



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201920067 A

(43)公開日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：107127381

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 08 月 07 日

(51)Int. Cl.：

C07C209/62 (2006.01)

C07C211/14 (2006.01)

C07D233/36 (2006.01)

(30)優先權：2017/08/11

歐洲專利局

17185950.7

(71)申請人：荷蘭商安科智諾貝爾化學國際公司 (荷蘭) AKZO NOBEL CHEMICALS
INTERNATIONAL B.V. (NL)

荷蘭

(72)發明人：肯哲 艾克 尼可拉斯 KANTZER, EIKE NICOLAS (DE)；雷克 卡爾 弗雷德里克 LAKE, KARL FREDRIK (SE)；艾勒斯 艾納 EHLERS, INA (DE)；窩尼爾森 斯汀 麥凱爾 WERNERSSON, STIG MIKAEL (SE)；艾德恩森 羅夫 克里斯特 EDVINSSON, ROLF KRISTER (SE)；凡 戴姆 漢德里克 VAN DAM, HENDRIK (NL)；譚 凱特 安都 傑考柏 班瑞德 TEN KATE, ANTOON JACOB BEREND (NL)；維尼曼 任斯 VENEMAN, RENS (NL)；雷吉美克斯 麥可 喬瑟夫 湯瑪士 RAAIJMAKERS, MICHIEL JOZEF THOMAS (NL)；喬維克 絲萊維莎 JOVIC, SLAVISA (RS)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：1 共 28 頁

(54)名稱

將環狀伸烷基脲轉變成其相應之伸烷基胺之二步驟方法

TWO-STEP PROCESS FOR CONVERTING CYCLIC ALKYLENE UREAS INTO THEIR
CORRESPONDING ALKYLENE AMINES

(57)摘要

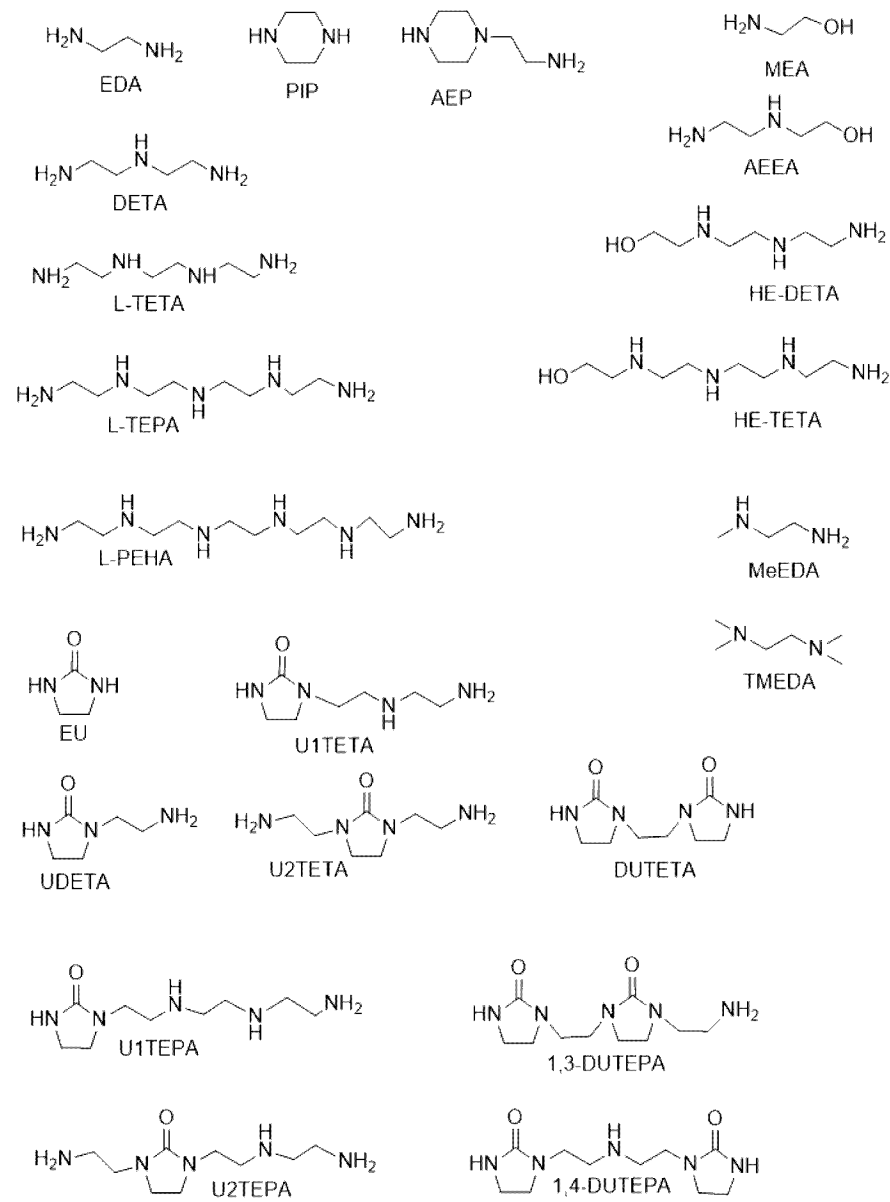
本發明關於一種用於將環狀伸烷基脲轉變成其相應之伸烷基胺的方法，其包含 - 在第一步驟中，藉由使環狀伸烷基脲在液相中與水反應，同時移除 CO₂，以便將原料中介於 5 莫耳%與 95 莫耳%之間的伸烷基脲部分轉變成相應之胺，來將環狀伸烷基脲轉變成其相應之伸烷基胺，及 - 在第二步驟中，添加無機鹼，且使自該第一步驟剩餘之環狀伸烷基脲與該無機鹼反應以將該等環狀伸烷基脲部分或完全地轉變成其相應之伸烷基胺。已發現，本發明之二步驟方法使得有可能在使用強度顯著較小之無機鹼時仍獲得較高之環狀伸烷基脲轉變率。根據本發明之方法亦展示比先前技術方法更高的變成胺之選擇性。

The invention pertains to a process for converting cyclic alkyleneureas into their corresponding alkyleneamines, comprising - in a first step converting cyclic alkyleneureas into their corresponding alkyleneamines by reacting cyclic alkyleneureas in the liquid phase with water with removal of CO₂, so as to convert between 5 mole% and 95 mole% of alkyleneurea moieties in the feedstock to the corresponding amines, and - in a second step adding an inorganic base and reacting cyclic alkylene ureas remaining from the first step with the inorganic base to convert them partially or completely into their corresponding alkyleneamines. It has been found that the two-step process of the present invention makes it possible to

still obtain a high conversion of cyclic alkyleneureas, while using substantially less strong inorganic base.
The process according to the invention also shows a higher selectivity to amines than the prior art process.

指定代表圖：

化學結構



【圖1】

【發明說明書】

【中文發明名稱】

將環狀伸烷基脲轉變成其相應之伸烷基胺之二步驟方法

【英文發明名稱】

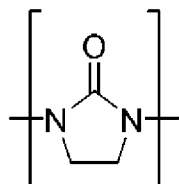
TWO-STEP PROCESS FOR CONVERTING CYCLIC ALKYLENE
UREAS INTO THEIR CORRESPONDING ALKYLENE AMINES

【技術領域】

【0001】 本發明關於一種用於將環狀伸烷基脲轉變成其相應之伸烷基胺的方法，尤其關於一種二步驟方法。

【先前技術】

【0002】 環狀伸烷基脲為包含兩個氮原子藉由羰基部分及伸烷基部分連接之化合物。舉例而言，根據下式，環狀伸乙基脲為包含其中兩個氮原子藉由羰基部分及伸乙基部分連接之環狀伸乙基脲部分的化合物：



【0003】 可藉由移除CO基團且添加兩個氫原子來將環狀伸烷基脲化合物轉變成相應之伸烷基胺。自商業視點來看，伸烷基胺、特定言之伸乙基胺、具體言之尤其二伸乙基三胺(DETA)及高碳數伸乙基胺(諸如(線性)三伸乙基四胺(L-TETA))為有吸引力之產物。則環狀伸乙基脲為用於製造乙二胺及高碳數伸乙基胺的有吸引力之前驅物。

【0004】 然而，已發現，環狀伸烷基脲相對穩定且難以轉變成相應之伸烷基胺。此亦可見於先前技術，其中轉變使用較大過量之強無機鹼來進行。使用強無機鹼將環狀伸烷基脲轉變成相應之伸烷基胺的困難之處特

定言之在於其中伸烷基脲部分經由氮原子連接至其他伸烷基胺部分的化合物，特定言之其中伸烷基脲部分存在於兩個其他伸烷基胺部分之間的化合物。

【0005】 US4,503,250描述一種用於製備線性聚伸烷基多胺之方法，其包含使氨氣或具有兩個一級胺基之伸烷基胺化合物或其混合物與醇或具有一個一級胺基及一個一級或二級羥基之烷醇胺化合物或其混合物在碳酸衍生物存在下，於反應將進行時所處的溫度下，在足以維持反應混合物大體上呈液相之壓力下反應。該方法引起形成聚伸烷基多胺之脲加成物。藉由與50% KOH水溶液在回流下反應隔夜來將脲加成物轉變成聚伸乙基多胺。每莫耳二氧化碳使用8莫耳KOH。

【0006】 US 4,387,249揭示使乙二胺(EDA)、乙醇胺(MEA)及尿素反應，得到胺基乙基伸乙基脲(UDETA)及伸乙基脲(EU)，其經水解以形成DETA及EDA。水解步驟在惰性氛圍中在布朗斯特鹼存在下進行。布朗斯特鹼較佳為鹼金屬氫氧化物，更佳為NaOH水溶液。在實例中，水解在200℃之溫度下於自生壓力下，使用5莫耳/公升NaOH溶液進行。

【0007】 雖然相當有效，但如此等參考文獻中所描述之方法具有多種缺點。使用苛性鹼之缺點在於其由於使所需產物降解而引起產物選擇性較低。另外，當使用(無機)鹼時，形成鹽作為副產物，其使後續有機物分離複雜化，引起目標產物產率較低。另外，胺、水、鹽及高溫之組合可能導致腐蝕、產物變色及儲存穩定性降低方面之問題。此外，必須尋找用於加工大量鹽之出口。

【0008】 亦已描述用於將伸乙基脲化合物轉變成相應之伸乙基胺的其他方法。然而，其並非極有效。

【0009】 Kankaanperä 等人(J. Chem. Soc. Perkin Trans 2, 1999, 169-174)描述在25°C 下使用含有每公升0.02莫耳NaOH之水。對於環狀1,3-二甲基咪唑啉-2-酮，報導半衰期為5天。

【0010】 US2812333描述在移除CO₂的情況下用水使1-(2-羥基乙基)咪唑啉酮-2水解成N-(2-羥基乙基)乙二胺。在實例2中，在密封高壓釜中，在175°C 之溫度下對1-(2-羥基乙基)咪唑啉酮於水中之12%溶液進行反應。水解速率為每小時5%之化合物。

【0011】 在此項技術中需要一種用於將環狀仲烷基脲轉變成其相應之仲烷基胺的方法，其展示將環狀仲烷基脲轉變成相應之仲烷基胺的高轉變率且其可以高效方式進行操作。本發明提供此類方法。

【發明內容】

【0012】 本發明提供一種用於將環狀仲烷基脲轉變成其相應之仲烷基胺的方法，其包含

- 在第一步驟中，藉由使環狀仲烷基脲在液相中與水反應，同時移除CO₂，以便將原料中介於5莫耳%與95莫耳%之間的仲烷基脲部分轉變成相應之胺，來將環狀仲烷基脲轉變成其相應之仲烷基胺，及

- 在第二步驟中，添加無機鹼，且使自該第一步驟剩餘之環狀仲烷基脲與該無機鹼反應以將該等環狀仲烷基脲部分或完全地轉變成其相應之仲烷基胺。

【圖式簡單說明】

【0013】 圖1繪示一些環狀仲烷基脲之分子結構。

【實施方式】

【0014】 出乎意料地，已發現，本發明之第二步驟方法使得有可能在

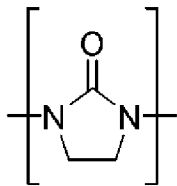
使用顯著較少之無機鹼時仍獲得較高之環狀伸烷基脲轉變率及產率。使用較少無機鹼必然導致其他優勢，如鹽形成較少且腐蝕較少。根據本發明之方法亦展示比先前技術方法更高的變成胺之選擇性。根據本發明及其具體實施例之方法的其他優勢將由進一步說明而變得顯而易見。

【0015】 下文更詳細地描述該方法。

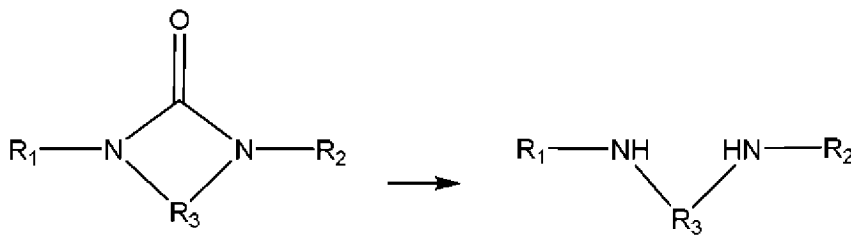
【0016】 以下圖式非限制性地繪示本發明。

【0017】 圖1繪示一些環狀伸烷基脲之分子結構。

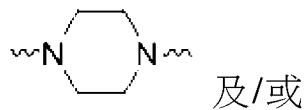
【0018】 在本發明中所用之起始物質為包含環狀伸烷基脲之反應混合物。環狀伸烷基脲為包含兩個氮原子藉由羰基部分及伸烷基部分連接之化合物。舉例而言，在環狀伸乙基脲中，兩個氮原子根據下式經由羰基部分及伸乙基部分連接：

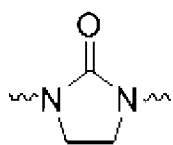


【0019】 在本發明之方法中的一個較佳實施例中，進行轉變以得到相應之伸烷基胺的環狀伸烷基脲為：



【0020】 其中R₁及R₂各自獨立地選自以下之群：氫、式X-R₃-(NH-R₃-)_p-之伸烷基胺基團或式X-R₃-(O-R₃-)_n-之烷氧基、或組合此類伸烷基胺及烷氧基單元p及n之基團，其中一或多個單元~N-R₃-N~可以環

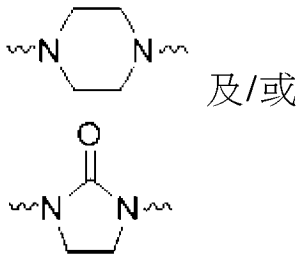




中之任一者的形式存在，且其中各 R_3 獨立地如下文所定義，且 X 可為羥基、胺、直鏈或分支鏈C1-C20羥基烷基或C1-C20胺基烷基， n 及 p 獨立地為至少0，較佳為1-20，更佳為2-20；其視情況含有一或多個哌嗪或伸烷基脲基團；或當 p 或 n 為0時可為C1-C20羥基烷基或C1-C20胺基烷基；且 R_3 為伸烷基或經取代之伸烷基。

【0021】 在一個較佳實施例中， R_2 為氫原子且 R_1 不為氫原子。

【0022】 在一個更佳實施例中， R_2 為氫原子，且 R_1 為可含有重複伸烷基胺基團，甚至更佳含有式 $X-(NH-C_2H_4)_n$ 之重複伸乙基胺基團的基團，其中一或多個單元-NH-C₂H₄-NH-可視情況以環



中之任一者的形式存在，且其中 n 為0至20，且 X 可為氫原子、胺基烷基、羥基烷基、N-咪唑啉酮烷基或哌嗪基烷基，最佳地其中烷基為乙基。

【0023】 R_3 較佳為伸乙基或伸丙基，其視情況經C1-C3烷基取代基取代。更佳地，其為未經取代之伸乙基、未經取代之伸丙基或伸異丙基，最佳為未經取代之伸乙基。

【0024】 最佳之環狀伸烷基脲的一些實例為EU（伸乙基脲）、UDETA（二伸乙基三胺之脲）、UTETA（三伸乙基四胺之脲，亦即視該脲是在鏈中的第1與第2胺之間還是第2與第3胺之間而定，分別為U1TETA或

U2TETA)、DUTETA (三伸乙基四胺之雙脲)、UTEPA (四伸乙基五胺之脲，亦即視脲單元所處之位置而定，U1TEPA、U2TEPA)、DUTEPA (DU1,3TEPA、DU1,4TEPA，四伸乙基五胺之雙脲)、UAEEA (胺基乙基乙醇胺之脲)、HE-UDETA (羥基乙基二伸乙基三胺之脲，其可以兩種異構體HE-U1DETA及HE-U2DETA形式存在)、HE-UTETA (羥基乙基三伸乙基四胺之脲，其可以三種異構體HE-U1TETA、HE-U2TETA及HE-U3TETA形式存在)、HE-DUTETA (羥基乙基三伸乙基四胺之雙脲)或此等實例之任何混合物。多種上文環狀伸烷基脲之分子結構在圖1中給出。為了避免任何混亂，若給出環狀脲單元U所處之胺基團位置的編號，則自分子上之末端胺基團開始對該等胺基團進行計數，在羥乙基化伸乙基胺的情況下，該末端胺基團為處於不含有羥基之末端處的胺基團。

【0025】 根據本發明之方法尤其適合於轉變基於存在於混合物中之環狀脲化合物的總量所計算的，包含至少10莫耳%的包含-NH-R3-NH-R3-NH-R3-NH-部分之伸烷基胺化合物的環狀脲衍生物的伸烷基胺混合物。具有此部分之化合物的環狀脲衍生物相對難以轉變成相應之胺，且可轉變包含此等化合物之混合物且同時獲得高產率為本發明之方法的特徵。可能較佳的是，起始物質為基於存在於混合物中之環狀脲化合物的總量所計算的，包含至少15莫耳%、特定言之至少20莫耳%的包含-NH-R3-NH-R3-NH-R3-NH-部分之伸烷基胺化合物的環狀脲衍生物的伸烷基胺混合物。

【0026】 在根據本發明之方法的第一步驟中，使包含環狀伸烷基脲之原料在液相中與水，視情況與選自一級胺、環狀二級胺及雙環三級胺之群的胺化合物反應，以便將該原料中介於5莫耳%與95莫耳%之間的伸烷

基脲部分轉變成相應之胺。

【0027】 本發明之關鍵特徵為，在根據本發明之方法的第一步驟中，將環狀伸烷基脲部分之一部分但並非全部轉變成相應之伸烷基胺部分。由於不必要在第一步驟中獲得環狀伸烷基脲部分之完全轉變，故第一步驟中之反應條件可保持相對溫和，且反應時間相對較短。此亦防止形成副產物。

【0028】 在根據本發明之方法的第一步驟中，起始物質中介於5與95莫耳%之間的環狀伸烷基脲部分將轉變成相應之胺部分。視起始物質之組成及第一步驟中之反應條件而定，所轉變之環狀伸烷基脲部分的百分比可變化。為了獲得高效方法，技術人員將能夠例如選擇恰當的化合物之總量、其濃度及其在起始物質中之相對比率。

【0029】 視為較佳的是，在第一步驟中使起始物質中至少30莫耳%之環狀伸乙基脲部分轉變。可能較佳的是，在第一步驟中使起始物質中至多95莫耳%之環狀伸乙基脲部分，特定言之至多90莫耳%之環狀伸乙基脲部分轉變。

【0030】 在本發明之一個實施例中，將來自第一步驟之產物全部提供至第二步驟中。在本發明之另一個實施例中，在第一步驟期間或在第一步驟與第二步驟之間自反應混合物移除在第一步驟中產生之胺化合物。後一選項(在第一步驟與第二步驟之間移除)可為較佳的，此係由於此將限制向第二步驟中提供之體積。

【0031】 可例如經由蒸餾或其他分離方法來進行第一與第二步驟之間的胺移除。

【0032】 將在下文更詳細地論述根據本發明之方法的各種步驟。

【0033】**第一步驟**

在根據本發明之方法的第一步驟中，藉由使環狀伸烷基脲在液相中與水反應，同時移除CO₂，以便將原料中介於5莫耳%與95莫耳%之間的伸烷基脲部分轉變成相應之胺，來將環狀伸烷基脲轉變成其相應之伸烷基胺。此步驟在本文中亦表示為CO₂移除步驟。

【0034】 與水之反應一般在至少150°C之溫度下進行。若反應溫度低於150°C，則環狀伸乙基脲將不會以顯著程度反應。較佳的是，反應在至少180°C、特定言之至少200°C、更特定言之至少230°C或甚至至少250°C之溫度下進行。較佳地，在此步驟期間之溫度不超出400°C，特定言之至多350°C，更特定言之至多320°C。

【0035】 在方法期間之壓力並非關鍵的，只要反應介質呈液相即可。作為通用範圍，視所需溫度而定，可提及0.5至100巴之值。較佳的是，CO₂移除步驟在至少5巴、特定言之至少10巴之壓力下進行以在介質中維持足夠量之胺及水。鑒於與高壓設備相關聯之高成本，可能較佳的是，壓力為至多50巴，特定言之至多40巴。

【0036】 水量視所需轉變率及方法條件而定。一般而言，水量為原料中每莫耳脲部分至少0.1莫耳水。常使用較高量，例如每莫耳脲部分至少0.1莫耳水，特定言之每莫耳脲部分至少0.5莫耳水。對於根據本發明之方法，最大值並非關鍵的，但太大水量將導致要求有不必要地較大設備。作為通用最大值，可提及每莫耳環狀伸乙基脲部分至多500莫耳水，特定言之至多300莫耳，更特定言之至多200莫耳，在一些實施例中至多100莫耳，或至多50莫耳的量。

【0037】 CO₂移除可在已完成使用水將仲烷基脲轉變成仲乙基胺化合物之轉變時進行。然而，較佳的是在轉變反應期間進行CO₂移除。CO₂移除可以此項技術中已知之方式進行。為進行此操作而進行之最基本方式為對反應容器進行通氣。汽提流體，特定言之汽提氣體可用於增加CO₂移除速率。提昇CO₂移除之其他措施對於技術人員將為顯而易見的，且包括如攪拌反應混合物、鼓泡汽提氣體、薄膜蒸發、使用填料或塔盤等之措施。

【0038】 在使用汽提氣體的情況下，流動速率通常為每1 m³反應器體積每小時至少1 m³ (在反應溫度及壓力下)且每1 m³反應器體積每小時至多100 m³ (在反應溫度及壓力下)。汽提流動速率可藉由使反應器容器內部之液體蒸發，引起原位產生汽提氣體來產生。上文範圍亦適用於此實施例。當然，亦有可能將添加汽提氣體與原位形成汽提氣體組合。

【0039】 自CO₂移除步驟移除的含CO₂之汽提流體可例如包含1至99 mol% CO₂。在其他實施例中，汽提流體可包含1-80 mol% CO₂或1-60 mol% CO₂。在一些實施例中，來自CO₂移除步驟之流出物可包含1-40 mol% CO₂或1-20 mol% CO₂。較低CO₂含量有助於較高效汽提，且亦有助於使用較多汽提氣體。在此等參數之間尋找適當平衡處於技術人員之技能範疇內。

【0040】 視反應溫度及所需轉變率而定，反應時間可在寬範圍內變化，例如為至少一分鐘，特定言之至少5分鐘，更特定言之介於15分鐘與24小時之間。在一個實施例中，反應時間可為至少30分鐘或至少1小時。可能較佳的是，反應時間在1小時與12小時之間，特定言之在1小時與6小時之間變化。當使用較低溫度時，可能要求較長反應時間以獲得所需轉變

率。

【0041】 用水進行之轉變不依賴於使用無機鹼。儘管如此，若有此需要，則可存在有限量之無機鹼。在本發明之情形下，無機鹼為不含有碳-碳鍵之路易斯鹼或布朗斯特鹼。在許多實施例中，無機鹼含有金屬、鹼金屬或鹼土金屬陽離子，且在許多實施例中，其為布朗斯特鹼。較佳地，無機鹼為強無機鹼，其為不含有碳-碳鍵且 pK_b 小於1之物質。在一個實施例中，若使用，則強無機鹼係選自金屬氫氧化物之群，特定言之選自鹼金屬及鹼土金屬氫氧化物之群，特定言之選自氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰、氫氧化鈣、氫氧化鎂及氫氧化鋇。在一個實施例中，強無機鹼係選自金屬氧化物之群，特定言之選自鹼金屬及鹼土金屬氧化物之群，特定言之選自氧化鈣、氧化鎂及氧化鋇。自氫氧化鈉、氫氧化鉀、(氫)氧化鎂及(氫)氧化鈣之群選擇強無機鹼可為較佳的。使用氫氧化鈉及氫氧化鉀可為尤其較佳的。亦可使用其他強無機鹼，諸如氫氧化銨。如對於技術人員將顯而易見的是，可使用各種(強)無機鹼之混合物。亦可使用除其他組分以外亦包含強鹼之化合物，同樣可使用將在反應介質中轉變成強無機鹼之化合物。若使用(強)無機鹼，則其一般以每莫耳環狀伸烷基脲部分少於0.5莫耳無機鹼、特定言之每莫耳環狀伸烷基脲部分少於0.2莫耳無機鹼之量進行使用。

【0042】 對於技術人員將顯而易見的是，基於在第一步驟開始時存在之伸烷基脲部分的數目所計算的存在於該第一步驟中之無機鹼的量少於基於在第二步驟開始時存在之伸烷基脲部分的數目所計算的存在於該第二步驟中之無機鹼的量。

【0043】 在本發明之一個實施例中，CO₂移除步驟藉由以下來進

行：使環狀伸烷基脲在液相中與水以每莫耳脲部分0.1-20莫耳水之量，在至少230°C之溫度下反應，同時移除CO₂。已發現使用較低水量與相對較高溫度及CO₂移除組合得到轉變率良好且副產物形成較低之高效方法。

【0044】 已發現在根據本發明之方法的此實施例中，有可能在使用每莫耳脲部分至多20莫耳水之相對有限水量的情況下獲得良好轉變率。已發現有可能在甚至更低之水量下工作，例如每莫耳脲部分至多15莫耳水之量，更特定言之每莫耳脲部分至多10莫耳水之量，或甚至每莫耳脲部分至多5莫耳水。

【0045】 每莫耳脲部分0.1-20莫耳水之範圍係指基於在反應開始時處於原料中之脲部分的量所計算的，在該方法期間所添加之全部水量。為了獲得完全轉變，每莫耳待轉變之脲部分要求有1莫耳水。由於完全轉變並非始終必要的，故較低水量可為可能的。因此，水以每莫耳脲部分至少0.1莫耳之量進行使用。常使用較高量，例如每莫耳脲部分至少0.2莫耳，特定言之每莫耳脲部分至少0.5莫耳水。

【0046】 可在該方法開始時以單次給予形式添加水。然而，較佳的是在該方法期間以數次給予形式或連續地添加水。在連續操作中，可使用多個饋料點。藉由使所添加之水量與由反應消耗之水量相匹配，可限制反應混合物中之過量水。已發現，此限制副產物之形成。

【0047】 基於存在於液體反應介質中之水，計算水與脲部分之莫耳比。若以蒸汽形式添加水(其可為將向反應混合物中添加水與提供熱量組合的有吸引力之實施例)，則蒸汽中之大部分水將不會吸收在液體反應介質中。以使得反應介質吸收所需量之水的方式經由物流來調控水添加法之條件處於技術人員之技能範疇內。水亦可存在於來自反應開始時之原料

中，例如由於用於生產原料之方法而存在。亦可以液體形式添加水。

【0048】 在本發明之此實施例中，反應在至少230℃之溫度下執行，同時移除CO₂。已發現在低於此值之溫度下，反應速率太低而無法在可接受之時間框內獲得有意義之轉變。較佳的是在至少240℃、特定言之至少250℃之溫度下進行反應。作為最大值，可提及400℃之值。可能較佳的是在至多350℃、特定言之至多320℃之溫度下進行反應。

【0049】 在本發明之此實施例中，壓力並非關鍵的，只要反應介質呈液相即可。作為通用範圍，可提及0.5至100巴之值。較佳壓力範圍參考上文已陳述之內容。

【0050】 如上文所指示，在本發明之一個實施例中，根據本發明之方法的第一步驟在選自一級胺、環狀二級胺及雙環三級胺之群的胺化合物存在下進行。

【0051】 一級胺為以下胺官能性化合物，其中胺基團具有式R⁴-NH₂，且其中R⁴可為任何有機基團，較佳為具有視情況選用之雜原子(諸如氧及/或氮)的脂族烴。二級環胺為式R⁵-NH-R⁶之胺，其中R⁵及R⁶一起形成視情況具有雜原子(諸如氧及/或氮)之烴環，較佳形成哌嗪環。三級雙環胺為式R⁷-N(-R⁹)-R⁸之胺，其中R⁷及R⁸一起形成視情況具有雜原子(諸如氧及/或氮)之烴環，且R⁷及R⁹一起形成另一個視情況具有雜原子(諸如氧及/或氮)之烴環。在上文所有基團上，可存在R⁴至R⁹取代基，如烷基或經基烷基。一級胺、環狀二級胺及雙環三級胺均含有空間上相對不受阻之胺基團。在本文檔中，若化合物中之一個胺基團為一級胺或二級環胺或三級雙環胺基團，則不依賴於此化合物是否含有性質可能不同之其他胺基團，將該化合物定義為一級胺或二級環胺或三級雙環胺。化合物亦可含有

兩個或超過兩個不同胺官能基，例如一個一級胺及一個二級環胺官能基，或一個一級胺、一個二級環胺及一個三級雙環胺官能基。

【0052】 一級胺之較佳實例為烷基胺、線性伸乙基胺及烷醇胺。環狀二級胺之較佳實例為含有末端哌嗪環之胺。雙環三級胺之較佳實例為1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷(DABCO)、1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛-2-基)甲醇及1-氮雜雙環[2.2.2]辛烷(吡啶)。

【0053】 胺化合物較佳為具有超過一個胺基團之化合物，其中該等胺基團中之至少一者為一級胺，甚至更佳地，該化合物為其中兩個胺基團為一級胺之胺。胺化合物較佳為與藉由本發明之方法獲得之R1-NH-R3-NH-R2不同的化合物。

【0054】 在另一個較佳實施例中，胺化合物為可與來自環狀伸乙基脲之羰基結合的化合物。較佳胺化合物包括伸烷基胺或烷醇胺化合物，甚至更佳地包括比藉由本發明之方法形成之胺化合物小的伸烷基胺(伸乙基胺)或烷醇胺(乙醇胺)，最佳地包括乙二胺(EDA)、二伸乙基三胺(DETA)、單乙醇胺(MEA)、胺基乙基乙醇胺(AEEA)、N-胺基乙基哌嗪(AEP)、N,N'-二胺基乙基哌嗪(DAEP)、UDETA、N,N'-二胺基乙基-2-咪唑啉酮(U2TETA)、參胺基乙胺(TAEA)。

【0055】 在又另一個較佳實施例中，胺化合物為結合來自環狀伸烷基脲之羰基的化合物，得到尤其另一種揮發性比藉由本發明方法形成之伸烷基胺更大或更小的線性或環狀伸烷基脲或線性或環狀胺基甲酸伸烷酯，甚至更佳地得到在用於處理反應混合物之條件下為固體之伸乙基胺或與固體載劑鍵結之伸乙基胺。其實例為DETA-PS (亦即與固體聚苯乙烯連接之二伸乙基三胺)或固體聚乙炔亞胺(PEI)。

【0056】 可用於根據本發明之方法之CO₂移除步驟中的較佳胺化合物包括乙二胺(EDA)、N-甲基乙二胺(MeEDA)、二伸乙基三胺(DETA)、乙醇胺(MEA)、胺基乙基乙醇胺(AEEA)、哌嗪(PIP)、N-胺基乙基哌嗪(AEP)、1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛烷(DABCO)、1,4-二氮雜雙環[2.2.2]辛-2-基)甲醇、三伸乙基四胺(TETA)、N-二乙基二胺-2-咪唑啉酮(U1TETA)、N,N'-二胺基乙基哌嗪(DAEP)、N-[(2-胺基乙基)2-胺基乙基]哌嗪(PEEDA)、PEEDA之環狀脲(UPEEDA)、N,N'-二胺基乙基-2-咪唑啉酮(U2TETA)、四伸乙基五胺(TEPA)、五伸乙基六胺(PEHA)，及TEPA及PEHA之單環狀脲(亦即U1TEPA、U2TEPA、U1PEHA、U2PEHA、U3PEHA)及PEHA之雙環脲異構體(亦即DUPEHA)、聚乙炔亞胺(polyethyleneimine, PEI)或固體載劑上之伸烷基胺。

【0057】 胺化合物(若使用)較佳以相對於環狀伸乙基脲之總莫耳量介於0.001與100當量之間、更佳地介於0.01與50當量之間、甚至更佳地介於0.05與30當量之間、又更佳地介於0.15與25當量之間且最佳地介於0.20與20當量之間的莫耳量進行給予。

【0058】 在CO₂移除步驟中在胺存在下與水之反應較佳在至少150℃、較佳至少200℃、更佳至少230℃且最佳至少250℃之溫度下進行。較佳地，該方法期間之溫度不超出400℃，更佳不超出350℃。

【0059】 在根據本發明之方法之第一步驟之一個實施例中的與水及胺化合物之反應一般執行持續介於1分鐘與12小時之間的時間。較佳地，在少於10小時、更佳少於8小時、最佳少於5小時內操作反應。如技術人員應理解，此反應時間不包括對反應混合物之任何進一步加工，諸如分離所獲得之化合物。

【0060】 如上文所論述，若有此需要，則CO₂移除步驟可在選自一級胺、環狀二級胺及雙環三級胺之群的胺化合物存在下用水進行。

【0061】 在一個較佳實施例中，在根據本發明之方法的第一步驟中，藉由採用選自 EDA、DETA、MEA、AEEA、N-甲基-EDA (MeEDA)、AEP、DAEP、PEEDA、U2TETA及TAEA之群的胺來將TETA或TEPA之環狀仲乙基脲，諸如線性TETA雙脲(DUTETA)或線性TEPA雙脲(DUTEPA)轉變成線性TETA (L-TETA)或線性TEPA (L-TEPA)。尤其較佳的為胺化合物EDA、DETA、U2TETA、DAEP、PEEDA或AEP。用EDA及水使DUTETA轉變較佳在150℃與350℃之間，較佳在200℃與300℃之間進行。

【0062】 在CO₂移除步驟中，自系統移除CO₂。該系統包含其他揮發性化合物，諸如水，且在一些實施例中包含低沸點胺。CO₂移除步驟關注於CO₂之移除，且雖然蒸發其他揮發物可能並非不利的，但其一般將受限制。此可例如藉由使用(部分)冷凝器來進行。

【0063】 較佳的是，向第一步驟中提供之組合物組成水、環狀仲烷基脲(特定言之上文指示為較佳之彼等環狀仲烷基脲)及(若存在)選自一級胺、環狀二級胺及雙環三級胺之群的胺化合物(特定言之上文指示為較佳之彼等胺化合物)之總量的至少70 wt%。尤其較佳的是，向第一步驟中提供之組合物組成此等化合物之總量的至少80 wt%，更特定言之至少90 wt%。

【0064】

第二步驟

在根據本發明之方法的第二步驟中，在存在或不存在中間移除胺化

合物的情況下，對來自第一步驟之產物進行用強無機鹼進行之處理。若有此需要，對來自第一步驟之產物的僅一部分進行用強無機鹼進行之處理。當然，亦有可能向用強無機鹼進行之處理中亦提供含有環狀仲烷基脲之其他組合物，以便對經組合之組合物進行用強無機鹼進行之處理。

【0065】 在本發明之情形下，強無機鹼為具有不含有碳-碳鍵且 pK_b 小於1之物質的鹼。

【0066】 在一個實施例中，強無機鹼係選自金屬氫氧化物之群，特定言之選自鹼金屬及鹼土金屬氫氧化物之群，特定言之選自氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰、氫氧化鈣、氫氧化鎂及氫氧化鋇。在一個實施例中，強無機鹼係選自金屬氧化物之群，特定言之選自鹼金屬及鹼土金屬氧化物之群，特定言之選自氧化鈣、氧化鎂及氧化鋇。自氫氧化鈉、氫氧化鉀、(氫)氧化鎂及(氫)氧化鈣之群選擇強無機鹼可為較佳的。使用氫氧化鈉及氫氧化鉀可尤其視為較佳的。亦可使用其他強無機鹼，諸如氫氧化銨。如對於技術人員將顯而易見的是，可使用各種強無機鹼之混合物。亦可使用除其他組分以外亦包含強鹼之化合物，同樣可使用將在反應介質中轉變成強無機鹼之化合物。

【0067】 無機鹼與環狀仲烷基脲部分之莫耳比的下限並非關鍵的。可提及至少0.2:1之值。若需要獲得環狀仲烷基脲部分轉變成相應之仲烷基胺的完全或接近完全轉變，則使用較大量可為較佳的，例如以至少0.5:1、特定言之至少1:1之莫耳比進行使用。可能較佳的是使用較大量以增加反應速率，例如使用至少1.5:1、特定言之至少2:1、在一些實施例中至少2.5:1的無機鹼與環狀仲烷基脲之莫耳比。

【0068】 由於大量鹼並不有助於進一步轉變但將導致額外成本，故

較佳的是，向用無機鹼進行之處理中提供的無機鹼與產物中環狀伸乙基脲部分之莫耳量的莫耳比為至多20:1，特定言之至多15:1，更特定言之至多10:1。已發現甚至更低之無機鹼量仍可足以實現目標。更特定言之，已發現可在無機鹼與環狀伸烷基脲部分之莫耳比為至多7.5:1、特定言之至多6.5:1、甚至更特定言之至多5.5:1的情況下獲得良好結果。已發現使用至多5.5:1之莫耳比引起環狀伸烷基脲部分之完全轉變及所得伸烷基胺之高產率。可能較佳的是使用每莫耳伸乙基脲甚至更少的無機鹼，例如以至多5:1、特定言之至多4:1、在一些實施例中至多3:1之莫耳比進行使用。基於向苛性鹼處理步驟中提供之饋料中的環狀脲部分之莫耳量，計算莫耳比。

【0069】 用無機鹼進行之處理可例如藉由使待處理之物質與濃無機鹼水溶液接觸來進行。視鹼之性質及反應混合物之進一步組成而定，亦有可能以固體形式添加鹼且將該鹼懸浮及或(部分地)溶解於反應介質中。如技術人員應清楚的是，目標為使鹼達到溶解狀態，以使得羥基可與脲部分反應，同時避免對反應介質之不必要稀釋。

【0070】 反應可在介於室溫與400°C之間的溫度下進行。應選擇溫度及壓力以使得反應混合物呈液相。較高溫度為有利的，此係因為其導致反應時間減少。可能較佳的是在至少100°C、特定言之至少140°C、特定言之至少170°C之溫度下進行反應。另一方面，較高溫度可能導致非所需副產物形成。因此，可能較佳的是在至多350°C、特定言之至多280°C之溫度下進行反應。

【0071】 視反應溫度而定，反應時間可在寬範圍內變化，例如介於15分鐘與24小時之間。可能較佳的是，反應時間在1小時與12小時之間，

特定言之在1小時與6小時之間變化。當使用較低鹼量時，可能要求較長反應時間以獲得所需轉變率。

【0072】 在反應完成時，將獲得含有仲乙基胺及無機鹼之碳酸鹽的反應混合物。鹽可藉由此項技術中已知之方法，例如在該鹽呈固體形式的情況下藉由過濾來加以移除。本發明之方法與先前技術方法相比的優勢在於存在於產物中的必須移除之固體廢產物較少。

【0073】 根據本發明之方法可以分批操作、饋料批式操作或連續操作形式進行，例如在連續流反應器級聯中進行。視操作規模而定，連續操作可為較佳的。

【0074】 如對於技術人員將顯而易見的是，可組合本發明之各種實施例及本文所表述之各種偏好，只要其不相互排斥即可。

【0075】 本發明將由以下實例闡明，但不限於此或受此限制。

【0076】

實例

比較實例1：用NaOH使化合物混合物轉變

【0077】 在高壓釜中於氮氣氛圍下混合4.0 g如由表1所表示之混合物、2.9 g NaOH (73 mmol，對應於每環狀脲部分2.25莫耳當量之NaOH)及17.5 g水(970 mmol)。將混合物在220℃下加熱2.5小時，且接著使其冷卻。藉由使用火焰離子化偵測器之氣相層析(GC-FID)來分析混合物。經正規化之分析結果概述於下表1中，其展示總計31 wt% L-TETA存在於樣品中。

【0078】

實例2：用CO₂移除步驟，後接NaOH處理來使化合物混合物轉變

在2L壓力容器中於氮氣氛圍下混合175公克與比較實例1中相同之混合物、570 g EDA (9.50 mmol)及570 g水(31.7 mol)。將反應器容器加熱至250℃，且當溫度為大約235℃時，施用氮氣流。經由鼓泡器(孔徑2 μm)在反應器底部引入氮氣。冷凝器附接於反應器之氣體出口。氮氣流量為大約1 L/min，且壓力為大致30巴表壓。攪動速度為250 rpm。將反應器在此等條件下操作6小時，隨後將其冷卻至室溫。藉由GC-FID以與比較實例1中相同之方式分析樣品。

【0079】 在高壓釜中於氮氣氛圍下混合8.0 g如上文所獲得之中間混合物(如表1中第3項之組合物)、1.9 g NaOH (47 mmol，對應於在步驟1之後剩餘的每環狀脲部分2.25莫耳當量之NaOH)及11.2 g水(622 mmol)。將混合物在220℃下加熱2.5小時，且接著使其冷卻。藉由GC-FID分析混合物。組成給出於下表1中，其展示總計44 wt% L-TETA存在於樣品中。

表1

描述	起始混合物	比較實例1之產物混合物	實例2之中間混合物	實例2之產物混合物
反應溫度(℃)	270	220	250	220
反應時間(小時)	5.0	2.5	6.0	2.5
EDA	8	37	17	28
EU	33	n.d	8	n.d
AEEA	n.d.	14	9	11
UAEEA	13	0	1	1
L-TETA	n.d.	31	26	44
UTETA總和	38	7	22	n.d.

所有GC-FID分析結果均以wt%為單位

n.d. =低於偵測極限

UTETA總和表示所有L-TETA脲衍生物之總和

【0080】 用NaOH直接處理含環狀脲之產物混合物得到31 wt% L-TETA，而若首先用EDA及水在汽提條件下處理相同產物混合物且接著用

較少NaOH處理，則產生44 wt% L-TETA。

【0081】與使用每公克反應混合物0.725 g NaOH的起始混合物直接苛性鹼處理(比較實例1)相比，在首先對起始混合物進行汽提條件處理(實例2) (使用水及EDA)的情況下，有可能將NaOH之消耗減少至每公克中間混合物0.2375 g NaOH。

【0082】

實例3：使DUTETA轉變

在此實例中所用之饋料為DUTETA。

【0083】在比較實例中，在高壓釜中於氮氣氛圍下，以每環狀脲部分2.25莫耳當量之NaOH的量使DUTETA與含有每莫耳NaOH 13.2莫耳水之NaOH溶液混合。將混合物在220℃下加熱2.5小時，且接著使其冷卻。藉由使用火焰離子化偵測器之氣相層析(GC-FID)來分析產物。正規化之結果概述於表2中之標題3.1下。

【0084】在根據本發明之一個實例的第一步驟中，在2L壓力容器中於氮氣氛圍下混合DUTETA及水(47莫耳/莫耳U)。將反應器容器加熱至270℃，且當溫度為大約235℃時，施用氮氣流。經由鼓泡器(孔徑2 μm)在反應器底部引入氮氣。冷凝器附接於反應器之氣體出口。氮氣流量為大約2 L/min，且壓力為大致30巴表壓。攪動速度為250 rpm。將反應器在此等條件下操作5小時，隨後將其冷卻至室溫。藉由GC-FID分析樣品。正規化之結果呈現於表2中之標題3.2下。

【0085】在高壓釜中於氮氣氛圍下，以每環狀脲部分2.25莫耳當量之NaOH的量使如上文所獲得之中間混合物DUTETA與含有每莫耳NaOH 13.2莫耳水之NaOH溶液混合。將混合物在220℃下加熱2.5小時，且接著

使其冷卻。藉由使用火焰離子化偵測器之氣相層析(GC-FID)來分析產物。正規化之結果概述於表2中之標題3.3下。

表2

項	3.1 比較性	3.2 中間混合物	3.3 最終混合物
PIP (wt%)	n.d.	n.d.	n.d.
AEP (wt%)	n.d.	2.4	2.6
DETA (wt%)	2.0	1.7	3.5
L-TEPA (wt%)	2.0	n.d.	2.6
UITEPA (wt%)	0.3	3.0	1.6
L-TETA (wt%)	87	24.4	70
UTETA總和(wt%)	0.7	62	9.1
轉變成L-TETA之轉化率(%)	88	28	90
NaOH/L-TETA (g)	1.67	x	0.45

【0086】 由比較3.3中根據本發明之方法的產物及3.1中比較性產物可見，根據本發明之方法展示，在使用顯著更少之NaOH (所產生之每公克L-TETA 0.45 g NaOH對比所產生之每公克L-TETA 1.67 g NaOH)時，DUTETA轉變成L-TETA之轉變率至少相同(90%對比88%)。

【0087】

實例4 (比較性)：使DUTETA轉變

為了研究在第一步驟期間進行CO2移除之優勢，進行另一個比較實例。

【0088】 在第一步驟中，除了不使用氮氣鼓泡器且在封閉容器中進行反應之外，如上文實例3中所描述用水處理DUTETA。正規化之產物組成呈現於下文表3中之標題4.1下。

【0089】 在實例3中所描述之條件下，以每環狀脲部分2.25莫耳當量之NaOH的量用含有每莫耳NaOH 13.2莫耳水之NaOH溶液處理所得產物混合物。正規化之所得產物組成呈現於下文表3中之標題4.2下。

【0090】 由於NaOH處理未引起充分轉變成L-TETA，故使用新鮮批

次之NaOH溶液重複處理。正規化之所得產物組成呈現於下文表3中之標題4.3下。

【0091】 由於此第二NaOH處理仍未引起充分轉變成L-TETA，故使用新鮮批次之NaOH溶液再次重複處理。正規化之所得產物組成呈現於下文表3中之標題4.4下。

表3

項	4.1	4.2	4.3	4.4
描述	封閉罐水處理之產物	第一 NaOH 處理之產物	第二NaOH處理之產物	第三 NaOH 處理之產物
PIP (wt%)	2.7	1.2	0.93	1.1
AEP (wt%)	3.6	3.7	3.2	3.8
DETA (wt%)	2.5	4.3	5.4	7.2
L-TEPA (wt%)	n.d.	0.4	0.6	6.7
UITEPA (wt%)	4.0	4.1	3.3	n.d.
L-TETA (wt%)	11.8	18.2	45.3	60.5
UTETA總和(wt%)	65.6	50.3	19.9	n.d.
NaOH/L-TETA (g)	1.03	0.84	0.85	1.56

【0092】 如由表3可見，若在第一步驟中在不進行CO2移除的情況下進行水處理，則要求用NaOH進行三次處理以獲得與本發明中所獲得相當的較低UTETA含量。另外，與實例3.3相比，在實例4.4中形成相對更多之副產物，諸如AEP、及L-TEPA。所要求之NaOH (1.56 g NaOH/g L-TETA比在僅進行一次NaOH處理而不用水預處理的情況下略少，但所要求之NaOH比根據本發明之方法(實例3.3)明顯更多。



201920067

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

將環狀仲烷基脲轉變成其相應之仲烷基胺之二步驟方法

【英文發明名稱】

TWO-STEP PROCESS FOR CONVERTING CYCLIC ALKYLENE
UREAS INTO THEIR CORRESPONDING ALKYLENE AMINES

【中文】

本發明關於一種用於將環狀仲烷基脲轉變成其相應之仲烷基胺的方法，其包含

- 在第一步驟中，藉由使環狀仲烷基脲在液相中與水反應，同時移除CO₂，以便將原料中介於5莫耳%與95莫耳%之間的仲烷基脲部分轉變成相應之胺，來將環狀仲烷基脲轉變成其相應之仲烷基胺，及

- 在第二步驟中，添加無機鹼，且使自該第一步驟剩餘之環狀仲烷基脲與該無機鹼反應以將該等環狀仲烷基脲部分或完全地轉變成其相應之仲烷基胺。

已發現，本發明之二步驟方法使得有可能在使用強度顯著較小之無機鹼時仍獲得較高之環狀仲烷基脲轉變率。根據本發明之方法亦展示比先前技術方法更高的變成胺之選擇性。

【英文】

The invention pertains to a process for converting cyclic alkyleneureas into their corresponding alkyleneamines, comprising

- in a first step converting cyclic alkyleneureas into their corresponding alkyleneamines by reacting cyclic alkyleneureas in the

liquid phase with water with removal of CO₂, so as to convert between 5 mole% and 95 mole% of alkyleneurea moieties in the feedstock to the corresponding amines, and

- in a second step adding an inorganic base and reacting cyclic alkylene ureas remaining from the first step with the inorganic base to convert them partially or completely into their corresponding alkyleneamines.

It has been found that the two-step process of the present invention makes it possible to still obtain a high conversion of cyclic alkyleneureas, while using substantially less strong inorganic base. The process according to the invention also shows a higher selectivity to amines than the prior art process.

【指定代表圖】

圖 1

【代表圖之符號簡單說明】

無

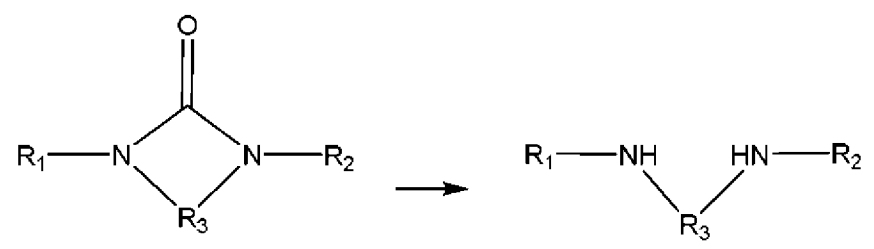
【發明申請專利範圍】

【第1項】

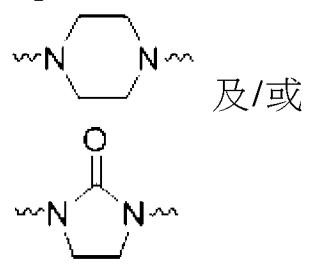
一種用於將環狀仲烷基脲轉變成其相應之仲烷基胺的方法，其包含在第一步驟中，藉由使環狀仲烷基脲在液相中與水反應，同時移除CO₂，以便將原料中介於5莫耳%與95莫耳%之間的仲烷基脲部分轉變成相應之胺，來將環狀仲烷基脲轉變成其相應之仲烷基胺；及在第二步驟中，添加無機鹼，且使自該第一步驟剩餘之環狀仲烷基脲與該無機鹼反應以將該等環狀仲烷基脲完全或部分地轉變成其相應之仲烷基胺。

【第2項】

如請求項1之方法，其中該環狀仲烷基脲根據以下反應來反應成為仲烷基胺



其中R1及R2各自獨立地選自以下之群：氫、式X-R3-(NH-R3-)p-之仲烷基胺基團或式X-R3-(O-R3-)n-之烷氧基、或組合此類仲烷基胺及烷氧基單元p及n之基團，其中視情況一或多個單元~N-R3-N~可能以環



中之任一者的形式存在，且其中各R3獨立地如下文所定義，且X可能為羥基、胺、直鏈或分支鏈C1-C20羥基烷基或C1-C20胺基烷基，n及p

獨立地為至少1，較佳為2-20；其視情況含有一或多個哌嗪或仲烷基脲基團；或當p或n為0時可能為C1-C20羥基烷基或C1-C20胺基烷基；且R3為仲烷基或經取代之仲烷基。

【第3項】

如請求項2之方法，其中R3為仲乙基、仲丙基或仲異丙基，特定言之為仲乙基。

【第4項】

如前述請求項中任一項之方法，其中該無機鹼為不含有碳-碳鍵且pKb小於1之物質。

【第5項】

如前述請求項中任一項之方法，其中基於存在於該混合物中之環狀脲化合物的總量所計算的，該原料包含至少10莫耳%、特定言之至少15莫耳%、更特定言之至少20莫耳%的包含-NH-R3-NH-R3-NH-R3-NH-部分之仲烷基胺化合物的環狀脲衍生物。

【第6項】

如前述請求項中任一項之方法，其中該第一步驟在至少150°C、特定言之至少180°C、更特定言之至少200°C、再更特定言之至少230°C或甚至至少250°C且較佳至多400°C、特定言之至多350°C、更特定言之至多320°C之溫度下進行。

【第7項】

如前述請求項中任一項之方法，其中該第一步驟藉由以下來進行：使環狀仲烷基脲在液相中與水以每莫耳脲部分0.1-20莫耳水之量，在至少230°C之溫度下反應。

【第8項】

如前述請求項中任一項之方法，其中該第一步驟在選自一級胺、環狀二級胺及雙環三級胺之群的胺化合物存在下進行。

【第9項】

如前述請求項中任一項之方法，其中在該第二步驟中以每莫耳環狀伸烷基脲部分至少0.2:1莫耳無機鹼之量，特定言之以至少0.5:1、更特定言之至少1:1、再更特定言之至少1.5:1、甚至更特定言之至少2:1之量添加無機鹼。

【第10項】

如前述請求項中任一項之方法，其中在該第二步驟中，向用該無機鹼進行之處理中提供的該產物中環狀伸乙基脲部分之莫耳量為至多20:1，特定言之至多15:1，更特定言之至多10:1，較佳至多7.5:1，特定言之至多6.5:1，甚至更特定言之至多5.5:1，或甚至至多4:1，更特定言之至多3:1。

【第11項】

如前述請求項中任一項之方法，其中該第二步驟在至少100°C、特定言之至少140°C、特定言之至少170°C且較佳至多350°C、特定言之至多280°C之溫度下進行。

【第12項】

如前述請求項中任一項之方法，其中移除在該第二步驟中形成之鹽。

