. 08. 31 EP

W0 2008/104579 A1, 2008. 09. 04, 说明书第 1-14 页.

W0 2008/104583 A1, 2008. 09. 04, 说明书第

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 02. 26

1-16 页.

CN 101622224 A, 2010. 01. 06, 说明书第

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/066619 2012. 08. 27

8-10 页.

审查员 李亨

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/030161 DE 2013. 03. 07

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 H·鲁肯 S·阿伦茨 G·布拉切

J·巴尔达姆斯 R·巴曼 R·胡戈

S·加格力 J-P·梅尔德

J·帕斯特尔 B·布施豪斯

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 肖威 刘金辉

(51) Int. Cl.

C07C 209/48(2006. 01)

权利要求书1页 说明书34页 附图3页

(54) 发明名称

通过使 EDFA 和 / 或 EDMFA 与 HCN 反应制备 EDDN 和 / 或 EDMN 的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种使乙二胺-甲醛加合物 (EDFA) 和 / 或乙二胺-单甲醛加合物 (EDMFA) 与氰化氢 (HCN) 在具有有限反混的反应器中在 20-120°C 的温度下反应的方法, 特征在于在所述反应器中的停留时间为 300 秒或更少。

1. 一种使乙二胺-甲醛加合物(EDFA)和/或乙二胺-单甲醛加合物(EDMFA)与氰化氢(HCN)在具有有限反混的反应器中于20-120℃的温度下反应的方法,其中在所述反应器中的停留时间为300秒或更少。

2. 根据权利要求1的方法,其中在所述反应器中的停留时间少于60秒。

3. 根据权利要求1的方法,其中所述反应器为管式反应器。

4. 根据权利要求2的方法,其中所述反应器为管式反应器。

5. 根据权利要求1的方法,其中反应物进入所述反应器中的入口温度为10-50℃。

6. 根据权利要求2的方法,其中反应物进入所述反应器中的入口温度为10-50℃。

7. 根据权利要求3的方法,其中反应物进入所述反应器中的入口温度为10-50℃。

8. 根据权利要求4的方法,其中反应物进入所述反应器中的入口温度为10-50℃。

9. 根据权利要求1-8中任一项的方法,其中所述反应在一种或多种有机溶剂的存在下进行。

10. 根据权利要求1-8中任一项的方法,其中所述反应在水的存在下进行。

11. 根据权利要求1-8中任一项的方法,其中在离开所述反应器之后对反应混合物进行冷却。

12. 根据权利要求1-8中任一项的方法,其中所述反应混合物通过闪蒸冷却。

13. 根据权利要求12的方法,其中闪蒸步骤中的压力低于300毫巴。

14. 根据权利要求9的方法,其中所述有机溶剂与水具有混溶性区。

15. 根据权利要求14的方法,其中与水具有混溶性区的有机溶剂为甲苯。

16. 根据权利要求3或4的方法,其中所述管式反应器额外借助冷却夹套冷却。

17. 根据权利要求12的方法,其中使在闪蒸后为气态的组分冷凝并在相分离器中分离成水相和有机相,其中将所述有机相与在闪蒸中保持液态的组分一起提供至蒸馏装置,其中EDDN和/或EDMN作为塔底产物取出。

通过使 EDFA 和 / 或 EDMFA 与 HCN 反应制备 EDDN 和 / 或 EDMN 的方法

[0001] 本申请通过引用并入于 2011 年 8 月 31 日提交的临时美国申请 61/529290。

[0002] 本发明涉及一种通过转化 HCN 和 EDFA 和 / 或 EDMFA 制备 EDDN 和 / 或 EDMN 的方法,其中所述转化在具有有限反混的反应器中以短暂停留时间进行。本发明还涉及通过使如此制备的 EDDN 或 EDMN 与氢气在催化剂存在下转化而制备 TETA 和 / 或 DETA,其中在制备 EDDN 或 EDMN 之后通过蒸馏而贫化水。本发明进一步提供由根据本发明获得的 DETA 或 TETA 制备环氧树脂、酰胺或聚酰胺。

[0003] WO2008/104579 和 WO2008/104579 中所引用的现有技术描述了各种制备 EDDN 和 EDMN 的方法。

[0004] 在 WO2008/104579 中,EDDN 通过使 EDA 与甲醛 (FA) 和氰化氢 (HCN) 以 1:1.5:1.5-1:2:2[mol:mol:mol] 的 EDA:FA:HCN 摩尔比反应而制备。

[0005] 所述制备可通过如下方法进行:a) 使 EDA 与 FACH 以 1:1.5-1:2 的 EDA:FACH 摩尔比反应,或者 b) 通过使乙二胺-甲醛加合物 (EDFA) 与氰化氢以 1:1.5-1:2 的 EDFA:HCN 摩尔比反应而制备 EDDN,或者 c) 使 EDA 与甲醛和氰化氢的混合物以 1:1.5:1.5-1:2:2 的 EDA:FA:HCN 摩尔比反应,或者 d) 使 EDA 与甲醛和 HCN 以 1:1.5:1.5-1:2:2 的 EDA:FA:HCN 摩尔比同时反应。

[0006] 其公开这些反应优选在 10-90°C 的温度下在标准压力至稍微升高的超计大气压下进行。优选的反应器描述为管式反应器或搅拌釜级联。所形成的反应出料优选通过蒸馏后处理,首先在第一步骤中移除低沸化合物如氰化氢,且在第二蒸馏步骤中移除水。剩余的氨基脒混合物可具有优选至少 10 重量 % 的残余水含量。

[0007] 在本发明上下文中,现已发现 EDDN 和 EDMN 的水溶液尤其是热不稳定的。EDDN 和 EDMN 可形成分解产物,所述分解产物可降低 EDDN 或 EDMN 的产率且可在进一步的反应,例如随后的氢化以获得 TETA 和 / 或 DETA 中导致更差的加工质量,更特别地提高脱色。

[0008] 本发明的目的是提供一种制备 EDDN 和 / 或 EDMN 的方法,其允许以工业规模以高产率、转化率和选择性制备 EDDN 和 / 或 EDMN。与现有技术相比,应降低不希望的副产物,尤其是 EDDN 和 / 或 EDMN 的分解产物的比例。此外,所述方法应提供 EDDN 和 / 或 EDMN,其在下流反应如氢化以分别获得 TETA 或 DETA 中导致更低程度的产物变色,且使得氢化催化剂具有更长的使用寿命。

[0009] 所述目的通过一种用于使乙二胺-甲醛加合物 (EDFA) 和 / 或乙二胺-单甲醛加合物 (EDMFA) 与氰化氢 (HCN) 在具有有限反混的反应器中在 20-120°C 的温度下反应的方法,其中在所述反应器中的停留时间为 300 秒或更短。

[0010] EDDN 和 / 或 EDMN 通过转化 FA、HCN 和 EDA 而制备,包括首先使 FA 与 EDA 反应以获得 EDFA 和 / 或 EDMFA,然后可与 HCN 进一步反应以获得 EDDN 和 / 或 EDMN。

[0011] EDA

[0012] EDA 可通过 EDC(二氯乙烯)法制备,包括使二氯乙烯 (EDC) 与氨在水相中反应。所述方法的细节例如在 Ullmann(Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 中

的条款“Amines, aliphatic”, Karsten Eller, Erhard Henkes, Roland Rossbacher and Hartmut Höke, 在线出版 :6 月 15 日, 2000 年, DOI :10. 1002/14356007. a02_001, 第 33 页) 中给出。

[0013] 另一种制备 EDA 的方式为单乙醇胺 (MEA) 与氨的催化反应 (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 中的条款“Amines, aliphatic”, Karsten Eller, Erhard Henkes, Roland Rossbacher and Hartmut Höke, 在线出版 :6 月 15 日, 2000 年, DOI :10. 1002/14356007. a02_001, 第 33 页或 Hans-Jürgen Arpe, Industrielle Organische Chemie [工业有机化学], 第 6 版 (2007), Wiley VCH, 2007)。

[0014] EDA 还可通过氢化氨基乙腈 (AAN) 获得, 其中 AAN 可通过氰化氢、甲醛 (FA) 与氨的反应制备。AAN 氢化为 EDA 描述于例如 W02008/104583 中。

[0015] EDA 优选以其游离碱形式使用, 然而任选也可使用盐如 EDA 的二盐酸盐作为反应物。

[0016] 所述方法中所用的 EDA 纯度优选为 95 重量 % 或更高, 更优选为 98 重量 % 或更高, 甚至更优选为 99 重量 % 或更高, 尤其优选为 99.5 重量 % 或更高。FA

[0017] 所用的另一种反应物为甲醛。

[0018] 甲醛为广泛市售的化学品。

[0019] 优选以 30-50% 的水溶液形式使用甲醛。

[0020] HCN

[0021] 此外, 使用氰化氢来制备 EDDN 和 / 或 EDMN。

[0022] 氰化氢同样为广泛市售的化学品。

[0023] 氰化氢可以以工业规模基本上由三种不同的方法制备。在第一种方法中, 氰化氢可通过用氧气和氨氧化甲烷而获得 (安德卢梭法)。在第二种方法中, 氰化氢可由甲烷和氨通过在不存在氧下氨脱氢而获得。最后, 氰化氢可以以工业规模通过甲酰胺脱水而制备。

[0024] 一般而言, 将酸性稳定剂例如 SO₂、硫酸、磷酸或有机酸如乙酸添加至由这些方法制备的氰化氢中以防止可导致管线堵塞的氰化氢的自催化聚合。

[0025] 氰化氢可以以液体或气体形式、纯净形式或作为水溶液使用。

[0026] 氰化氢优选以 50-95 重量 %, 更优选 75-90 重量 % 的水溶液形式使用。

[0027] 氰化氢优选以 90 重量 % 或更高的纯度使用。

[0028] 优选使用不含稳定剂的 HCN。

[0029] 如果使用经稳定的 HCN, 则所述稳定剂优选为有机酸, 尤其是乙酸。

[0030] 在优选实施方案中, EDDN 的制备在基本上不含氰基盐如 KCN 下进行。水

[0031] EDA、HCN 和 FA 的转化优选在水的存在下进行。

[0032] EDA、HCN 和 FA 的反应通常获得 1mol 水 / 摩尔所用的甲醛。

[0033] 然而, 也可额外提供水, 例如通过使用呈其水溶液形式的反应物。更特别地, 如上文所述, 通常可使用水溶液形式的 FA 和 / 或 HCN 来制备 EDDN 或 EDMN。

[0034] 水的量通常基于每摩尔所用的 EDA 为 1-50mol, 优选为 2-40mol, 更优选为 3-30mol。

[0035] 如果 HCN、EDA 和 FA 在绝热反应器 (即基本上不对其进行冷却且反应温度由于所释放的反应热而升高的反应器) 中转化, 则优选在引入所述绝热反应器之前和与其他原料

如 FACH 或 HCN 或 FA 混合之前将 EDA 与水混合,这是因为 EDA 与水的混合通常导致含水 EDA 料流的温度由于所形成的水合物的放热性而升高。通过在 EDA 进入反应器之前导出 EDA 的水合热,可降低绝热反应器中的温升。

[0036] 用于混合 EDA 和水的合适装置为静态混合器、具有湍流的空管、泵或换热器。

[0037] 为了导出水合热,水优选以 1:1-6:1 的水:EDA 摩尔比与 EDA 混合。

[0038] 如果 HCN、EDA 和 FA 在其中可除去产生的反应热的反应器,例如具有外部换热器的回路反应器中转化,则优选除使用 FA 和 HCN 的水溶液而通常引入所述方法中的水之外,不提供额外的水。

[0039] 有机溶剂

[0040] EDFA 和 / 或 EDMFA 和 HCN 的转化优选在有机溶剂的存在下进行。

[0041] 所用的有机溶剂优选为选自脂族、脂环族、芳脂族、芳族烃、醇和醚的那些。

[0042] 尤其优选所述有机溶剂在后续的 EDDN 和 / 或 EDMN 氢化条件下是稳定的。

[0043] 还优选所述有机溶剂可在 20-50℃ 和 50-500 毫巴的压力下冷凝,从而能在随后的 EDDN 或 EDMN 后处理中使用标准冷却水进行冷凝。

[0044] 还优选所述有机溶剂在足够低的温度下沸腾,从而能在反应出料的后处理期间的随后水移除中建立低于 100℃ 的塔底温度。

[0045] 优选的有机溶剂例如为环己烷、甲基环己烷、甲苯、N-甲基吗啉、邻二甲苯、间二甲苯或对二甲苯、苯甲醚、正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、二异丁基醚、轻汽油、汽油、苯、二甘醇二甲醚、四氢呋喃、2- 和 3- 甲基四氢呋喃 (MeTHF) 和环己醇或这些化合物的混合物。

[0046] 特别优选的溶剂为环己烷、甲基环己烷、甲苯、N-甲基吗啉、邻二甲苯、间二甲苯或对二甲苯、苯甲醚、正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、二异丁基醚、轻汽油、汽油 (苯)、二甘醇二甲醚和 MeTHF 或这些化合物的混合物。

[0047] 有机溶剂的量通常为 0.1-50kg/kg 所用的 EDA, 优选为 1-30kg 所用的 EDA, 更优选为 3-25kg/kg 所用的 EDA。

[0048] 在特别优选的方法变型中,在 EDFA 和 / 或 EDMFA 和 HCN 的转化中,使用沸点介于水和 EDDN 或 EDMN 之间的有机溶剂,尤其是在下文所述的蒸馏贫化水的条件下具有该沸点的有机溶剂。如下文所述,在该范围内沸腾的有机溶剂能特别有效地从在 EDFA 和 / 或 EDMFA 和 HCN 的转化中获得的反应出料中移除水。特别优选的具有介于水和 EDDN 或 EDMN 之间的沸点的溶剂为甲苯、N-甲基吗啉、邻二甲苯、间二甲苯或对二甲苯、苯甲醚、正辛烷、正壬烷、二异丁基醚或二甘醇二甲醚或其混合物。

[0049] 上述有机溶剂中的一些可与水形成低沸共沸物。低沸共沸物在 p、x 图中对应于最高蒸汽压下的物质混合物。该混合物的沸点在 T、x 图中具有最小值,且低于所涉及的纯物质的沸点。

[0050] 特别优选的具有介于水和 EDDN 或 EDMN 之间的沸点且与水形成低沸共沸物的有机溶剂为甲苯、N-甲基吗啉、邻二甲苯、间二甲苯或对二甲苯、苯甲醚、正辛烷、正壬烷、二异丁基醚或二甘醇二甲醚或其混合物。

[0051] 如果所述具有介于水和 EDDN 和 / 或 EDMN 之间的沸点的有机溶剂与水形成低沸共沸物,则还优选所述有机溶剂具有混溶性区或在水中具有微溶性 (更特别地在下文所述的

后处理步骤的条件下)。这有助于水和有机溶剂的后续分离。该有机溶剂的溶解度优选为 1 重量 % 或更低,更优选为 0.5 重量 % 或更低,尤其优选为 0.1 重量 % 或更低。特别地,优选使用甲苯作为该有机溶剂。

[0052] 在另一优选实施方案中,在 EDFA 和 / 或 EDMFA 和 HCN 的转化中,使用具有低于水沸点的沸点且与水形成低沸共沸物的有机溶剂(尤其是在下文所述的蒸馏移除水的条件下)。

[0053] 特别优选的具有低于水沸点的沸点且与水形成低沸共沸物的溶剂为正戊烷、正己烷、正庚烷、四氢呋喃、环己烷、甲基环己烷、轻汽油、汽油(苯)或其混合物。该溶剂在标准条件下应优选具有至少 50℃,更优选至少 60℃ 的沸点,从而因此获得足够高的冷凝温度以至于可避免在冷凝器中使用盐水。

[0054] 此外,优选所用的具有低于水沸点的沸点且与水形成低沸共沸物的溶剂在 EDFA 和 / 或 EDMFA 和 HCN 的转化或随后的后处理中所存在的条件下在水中具有低溶解度或者与水形成混溶性区。这有助于水和有机溶剂的后续分离。该类有机溶剂在水中的溶解度优选为 1 重量 % 或更低,更优选为 0.5 重量 % 或更低,尤其优选为 0.1 重量 % 或更低。

[0055] 在非常特别优选的实施方案中,EDFA 和 / 或 EDMFA 和 HCN 转化成 EDDN 和 / 或 EDMN 在作为溶剂的甲苯存在下进行,且随后的 EDDN 和 / 或 EDMN 氢化成 TETA 和 / 或 DETA 在 THF 存在下进行。因此如下文所述,可建立允许将所述有机溶剂再循环至所述方法中的特别有效的集成溶剂体系。此外,已知晓在随后的氢化期间 THF 的存在可降低所用悬浮催化剂的附聚倾向,尤其当该氢化以悬浮模式进行时。

[0056] 因此,本发明特别优选的实施方案涉及通过在催化剂存在下用氢气氢化 EDDN 和 / 或 EDMN 而制备 TETA 和 / 或 DETA,其中 EDDN 和 / 或 EDMN 在作为溶剂的甲苯存在下由 EDFA 和 / 或 EDMFA 和 HCN 制备,且所述氢化在 THF 存在下以悬浮模式进行。

[0057] 更特别地,优选在 EDDN 和 / 或 EDMN 制备之后供入 THF,且在 EDDN 和 / 或 EDMN 制备之后在 THF 存在下用吸附剂,优选固体酸吸附剂处理 EDDN 或 EDMN。

[0058] EDFA/EDMFA

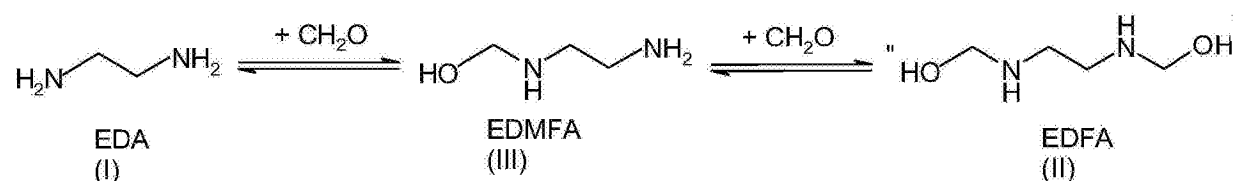
[0059] 为了制备 EDFA 和 / 或 EDMFA,首先使 EDA 与 FA 反应。

[0060] 在优选实施方案中,在 EDA 与 FA 反应以获得 EDFA 或 EDMFA 之前或期间不供入有机溶剂。

[0061] 所述反应优选在水存在下进行,因为如上所述 FA 优选以水溶液形式使用。

[0062] EDA(I) 与 FA 生成 EDFA(II) 或 EDMFA(III) 的反应通常足够快地进行,以至于通常不需要催化剂。

[0063]



[0064] 更清楚起见,在该式中 EDFA(II) 以半胺醛的形式表示。EDFA 的制备通常经由中间体 EDMFA(III) 进行,所述中间体 EDMFA(III) 由 1 摩尔 EDA 和 1 摩尔甲醛形成。

[0065] EDA 与甲醛生成 EDFA 的反应通常为强放热的。反应焓为 100–120kJ/摩尔 EDA。附

加因素为 EDA 通常与水在同样放热的反应中形成水合物。水合物形成中所产生的热量为约 25kJ/ 摩尔 EDA, 通常占所释放热量总量的约 20%。

[0066] EDA 与甲醛的摩尔比为 1:1.8-1:2.2, 优选为 1:1.9-1:2.1, 更优选为 1:2-1:2.1。

[0067] 如果欲使所述反应混合物中的 EDFA 含量增大, 则 EDA 与 FA 的摩尔比优选为 1:1.8-1:2.2, 更优选为 1:1.9-1:2.1。当使 EDFA 在随后的反应中与 HCN 反应以获得 EDDN, 然后将其进一步氢化为 TETA 时, 所述反应混合物中的高 EDFA 含量是有利的。

[0068] 如果欲使所述反应混合物中的 EDMFA 含量增大, 则 EDA 与 FA 的摩尔比优选为 1:0.8-1:1.5, 更优选为 1:1-1:1.3。当使 EDMFA 在随后的反应中与 HCN 反应以获得 EDMN, 然后将其进一步氢化为 DETA 时, 所述反应混合物中的较高 EDMFA 含量是有利的。

[0069] EDA 与 FA 的反应中所保持的压力并不重要, 且通常仅必须足够高以使反应器内容物为液体。该压力没有上限, 其优选为 1-10 巴, 更优选为 2-5 巴。

[0070] FA 与 EDA 的反应优选为连续的。

[0071] 就 EDA 与甲醛的连续反应而言, 可使用所有适于液相反应的反应器。

[0072] 选项 b) 的方法优选在管式反应器或搅拌釜反应器或回路反应器, 尤其是在回路反应器中进行。

[0073] 回路反应器在下文中应理解为意指反应器内容物在其中循环的反应器。在流经所述反应器之后, 可在冷却装置如换热器中将反应进料冷却, 可将所述经冷却的料流的子料流再循环至所述反应器中且剩余料流可通入下一工艺步骤中。所述回路可为内部回路或外部回路。外部回路可优选在冷却装置如换热器, 尤其是板式换热器、壳管式换热器或夹套式换热器中冷却。

[0074] 通过导出例如在 EDA 的水合中或者在 FA 与 EDA 的反应中产生的反应热, 可有效地控制所述反应器中的温升。

[0075] 在所述回路反应器中的停留时间优选为 5 秒至 60 分钟, 更优选为 30 秒至 20 分钟。

[0076] 当至 EDFA 或 EDMFA 的转化在其中发生反混的回路反应器中进行时, 该转化通常不充分。通常为 50-99%。

[0077] 因此在非常特别优选的实施方案中, 将回路反应器与下游管式反应器的组合用作反应器。

[0078] 因此, 如上所述, 在从回路反应器中排出之后, 可进一步提高可为 50-99% 的转化率。

[0079] 下游管式反应器优选在所述回路反应器的条件下, 优选在与所述回路反应器相同的温度和压力下运行。

[0080] 在引入所述反应器之前或直至处于所述反应器本身中, 可将各反应物混合。例如可将反应物和任何有机溶剂分开供入, 或者将其部分分开供入, 并在所述反应器中例如借助合适的内件进行混合。

[0081] 合适的混合装置通常为静态混合器、具有湍流的管道、泵或换热器。

[0082] 在优选实施方案中, 将通过混合 EDA 和 FA 获得的混合物引入所述回路反应器的回路中。

[0083] 在特别优选的实施方案中, 反应器回路中存在混合装置, 从而可将 EDA 和 FA 经由独立管道引入所述反应器的回路中, 并在引入反应器区域之前在所述回路中的混合装置中

混合。

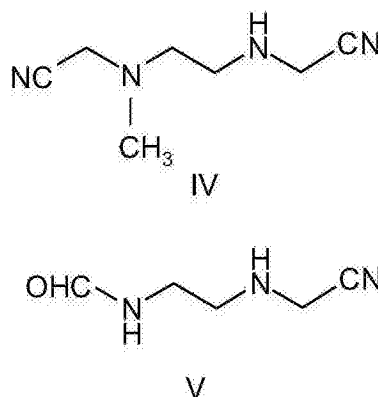
[0084] 在 FA 和 EDA 转化为 EDFA 或 EDMFA 中的温度通常为 0-100℃。

[0085] 在特别优选的实施方案中, EDA 和 FA 的转化在窄温度范围内进行。

[0086] 因此, 所述特别优选的实施方案涉及乙二胺 (EDA) 与甲醛生成乙二胺-甲醛加合物 (EDFA) 和 / 或乙二胺-单甲醛加合物 (EDMFA) 的反应, 其中 FA 与 EDA 的反应在 20-50℃ 的温度下进行。

[0087] 在仅为 20-50℃ 的优选实施方案的温度范围内, EDFA 或 EDMFA 的合成甚至不使用催化剂下足够快地进行。在 >50℃ 的温度下导致产率损失的两种副产物的形成令人惊讶地在该合成温度下仅较小程度地发生。这些为化合物 IV 和 V, 其在与 HCN 反应之后鉴定。

[0088]



[0089] 据推测这些副产物可归因于与甲醛的反应和通过坎尼扎罗反应形成的甲酸。其产生与有价值的产物损失相关, 且甚至会在随后的 EDFA 或 EDMFA 反应中导致产率和选择性降低。此外, N-甲基化的副产物仅可困难地仅从主产物中移除, 因此它们通常构成不希望的杂质。

[0090] 在 20-50℃ 的温度范围内由 FA 和 EDA 的反应制备的产物具有低比例的次级组分 (IV) 和 (V), 因此可提高 EDFA 和 / 或 EDMFA 的产率。

[0091] 在选项 b) 的方法的特别优选实施方案中, EDA 与 FA 生成 EDFA 和 / 或 EDMFA 的反应中的温度为 20-50℃, 优选为 25-45℃。

[0092] 此外, 优选所述反应如上文所述在回路反应器中, 尤其优选在上文所述的回路反应器与管式反应器的组合中进行。

[0093] 由 EDFA 和 / 或 EDMFA 获得 EDDN/EDMN

[0094] 随后使 EDFA 和 / 或 EDMFA 与 HCN 进一步反应以获得 EDDN 和 / 或 EDMN。

[0095] 优选地, 在不进一步后处理下使 EDFA 或 EDMFA 与 HCN 发生反应。

[0096] EDFA 与氰化氢 (HCN) 的摩尔比优选为 1:1.8-1:2.2, 更优选为 1:1.9-1:2.0。

[0097] EDMFA 与氰化氢的摩尔比优选为 1:1-1:1.3, 更优选为 1:1-1:1.2。

[0098] EDFA 或 EDMFA 与 HCN 的反应优选在上述有机溶剂之一, 尤其是作为优选和特别优选的实施方案描述的有机溶剂存在下进行。如上文所述, 所用的溶剂量通常为 0.5-50kg/kg 所用的 EDA, 优选为 1-30kg/kg 所用的 EDA, 更优选为 3-25kg/kg 所用的 EDA。更优选地, EDFA 或 EDMFA 与 HCN 的反应还在甲苯的存在下进行。

[0099] HCN 与 EDFA 或 EDMFA 的反应中的反应压力通常并不重要。优选建立所用的反应物 and 任何溶剂处于液相中的压力。因此, 所述压力优选为 1-10 巴, 更优选为 1-5 巴, 尤其优选

为 1-3 巴。所述压力优选对应于已在 FA 与 EDA 生成 EDFA 或 EDMFA 的任何先前反应中所建立的压力。

[0100] 可在引入所述反应器之前或者直至处于所述反应器本身中,将所用的 EDFA 和 / 或 EDMFA 和 HCN 以及任选的有机溶剂和任选的水混合。

[0101] 所述反应优选在管式反应器或搅拌釜级联中在绝热条件下,即在基本上不进行冷却且反应温度由于所释放的反应热而升高的反应器中进行。

[0102] 由于 EDFA 或 EDMFA 与 HCN 之间的反应的放热性,所述反应混合物通常在高于入口温度的温度下离开所述反应器。

[0103] 优选地,在反应器的出口处冷却所述反应混合物。所述反应混合物的冷却可如上文所描述且如下文所详述的那样进行。

[0104] 根据本发明,EDFA 或 EDMFA 与 HCN 的反应在具有有限反混的反应器中在 20-120°C 的温度下以短暂停留时间进行。

[0105] 因此,本发明涉及乙二胺-甲醛加合物 (EDFA) 和 / 或乙二胺-单甲醛加合物 (EDMFA) 与氰化氢 (HCN) 在具有有限反混的反应器中在 20-120°C 的温度下进行的反应,其中在所述反应器中的停留时间为 300 秒或更少。

[0106] 具有有限反混的反应器实例为管式反应器和搅拌釜级联。

[0107] 特别优选在管式反应器 (“活塞流反应器”) 中实施所述反应。

[0108] 所述管式反应器的高度与直径之比优选为 1:1-500:1,更优选为 2:1-100:1,尤其优选为 5:1-50:1。

[0109] 所述管式反应器可包括在纵向上抵消反混的内件。所述内件可例如为球、挡板、筛板或静态混合器。

[0110] 所用的管式反应器最优选为空管。

[0111] 所述反应器的方位并不重要。其可为立式或卧式的,或者构造为螺旋或系紧螺栓。

[0112] 在 EDFA 或 EDMFA 与 HCN 的反应中,在所要求的温度范围内在所述反应器中的停留时间为 300 秒或更少,优选为 200 秒或更少,更优选 100 秒或更少,尤其优选 60 秒或更少。

[0113] 在特别的实施方案中,停留时间为 1-300 秒,更优选为 5-200 秒,甚至更优选为 10-100 秒,尤其优选为 15-60 秒。

[0114] 就本发明而言,停留时间 τ 定义为反应器体积 V_R 和出料体积流速 $\dot{V}$ 的商

$(\tau = \frac{V_R}{\dot{V}})$, 其中反应器体积包括由反应器入口至反应器出口的体积。

[0115] 就本发明而言,反应器入口对应于 EDFA 或 EDMFA 与 HCN 接触的混合点。

[0116] 就本发明而言,反应器出口对应于反应混合物的温度由于冷却而降低的点。

[0117] 如下文所述,所述反应混合物可在反应器出口处冷却,其优选通过如下方式进行:

[0118] - 借助换热器移除热量,

[0119] - 供入有机溶剂,或

[0120] - 闪蒸。

[0121] 在第一种情况下,反应器出口对应于所述反应混合物进入换热器以进行冷却的点。

[0122] 在第二种情况下,反应器出口对应于反应器出口处的最后混合点,此处提供其他有机溶剂以进行冷却。

[0123] 在第三种情况下,反应器出口对应于减压阀,如下文所述借此使所述反应混合物部分蒸发。

[0124] 因此,反应器体积还包括位于反应器入口(EDFA或EDMFA与HCN接触的混合位置)和反应器出口(例如减压阀、换热器的入口或反应器出口处的最后混合点,在该混合点处提供有机溶剂以进行冷却)之间的通向所述反应器的管道或进料管的部分。

[0125] 在特别优选的实施方案中,使含EDFA或FACH的料流与HCN料流在反应器入口处混合。混合可借助静态混合器、合适的内件如不规则填充物,尤其是腊希环或者通过在混合点及其下游处产生湍流而进行。

[0126] 在该特别优选的实施方案中,EDFA或EDMFA与HCN的反应在20–120℃,优选在25–100℃,更优选在30–90℃的温度范围内进行。

[0127] 更优选地,在特别优选的实施方案中,使EDFA或EDMFA与HCN在绝热条件下反应,这意味着反应温度由于所释放的反应热而升高。

[0128] 就优选实施方案而言,应指出的是反应温度不超过120℃,因为就本发明而言,已观察到EDDN和EDMN目标产物的分解在高于该温度下提高。

[0129] 为了限制所述反应器中的温升,可实施如下数种技术措施:

[0130] – 在反应物、任何有机溶剂和任何水引入所述反应器之前将其冷却至10–50℃,优选20–40℃,更优选25–35℃的温度;

[0131] – 可为所述反应器或所述反应器的一部分提供冷却装置;或

[0132] – 可将有机溶剂供入所述反应混合物中。

[0133] 也可实施一种上述措施或者组合实施多种上述措施。

[0134] 所述反应物、任何有机溶剂和水可在10–50℃,优选15–40℃,更优选20–35℃的温度下引入所述反应器中。如果反应物的温度高于这些优选的范围,则可使用合适的冷却装置如换热器,尤其是板式换热器、壳管式换热器或夹套式换热器冷却所述反应物。

[0135] 所述反应器或所述反应器的一部分可代替或额外地提供有冷却装置。例如,所述反应器可具有冷却夹套。所述反应器中也可存在可移除热量的元件,例如内部换热器。此外,还可设想的是将一定比例的反应器内容物导经其中具有换热器的回路。然而,额外的冷却装置通常意味着更高的装置和构造复杂性,然而这些也适于将反应器内的温度保持在所述特别的优选实施方案的范围内。

[0136] 在另一实施方案中,所述反应混合物可通过在反应之前或反应期间供入其他有机溶剂而冷却。然而,有机溶剂的总量应优选不高于50kg/kg EDA,优选不高于30kg/kg EDA,更优选不高于25kg/kg EDA。优选将所述有机溶剂引入所述反应器中以冷却至10–50℃,优选15–40℃,更优选20–35℃的温度。

[0137] 由于EDFA或EDMFA与HCN之间的反应的放热性,所述反应混合物通常在高于入口温度的温度下离开所述反应器。

[0138] 通过采用上述措施,尤其是添加有机溶剂,可将出口温度保持在50–120℃,优选60–110℃,更优选70–100℃的范围内。尤其优选通过添加有机溶剂和通过冷却夹套冷却管式反应器二者进行冷却。

[0139] 在非常特别优选的实施方案中,额外在所述反应器的出口处对所述反应混合物进行冷却。反应混合物的冷却可例如通过借助合适的冷却装置冷却、供入其他有机溶剂或通过闪蒸进行。下文将详细描述反应混合物在反应器出口处的冷却。

[0140] 反应出料

[0141] 反应出料通常为 EDDN 和 EDMN 的混合物。

[0142] 如上文所述,EDDN 与 EDMN 之比通常可受到所用反应物之比的影响。

[0143] EDDN 与 EDMN 的重量比通常为 30:70-95:5,优选为 50:50-95:5,更优选为 75:25-90:10。

[0144] 所述反应出料可任选包含有机溶剂。

[0145] 所述反应出料优选包含上文所述或者作为优选和特别优选实施方案描述的有机溶剂之一。更特别地,所述反应出料包含甲苯。

[0146] 所述反应出料更优选包含基于该反应出料为 5-30 重量%,甚至更优选 10-20 重量%,尤其优选 12-18 重量%的甲苯。尤其优选地,所述反应出料除甲苯之外,基本上不含其他有机溶剂。

[0147] 所述反应出料通常包含水,其作为反应水在 FA、HCN 和 EDA 转化中形成,或者其与反应物一起或分开供入。

[0148] 可通过本领域技术人员所已知的方法进一步对在 EDDN 或 EDMN 制备中获得的反应出料进行后处理。这涉及例如将所述反应出料从未转化的反应物和所存在的任何溶剂中移出。

[0149] 转化出料的冷却

[0150] 在特别优选的实施方案中,在离开所述反应器之后且在后处理之前对 EDFA 和 / 或 EDMFA 与 HCN 反应的反应混合物进行冷却。

[0151] 因此,所述特别优选的实施方案涉及通过转化 EDFA 和 / 或 EDMFA 与 HCN 而制备 EDDN 和 / 或 EDMN,其中所述反应在水的存在下进行,其中在离开所述反应器之后对获自 EDFA 和 / 或 EDMFA 与 HCN 反应的反应混合物进行冷却。

[0152] 尤其是当所述反应的最后步骤在绝热反应器,尤其是在管式反应器中进行时,优选对获自 EDFA 和 / 或 EDMFA 转化的反应混合物进行冷却。

[0153] 此外,优选冷却后的温度为 20-70℃,更优选为 20-60℃,尤其优选为 30-50℃。通过快速冷却至所述温度范围,可进一步减少不希望的副产物如脒的分解产物。

[0154] 所述反应混合物可借助合适的冷却装置如换热器,尤其是板式换热器、壳管式换热器或夹套式换热器冷却。

[0155] 也可将其他有机溶剂供入冷却中。然而,如上文所述,有机溶剂的总量应优选不高于 50kg/kg EDA,优选不高于 30kg/kg,更优选不高于 25kg/kg EDA。优选将所述有机溶剂引入所述反应器中以在 10-50℃,优选 15-40℃,更优选 20-35℃的温度下冷却。

[0156] 冷却最优选通过闪蒸进行。

[0157] 为此,使获自 EDDN 或 EDMN 制备的反应混合物减压通过位于其中进行 EDDN 或 EDMN 制备的最后反应器的出口处的阀而进入具有减压的容器中。所述减压优选以使得所用的水和反应出料中沸点低于 EDDN 或 EDMN 的组分中的一些转化为气相,且所述反应物(如 EDDN 或 EDMN)、一些水和任何有机溶剂残留在液相中的方式调节。

[0158] 闪蒸以温和方式从所述反应混合物中移除一部分水。由于除去的蒸发热,含 EDDN 或 EDMN 的液相冷却。这两种作用(冷却和水含量的降低)通常使得所存在的 EDDN 或 EDMN 稳定。由此通常减少了副反应。

[0159] 优选在闪蒸中将所述反应混合物中所存在的 10-80 重量%,更优选 20-70 重量%,最优选 30-60 重量%的水蒸发并转化成气相。

[0160] 所述减压优选为 1000 毫巴或更低,更优选为 300 毫巴或更低,最优选为 200 毫巴或更低。

[0161] 在优选实施方案中,所述减压为 10-1000 毫巴,优选为 50-300 毫巴,更优选为 100-200 毫巴。

[0162] 在闪蒸后以气态形式存在的组分的馏分优选在冷凝器中部分冷凝,其中所述冷凝优选以使得水和所用的任何溶剂基本上完全冷凝的方式进行。优选不冷凝低沸点组分如氨、HCN、甲醇或 CO₂且可将其以气态形式除去或送至焚烧。

[0163] 冷凝相的后处理可取决于 EDA 与 HCN 和 FA 的反应是否在有机溶剂的存在下进行和所用的有机溶剂。

[0164] 如果不使用有机溶剂,则在 EDDN 或 EDMN 的制备中,可将含水冷凝物提供至下文所述的塔 K2 中,在该塔中将低沸化合物与水分离。也可将水提供至处理厂,例如进行废水处理。

[0165] 如果使用与水混溶或不具有与水的混溶性区的有机溶剂,则有机溶剂和水的冷凝混合物通常通过蒸馏分离成含水料流和含溶剂的料流,且可优选将所述含溶剂的料流再循环至所述方法中或者引入下文所述的塔 K1 中。所述含水料流通常可引入水处理中。

[0166] 如果在优选实施方案中,所用的有机溶剂为与水具有混溶性区或基本上不溶于水中的溶剂,则优选将冷凝的混合物提供至相分离器中,从而可将所述凝相分离成包含所述有机溶剂的相和水相。

[0167] 使用与水具有混溶性区或基本上不溶于水中的有机溶剂允许通常在不进行额外蒸馏下分离有机溶剂和水。此外,然后通常可将相分离后移除的水直接引入水处理厂中或再循环至所述方法中,例如用于混合 EDA 和水。

[0168] 就此而言,特别优选其中水相中所溶解的溶剂量极低(优选低于 5000ppm)的有机溶剂。其实例为甲苯、环己烷、甲基环己烷、辛烷、庚烷和二甲苯。

[0169] 也可将相分离后获得的水相引入蒸馏装置 K2 中,在所述装置中水作为塔底产物从低沸点有机组分中移除。可将由此移除的水例如作为溶剂再循环至所述方法(例如用于制备 EDA 水溶液)中或送至水处理厂或废水生物处理中。优选将在塔 K2 的蒸馏中经由塔顶移除的有机低沸化合物(例如具有比水低的沸点的有机溶剂或者与水形成低沸共沸物的溶剂、HCN 或甲苯)再循环至所述方法中。例如,可将所述有机低沸化合物提供至与闪蒸下游连接的冷凝器中。

[0170] 优选将在相分离后获得的有机相通入下文所述的塔 K1 中或作为有机溶剂再循环至所述方法中。

[0171] 如下文所述,优选将处于在闪蒸至具有减压的容器中之后的液相中的含 EDDN 或 EDMN 的反应出料提供至蒸馏塔 K1 中,在该塔中从 EDDN 或 EDMN 中贫化水。

[0172] 如果将在 EDDN 或 EDMN 制备的条件下与水具有混溶性区或在水中具有低溶解度的

有机溶剂用于 EDDN 或 EDMN 的制备中,则通常在将获自 EDDN 或 EDMN 制备的出料减压的容器中形成两个液相,即含水 EDDN 或 EDMN 相和包含所述有机溶剂的相。

[0173] 如下文所述,优选将所述两个相分开或一起提供至塔 K1 中。此外,优选当塔 K1 包括不规则填充物时,这两个相应彼此独立地在独立的分液器上传导。

[0174] 在冷却后,可进一步通过本领域技术人员所已知的方法对在 EDDN 或 EDMN 制备中获得的反应出料进行后处理。这涉及例如从所存在的未转化反应物和任何溶剂中移除反应产物。

[0175] 获自 EDDN 或 EDMN 制备的反应出料的后处理

[0176] 如上所述,可进一步通过本领域技术人员所已知的方法对在 EDDN 或 EDMN 制备中获得的反应出料进行后处理。这涉及例如从所存在的未转化反应物和任何溶剂中移除反应产物。

[0177] 优选地,通过首先实施 i) 移除低沸化合物,然后 ii) 贫化水而对 EDDN 或 EDMN 制备的反应出料进行后处理。

[0178] 低沸化合物的贫化

[0179] 所述低沸化合物优选通过汽提贫化。例如,可用氮气对 EDDN 或 EDMN 制备的反应出料进行汽提以移除可例如作为 FACH 分解产物产生的痕量氰化氢。

[0180] 然而,也可通过蒸馏移除低沸化合物。如果低沸化合物通过蒸馏移除,则优选将在该蒸馏中的停留时间保持短,例如通过在降膜蒸发器或刮板式薄膜蒸发器中进行蒸馏。

[0181] 所述低沸化合物的移除优选如上文所述通过闪蒸进行。闪蒸的优点在于所述低沸化合物的移除和反应出料的冷却可在一个工艺步骤中进行。

[0182] 水的贫化

[0183] 低沸化合物贫化之后的水贫化优选在蒸馏塔 K1 中进行。

[0184] 所述塔通常以使得含水料流在该塔的顶部取出,而含 EDDN 或 EDMN 的料流在该塔的底部取出的方式运行。

[0185] 优选将 EDDN 或 EDMN 制备的出料与蒸馏试剂(如下文所定义)一起提供至蒸馏塔 K1 的上部区域中,优选在顶部提供。

[0186] 如上所述,如果 EDDN 或 EDMN 制备的出料已通过闪蒸冷却,且如果已将在 EDDN 或 EDMN 制备条件下与水具有混溶性区或在水中具有低溶解度的有机溶剂用于 EDDN 或 EDMN 制备中,则在对 EDDN 或 EDMN 制备的出料进行减压的容器中形成两个液相。在这种情况下,优选将形成的含水 EDDN 或 EDMN 相和作为蒸馏试剂的有机溶剂彼此分开地提供至塔 K1 中。此外,当塔 K1 包含不规则填充物时,优选应使所述两个液相在独立的液体分布器上传导。优选将所述作为蒸馏试剂的有机溶剂再循环至该塔的汽提段中,优选再循环至该塔的下部区域中,更优选再循环至该塔的底部。这具有如下优点:可使存在于再循环的有机溶剂中的 HCN 与 EDMN 反应以获得 EDDN。这可降低排出的 HCN 量。

[0187] 优选地,蒸馏塔 K1 具有用于提高分离性能的内件。所述蒸馏内件可例如以结构化填料形式,例如金属片填料如 Mellapak250Y 或 Montz Pak、B1-250 型存在。也可存在具有更低或增大的比表面积的填料,或者可使用织物填料或具有其他几何形状的填料,如 Mellapak252Y。在使用这些蒸馏内件的情况下,优点是低压降和低比持液量(例如与浮阀塔板相比)。所述内件可存在于一个或多个床中。

[0188] 理论塔板数通常为 3-25, 优选为 5-15。

[0189] 塔 K1 中的塔顶压力优选以使得塔底温度处于下文所述范围内的方式调节。

[0190] 优选塔底温度为 100℃或更低, 这是因为已发现就本发明而言, EDMN 或 EDDN 在较高温度下在水存在下不稳定, 并分解从而获得不希望的副产物。优选建立低于 100℃, 更优选低于 80℃, 最优选低于 60℃的塔底温度。塔底温度优选为 20-100℃, 更优选为 30-80℃, 最优选为 40-60℃。

[0191] 塔顶压力优选为 10 毫巴至 1 巴, 更优选为 30-700 毫巴, 最优选为 50-500 毫巴。

[0192] 在非常特别的实施方案中, 塔 K1 中的塔顶压力低于 300 毫巴, 更优选为 100-200 毫巴, 最优选为 130-180 毫巴。就本发明而言, 已知晓在该塔中的这些塔顶压力下建立的温度下可显著减少塔内件, 尤其是塔填料中的沉积物形成。

[0193] 在非常特别优选的实施方案中, 蒸馏在有机溶剂存在下进行, 所述有机溶剂在所述塔中所存在的蒸馏压力下具有介于水和 EDDN 和 / 或 EDMN 之间的沸点或者与水形成低沸共沸物。

[0194] 在所述塔中所存在的蒸馏压力下具有介于水和 EDDN 和 / 或 EDMN 之间的沸点或者与水形成低沸共沸物的有机溶剂在下文中称为蒸馏试剂。

[0195] 优选的蒸馏试剂为在开头所述的具有介于水和 EDDN 和 / 或 EDMN 之间的沸点或者与水形成低沸共沸物的有机溶剂。

[0196] 所用的蒸馏试剂最优选为甲苯。

[0197] 优选在 FA、HCN 和 EDA 的转化之前或期间供入蒸馏试剂。如上所述, 有机溶剂的量通常为 0.1-50kg/kg 所用的 EDA, 优选为 1-30kg/kg 所用的 EDA, 更优选为 3-25kg/kg 所用的 EDA。

[0198] 如上所述, 蒸馏试剂的量通常应使得在蒸馏塔 K1 的塔底建立优选低于 100℃, 更优选低于 80℃, 最优选低于 70℃, 尤其优选低于 60℃的塔底温度。塔底温度优选为 20-100℃, 更优选为 30-80℃, 最优选为 40-60℃。

[0199] 优选塔底温度为 100℃或更低, 这是因为已发现就本发明而言, EDMN 或 EDDN 在更高的温度下在水存在下不稳定且分解以获得不希望的副产物。

[0200] 当所述蒸馏试剂与水形成低沸共沸物时, 蒸馏试剂的量必须足够高以位于所述共沸物的右“侧”, 这意味着蒸馏试剂的量必须足够高以至于在塔顶获得所述低沸点含水共沸物, 且基本上不在塔底获得其他水。所需的溶剂量可由本领域技术人员以常规方式作为所选蒸馏试剂的函数由公知的共沸物表和参考文献确定。

[0201] 如上所述, 塔 K1 中的塔顶压力优选为 10 毫巴至 1 巴, 更优选为 30-700 毫巴, 最优选为 50-500 毫巴。在非常特别的实施方案中, 塔 K1 中的塔顶压力低于 300 毫巴, 更优选为 100-200 毫巴, 最优选为 130-180 毫巴。就本发明而言, 已知晓在所述塔中的这些塔顶压力下建立的温度下可显著减少塔内件, 尤其是塔填料中的沉积物的形成。

[0202] 蒸馏塔 K1 的冷凝器通常在水或水共沸物的主要部分在适当的塔顶压力下冷凝的温度下运行。一般而言, 所述冷凝器的运行温度为 20-70℃, 优选为 25-50℃。

[0203] 在所述冷凝器中, 通常获得基本上包含水或低沸点水共沸物的冷凝物。

[0204] 可将塔 K1 的冷凝物排出或再循环至所述方法中。在再循环或排出之前, 可任选将所述冷凝物分离成水和蒸馏试剂, 例如通过蒸馏。例如, 水的蒸馏可在上文所述的塔 K2 中

进行。

[0205] 如果所述蒸馏试剂与水具有混溶性区,则水和蒸馏试剂的分离也可借助相分离进行。

[0206] 在优选实施方案中,将获自塔 K1 顶部的蒸气提供至冷凝器中,在所述冷凝器中闪蒸所产生的蒸气冷凝,这意味着将获自塔 K1 和闪蒸的蒸气导至同一冷凝器中。

[0207] 塔 K1 的反应出料

[0208] 在塔 K1 的塔底取出的塔底产物优选为含 EDDN 或 EDMN 的混合物。

[0209] 所述含 EDDN 或 EDMN 的混合物优选包含在水的蒸馏贫化中所用的蒸馏试剂。

[0210] 如果所用的蒸馏试剂为甲苯,则获自塔 K1 底部的含 EDDN 或 EDMN 的混合物包含基于所排出的塔底产物优选为 5-30 重量%,甚至更优选为 10-20 重量%,尤其优选为 12-18 重量%的甲苯。

[0211] 在优选实施方案中,获自塔 K1 底部的含 EDDN 或 EDMN 的混合物包含一与现有技术中所述的高于 10 重量%的量不同—优选小于 3 重量%,更优选小于 1 重量%的水,甚至更优选小于 0.5 重量%,尤其优选小于 0.3 重量%的水。

[0212] 由此获得的含 EDDN 或 EDMN 的混合物可在随后的反应中在催化剂存在下用氢气直接氢化以获得 DETA 或 TETA。

[0213] 用吸附剂处理

[0214] 然而,在另一特别优选的实施方案中,在氢化 EDDN 或 EDMN 以获得 TETA 或 DETA 之前通过用吸附剂对所述含 EDDN 或 EDMN 的混合物进行处理而对贫化水之后的含 EDDN 或 EDMN 的混合物进行提纯。

[0215] 在非常特别优选的实施方案中,所述处理用固体酸吸附剂进行。就本发明而言,已发现固体酸吸附剂可延长在随后氢化以获得 DETA 或 TETA 的反应中的氢化催化剂的使用寿命。还发现可减少在 EDDN 或 EDMN 的氢化中产生的且通常与催化剂活性损失有关的氨乙基哌嗪(AEPIP)副产物的形成。

[0216] 因此,该另一特别优选的实施方案涉及 EDDN 和 / 或 EDMN 的制备,其包括如下步骤:

[0217] a) 转化 EDFA 和 / 或 EDMFA 和 HCN,其中所述反应在水的存在下进行,

[0218] b) 从在步骤 a) 中获得的反应混合物中贫化水,

[0219] c) 在有机溶剂存在下用吸附剂处理获自步骤 b) 的混合物,

[0220] 其中所述吸附剂为固体酸吸附剂。

[0221] 步骤 a)

[0222] 在水存在下转化 EDFA 和 / 或 EDMFA 和 HCN(步骤 a)) 的方法已在上文加以描述。例如,所述转化可根据上文所述的选项 a)-d),尤其是根据作为优选方案加以描述的实施方案进行。

[0223] 步骤 b)

[0224] 从 EDDN 或 EDMN 制备的反应出料中贫化水同样已在上文加以描述。

[0225] 优选地,首先例如通过汽提或闪蒸从 EDDN 或 EDMN 制备的反应出料中移除低沸化合物如 HCN 或甲醇,然后将含水的 EDDN 或 EDMN 提供至贫化水的蒸馏中。如上所述,最优选所述蒸馏在蒸馏试剂(参见上文定义)的存在下进行。

[0226] 规格：步骤 c) 进料

[0227] 获自步骤 b) 的 EDDN 或 EDMN 混合物优选包含 95 重量 % 的 EDDN 和 / 或 EDMN 或更高,更优选 97 重量 % 或更高,最优选 99 重量 % 或更高,基于所述 EDDN 混合物减去存在于该 EDDN 混合物中的蒸馏试剂和 / 或有机溶剂 (以“不含蒸馏试剂且不含溶剂”计算)。

[0228] 如上所述,获自步骤 b) 的混合物优选包含水贫化中所用的蒸馏试剂。

[0229] 如果所用的蒸馏试剂为甲苯,则获自步骤 b) 的 EDDN 或 EDMN 混合物优选包含 5-30 重量 % 的甲苯,更优选 10-20 重量 % 的甲苯,最优选为 12-18 重量 %。

[0230] 如果使用与 EDDN 不具有混溶性区的蒸馏试剂,则获自步骤 b) 的 EDDN 或 EDMN 混合物优选包含 5-50 重量 % 的 EDDN 和 / 或 EDMN,更优选 8-30 重量 % 的 EDDN 和 / 或 EDMN,最优选 10-20 重量 % 的 EDDN 和 / 或 EDMN。

[0231] 所述获自步骤 b) 的 EDDN 或 EDMN 混合物优选包含基于 EDDN 和 EDMN 为小于 3 重量 %,更优选小于 1 重量 %,甚至更优选小于 0.5 重量 % 的水,尤其优选小于 0.3 重量 % 的水。

[0232] 步骤 c)

[0233] 在特别优选的实施方案中,在步骤 c) 中在有机溶剂的存在下用固体酸吸附剂处理获自步骤 b) 的 EDDN 或 EDMN。

[0234] 合适的溶剂为所有可用于转化 EDDN 或 EDMN 的有机溶剂。如上文所述,优选所用的有机溶剂在 EDDN 或 EDMN 氢化条件下是稳定的。

[0235] 优选地,在处理获自步骤 b) 的 EDDN 或 EDMN 混合物之前,对所述有机溶剂提供吸附剂。

[0236] 优选提供足够的有机溶剂以使得用所述吸附剂处理的混合物中的 EDDN 和 / 或 EDMN 浓度为 5-50 重量 %,更优选为 8-30 重量 %,最优选为 10-20 重量 %。

[0237] 还优选在 EDDN 和 / 或 EDMN 制备之后且在用吸附剂处理 EDDN 和 / 或 EDMN 之前或期间提供的有机溶剂的含水量具有低含水量,这是因为已发现在用吸附剂处理中,少量的水可降低吸附剂的吸附容量,且可在随后的 EDDN 或 EDMN 氢化中引入导致不希望的副反应的极性杂质。

[0238] 更优选地,所供入的有机溶剂包含小于 0.5 重量 % 的水,更优选小于 0.3 重量 % 的水,甚至更优选小于 0.1 重量 % 的水,尤其优选小于 0.03 重量 % 的水。

[0239] 在非常特别优选的实施方案中,供入 THF 作为有机溶剂。在使用 THF 的情况下,能在随后氢化中获得特别好的催化剂使用寿命。如果随后的氢化以悬浮模式进行,则使用 THF 可降低氢化期间悬浮催化剂的附聚倾向。固体酸吸附剂

[0240] 就本发明而言,固体酸吸附剂应理解为意指由于其大的表面积可通过物理力或化学力本身结合水或其他分子的水不溶性多孔材料。

[0241] 酸吸附剂通常具有在吸附条件下表现为布朗斯台德酸或路易斯酸的官能团。更特别地,与弱碱性物质相比,酸性吸附剂能优选保留碱性物质。

[0242] 优选的固体酸吸附剂为酸性金属氧化物如二氧化硅、二氧化钛、氧化铝、氧化硼 (B_2O_3)、二氧化锆,硅酸盐、硅铝酸盐、硼硅酸盐、沸石 (尤其呈 H 形式)、酸性离子交换剂和硅胶,如获自 BASF SE 的 Sorbead WS 或这些物质的混合物。

[0243] 非常特别优选的固体酸吸附剂为二氧化硅和硅胶。

[0244] 非常特别优选硅胶,其可例如通过酸化钠水玻璃水溶液并首先干燥所得的硅溶胶

而制备,例如如 Hollemann-Wiberg(Lehrbuch der Anorganischen Chemie[无机化学],第 102 版,出版商 Walter de Gruyter,2007,第 962 页)所述。特别优选的硅胶实例为获自 BASF SE 的 Sorbead WA 和获自 Merck KGaA 的 KG60 硅胶。

[0245] 在优选实施方案中,所述固体酸吸附剂为选自二氧化硅、二氧化钛、氧化铝、氧化硼 (B_2O_3)、二氧化锆、硅酸盐、硅铝酸盐、硼硅酸盐、沸石(尤其呈 H 形式)、酸性离子交换剂和硅胶的物质。

[0246] 就本发明而言,术语“固体酸吸附剂”既不包括活性炭也不包括非酸性(碱性)离子交换剂。

[0247] 可用有机溶剂连续、半连续或间歇地处理在步骤 b) 中获得的 EDDN 或 EDMN 混合物。

[0248] 所述处理可间歇进行,例如使所述吸附剂与 EDDN 或 EDMN 在有机溶剂存在下接触。所述处理可通过将所述吸附剂悬浮于待提纯的混合物中而进行,例如通过在合适的容器中搅拌。

[0249] 间歇处理中的处理时间通常为 1 分钟至 48 小时,优选 5 分钟至 24 小时,更优选 1-16 小时,尤其优选 2-8 小时。

[0250] 吸附剂的量基于 EDDN、EDMN 和有机溶剂的总量优选为 0.1-25 重量%,更优选为 0.5-20 重量%,最优选为 1-10 重量%。

[0251] 压力通常并不重要。然而,优选建立待提纯的混合物呈液体形式的压力。所述压力通常为 1-10 巴。

[0252] 所述处理通常在低于 150°C ,优选低于 100°C ,更优选低于 80°C ,尤其优选低于 60°C 的温度下进行。

[0253] 用吸附剂进行的间歇处理可在惰性气氛,例如在氮气或氩气下进行。

[0254] 在所述处理之后,可通过合适的方法,例如通过过滤、离心或沉降从 EDDN 或 EDMN 中移除所述吸附剂。

[0255] 优选对待提纯的混合物进行连续处理。

[0256] 更优选地,使待提纯的混合物通过一个或多个所述吸附剂的固定床或散堆床。所述吸附剂也可设置成流化床形式。

[0257] 优选将所述固定床或散堆床置于管或换热器中。

[0258] 通常使待提纯的混合物流经所述固定床或散堆床。

[0259] 空速优选为 0.01-20kg 待提纯的混合物/kg 吸附剂·小时,更优选为 0.05-15kg 待提纯的混合物/kg 吸附剂·小时,最优选为 0.1-10kg 待提纯的混合物/kg 吸附剂·小时。固定床的体积和吸附剂颗粒的尺寸可在宽范围内变化,因此可将其调节至所选的反应条件和工艺参数。

[0260] 然而,所用的固体酸吸附剂的粒度优选为 0.1-10mm,更优选为 0.5-6mm,最优选为 1-4mm,这是因为已发现过大的颗粒具有不利的扩散作用,而过小的颗粒可导致吸附器中的堵塞。所述颗粒优选为球形的。

[0261] 在优选变型中,所述吸附剂在固定床中以转盘排列,尤其是在再生时,这意味着流过两个或更多个交替的固定床,因此可将未使用的固定床再生。

[0262] 压力通常并不重要。然而,优选建立待提纯的混合物呈液体形式的压力。所述压

力通常为 1-10 巴。

[0263] 如上文已描述的那样,所述处理通常在低于 150°C,优选低于 100°C,更优选低于 80°C,尤其优选低于 60°C 的温度下进行。

[0264] 用吸附剂进行的连续处理可在惰性气氛,例如在氮气或氩气下进行。

[0265] 如果需要的话,在连续处理之后,可通过合适的方法,例如通过过滤、离心或沉降从 EDDN 或 EDMN 中移除所述吸附剂或所述吸附剂的一部分,如磨料 (Abrieb)。

[0266] 如果吸附剂的功效随运行时间的延长而降低,则可能必须在一定运行时间之后将吸附剂再生。

[0267] 所述吸附剂可通过用水清洗,优选稀含水酸清洗,更优选首先用水清洗,然后用稀含水酸清洗而再生。优选稀有机酸,更优选乙酸清洗。

[0268] 稀含水酸中的酸浓度优选为 10 重量 % 或更小。

[0269] 优选地,在用水和 / 或含水酸处理之后,通过引入干气体如空气或氮气干燥所述吸附剂。在用干气体干燥期间,优选加热所述吸附剂和 / 或气体。

[0270] 在特别优选的方法变型中,借助在干有机溶剂上通过而干燥所述吸附剂。特别优选使用与随后氢化中所用的溶剂或者在用吸附剂处理期间就已存在的溶剂相同的有机溶剂。所述干有机溶剂优选包含 1 重量 % 或更低的水,更优选 0.5 重量 % 或更低,甚至更优选 0.1 重量 % 或更低,尤其优选 0.05 重量 % 或更低。可使所述干有机溶剂以液体或蒸气形式在所述吸附剂上通过。

[0271] 优选地,获自步骤 c) 的混合物包含 EDDN 和 / 或 EDMN 以及有机溶剂 (在所述有机溶剂存在下用吸附剂进行处理) 和优选存在于水贫化中的任选蒸馏试剂。获自步骤 c) 的混合物可任选包含其他有机溶剂。

[0272] 获自步骤 c) 的混合物的含水量优选低于在用吸附剂处理之前的 EDDN 或 EDMN 混合物的含水量,这是因为吸附剂也具有干燥作用。

[0273] 获自步骤 c) 的混合物的含水量优选为 0.1 重量 % 或更低,更优选为 0.03 重量 % 或更低。

[0274] 可对获自步骤 c) 的 EDDN 或 EDMN 混合物进行提纯;例如,可从 EDDN 或 EDMN 中移除任选添加的有机溶剂。

[0275] 然而,优选将获自 c) 的混合物直接—不进行其他后处理—提供至氢化中。

[0276] 氢化可如下文所述进行。

[0277] 氢化 EDDN 或 EDMN 以获得 TETA 或 DETA

[0278] 氢化 EDDN 或 EDMN 以分别获得 TETA 或 DETA 通常通过使 EDDN 或 EDMN 与氢气在催化剂和有机溶剂存在下反应而进行。

[0279] 如上文所述,EDDN 或 EDMN 的制备优选根据上述选项 a)-d) 之一,更特别地根据该处所述的优选实施方案进行。

[0280] 进一步优选使获自 EDDN 或 EDMN 制备的反应混合物冷却,优选借助闪蒸进行。

[0281] 进一步优选如所述的那样通过贫化低沸化合物 (优选借助闪蒸),随后蒸馏以贫化水 (优选在蒸馏试剂的存在下) 而提纯获自 EDDN 或 EDMN 制备的反应混合物。

[0282] 进一步优选用吸附剂,优选如所述的那样用固体酸吸附剂处理贫化水后的 EDDN 或 EDMN 混合物。

[0283] 引入氢化中的混合物优选包含 EDDN 和 / 或 EDMN。提供至氢化的混合物中的 EDDN 和 / 或 EDDN 比例优选为 5-50 重量 %, 更优选为 8-30 重量 %, 非常优选为 10-20 重量 %。

[0284] 引入氢化中的混合物优选包含在用吸附剂处理时存在的有机溶剂。

[0285] 此外, 引入氢化中的混合物包含优选用于水的蒸馏贫化中的蒸馏试剂。

[0286] 氢气

[0287] TETA 或 DETA 的制备在氢气存在下进行。

[0288] 氢气通常以工业级纯度使用。氢气还可以以含氢气体形式使用, 即添加其他惰性气体如氮气、氦气、氖气、氩气或二氧化碳。所用的含氢气体可例如为重整尾气、炼油厂气等, 如果且条件是这些气体不含任何对所用氢化催化剂有毒的气体, 例如 CO。然而, 优选将纯氢气或基本纯净的氢气用于所述方法中, 例如含量高于 99 重量 % 氢气, 优选高于 99.9 重量 % 氢气, 更优选高于 99.99 重量 % 氢气, 尤其是高于 99.999 重量 % 氢气的氢气。

[0289] 有机溶剂

[0290] TETA 或 DETA 的制备优选在有机溶剂存在下进行。

[0291] 优选所述有机溶剂与在用吸附剂处理时存在的溶剂相同。然而, 也可添加其他溶剂或分离除去在用吸附剂处理期间存在的溶剂和添加新溶剂。作为有机溶剂, 可使用所有可用于制备 EDDN 或 EDMN 的有机溶剂, 尤其使用如优选实施方案所述的有机溶剂。

[0292] 氢化期间的有机溶剂与 EDDN 或 EDMN 的重量比优选为 0.01:1-99:1, 更优选为 0.05:1-19:1, 最优选为 0.5:1-9:1。

[0293] 然而, 非常特别优选所述氢化在 THF 存在下进行, 这是因为在 THF 中可降低呈悬浮模式的催化剂的附聚倾向。更优选地, 所述氢化在足量的 THF 存在下进行, 从而使得氢化期间的 EDDN 和 / 或 EDMN 含量优选为 5-50 重量 %, 更优选为 8-30 重量 %, 最优选为 10-20 重量 %。

[0294] 如上文所述, 进一步优选 EDDN 和 / 或 EDMN 的制备在甲苯存在下进行。

[0295] 水

[0296] EDDN 或 EDMN 的氢化也可在水存在下进行。

[0297] 然而, 优选不提供任何其他的水, 这是因为 EDDN 和 EDMN 在水存在下倾向于分解。

[0298] 优选使用包含基于 EDDN 或 EDMN 为小于 3 重量 %, 优选小于 1 重量 %, 更优选小于 0.5 重量 % 的水, 尤其优选小于 0.3 重量 % 的水的 EDDN 或 EDMN。

[0299] 非常特别优选使用包含基于 EDDN 或 EDMN 为小于 0.1 重量 %, 尤其优选小于 0.03 重量 % 的水的 EDDN 或 EDMN。

[0300] 尤其优选以 EDDN 和 / 或 EDMN 低水含量通过用吸附剂处理 EDDN 和 / 或 EDMN 而获得。

[0301] 添加剂: 碱性化合物

[0302] 在另一优选的方法变型中, 所述氢化在碱性混合物的存在下进行, 优选将所述碱性化合物添加至处于合适溶剂, 例如链烷醇, 如 C₁-C₄链烷醇, 例如甲醇或乙醇, 或者醚, 如环醚, 例如 THF 或二噁烷中的反应混合物中。

[0303] 特别优选添加碱金属或碱土金属氢氧化物或稀土金属氢氧化物的水溶液, 更优选 LiOH、NaOH、KOH 和 / 或 CsOH 的溶液。

[0304] 优选提供足量的碱金属和 / 或碱土金属氢氧化物, 以使得碱金属和 / 或碱土金属

氢氧化物的浓度基于待氢化混合物为 0.005-1 重量%，更优选为 0.01-0.5 重量%，最优选为 0.03-0.1 重量%。

[0305] 然而，所用的碱性化合物还可优选为酰胺和 / 或胺，例如氨和 EDA。

[0306] 该碱性添加剂的添加使得氢化中所形成的副产物如 AEPIP 的量减少。

[0307] 该添加剂的优选实例为氨和乙二胺。

[0308] 这些添加剂的量为 0.01-10mol / 摩尔 EDDN+EDMN。

[0309] 所述碱性添加剂通常可在氢化之前和 / 或期间间歇或连续地提供。

[0310] 催化剂

[0311] 用于将腈官能团氢化成胺的催化剂可为包含一种或多种周期表第 8 过渡族的元素 (Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt)，优选 Fe、Co、Ni、Ru 或 Rh，更优选 Co 或 Ni 作为活性物质的催化剂。

[0312] 这些包括所谓的氧化物催化剂（其包含一种或多种呈其氧化合物形式的活性物质）和所谓的骨架催化剂（也称为 **Raney®** 型；下文也称为阮内催化剂，其通过沥滤（活化）由氢化活性金属和其他组分（优选 Al）构成的合金而获得）。所述催化剂可额外包含一种或多种助催化剂。

[0313] 在特别优选的实施方案中，在 EDDN 和 / 或 EDMN 的氢化中使用阮内催化剂，优选阮内钴或阮内镍催化剂，更优选掺杂有至少一种元素 Cr、Ni 或 Fe 的阮内钴催化剂或掺杂有一种元素 Mo、Cr 或 Fe 的阮内镍催化剂。

[0314] 所述催化剂可以以非负载型催化剂或负载形式使用。所用的载体优选包括金属氧化物如 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 、金属氧化物的混合物或碳（活性碳、炭黑、石墨）。

[0315] 在使用之前，所述氧化物催化剂通过在反应器外或反应器内在含氢气体流中在升高的温度下还原所述金属氧化物而活化。如果所述催化剂在反应器外还原，则此后可借助含氧气流或包埋在惰性材料中来钝化以防止在空气中的不受控的氧化，且能够安全地处理。所用的惰性材料可为有机溶剂如醇，或水或胺，优选反应产物。活化的一个例外是骨架催化剂的活化，这可通过用含水碱沥滤而活化，例如如 EP-A1209146 所述。

[0316] 根据所实施的工艺（悬浮氢化、流化床工艺、固定床氢化），所述催化剂以粉末、碎裂材料或成型体（优选挤出物或片剂）形式使用。

[0317] 特别优选的固定床催化剂是 EP-A1742045 中所公开的掺杂有 Mn、P 和碱金属 (Li、Na、K、Rb、Cs) 的非负载型钴催化剂。这些催化剂的催化活性组合物在用氢气还原之前含有 55-98 重量%，尤其是 75-95 重量%的钴，0.2-15 重量%的磷，0.2-15 重量%的锰以及 0.05-5 重量%的碱金属，尤其是钠，在每种情况下以氧化物计算。

[0318] 其他合适的催化剂是 EP-A963975 中所公开的催化剂，其催化活性组合物在用氢气处理之前包含 22-40 重量%的 ZrO_2 ；1-30 重量%的铜的氧化合物，以 CuO 计算；15-50 重量%的镍的氧化合物，以 NiO 计算，其中 Ni:Cu 的摩尔比大于 1；15-50 重量%的钴的氧化合物，以 CoO 计算；0-10 重量%的铝和 / 或锰的氧化合物，分别以 Al_2O_3 或 MnO_2 计算；且不含钼的氧化合物，例如该文献中所公开的催化剂 A 具有如下组成：33 重量%的 Zr，以 ZrO_2 计算；28 重量%的 Ni，以 NiO 计算；11 重量%的 Cu，以 CuO 计算；以及 28 重量%的 Co，以 CoO 计算。

[0319] 此外合适的是 EP-A696572 中所公开的催化剂，其催化活性组合物在用氢气还原

之前包含 20-85 重量 % 的 ZrO_2 ; 1-30 重量 % 的铜的氧化合物, 以 CuO 计算; 30-70 重量 % 的镍的氧化合物, 以 NiO 计算; 0.1-5 重量 % 的钼的氧化合物, 以 MoO_3 计算; 和 0-10 重量 % 的铝和 / 或锰的氧化合物, 分别以 Al_2O_3 或 MnO_2 计算。例如, 该文献中所具体公开的催化剂具有以下组成: 31.5 重量 % 的 ZrO_2 、50 重量 % 的 NiO 、17 重量 % 的 CuO 和 1.5 重量 % 的 MoO_3 。同样合适的是 W0-A-99/44984 中所公开的催化剂, 其包含: (a) 铁或基于铁的化合物或其混合物; (b) 基于 (a) 为 0.001-0.3 重量 % 的助催化剂, 所述助催化剂基于选自 Al、Si、Zr、Ti、V 的 2、3、4 或 5 种元素; (c) 基于 (a) 为 0-0.3 重量 % 的基于碱金属和 / 或碱土金属的化合物; 和 (d) 基于 (a) 为 0.001-1 重量 % 的锰。

[0320] 就悬浮工艺而言, 优选使用阮内催化剂。在阮内催化剂中, 活性催化剂作为“金属海绵”由二元合金 (镍、铁、钴与铝或硅) 通过用酸或碱沥滤出一种配对而制备。初始合金配对的残余物通常具有协同作用。

[0321] 用于氢化 EDDN 和 / 或 EDMN 的阮内催化剂优选由钴或镍, 更优选钴, 和能溶于碱中的其他合金组分的合金制备。在这种可溶性合金组分中, 优选使用铝, 然而也可使用其他组分如锌和硅或这些组分的混合物。

[0322] 为了活化阮内催化剂, 用碱完全或部分萃取所述可溶性合金组分, 为此可使用例如氢氧化钠水溶液。然后可例如用水或有机溶剂清洗所述催化剂。

[0323] 单种或数种其他元素可作为助催化剂存在于所述催化剂中。助催化剂的实例为周期表 IB、VIB 和 / 或 VIII 过渡族的金属, 如铬、铁、钼、镍、铜等。

[0324] 通过沥滤出可溶性组分 (通常为铝) 来活化所述催化剂可在反应器自身中或在引入所述反应器之前进行。预活化的催化剂是空气敏感的和引火的, 因此通常在介质, 例如水、有机溶剂或在存在于随后氢化中的物质 (溶剂、反应剂、产物) 下储存和处理, 或者包埋至在室温下为固体的有机化合物中。

[0325] 在优选实施方案中, 使用阮内钴骨架催化剂, 其由 Co/Al 合金通过用碱金属氢氧化物 (例如氢氧化钠) 水溶液沥滤、随后用水清洗而获得, 且优选包含至少一种元素 Fe、Ni、Cr 作为助催化剂。

[0326] 该优选的阮内 Co 催化剂除钴之外通常还包含 1-30 重量 % 的 Al, 特别是 2-12 重量 % 的 Al, 非常特别地 3-6 重量 % 的 Al; 0-10 重量 % 的 Cr, 特别是 0.1-7 重量 % 的 Cr, 非常特别地 0.5-5 重量 % 的 Cr, 尤其是 1.5-3.5 重量 % 的 Cr; 0-10 重量 % 的 Fe, 特别是 0.1-3 重量 % 的 Fe, 非常特别地 0.2-1 重量 % 的 Fe; 和 / 或 0-10 重量 % 的 Ni, 特别是 0.1-7 重量 % 的 Ni, 非常特别地 0.5-5 重量 % 的 Ni, 尤其是 1-4 重量 % Ni, 其中重量数据各自基于催化剂的总重量。

[0327] 所述氢化中所用的催化剂可有利地例如为获自 W. R. Grace & Co 的“Raney 2724”骨架钴催化剂。该催化剂具有如下组成: Al: 2-6 重量 %, Co: ≥ 86 重量 %, Fe: 0-1 重量 %, Ni: 1-4 重量 %, Cr: 1.5-3.5 重量 %。

[0328] 再生—通用

[0329] 在活性和 / 或选择性降低的情况下, 用于 EDDN 或 EDMN 与氢气的反应中的催化剂可任选通过本领域人员所已知的方法再生, 例如如 W099/33561 和其中所引用的文献所公开的那样。

[0330] EP892777 公开了在 150-400°C 的温度和 0.1-30MPa 的压力下用氢气再生失活的阮

内催化剂 2-48 小时,在此期间有利地在实际再生之前用所述体系中所存在的溶剂,尤其是用氨清洗所述催化剂。

[0331] W02008/104553 公开了可再生用于氢化 TETA 或 DETA 的催化剂。为了进行再生,应使用 W099/33561 的方法。

[0332] W099/33561 公开了一种再生阮内催化剂的方法,其中首先从反应介质中移除该催化剂并用具有高于 0.01mol/kg 碱性离子浓度的碱性水溶液处理所移除的催化剂,且任选在氢气存在下将该混合物在低于 130℃ 的温度下保持 1-10 小时。随后,用水或碱性溶液清洗所述催化剂直至洗水的 pH 值为 12-13。

[0333] 所述催化剂的再生可在实际反应器中(原位)或在卸载的催化剂(非原位)上进行。在固定床工艺的情况下,优选原位再生。

[0334] 在悬浮工艺中,同样优选原位再生。

[0335] 在这种情况下,通常使全部催化剂再生。

[0336] 再生通常在短暂的停车期间内进行。

[0337] 液态氨和氢气再生

[0338] 在特别优选的实施方案中,阮内催化剂通过用液态氨和氢气处理该阮内催化剂而再生。在这种情况下,再生应能借助简单的技术措施进行。此外,再生应在最短的时间要求下进行以缩短由于催化剂再生所导致的停车时间。此外,再生应能基本上完全恢复所用催化剂的活性。

[0339] 因此,该特别优选的实施方案涉及一种使在 EDDN 或 EDMN 与氢气的反应中所用的阮内催化剂再生的方法,其包括用含水量低于 5 重量%的液态氨且用分压为 0.1-40MPa 的氢气在 50-200℃ 的温度下处理所述催化剂至少 0.1 小时。

[0340] 在该优选的实施方案中,使上述掺杂和未掺杂的阮内催化剂再生。

[0341] 特别优选使用 EDDN 或 EDMN 与氢气的反应中所用的那些阮内催化剂。

[0342] 尤其优选将该优选实施方案用于再生阮内 Co。

[0343] 为了进行再生,用氨处理所述阮内催化剂。

[0344] 在该特别优选的实施方案中,所用的氨包含小于 5 重量%,优选小于 3 重量%,最优选小于 1 重量%的水。该“无水”氨为商业上可广泛获得的产品。

[0345] 再生可在所有可用于氢化 EDDN 或 EDMN 以获得 TETA 或 DETA 的反应器中进行,所述反应器如下文和上文所述。例如,氢化可在搅拌式反应器、喷射回路反应器、喷嘴反应器、鼓泡塔反应器、管式反应器或壳管式反应器中进行,或者在该类相同或不同的反应器的级联中进行。氢化可连续或间歇进行。

[0346] 在间歇模式中,在用氨处理之前优选将所述反应器清空,例如通过从所述反应器中移除反应器内容物,例如泵出或排空。反应器的清空应基本上完全。优选应排出或泵出超过 80 重量%,更优选超过 90 重量%,非常优选超过 95 重量%的反应器内容物。

[0347] 在连续模式中,优选中断反应物的供应,且代之以提供液态氨。

[0348] 在连续模式中,液态氨还可来源于反应器内的缩合反应,例如来源于 EDA 缩合获得 AEPIP 的反应。

[0349] 在该特别优选的实施方案中,在 50-350℃,优选 150-300℃,更优选 200-250℃ 的温度下用液态氨处理所述催化剂。

[0350] 处理时间优选为 0.1-100 小时,优选为 0.1-10 小时,更优选为 0.5-5 小时。

[0351] 所提供的氨与催化剂量的重量比优选为 1:1-1000:1,更优选为 50:1-200:1。

[0352] 此外,优选在用氨处理期间循环所述氨,例如通过泵送循环或者优选通过搅拌。

[0353] 在特别优选的实施方案中,用氨对所述催化剂进行的处理在氢气存在下进行。用氨进行处理中的氢气分压优选为 1-400 巴,更优选为 5-300 巴。

[0354] 在特别优选的实施方案中,液态氨中的阴离子浓度小于 0.01mol/kg,甚至更优选小于 0.0099mol/kg,尤其优选小于 0.005mol/kg。

[0355] 在用氨处理之后,可将氨从所述催化剂中移除。这例如通过清空反应器和 / 或通过中断氨供应而实现。

[0356] 在用液态氨处理所述阮内催化剂之前和之后,可用有机溶剂和 / 或水洗涤所述阮内催化剂一次或超过一次。

[0357] 然而,在移除氨之后或在中断氨供应之后,并非绝对必须用有机溶剂和 / 或水处理所述催化剂,这是因为氨在随后的氢化期间不具有破坏性且可从反应器中连续排出。

[0358] 氢化反应条件

[0359] TETA 或 DETA 通常通过使 EDDN 或 EDMN 与氢气在氢化催化剂和有机溶剂存在下反应而制备。

[0360] 温度通常为 60-150℃,优选为 80-140℃,尤其为 100-130℃。

[0361] 氢化中所存在的压力通常为 5-400 巴,优选为 60-325 巴,更优选为 100-280 巴,尤其优选为 170-240 巴。

[0362] 在特别优选的实施方案中,在使用阮内催化剂的情况下,氢化中的压力为 170-240 巴,这是因为在该压力范围内可减少 AEPIP 的形成。AEPIP 的形成可加速所述催化剂的失活。

[0363] 因此,所述特别优选的实施方案涉及通过使 EDDN 和 / 或 EDMN 与氢气在催化剂存在下反应而制备 TETA 和 / 或 DETA,其中所用的催化剂为阮内型催化剂且氢化中的压力为 170-240 巴。

[0364] 在优选实施方案中,将 EDDN 或包含 EDDN 的氨基腈混合物以不高于氢化中 EDDN 和任选的氨基腈混合物的其他组分与氢气反应的比率的比率供入氢化中。

[0365] 在 EDDN 氢化为 TETA 中,每摩尔 EDDN 通常需要至少 4 摩尔氢气。

[0366] 在 EDMN 氢化为 DETA 中,每摩尔 EDMN 通常需要至少 2 摩尔氢气。

[0367] 反应器

[0368] EDDN 或 EDMN 与氢气在催化剂存在下的反应可在适于催化的常规反应容器中以固定床、流化床或悬浮模式连续、半连续或间歇进行。适于实施氢化的反应容器为其中 EDDN 或 EDMN 以及催化剂与氢气的接触可在压力下进行的那些。

[0369] 以悬浮模式进行的氢化可在搅拌式反应器、喷射回路反应器、喷嘴反应器、鼓泡塔反应器中进行,或者在该类相同或不同的反应器的级联中进行。

[0370] 固定床催化剂上的氢化优选在一个或多个管式反应器或者壳管式反应器中进行。

[0371] 腈基的氢化在释放出热量下进行,所述热量通常必须除去。热量可通过安装的传热表面、冷却夹套或围绕该反应器的回路中的外部换热器除去。氢化反应器或氢化反应器级联可在直路中运行。或者,循环模式也是可能的,其中将反应器出料的一部分再循环至反

应器入口中,其中优选事先不对循环料流进行后处理。

[0372] 更特别地,所述循环料流可借助外部换热器以简单和廉价的方式冷却,因此可移除反应热。

[0373] 所述反应器还可绝热运行。在所述反应器绝热运行的情况下,可通过冷却进料或通过提供“冷”有机溶剂而限制反应混合物的温升。

[0374] 由于在这种情况下所述反应器本身不需要冷却,因此简单和廉价的设计是可能的。一种替代方案是冷却的壳管式反应器(仅在固定床的情况下)。还可设想的是所述两种模式的组合。在这种情况下,优选将固定床反应器与悬浮反应器的下游相连。

[0375] 催化剂的设置

[0376] 可将所述催化剂置于固定床中(固定床模式)或悬浮于所述反应混合物中(悬浮模式)。

[0377] 悬浮模式

[0378] 在特别优选的实施方案中,将所述催化剂悬浮于待氢化的反应混合物中。

[0379] 氢化催化剂在所选溶剂中的沉降速率应当低从而可使所述催化剂有效地保持悬浮。

[0380] 因此,以悬浮模式使用的催化剂的粒度优选为 $0.1\text{--}500\ \mu\text{m}$, 尤其为 $1\text{--}100\ \mu\text{m}$ 。

[0381] 如果 EDDN 或 EDMN 的氢化以悬浮模式连续进行,则优选将 EDDN 或 EDMN 连续提供至所述反应器中且从所述反应器中连续移除包含氢化产物 TETA 和 DETA 的料流。

[0382] 在间歇悬浮模式的情况下,将 EDDN 或 EDMN 任选与有机溶剂一起作为初始进料引入。

[0383] 在间歇悬浮模式的情况下,催化剂的量基于全部反应混合物优选为 1-60 重量%,更优选为 5-40 重量%,非常优选为 20-30 重量%。

[0384] 在间歇悬浮模式的情况下,在所述反应器中的停留时间优选为 0.1-6 小时,更优选为 0.5-2 小时。

[0385] 在连续悬浮模式的情况下,在所述反应器中的停留时间优选为 0.1-6 小时,更优选为 0.5-2 小时。

[0386] 在连续悬浮模式的情况下,所述催化剂上的空速优选为 $0.1\text{--}10\text{kgEDDN+EDMN/kg 催化剂}\cdot\text{小时}$, 优选为 $0.5\text{--}5\text{kg EDDN+EDMN/kg 催化剂}\cdot\text{小时}$ 。

[0387] 在特别优选的实施方案中,所述催化剂上的空速基于该催化剂表面积优选为 $10^6\text{--}10^4\text{kg EDDN+EDMN/m}^2\text{催化剂表面积}\cdot\text{小时}$, 其中所述催化剂表面积通过 BET 法(DIN66131)测定。所述催化剂上的空速基于该催化剂表面积更优选为 $0.25\cdot 10^5\text{--}5\cdot 10^5\text{kg EDDN+EDMN/m}^2\text{催化剂表面积}\cdot\text{小时}$, 最优选为 $0.5\cdot 10^5\text{--}2\cdot 10^5\text{kg EDDN+EDMN/m}^2\text{催化剂表面积}\cdot\text{小时}$ 。

[0388] 因此,所述特别优选的实施方案涉及通过使 EDDN 和 / 或 EDMN 与氢气在处于悬浮液中的催化剂存在下反应而制备 TETA 和 / 或 DETA, 其中所述催化剂上的空速基于该催化剂表面积为 $10^6\text{--}10^4\text{kg EDDN+EDMN/m}^2\text{催化剂表面积}\cdot\text{小时}$, 其中催化剂表面积通过 BET 法测定。

[0389] 如果所述反应以悬浮模式在搅拌式反应器中进行,则经由搅拌器的功率输入优选为 $0.1\text{--}100\text{KW/m}^3$ 。

[0390] 废催化剂可通过过滤、离心或错流过滤除去。可能必须通过添加新鲜催化剂补偿由于磨损和 / 失活所造成的催化剂初始量的损失。

[0391] 固定床模式

[0392] 在另一较不优选的实施方案中,将所述催化剂置于固定床中。

[0393] 在于固定床反应器如管式反应器或壳管式反应器中的连续氢化中,所述催化剂上的空速优选为 0.1-10kg EDDN+EDMN/kg 催化剂·小时,更优选为 0.5-5kg EDDN+EDMN/kg 催化剂·小时。

[0394] 在特别优选的实施方案中,所述催化剂上的空速基于催化剂表面积优选为 10^{-6} - 10^{-4} kg EDDN+EDMN/m²催化剂表面积·小时,其中所述催化剂表面积通过 BET 法 (DIN66131) 测定。所述催化剂上的空速基于该催化剂表面积更优选为 $0.25 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-5}$ kg EDDN+EDMN/m²催化剂表面积·小时,最优选为 $0.5 \cdot 10^{-5}$ - $2 \cdot 10^{-5}$ kg EDDN+EDMN/m²催化剂表面积·小时。

[0395] 因此,特别优选的实施方案涉及通过使 EDDN 和 / 或 EDMN 与氢气在处于固定床中的催化剂存在下反应而制备 TETA 和 / 或 DETA,其中所述催化剂上的空速基于该催化剂表面积为 10^{-6} - 10^{-4} kg EDDN+EDMN/m²催化剂表面积·小时,其中所述催化剂表面积通过 BET 法测定。

[0396] 在固定床催化剂的情况下,其通常以液相模式或滴流模式与 EDDN 或 EDMN 接触。

[0397] 反应出料

[0398] 氢化的反应出料通常还包含其他较高沸点和较低沸点的有机物质作为副产物,例如甲胺、AEPIP、PIP 或 TEPA,或者在氢化之前或期间提供的碱性化合物或添加剂,例如碱金属氢氧化物、醇盐、酰胺、胺和氨。

[0399] 所述氢化出料优选进一步包含在氢化期间存在的有机溶剂,优选也存在于用吸附剂,尤其是 THF 处理期间的有机溶剂。

[0400] 所述反应出料优选进一步包含蒸馏试剂,尤其是甲苯,其优选在 EDDN 或 EDMN 制备后用于水的蒸馏贫化中。

[0401] 所述反应出料通常还包含少量水。

[0402] 一般而言,存在于氢化出料中的水量对应于来源于 EDDN 或 EDMN 制备和优选的后处理的量。

[0403] 提纯 (通用)

[0404] 在氢化之后,可任选进一步对氢化出料进行提纯。

[0405] 所述催化剂可通过本领域技术人员所已知的方法移除。

[0406] 一般而言,在移除所述催化剂之后,移除氢化期间所存在的氢气。

[0407] 氢气的移除

[0408] 氢气优选通过将实施氢化时的压力降至氢气为气态,而所述反应出料中的其他组分处于液相中的值而移除。在容器中,优选将所述反应出料由优选为 60-325 巴,更优选为 100-280 巴,最优选为 170-240 巴的氢化压力减压至 5-50 巴的压力。在所述容器的顶部获得包含或不包含氨的氢气和少量蒸发的低沸化合物如 THF。可将氢气和任何氨再循环至 EDDN 或 EDMN 的氢化中。例如可冷凝并回收 THF。或者,THF 可通过用高沸点溶剂如甲苯或 TETA 洗涤废气而回收。

[0409] 有机溶剂的移除

[0410] 所述反应出料中所存在的有机溶剂通常同样通过蒸馏移除。

[0411] 更特别地,主要产物(TETA 或 DETA)可通过本领域技术人员所已知的方法一起或单独从反应产物中分离。如果将所述两种主要产物例如通过蒸馏一起分离,则随后可将它们分离成该两种单独的产物。因此,最终获得纯 TETA 和纯 DETA。其他杂质、副产物或其他亚乙基胺如 TEPA 或 PIP 同样可通过本领域技术人员所已知的方法从特定产物中移除。任选地,也可将 TETA 与少量形成的二氨乙基哌嗪或哌嗪基乙基乙二胺一起分离。

[0412] 优选通过蒸馏对获自 EDDN 氢化的氢化出料进行后处理。

[0413] THF 的移除

[0414] 当所述氢化出料包含 THF 时,优选将 THF 再循环至所述方法中。更特别地,优选将存在于氢化中的 THF 再次用于用吸附剂对 EDDN 和 / 或 EDMN 进行的处理中。

[0415] 然而,此时必须将 THF 以基本上无水的形式再循环,这是因为已发现在用吸附剂进行处理期间少量水可降低所述吸附剂的吸附容量,且可将导致不希望的副反应的极性杂质引入 EDDN 或 EDMN 的氢化中。然而,THF 和水形成低沸共沸物。

[0416] 如果所述氢化出料包含 THF,则水和 THF 的移除可例如以两种压力蒸馏的形式进行。

[0417] 在特别优选的实施方案中,THF 通过分离在 EDDN 或 EDMN 与氢气在 THF 和催化剂存在下的反应中获得的且包含 TETA 或 DETA 和水、含有或不含沸点高于和低于 TETA 或 DETA 的有机化合物的反应出料而移除,其中:

[0418] i) 将移除氢气后的反应出料提供至蒸馏塔 DK1 中,在所述蒸馏塔 DK1 中经由塔顶移除 THF/ 水共沸物,其中所述共沸物还可包含其他沸点低于 TETA 或 DETA 的有机化合物;且其中移除包含 TETA 或 DETA 的塔底产物,和

[0419] ii) 将获自步骤 i) 的塔底产物通入蒸馏塔 DK2 中,经由塔顶移除 THF,在塔底取出包含 TETA 或 DETA 的料流,和

[0420] iii) 使在塔 DK1 顶部取出的获自 i) 的料流冷凝,并将基本不与水混溶的有机溶剂以使得发生相分离的量供入冷凝物或所述冷凝物的一部分中,将由此获得的混合物在相分离器中分离,其中将所形成的包含 THF 和基本不与水混溶的有机溶剂的有机相再循环至塔 DK1 中,并排出水相。

[0421] 在特别优选的实施方案中,首先从所述反应出料中移除氢气。

[0422] 如上所述,氢气的移除优选通过将实施氢化时的压力降低至氢气为气态,而所述反应出料中的其他组分处于液相中时的压力而进行。所述反应出料优选在容器中由优选为 60-325 巴,更优选为 100-280 巴,最优选为 170-240 巴的氢化压力减压至 5-50 巴的压力。在所述容器的顶部获得含有或不含有氨的氢气和少量蒸发的低沸化合物如 THF。可将氢气和任何氨再循环至 EDDN 或 EDMN 的氢化中。THF 可冷凝并回收。或者,THF 可通过用较高沸点的溶剂如甲苯或 TETA 洗涤废气而回收。

[0423] 在特别优选的实施方案中,在移除氢气之后,将所述反应出料提供至塔 DK1 中。

[0424] 为此,优选将减压后保持液体形式的反应出料的一部分通入塔 DK1 中。

[0425] 根据所用塔的分离性能,蒸馏塔的精确运行条件可由本领域技术人员参考引入所述蒸馏塔中的组分的已知蒸气压和蒸发平衡以常规方式通过常规计算方法确定。

- [0426] 所述塔优选构造为板式塔。
- [0427] 板式塔中存在其上发生传质的塔内中间塔板。不同塔板类型的实例为筛板、槽形泡罩塔板、穿流塔板、泡罩塔板或浮阀塔板。
- [0428] 所述塔优选具有汽提段和精馏段。然而,其也可仅具有汽提段。
- [0429] 理论塔板数通常为 5-30,优选为 10-20。
- [0430] 优选对所述塔的压力加以选择以建立 100-250℃的塔底温度。
- [0431] 塔顶压力优选为 1-30 巴,更优选为 3-25 巴。
- [0432] 一般而言,冷凝器的操作温度为 30-70℃,优选为 35-50℃。
- [0433] 一般而言,低沸化合物如氨或甲胺不冷凝且作为气态料流排出。随后可将该料流送至焚烧。
- [0434] 在所述冷凝器中,所得的冷凝物主要为所移除的水和 THF 的共沸物。
- [0435] 在特别优选的实施方案中,将有机溶剂供入所述冷凝物或所述冷凝物的一部分中,所述溶剂基本不与水混溶且在塔 DK1 中的蒸馏条件下具有比所形成的且在塔顶部取出的 THF/ 水共沸物更高的沸点。
- [0436] 就本发明而言,基本不与水混溶的有机溶剂应理解为意指其中可溶解少于 500 重量 ppm 水的那些有机溶剂。
- [0437] 优选的基本不与水混溶的有机溶剂为甲苯、正庚烷、正辛烷、正壬烷等。
- [0438] 特别优选使用基本不与水混溶且还为 EDDN 或 EDMN 制备中的优选溶剂的那些有机溶剂。
- [0439] 非常特别优选使用甲苯,这是因为其已优选用于 EDDN 或 EDMN 的制备中。
- [0440] 通常对所供入的基本不与水混溶的有机溶剂量加以选择从而发生相分离,且各相可借助常规技术措施如在相分离容器中分离而分离。
- [0441] 所供入的基本不与水混溶的有机溶剂与冷凝物的重量比优选为 0.1:1-10:1,更优选为 0.5:1-5:1,最优选为 0.8:1-2:1。
- [0442] 优选将由由此获得的冷凝物和基本不与水混溶的有机溶剂的混合物通入相分离器中,在该相分离器中将其分离成水相以及包含 THF 和基本不与水混溶的溶剂的相。
- [0443] 优选将包含 THF 和基本不与水混溶的溶剂的相再循环至塔 DK1 的上部区域,优选再循环至塔 DK1 的顶部。
- [0444] 优选将整个包含 THF 和基本不与水混溶的有机溶剂的相再循环至塔 DK1 的上部区域。
- [0445] 由于通过添加基本不与水混溶的有机溶剂且随后相分离而在塔顶移除水,因此可获得仅包含少量水的塔底出料。所述塔底出料优选包含小于 1 重量%,更优选小于 1000 重量 ppm,更优选小于 200 重量 ppm 的水。
- [0446] 塔 DK1 的塔底出料还包含 TETA 或 DETA、THF、基本不与水混溶的溶剂,其含有或不含其他有机溶剂(来源于脱水和相分离)以及通常的有机副产物如 PIP、AEPIP 和 TEPA。
- [0447] 在特别优选的实施方案中,将塔 DK1 的塔底产物通入蒸馏塔 DK2 中,在该塔中将 THF 经由塔顶移除,且在塔底取出包含 TETA 或 DETA 和基本不与水混溶的溶剂(含有或不含额外的甲苯)的料流。
- [0448] 根据所用塔的分选性能,所述蒸馏塔的精确定运行条件可由本领域技术人员参考引

入所述蒸馏塔中的组分的已知蒸气压力和蒸发平衡以常规方式通过常规计算方法确定。

[0449] 所述塔优选构造成板式塔。

[0450] 板式塔中存在其上发生传质的塔内中间塔板。不同塔板类型的实例为筛板、槽形泡罩塔板、穿流塔板、泡罩塔板或浮阀塔板。

[0451] 所述塔优选仅具有汽提段。

[0452] 理论塔板数通常为 5-30, 优选为 10-20。

[0453] 塔顶压力更优选为 200 毫巴至 5 巴, 更优选为 500 毫巴至 2 巴。

[0454] 优选在塔底建立高于 THF 蒸发温度的温度, 从而将 THF 基本上完全转化为气相。

[0455] 特别优选在塔底建立 100-250°C 的温度。

[0456] 蒸馏塔 DK2 的冷凝器通常在使 THF 的主要部分在适当的塔顶压力下冷凝的温度下运行。一般而言, 所述冷凝器的运行温度为 30-70°C, 优选为 35-50°C。

[0457] 在所述冷凝器中获得了基本上包含 THF 的冷凝物。该 THF 优选包含小于 200 重量 ppm, 更优选小于 100 重量 ppm 的水, 因此其特别适于再循环至反应出料的后处理或 EDDN 或 EDMN 制备中。因此可在 EDDN 或 EDMN 氢化和 EDDN 或 EDMN 制备之间形成集成体系, 这降低了所需的有机溶剂量。

[0458] 塔 DK2 顶部的冷凝物除 THF 之外, 还包含痕量的基本不与水混溶的有机溶剂。然而, 如上所述, 也可将所述冷凝物再循环至 EDDN 或 EDMN 后处理中, 这是因为如上所述这些溶剂同样是该步骤中的优选有机溶剂。然而, 优选所述冷凝物中的基本不与水混溶的有机溶剂的量通过在塔顶连接上游预冷凝器而减少, 所述冷凝器在 80-150°C, 优选 100-130°C 的温度下运行。或者, 可增加塔 DK2 精馏段中的塔板数和 / 或可将一部分冷凝物的作为回流引入所述塔中。然而, 还可通过冷却塔 DK2 的进料和 / 或调节塔 DK2 的塔底温度而降低塔顶蒸馏物中的基本不与水混溶的有机溶剂的比例, 从而使得仅少量水不混溶性有机溶剂转化为气相。

[0459] 在塔 DK2 的塔底通常获得包含 TETA 或 DETA、甲苯和通常的副产物 AEPIP、PIP 和 TEPA 的塔底产物。

[0460] 在另一特别优选的实施方案中, 在再循环至所述工艺之前, 尤其是在再循环至吸附剂步骤之前, 用分子筛对 THF 进一步脱水, 其中所述 THF 通过双压力蒸馏获得或者根据特别优选的实施方案在塔 DK2 的顶部获得。所述分子筛优选具有小于 4A 的孔径, 从而仅保留水和氨, 而不保留其他胺如甲胺和乙胺。因此提高了作为用于移除水的吸附剂的分子筛的吸附容量。塔底产物的后处理

[0461] 所述塔底出料可通过常规方法进一步后处理并分离成单独的组分。

[0462] 在优选实施方案中, 将 DK2 的塔底产物通入塔 DK3 中, 其中在塔顶取出主要包含甲苯和 / 或所述基本不与水混溶的溶剂的料流, 而取出的塔底产物为主要包含 TETA 或 DETA、AEPIP 和通常的副产物的 PIP、AEPIP 和 TEPA 的料流。

[0463] 根据所用塔的分性能, 所述蒸馏塔的精运行条件可由本领域技术人员参考引入所述蒸馏塔中的组分的已知蒸气压和的蒸发平衡以常规方式通过常规计算方法确定。

[0464] 所述蒸馏塔优选具有用于提高分离性能的内件。所述蒸馏内件可例如以结构化填料, 例如金属片填料如 Mellapak250Y 或 Montz Pak、B1-250 型存在。也可存在具有较低或增大的比表面积的填料, 或者可使用织物填料或具有不同几何形状的填料如 Mellapak252Y。

例如与浮阀塔板相比,在使用这些蒸馏内件的情况下的有利之处是低压降和低比持液量。所述内件可存在于一个或多个床中。

[0465] 所述塔优选具有汽提段和精馏段。

[0466] 优选将塔 DK2 的塔底出料提供至所述蒸馏塔理论塔板的 30-90% 之间的空间区域(从塔底数),更优选提供所述至蒸馏塔理论塔板的 50-80% 之间的空间区域。例如,进料可稍高于理论塔板的中部。最佳进料点可由本领域技术人员使用常规计算工具确定。

[0467] 理论塔板数通常为 3-25,优选为 5-15。

[0468] 特别优选在该塔的底部建立 100-250℃ 的温度。

[0469] 塔顶压力优选为 10 毫巴至 1 巴,更优选为 30-500 毫巴。

[0470] 所述蒸馏塔的冷凝器通常在使甲苯和 / 或所述基本不与水混溶的溶剂的主要部分在适当的塔顶压力下冷凝的温度下运行。一般而言,所述冷凝器的运行温度为 30-70℃,优选为 35-50℃。

[0471] 在所述冷凝器中,获得了基本上包含甲苯和 / 或所述基本不与水混溶的有机溶剂的冷凝物。可将由此获得的甲苯和 / 或基本不与水混溶的有机溶剂再循环至所述工艺中,例如将其供入塔 DK1 的冷凝物中。然而,也可将甲苯和 / 或基本不与水混溶的有机溶剂提供至 EDDN 或 EDMN 后处理中,例如闪蒸的上游。以此方式可获得经济上可行的集成体系。

[0472] 在塔 DK3 的底部通常获得包含 TETA 或 DETA 以及通常的副产物 AEPIP、PIP 和 TEPA 的料流。

[0473] 该塔底出料可通过常规方法进一步后处理并分离成单独的组分。

[0474] 在优选实施方案中,将塔 DK3 的塔底出料通入塔 DK4 中,其中在塔顶获得 PIP、AEPIP 和 DETA 的混合物,在塔底获得戊胺如 TEPA 和其他高沸化合物的混合物,而纯度高于 99 重量 % 的 TETA 料流作为侧取取出。

[0475] 根据所用塔的分性能,所述蒸馏塔的精运行条件可由本领域技术人员参考引入所述蒸馏塔中的组分的已知蒸气压和蒸发平衡以常规方式通过常规计算方法确定。

[0476] 所述蒸馏塔优选具有用于提高分离性能的内件。所述蒸馏内件可例如以结构化填料,例如金属片填料如 Mellapak250Y 或 Montz Pak、B1-250 型存在。也可存在具有较低或增大的比表面积的填料,或者可使用织物填料或具有其他几何形状的填料如 Mellapak252Y。例如与浮阀塔板相比,在使用这些蒸馏内件的情况下的有利之处是低压降和低比持液量。所述内件可存在于一个或多个床中。

[0477] 所述塔优选具有汽提段和精馏段。

[0478] 优选将塔 DK3 的塔底出料提供至所述蒸馏塔理论塔板的 30%-90% 之间的空间区域(从塔底数),更优选提供至所述蒸馏塔理论塔板的 50%-80% 之间的空间区域。例如,进料可稍高于理论塔板的中部。最佳进料点可由本领域技术人员使用常规计算工具确定。

[0479] 理论塔板数通常为 5-30,优选为 10-20。

[0480] 塔顶压力更优选为 1-400 毫巴,更优选为 5-300 毫巴。

[0481] 在塔底处,优选建立高于甲苯蒸发温度的温度从而将甲苯基本上完全转化为气相。

[0482] 特别优选在塔底建立 150-250℃ 的温度。

[0483] 所述蒸馏塔的冷凝器通常优选在 30-70℃,更优选在 35-50℃ 的温度下运行。

[0484] 在所述冷凝器中获得了基本上包含 DETA、PIP 和 AEPIP 的混合物的冷凝物。

[0485] 可将所述冷凝物的一部分作为回流再循环至塔 DK4 中。将优选 5-40 重量 %, 更优选 10-25 重量 % 的冷凝物作为回流再循环至塔 DK4 中。

[0486] 在塔 DK4 的底部通常获得基本上包含戊胺如 TEPA 和其他高沸化合物的混合物的料流。

[0487] TETA 作为侧取料流取出。所述侧取料流优选在低于塔 DK4 的塔底料流的进料管, 优选在该蒸馏塔理论塔板的 10%-60%, 更优选 15-35% (从塔底数) 的范围内取出。所述侧取优选包含超过 99 重量 %, 更优选超过 99.5 重量 % 的 TETA。

[0488] 由本发明方法和优选实施方案制备的 TETA 或 DETA 通常具有高质量, 因此特别适于进一步反应, 例如与环氧化合物反应以制备环氧树脂, 或者与酸反应以制备酰胺和聚酰胺。

[0489] 因此, 本发明还进一步提供一种制备环氧树脂或酰胺或聚酰胺的方法, 其包括在第一步骤中根据本发明制备 TETA 和 / 或 DETA, 且在第二步骤中将由此获得的 TETA 或 DETA 转化为环氧树脂、酰胺或聚酰胺。

[0490] 将参照附图对本发明优选的实施方案进行详细描述。

[0491] 图 1 显示了由 FA(1)、EDA(2) 和 HCN(5) 制备 EDDN 或 EDMN, 其中首先将 FA(1) 和 EDA(2) 转化成 EDFA 和 / 或 EDMFA(4), 然后使后者与 HCN(5) 反应以获得 EDDN 或 EDMN。

[0492] 优选的工艺参数可通过上文描述推断。首先, 将 FA(1) 与 EDA(2) 混入回路反应器 (I) 的回路。在所述回路反应器中, 使 FA(1) 与 EDA(2) 反应以获得 EDFA 和 / 或 EDMFA。排出所述回路反应器的反应器内容物的一部分 (3) 并通入管式反应器 (II) 中。使管式反应器 (II) 的出料 (4) 与 HCN(5) 和甲苯 (6) 在管式反应器 (III) 入口处的混合点混合并使其通过管式反应器 (III)。

[0493] 在管式反应器 (III) 的出口处, 使排出的反应混合物 (7) 在减压阀中减压。使所形成的主要包含水和甲苯的气相 (8) 在冷凝器 (V) 中冷凝。将未冷凝的组分 (9), 如氨、HCN、甲醇或 CO₂ 从所述工艺中排出。将在冷凝器 (V) 中冷凝的冷凝物 (10) 引入相分离器 (VI) 中并分离成水相 (14) 和含甲苯的相 (11)。

[0494] 可将获自相分离器 (VI) 的水相 (14) 再循环至所述工艺中, 例如用于在混合器 (I) 中制备 EDA 水溶液, 或者引入生物废水处理 (未示出) 中。也可将水相 (14) 引入塔 K2(VIII) 中, 在该塔中水作为塔底产物 (16) 从低沸化合物 (15) 中移除。可将低沸化合物 (15), 例如沸点低于水的溶剂或低沸点水共沸物或 HCN 直接导至冷凝器 (V) 中。不可冷凝的组分作为料流 (9) 从所述工艺中排出。

[0495] 可将含甲苯的相 (11) 再循环至所述工艺中作为有机溶剂并与获自 EDFA 制备的含 EDFA 料流混合。甲苯的损失可任选通过添加甲苯代替。然而, 可将含甲苯的相 (11) 与获自闪蒸器 (IV) 的液相 (12) 一起引入塔 K1(VII) 中。

[0496] 将在闪蒸中保持液体形式的相 (12) 导出闪蒸器 (IV), 且同样任选与含甲苯的相 (11) 一起导至塔 K1(VII) 顶部以贫化水。

[0497] 在塔 K1(VII) 中, 将气态、基本上含水的塔顶产物直接导至冷凝器 (V) 中并通入相分离器 (VI) 中, 其中水相 (15) 如上所述可排出, 通入混合器 (I) 中或提供至塔 K2(VIII) 中。

[0498] 在塔 K1 的底部 (17) 获得了 EDDN 或 EDMN 和甲苯的混合物。

[0499] 用 THF (18) 稀释甲苯和 EDDN 或 EDMN 的混合物 (17) 并在吸附器 (IX) 中用吸附剂, 优选用固体酸吸附剂处理。获自所述吸附器的 EDDN 和 / 或 EDMN 与甲苯以及 THF 的混合物仅包含少量水。可将所述 EDDN 或 EDMN 混合物通入 EDDN 或 EDMN 氢化为 TETA 或 DETA 的反应中。

[0500] 图 2 显示了由 EDDN 或 EDMN 制备 TETA 或 DETA。

[0501] 优选的工艺参数可由上文描述推断。

[0502] EDDN 或 EDMN 可通过转化 EDFA 和 / 或 EDMFA 和 HCN 而制备, 且优选通过如下方式进行后处理 : i) 移除低沸化合物, 例如通过汽提、闪蒸或蒸馏和 ii) 蒸馏移除水, 这优选在于水移除条件下具有介于水和 EDDN 或 EDMN 之间的沸点或与水形成低沸共沸物的有机溶剂存在下进行, 由此制备的 EDDN 或 EDMN 在图 3 中称为“未提纯的”EDDN。将该类“未提纯的”EDDN 或 EDMN 与 THF (18) 混合并在吸附器中用吸附剂, 优选用固体酸吸附剂处理。将离开所述吸附器的料流 (1) 通入氢化反应器 (I) 中, 在所述氢化反应器中使通过吸附“提纯的”EDDN 或 EDMN 在氢气 (2) 存在下氢化以获得 TETA 或 DETA。

[0503] 图 3 显示了由 EDDN 或 EDMN 制备 TETA 或 DETA, 随后进行后处理。

[0504] 优选的工艺参数可由上文描述推断。

[0505] EDDN 或 EDMN 可通过转化 EDFA 和 / 或 EDMFA 和 HCN 而制备。后处理优选通过如下方式进行 : i) 移除低沸化合物, 例如通过汽提、闪蒸或蒸馏和 ii) 贫化水, 其优选在水移除的条件下具有介于水和 EDDN 或 EDMN 之间的沸点或者与水形成低沸共沸物的有机溶剂存在下进行。

[0506] 优选将脱水的 EDDN 与 THF 和吸附剂, 优选固体酸吸附剂混合。使 EDDN 或 EDMN 和 THF 的混合物 (1) 在氢化反应器 (I) 中在所提供的氢气 (2) 存在下氢化以获得 TETA 或 DETA。将氢化的反应出料 (3) 减压至闪蒸器 (II) 中。气态组分 (4), 如氢气、部分 THF、HCN、甲醇或甲胺可从所述工艺中排出或者部分或完全回收。

[0507] 将在减压后保持液体形式的相 (5) 通入具有汽提段和精馏段的塔 K1 中。在该塔的顶部取出低沸点 THF/ 水共沸物 (6) 并冷凝。将冷凝的料流与甲苯 (7) 在相分离容器中混合。在所述相分离容器中形成了水相 (8) 和 THF/ 甲苯相 (9), 将后者再循环至塔 K1 中。

[0508] 从塔 K1 的底部取出料流 (10), 其包含 TETA、DETA、THF、甲苯和有机化合物如 PIP、AEPIP 和 TEPA。

[0509] 将该料流 (10) 通入塔 K2 中, 在该塔中 THF 作为塔顶产物 (11) 取出。可将该 THF (11) 直接再循环至所述工艺中, 优选再循环至用吸附剂对 EDDN 或 EDMN 进行的处理中。在引入吸附器工段之前, 可使 THF (11) 与分子筛接触以进一步贫化水。

[0510] 在塔 K2 的底部取出料流 (12), 其包含 TETA、DETA、甲苯和有机化合物如 PIP、AEPIP 和 TEPA。

[0511] 将该料流 (12) 引入塔 K3 中, 其中在塔顶 (13) 取出甲苯。为了使 THF 脱水, 可将取出的甲苯 (13) 经由管 (7) 通入相分离容器中, 在该相分离容器使其与获自塔 K1 的冷凝物 (6) 组合。也可将取出的甲苯 (13) 经由管 (14) 从所述工艺中排出或优选用作 EDDN 和 / 或 EDMN 制备中的溶剂。

[0512] 塔 K3 的塔底产物 (16) 包含 TETA、DETA、甲苯和有机化合物如 PIP、AEPIP 和 TEPA。

该混合物可在塔 K4 中进一步分离。例如,可将低沸化合物如 PIP、AEPIP 和 DETA 经由塔顶 (17) 取出,而 TETA 可作为侧取 (18) 取出。高沸化合物如 TEPA 可在塔底 (19) 取出。可将塔顶或塔底料流在下游蒸馏步骤中分离成其单独的组分。

[0513] 缩写

[0514] 乙二胺 (EDA)

[0515] 乙二胺-甲醛双加合物 (EDFA)

[0516] 乙二胺-甲醛单加合物 (EDMFA)

[0517] 乙二胺二乙腈 (EDDN)

[0518] 乙二胺单乙腈 (EDMN)

[0519] 二亚乙基三胺 (DETA)

[0520] 三亚乙基四胺 (TETA)

[0521] 四亚乙基五胺 (TEPA)

[0522] 甲醛 (FA)

[0523] 甲醛氰醇 (FACH)

[0524] 哌嗪 (PIP)

[0525] 氨乙基哌嗪 (AEPIP)

[0526] 甲醛和氰化氢 (GFB) 的混合物

[0527] 2- 和 3- 甲基四氢呋喃 (MeTHF)

[0528] 氨基乙腈 (AAN)

[0529] 通过下文所列的实施例对本发明方法进行详细描述。

实施例：

[0530] 分析

[0531] 甲醛氰醇 (FACH) 和氰化氢的转化率通过沃尔哈德滴定法 (测定游离氰化物) 和李比希滴定法 (测定结合的氰化物) 测定。这两种方法均涉及用硝酸银滴定。产物产率值通过用反应产物或在每种情况下以纯物质存在的对照物质进行定量 HPLC 分析 (固相: 3×Atlantis T3, 5 μ, 4.6×250mm, 水; 流动相: 50 体积 % 水和 0.5g/l 甲酸铵, 50 体积 % 乙腈)。所述的产物值为 α-氨基腈-乙二胺二乙腈 (EDDN)、乙二胺单乙腈 (EDMN)、二氰基甲基咪唑啉 (BCMI) 和乙二胺三乙腈 (EDTriN) 的总和。在黑氏色值 (APHA) 和碘色值 (**Römpf**, Lexikon Chemie, 第 10 版, 出版商 G. Thieme, 1997, 第 1285-1286 页) 测定中, 在每种情况下分析反应出料的水比例, 任选在相分离之后进行。一般制备方法:

[0532] 席夫碱 (EDFA) 合成:

[0533] 使 700g/h 甲醛 (料流 1, 30 重量 %, 于水中) 和 209g/h 乙二胺 (料流 2, 纯净) 通过容量为 138ml 的回路反应器 I。在所述回路反应器中循环泵送的量为 15kg/h, 将温度调节为 45℃, 压力为 1.6 巴。连续排出所述回路反应器内容物的一部分 (料流 3) 并使其通过容量为 19ml 的下游管式反应器 II。

[0534] 不对反应出料进行分析, 将其直接进一步转化 (实施例 1)。

[0535] 实施例 1

[0536] 使通过所述一般制备方法制备的席夫碱 (料流 4, 909g/h, 于水中约 46 重量 %, 于水中约 46 重量 %)

温度调节至 45℃,密度为约 900g/l) 与 205g/h HCN(料流 5,90 重量%,于水中为 90%) 和 1.1kg/h 甲苯或有机相(料流 6)通过容量为 16ml 的管式反应器 III。在所述管式反应器的出口处,温度为 75℃,压力为 1.5 巴。在管式反应器 III 中的停留时间为 23 秒(所述装置和料流类似于图 1 所示)。

[0537] 不对反应出料进行分析且在反应后直接如下文所述进行后处理:

[0538] 将管式反应器 III 的出料(料流 7)在闪蒸器 IV 中减压至 0.15 巴。其冷却至 43℃。将蒸气(料流 8)排至冷凝器 V 中,并将液体部分(料流 12)移至蒸馏塔 VII 的顶部。塔 VII 包括直径为 42mm 的 960mm Montz A3-500 结构化填料。填料高度对应于约为 4 的理论塔板数。在所述塔的塔顶测得 41℃ 的温度。同样使获自塔 VII 的蒸气(料流 13)在冷凝器 V 中冷凝。将冷凝物(料流 10)分离成水相(料流 14)和有机相(料流 11),其在分离器 VI 中分离。水相(料流 14)的量为 635g/h。将其完全排出。将总计为 3.9kg/h 的有机相(料流 11)再循环。再次使用其的 1.1kg/h(料流 21)以冷却管式反应器 III;将剩余部分再循环至塔 VII 的塔顶以移除水。甲苯损失通过添加纯甲苯补充。在塔 VII 的塔底建立 69℃ 的温度且取出 542g/h(料流 17)。

[0539] 重量 %EDMN、70.50 重量 %EDDN、7.65 重量 %BCMI、0.56 重量 %EDTriN 和 0.11 重量 %水。碘色值测定为 38.1。

[0540] 就所用的乙二胺而言,经过上文所详述的所有步骤获得了如下产率:11.2%EDMN、79.5%EDDN、7.9%BCMI、0.5%EDTriN、99.1%产物的总产率值。

[0541] 塔底出料(料流 17)具有如下组成:10.56 重量 %甲苯、7.13 重量 %EDMN、70.50 重量 %EDDN、7.65 重量 %BCMI、0.56 重量 %EDTriN 和 0.11 重量 %水。测得碘色数为 38.1。

[0542] 实施例 2(对照实施例)

[0543] 类似于 W02008/104582 的实施例 2,首先在 2L 的反应容器中装入乙二胺(132g, 2.2mol),同时用冰冷却,在不高于 30℃ 的温度下经 2 小时滴加甲醛氰醇(563g, 4.29mol)。在连续搅拌 4.5 小时之后,通过沃尔哈德滴定法和李比希滴定法、HPLC 和色值测量分析所述溶液。根据沃尔哈德滴定法和李比希滴定法,甲醛氰醇转化率为 99.8%。通过 HPLC 测得氨基脒总产率基于所用的甲醛氰醇为 97.6%。水溶液的色值为 10.1 碘。黑氏色值不可测定(表 1)。

[0544] 表 1

[0545]

滴定[重量%]		HPLC[重量%]				基于EDA的产率[%]					CN	
沃尔哈德滴定	李比希滴定法	EDMN	EDDN	BCMI	EDTriN	EDMN	EDDN	BCMI	EDTriN	总计	碘	黑氏
0.01	0.05	18	38.6	19	0.0	59	882	41	0.0	982	10.1	nd.
						基于FACH的产率[%]						
						30	904	42	0.0	976		

[0546] 上述实施例显示本发明方法能以高转化率和产率实施 EDFA 与 HCN 的反应。获得了具有低脱色和副产物的反应出料。在管式反应器中的短暂停留时间能使所述反应在较小的反应器中进行,其温度监测简单且可控制其中的反应温度升高。

[0547] 实施例 3:于水中为 40 重量 % 的 EDDN 在 40℃、60℃、80℃ 和 100℃ 下至多 600 秒

的稳定性

[0548] 在 250ml 具有温度计、回流冷凝器和精密玻璃搅拌器的圆底烧瓶中,将 EDDN(30g, 纯)溶于水(45g)中。使用预热的油浴将所述溶液加热至表 2 所述的温度。在时间 t=0、300 和 600 秒时取出试样。各试样的 EDDN 含量通过 HPLC 测定,且所述混合物的颜色通过色值测量。

[0549] 表 2

T[°C]	EDDN[重量%]			EDDN[标准重量%]		
	t=0秒	t=300秒	t=600秒	t=0秒	t=300秒	t=600秒
40	40.3	39.1	39.6	100.0	97.1	98.2
60	39.8	40.3	39.9	100.0	101.4	100.4
80	39.5	38.4	38.1	100.0	97.1	96.4
100	39.7	30.2	25.3	100.0	76.1	63.9

[0550]

T[°C]	色值[碘]			色值[加德纳]		
	t=0秒	t=300秒	t=600秒	t=0秒	t=300秒	t=600秒
40	6.5	6.9	7.0	5.3	5.4	5.5
60	6.4	7.8	8.3	5.2	5.7	5.9
80	6.4	10.9	17.3	5.2	6.5	7.8
100	6.4	43.1	77.4	5.2	9.1	10.6

[0551] 实施例 4:于水中为 40 重量 % 的 EDDN 在 40℃、60℃、80℃ 和 100℃ 下至多 120 分钟的稳定性

[0552] 在 250ml 具有温度计、回流冷凝器和精密玻璃搅拌器的圆底烧瓶中,将 EDDN(30g, 纯)溶于水(45g)中。使用预热的油浴将所述溶液加热至表 3 所述的温度。在时间 t=0、5、10、30、60、90 和 120 分钟时取出试样。各试样的 EDDN 含量通过 HPLC 测定,且所述混合物的颜色通过色值测量。

[0553] 表 3

40°C	EDDN		色值	
t[分钟]	[重量%]	[归一化重量%]	[碘]	[加德纳]
0	40.3	100.0	6.5	5.3
5	39.1	97.1	6.9	5.4

[0554]

10	39.6	98.2	7.0	5.5
30	39.3	97.6	7.2	5.5
60	39.8	98.9	7.5	5.7
90	40.8	101.3	7.8	5.8
120	39.4	97.8	8.1	5.9

60°C	EDDN		色值	
t[分钟]	[重量%]	[归一化重量%]	[碘]	[加德纳]
0	39.8	100.0	6.4	5.2
5	40.3	101.4	7.8	5.7
10	39.9	100.4	8.3	5.9
30	37.6	94.5	12.1	6.7
60	37.3	93.7	79.7	10.7
90	36.3	91.4	n.d.	14.3
120	35.6	89.9	n.d.	17.0

[0555]

80°C	EDDN		色值	
t[分钟]	[重量%]	[归一化重量%]	[碘]	[加德纳]
0	39.5	100.0	6.4	5.2
5	38.4	97.1	10.9	6.5
10	38.1	96.4	17.3	7.8
30	32.6	82.6	n.d.	11.7
60	28.5	72.2	n.d.	16.9
90	22.8	57.8	n.d.	n.d.
120	18.7	47.3	n.d.	n.d.

100°C	EDDN		色值	
t[分钟]	[重量%]	[归一化重量%]	[碘]	[加德纳]
0	39.7	100.0	6.4	5.2
5	30.2	76.1	43.1	9.1
10	25.3	63.9	77.4	10.6
30	18.0	45.4	n.d.	15.3
60	10.6	26.6	n.d.	17.5
90	6.1	15.3	n.d.	n.d.
120	3.8	9.5	n.d.	n.d.

[0556] 实施例 5 :于水中为 5 重量 %、20 重量 % 和 40 重量 % 的 EDDN 在 80°C 下至多 120 分钟的稳定性

[0557] 在 250ml 具有温度计、回流冷凝器和精密玻璃搅拌器的圆底烧瓶中,将 EDDN(纯) 与所述量的水混合。使用预热的油浴将所述溶液加热至 80℃。在时间 t=0 和 120 分钟时取出试样。就各试样而言,所述混合物的颜色通过色值测量测定 (表 4)。

[0558] 表 4

[0559]

EDDN:[g]	水		色值[加德纳]	
	[g]	[重量%]	t=0分钟	t=120分钟
80	-	0	6.0	8.6
76	4	5	5.8	14.8
60	15	20	5.2	n.d.
30	45	40	5.2	n.d.

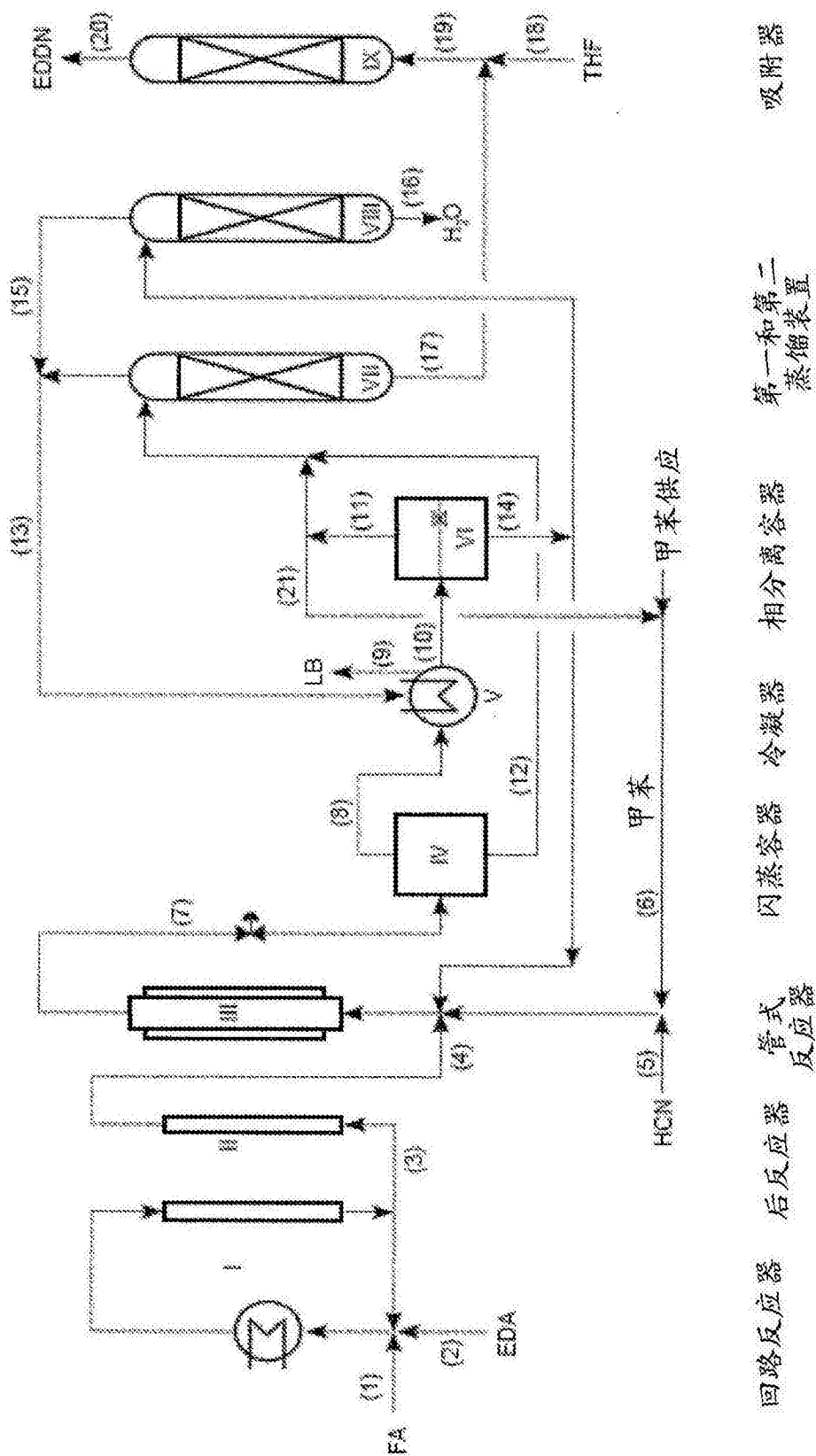


图 1

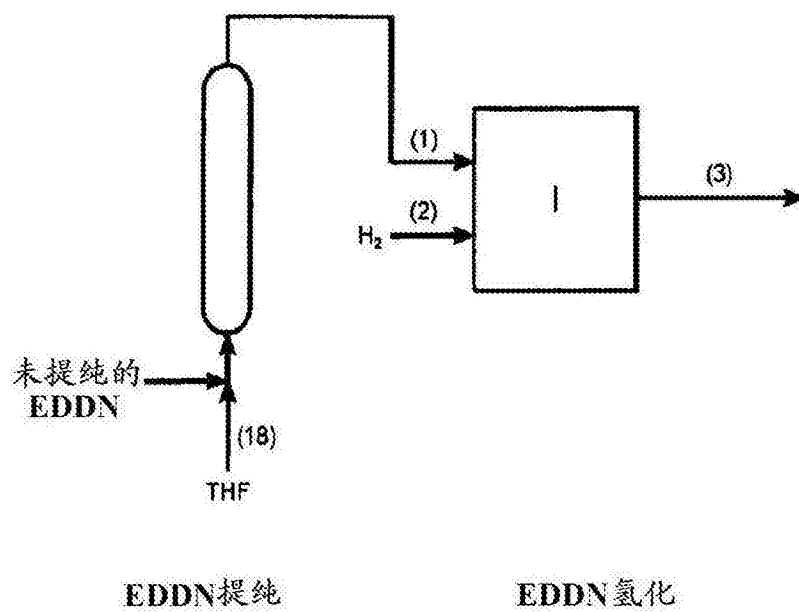


图 2

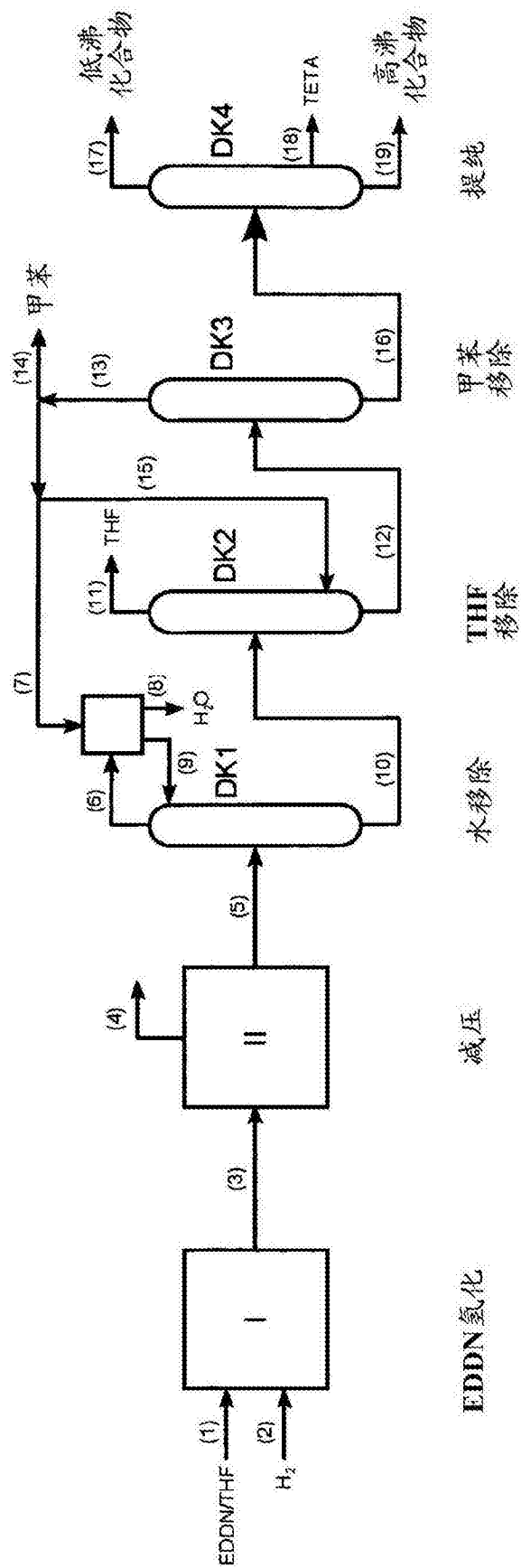


图 3