(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2013 年 10 月 10 日 (10.10.2013)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2013/149373 A1

(51) 国际专利分类号:
C07C 211/14 (2006.01) *C07C 209/48* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2012/073459

(22) 国际申请日: 2012 年 4 月 1 日 (01.04.2012)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): **烟台万华聚氨酯股份有限公司 (YANTAI WANHUA POLYURETHANES CO., LTD.)** [CN/CN]; 中国山东省烟台市芝罘区幸福南路 7 号, Shandong 264002 (CN)。 **宁波万华聚氨酯有限公司 (NINGBO WANHUA POLYURETHANES CO., LTD.)** [CN/CN]; 中国浙江省宁波市大榭经济开发区环岛北路万华工业园, Zhejiang 315812 (CN)。

(72) 发明人; 及

(75) 发明人/申请人 (仅对美国): **李付国 (LI, Fuguo)** [CN/CN]; 中国山东省烟台市芝罘区幸福南路 7 号, Shandong 264002 (CN)。 **黎源 (LI, Yuan)** [CN/CN]; 中国山东省烟台市芝罘区幸福南路 7 号, Shandong 264002 (CN)。 **丁可 (DING, Ke)** [CN/CN]; 中国山东省烟台市芝罘区幸福南路 7 号, Shandong 264002 (CN)。 **赵文娟 (ZHAO, Wenjuan)** [CN/CN]; 中国山东省烟台市芝罘区幸福南路 7 号, Shandong 264002 (CN)。 **于学丽 (YU, Xueli)** [CN/CN]; 中国山东省烟台市芝罘区幸福南路 7 号, Shandong 264002 (CN)。 **华卫琦 (HUA, Weiqi)** [CN/CN]; 中国山东省烟台市芝罘区幸福南路 7 号, Shandong 264002 (CN)。

(74) 代理人: **北京邦信阳专利商标代理有限公司 (BOSS & YOUNG PATENT AND TRADEMARK LAW OFFICE)**; 中国北京市朝阳区建国门外大街永安东里甲 3 号通用国际中心 1 号楼 A 座 5 层, Beijing 100022 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) **Title**: METHOD FOR PREPARING N-(2-AMINOETHYL)ETHANE-1,2-DIAMINE

(54) **发明名称** : 一种 N-(2-氨乙基)-1,2-乙二胺的制备方法

(57) **Abstract**: The present invention relates to a method for preparing N-(2-aminoethyl)ethane-1,2-diamine. The method comprises: dissolving iminodiacetonitrile in an organic solvent, adding an OH type anion exchange resin and an iminodiacetonitrile stabilizer, and under the condition that the reaction temperature is 50°C to 150°C and the reaction pressure is 5 Mpa to 25 Mpa, and with the presence of a hydrogenation catalyst and a first additive, performing a hydrogenation reaction with hydrogen, to generate N-(2-aminoethyl)ethane-1,2-diamine. Compared with the prior art, the decomposition of iminodiacetonitrile is restrained, the poisoning factor of the catalyst is eliminated, and characteristics such as long catalyst service life, efficient technique, and high product purity are achieved.

(57) **摘要**: 本发明涉及一种 N-(2-氨乙基)-1,2-乙二胺的制备方法。所述的方法包括：将亚氨基二乙腈溶于有机溶剂中，加入 OH 型阴离子交换树脂和亚氨基二乙腈稳定剂，在反应温度为 50～150℃，反应压力为 5～25Mpa 的条件下，在加氢催化剂以及第一助剂的存在下与氢气进行加氢反应，生成 N-(2-氨乙基)-1,2-乙二胺。与现有工艺相比，抑制了亚氨基二乙腈的分解，消除了催化剂的毒化因素，具有催化剂使用寿命长、工艺高效、产品纯度高的特点。

WO 2013/149373 A1

一种 N-(2-氨乙基)-1,2-乙二胺的制备方法

技术领域

本发明涉及一种 N-(2-氨乙基)-1,2-乙二胺的制备方法。

背景技术

N-（2-氨基乙基）-1,2-乙二胺，分子式 $C_4H_{13}N_3$，简称 DETA，俗称二亚乙基三胺，二乙烯三胺，二乙三胺，二乙撑三胺，双（β-氨乙基）胺，二-（2-氨乙基）胺等，英文名：N-(2-aminoethyl)ethane-1,2-diamine，Diethylenetriamine，是一种饱和脂肪胺，为黄色且具有吸湿性的透明粘稠液体，有刺激性氨臭，易吸收空气中的水分和二氧化碳。它主要用作溶剂和有机合成中间体，可用于制备二氧化碳吸收剂、润滑油添加剂、乳化剂、照相用化学品、表面活性剂、织物整理剂、纸张增强剂、氨羧络合剂、无灰添加剂、金属螯合剂、重金属湿法冶金及无氰电镀扩散剂、光亮剂、离子交换树脂及聚酰胺树脂等。

N-(2-氨乙基)-1,2-乙二胺作为高活性环氧树脂固化剂，主要用于层压制品；浇铸制品；粘合剂和涂料等，一般用量为 5～10 份。随着国内环氧树脂的快速发展，二亚乙基三胺得到了广泛的应用。

目前以二亚乙基三胺为主的乙撑胺生产方法主要有两种，一种是二氯乙烷法，另一种是基于环氧乙烷法的乙醇胺法。二氯乙烷法采用液相环境，过程腐蚀严重，产物分离困难，并且会产生大量的含胺废水，处理困难，能耗高，对环境污染严重。另外一条路线是基于环氧乙烷的生产路线，采用氨与环氧乙烷反应生成的乙醇胺（MEOA），或直接采用环氧乙烷与水反应生成的乙二醇为原料，进行氨化还原来制备DETA。该工艺过程造价高，操作条件苛刻（高压高温）；反应温度高，催化剂易结炭失活；转化率和选择性均较低；产物组成复杂，分离所需能耗高。

作为一种改进方法，就是由乙二胺（EDA）来制备二亚乙基三胺，其中以负载于二氧化硅、三氧化铝或二氧化锆的包含镍、铜、钴、贵金属如Rh、Ru、Re、Pt、Pd等或其组合作为催化剂，为了提高催化活性，常需要引入部分氢气（如加入0.1%重量的氢气）。选择性和收率有所改善，但是仍然存在反应温度高，

催化剂易结炭失活等困难，并且采用乙二胺为原料，成本太高，不经济。

由腈基加氢制备相应的有机胺因为其工艺简洁，过程环保，节能减排，越来越显示出其优越性。US5097072 介绍了寡聚多胺制备方法，涉及一种利用雷尼钴催化加氢制备 DETA 的工艺，操作条件为 10Mpa，103℃，用 N，N－二甲基乙酰胺（DMAC）为溶剂对亚氨基二乙腈（IDAN）实施加氢制备 DETA，收率达 82.7％。另外，US2002058842 采用雷尼钴为催化剂，在 100℃，90bar，N，N-二甲基甲酰胺（DMF）体系下对亚氨基二乙腈实施高压反应釜加氢制备 DETA，选择性 82％，转化率 100％。由于 DMF 或 DMAC 与副产物哌嗪的沸点相近，难于分离；并且酰胺类溶剂在高压下会与胺类发生胺交换反应，从而引入了更多不必要的副产物。

WO2008104583A1 介绍了一种由氨基乙腈和亚氨基二乙腈混合物加氢制备 DETA 及 EDA 的方法，由于氨基乙腈在室温条件下容易聚合和分解，从而引入不必要的杂质造成产物中的成分复杂多变，反应液组成不稳定不利于后续各种乙烯胺的分离，另外，分解产生的氨基乙腈分解的 HCN 还会导致催化剂活性降低甚至失活。

发明内容

本发明所要解决的技术问题在于：提供一种由亚氨基二乙腈加氢制备 N-(2-氨乙基)-1,2-乙二胺的制备方法，所述方法能抑制亚氨基二乙腈的分解，提高原料的转化率和 DETA 的选择性，抑制反应液中副产物哌嗪及其它一些高沸物的产生，并使后续分离变简单。

为了解决上述技术问题，本发明采用的技术方案如下：

一种 N-(2-氨乙基)-1,2-乙二胺的制备方法，所述方法包括：将亚氨基二乙腈溶于有机溶剂中，加入 OH 型阴离子交换树脂和亚氨基二乙腈稳定剂，在反应温度为 50～150℃，优选为 70～90℃；反应压力为 5～25Mpa，优选 9～14Mpa 的条件下，在加氢催化剂以及第一助剂的存在下与氢气进行加氢反应，生成 N-(2-氨乙基)-1,2-乙二胺。

所述有机溶剂选自碳数为 C1~C4 的醇类、醚类、烃类、有机胺类和酰胺类有机溶剂中的一种或两种或多种，优选选自甲醇、乙醇、丙醇、乙二醇、一缩

乙二醇、四氢呋喃、氧杂环己烷、吗啉、1,4-二氧六环、1,3-二氧六环、甲苯、苯、石油醚、环己烷、二甲胺、三甲胺、乙胺、苯二胺、苯胺、环己胺和乙二胺中的一种或两种或多种，更优选为甲醇或乙醇。当使用两种或多种有机溶剂时，它们可以按照任意比例组合。所述有机溶剂与亚氨基二乙腈的质量比为0.2:1～20:1，优选 4:1～9:1。

所述亚氨基二乙腈（IDAN）采用市售或工业级产品，或亚氨基二乙腈的质量百分含量为 1～50%，优选 6～20%的其它溶液（例如，可以是反应液或母液）。

所述亚氨基二乙腈稳定剂选自金属氧化物、金属碳酸盐、金属酸盐、过金属酸盐、硅酸盐、硅铝氧化物和炭中的一种或两种或多种；优选碱土金属氧化物或碱土金属碳酸盐、氧化铝、氧化锌、钨酸钠、活性炭、硅胶、沸石或分子筛；特别优选碳酸钙、碳酸钡、分子筛、氧化铝或活性炭。

作为优选的方案，上述亚氨基二乙腈稳定剂可以经过改性处理，用以增强其稳定效果。作为优选的方案，改性方法一般为通过诸如浸润、共沉淀、沉积、喷涂或离子交换等方法将第二助剂负载、分散在亚氨基二乙腈稳定剂（诸如活性炭、硅藻土、氧化铝、二氧化硅、硅胶、沸石或分子筛等）上，在 80~120℃下烘干后，在 400~850℃下灼烧 4~8h 后得到。

作为优选的方案，改性用的所述第二助剂选自碱金属氧化物或碱土金属的氧化物、氢氧化物、硝酸盐、醋酸盐、碳酸盐或者氟化物、氨化物、氰化物、叠氮化物或铜锌化合物，优选 KF，氯化锌，醋酸铯或硝酸钾。

作为合适的亚氨基二乙腈稳定剂，采用 Hammett 指示剂法测定，优选其碱强度 H_->9 的弱碱，更优选 H_->17 的中强碱。

所述亚氨基二乙腈稳定剂与亚氨基二乙腈的质量比为 0.05:1~1:1，优选 0.1:1~0.5:1。

所述 OH 型阴离子交换树脂为强碱性阴离子交换树脂。它可以通过购买直接获得，也可以通过将其它类型的阴离子交换树脂通过本领域常规方法转化为 OH 型阴离子交换树脂。所述其它类型的阴离子交换树脂优选为强碱性季胺 I 型阴离子交换树脂（例如，201×7）、弱碱性季胺 I 型阴离子交换树脂（例如，201×2，201×4，201×8），弱碱性环氧系阴离子交换树脂（例如，331）、大孔强碱性季胺 I 型阴离子交换树脂（例如，D201）、大孔强碱性季胺 II 型阴离子交换

树脂（例如，D202）、大孔弱碱性苯乙烯系阴离子交换树脂（例如，D302）或大孔弱碱性丙烯酸系阴离子交换树脂（例如，D311）。上述离子交换树脂的型号记载在国标《离子交换树脂的分类、命名及型号》GB1631-79 中。更优选大孔强碱性季胺 I 型阴离子交换树脂（例如，D201）、强碱性季胺 I 型阴离子交换树脂（例如，Amberlite IRA-400，Lewatit MP-60），或大孔强碱性季胺 II 型阴离子交换树脂（例如，D202）。最优选 D201、D202、Amberlite IRA-400 或 Lewatit MP-60。

作为优选方案，所述 OH 型或其它类型的阴离子交换树脂含水量优选 40~70%，有效粒径控制在 0.03~5mm，优选 0.3~1.25mm；全交换容量(mmol/g 干) 优选≥4.0。

作为优选方案，所述 OH 型阴离子交换树脂最高耐受温度为 60~140℃。

作为优选方案，所述 OH 型离子交换树脂与亚氨基二乙腈的质量比为 0.01:1~1:1，优选 0.1:1~0.4:1。

所述的加氢催化剂是本领域常规的加氢催化剂，一般它选自两类催化剂，一类是负载型催化剂，其活性组分选自第 I 副族或第 VIII 副族或第 VII 副族中的至少一种金属，活性组分涂覆到载体上，所述载体为氧化铝、硅藻土、二氧化硅、硅胶、铝土、硅酸盐、掺合有氧化铝的沸石、氧化锆、二氧化钛中的一种或两种或多种。一般情况下，当使用两种或多种时，它们按照任意比例组合；按催化剂总重计，活性金属的含量为 0.01～30wt%，优选 0.4～5wt%。另一类是雷尼镍或钴催化剂，活性金属成分镍或钴的含量为 40 wt～90 wt %，颗粒直径为 1μm～1mm。

作为优选的方案，雷尼镍或钴催化剂是镍或钴非晶态合金催化剂，其中非晶态合金催化剂的 X 射线衍射（XRD）谱图表征为仅存在有一个弥散峰（峰位 2θ=45°）或无明显峰出现。所述加氢催化剂总重与所述亚氨基二乙腈的质量比为 0.01:1～1:1，优选 0.1:1～0.5:1。

所述第一助剂为碱溶液和任选的液氨，其中碱选自碱金属或碱土金属的氢氧化合物或醇化物中的一种或两种或多种，或选自季铵碱、生物碱中的一种。此处“任选的液氨”表示第一助剂可以包含液氨，也可以不包含液氨。一般情况下，当使用两种或多种上述碱时，它们按照任意比例组合。所述碱优选氢氧

化钾、氢氧化钠、氢氧化四甲基铵或氢氧化钙。

所述碱溶液的浓度为 0.01～50wt%，优选 1-20wt%，更优选 2-5wt％。所述碱溶液的溶剂可以为醇类、醚类、有机胺类、烃类或酰胺类有机溶剂或水，优选为甲醇、乙醇或水。

所述液氨与亚氨基二乙腈的摩尔比为 0:1～10:1，优选 0.5:1~8:1，更优选 1:1~6:1，所述碱溶液与亚氨基二乙腈质量比为 0.0001:1～0.1：1，优选 0.005:1~0.1:1，更优选 0.01:1~0.1:1。

本发明的方法优选采用单个高压反应釜或多级高压反应釜串联的加氢反应器。

本发明的方法同时副产无水哌嗪。

本发明的积极效果在于：

（1）由于亚氨基二乙腈的制备工艺的限制，市售亚氨基二乙腈中会残余 0.1～0.2％的硫酸盐和微量的氰化物，这些对加氢催化剂具有明显的毒化作用，在反应体系内中添加了阴离子交换树脂后，可以将硫酸根和腈根离子转化为氢氧根离子，不但消除了催化剂的毒化因素，如硫酸根、腈等阴离子通过交换树脂而转化的 OH-还能改善催化剂的催化效果。同时诸如大孔强碱性季胺 I 型阴离子交换树脂（例如，D201），大孔强碱性季胺 II 型阴离子交换树脂（例如，D202）等大孔树脂，同时还起到了吸附反应过程中的微量聚合杂质的作用，保护了催化剂，具有延长催化剂使用寿命的作用。

（2）亚氨基二乙腈受热易分解和聚合产生腈根和高沸物，腈根会使催化剂中毒，高沸物会吸附在催化剂表面而降低催化剂活性，加入碱性稳定剂后能明显抑制 IDAN 的聚合和分解现象，进而提高了原料的利用率和延长催化剂的使用时间。

（3）传统的制备哌嗪的工艺使用乙烯胺或乙二胺脱水缩合，不可避免的会产生水份，而本发明采用加氢手段，杜绝了水分的引入，可以完全制备出不含水的无水哌嗪，省去了制备无水哌嗪复杂的过程。

（4）另外本工艺通过添加液氨和碱液，提高原料的转化率和 DETA 的选择性，亚氨基二乙腈转化率在 99%以上，DETA 的选择性大于 89%，抑制了反应

液中副产物哌嗪及其它一些高沸物的产生，并使后续分离变得简单。

具体实施方式

下面通过具体实施例对本发明进行详细描述。本发明的范围并不受限于该具体实施方式。

离子交换树脂转型

在两个玻璃烧杯中分别装入 100g 其他非 OH 型（如氯型）阴离子交换树脂。用 5～20％的氢氧化钠溶液（w/w）进行数次浸泡，用去离子水清洗至无氯离子，将树脂转化成 OH 型，备用。

分子筛预处理

碱洗：将分子筛颗粒用 0.1～2mol/L 的碱金属盐溶液为交换液，在 40～80℃按照固液比为 2～20 交换 3～6 次；其中碱金属盐是碱金属的无机酸盐或有机酸盐，例如硝酸钾、醋酸铯等等。

焙烧：将上述固体过滤，在 80～120℃下烘干后，在 400～850℃进行焙烧，冷却；

氮化：将冷却后的分子筛置入高温氮化炉内，通入氮气，在 300～500℃下高温氮化 3～6h 后，在干燥器内冷却。

实施例 1

离子交换树脂转型：选用 3.2%（w/w）氢氧化钠溶液，对市购大孔强碱性季胺 I 型阴离子交换树脂氯型（河北廊坊津达化工厂，D201）进行 3 次浸泡（每次 400ml），再用去离子水清洗至无氯离子，将树脂转化成 OH 型，备用。

改性氧化铝：把 6 克 KF 晶体（研域（上海）化学试剂有限公司）和 7.2 克 Al_2O_3（碱性氧化铝，青岛高晶化学有限公司，200-300 目）混合，加 12ml 水，常温搅拌 10 分钟，再用旋蒸蒸干，120 度抽真空活化 10 小时。利用 KF 对氧化铝进行改性，经过测试其 H_为 18.4。

使用 0.6g 转型后的上述转型后的离子交换树脂和上述 60g 用 KF 改性后的

氧化铝，以及 20g 市售非晶态钴催化剂（大连通用化工有限公司，RTH-6110，其含钴量为 97.5%（重量）），将 60g 亚氨基二乙腈、400ml 甲醇、12.0ml 的 0.1wt%浓度的氢氧化钾的甲醇溶液混合后置入容积为 1L 的不锈钢高压反应釜内，通氢气至压力为 5.0Mpa，搅拌（转速为 300 转/分）并加热至 60℃，此时，系统压力为 8.0Mpa，通氢气至 16Mpa，维持此压力，直至氢气无明显吸收（约需 5 小时）。静置冷却至室温，打开排气阀卸压至 2～3Mpa，从排液口处收集反应液，为无色透明液体，经 GC 分析测定（扣除溶剂和助剂后的归一化结果，下同），亚氨基二乙腈转化率 99.99%，DETA 选择性 90.84%，哌嗪选择性 6.27%。

实施例 2

使用 50g 阴离子交换树脂（美国罗门哈斯公司，Amberlite IRA-400，OH 型）和 0.3g 改性活性炭（日本 Toyo 公司 No.2 分析滤纸浸渍 $ZnCl_2$ 后，抽真空下，700℃焙烧 2h 制得，测定其 H 为 26.5）以及 20g 硅藻土负载的钴催化剂（德国南方化学公司(Süd-Chemie AG)，T4724），将 50g 亚氨基二乙腈、400ml 甲醇、2.2ml 的 40%浓度氢氧化钾水溶液混合后置入容积为 1L 的不锈钢高压反应釜内，氮气置换后，加入 300g 液氨后加热搅拌，充入氢气，维持反应温度为 140℃，压力 24Mpa，反应完全后，收集反应液，GC 分析 IDAN 转化率 100%，DETA 选择性 94.25%，哌嗪选择性 2.54%。

实施例 3

使用 12g 阴离子交换树脂（朗盛化学（上海）有限公司，Lewatit MP-60，OH 型）、0.3g 改性 Y 型分子筛（温州催化剂厂提供的 Na-Y 型分子筛原粉，用 1.7mol/L 的硝酸钾溶液，在 70℃按照固液比为 20:1 交换 6 次；在 120℃下烘干后，在 850℃进行焙烧 5h 后，在干燥器内冷却，测定其 H 为 17.2）和 0.64g 钌/氧化铝催化剂，其钌含量为 0.3%（德国南方化学公司(Süd-Chemie AG)，Nobel Max®420），将 60g 亚氨基二乙腈和 400ml 乙醇与之混合后置入容积为 1L 的不锈钢高压反应釜内，再加入 7.6ml 的 5%浓度的氢氧化钾的乙醇溶液，氮气置换后，加入 34g 液氨后加热搅拌，充入氢气，维持反应温度为 90℃，压力 14Mpa，反应完全后，收集反应液，GC 分析 IDAN 转化率 100%，DETA 选择性 95.52%，

哌嗪选择性 2.17%。

实施例 4

离子交换树脂转型：选用 18%（w/w）氢氧化钠溶液，对市购大孔强碱性季胺 I 型阴离子交换树脂氯型（河北廊坊津达化工厂，D201）进行 3 次浸泡（每次 100ml），再用去离子水清洗至无氯离子，将树脂转化成 OH 型，备用。

使用 12g 转型后的阴离子交换树脂、0.3g 改性氧化铝（300ml20%碳酸钾溶液（w/w）浸渍 200ml 氧化铝（碱性氧化铝，青岛高晶化学有限公司，200-300 目），600℃焙烧 4h 制得，测定其 H_为 26.5）和 30g 雷尼钴（Süd-Chemie AG，ACTICA®3100），将 60g 亚氨基二乙腈和 400ml 乙醇与之混合后置入容积为 1L 的不锈钢高压反应釜内，再加入 7.6ml 的 5%浓度的氢氧化钾的乙醇溶液，氮气置换后，加入 34g 液氨后加热搅拌，充入氢气，维持反应温度为 70℃，压力 9Mpa，反应完全后，收集反应液，GC 分析 IDAN 转化率 100%，DETA 选择性 96.05%，哌嗪选择性 1.48%。

实施例 5

参照实施例 1 中离子交换树脂转型方法，对阴离子交换树脂（丹东明珠特种树脂有限公司 ，D202）进行处理。使用 12g 转型后树脂和 10g 用醋酸铯处理的 Y 型分子筛（温州催化剂厂提供的 Na-Y 型分子筛原粉，用 1.2mol/L 的醋酸铯溶液，在 65℃按照固液比为 1:10 交换 5 次；在 120℃下烘干后，在 650℃进行焙烧 5h 后，在干燥器内冷却，测定其 H_为 37）和 30g 雷尼钴（德国南方化学公司(Süd-Chemie AG)，ACTICA®3100），将 60g 亚氨基二乙腈和 400ml 乙醇与之混合后置入容积为 1L 的不锈钢高压反应釜内，再加入 7.6ml 的 5%浓度的氢氧化钾的乙醇溶液，氮气置换后，加入 34g 液氨后加热搅拌，充入氢气，维持反应温度为 80℃，压力 12Mpa，反应完全后，收集反应液，GC 分析 IDAN 转化率 100%，DETA 选择性 97.53%，哌嗪选择性 1.03%。

实施例 6

使用 12g 阴离子交换树脂（朗盛化学（上海）有限公司，Lewatit MP-60，

OH 型）、0.6g 碳酸钙（碳酸钙 450℃灼烧 3h，测定其 H_为 15）和 0.64g 钌/氧化铝催化剂，其钌含量为 0.5%（德国南方化学公司(Süd-Chemie AG)，Nobel Max®421），将 60g 亚氨基二乙腈和 400ml 乙醇与之混合后置入容积为 1L 的不锈钢高压反应釜内，再加入 7.6ml 的 5%浓度的氢氧化钾的乙醇溶液，氮气置换后，加入 34g 液氨后加热搅拌，充入氢气，维持反应温度为 100℃，压力 5Mpa，反应完全后，收集反应液，GC 分析 IDAN 转化率 99%，DETA 选择性 91.34%，哌嗪选择性 4.86%。

实施例 7

离子交换树脂转型：选用 18%（w/w）氢氧化钠溶液，对市购大孔弱碱性丙烯酸系阴离子交换树脂氯型（河北廊坊津达化工厂，D311）进行 3 次浸泡（每次 100ml），再用去离子水清洗至无氯离子，将树脂转化成 OH 型，备用。

使用 12g 转型后的阴离子交换树脂、0.3g 改性氧化锌（武汉华威化工仪器有限公司，分析纯，在 750℃进行焙烧 3h 后，在干燥器内冷却，测定其 H_为 14.6）和 0.64g 钌/氧化铝催化剂，其钌含量为 0.3%（德国南方化学公司(Süd-Chemie AG)，Nobel Max®420），将 60g 亚氨基二乙腈和 400ml 乙醇与之混合后置入容积为 1L 的不锈钢高压反应釜内，再加入 7.6ml 的 5%浓度的氢氧化钾的乙醇溶液，氮气置换后，加入 34g 液氨后加热搅拌，充入氢气，维持反应温度为 90℃，压力 14Mpa，反应完全后，收集反应液，GC 分析 IDAN 转化率 99%，DETA 选择性 89.21%，哌嗪选择性 7.02%。

对比例 1

使用 20g 雷尼镍催化剂，其含镍量为 97.8%（重量），将 60g 亚氨基二乙腈和 400ml 甲醇与之混合后置入容积为 1L 的不锈钢高压反应釜内，通氢气，维持反应温度为 90℃，压力 12Mpa，反应完全后，收集反应液，分析测定，从排液口处收集暗红色反应液，分析测定，亚氨基二乙腈转化率 87.34%，DETA 选择性 40.83%，哌嗪为 28.57%。

对比例 2

使用 20g 雷尼镍催化剂，其含镍量为 97.8%（重量），将 60g 亚氨基二乙腈和 400ml 甲醇与之混合后置入容积为 1L 的不锈钢高压反应釜内，再加入 7.6ml 的 5%浓度的氢氧化钾的乙醇溶液，氮气置换后，加入 34g 液氨后加热搅拌，充入氢气，维持反应温度为 90℃，压力 12Mpa，反应完全后，收集反应液，GC 分析 IDAN 转化率 92.15%，DETA 选择性 70.36%，哌嗪选择性 17.01%。

权 利 要 求

1. 一种 N-(2-氨乙基)-1,2-乙二胺的制备方法，所述方法包括：将亚氨基二乙腈溶于有机溶剂中，加入 OH 型阴离子交换树脂和亚氨基二乙腈稳定剂，在反应温度为 50～150℃，优选为 70～90℃；反应压力为 5～25Mpa，优选 9～14Mpa 的条件下，在加氢催化剂以及第一助剂的存在下与氢气进行加氢反应，生成 N-(2-氨乙基)-1,2-乙二胺。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于：所述亚氨基二乙腈稳定剂选自金属氧化物、金属碳酸盐、金属酸盐、过金属酸盐、硅酸盐、硅铝氧化物和炭中的一种或两种或多种；所述亚氨基二乙腈稳定剂与亚氨基二乙腈的质量比为 0.05:1~1:1，优选为 0.1:1~0.5:1。

3. 根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于：所述亚氨基二乙腈稳定剂选自碱土金属氧化物或碱土金属碳酸盐、氧化铝、氧化锌、钨酸钠、活性炭、硅胶、沸石或分子筛；优选碳酸钙、碳酸钡、分子筛、氧化铝或活性炭。

4. 根据权利要求 3 所述的方法，其特征在于：所述亚氨基二乙腈稳定剂经过如下的改性处理：通过浸润、共沉淀、沉积、喷涂或离子交换将第二助剂负载分散在所述亚氨基二乙腈稳定剂上，在 80~120℃下烘干后，在 400~850℃下灼烧 4~8h 后得到。

5. 根据权利要求 4 所述的方法，其特征在于：所述第二助剂选自碱金属氧化物或碱土金属的氧化物、氢氧化物、硝酸盐、醋酸盐、碳酸盐或者氟化物、氨化物、氰化物、叠氮化物或铜锌化合物；优选 KF，氯化锌，醋酸铯或硝酸钾。

6. 根据权利要求 5 所述的方法，其特征在于：采用 Hammett 指示剂法测定，所述亚氨基二乙腈稳定剂的碱强度 H_->9，优选碱强度 H_->17。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的方法，其特征在于：所述 OH 型阴离子交换树脂与亚氨基二乙腈的质量比为 0.01:1~1:1，优选 0.1:1~0.4:1。

8. 根据权利要求 7 所述的方法，其特征在于：所述 OH 型阴离子交换树脂是通过如下阴离子交换树脂转化得到的：强碱性季胺 I 型阴离子交换树脂、弱碱性季胺 I 型阴离子交换树脂、弱碱性环氧系阴离子交换树脂、大孔强碱性季胺 I 型阴离子交换树脂、大孔强碱性季胺 II 型阴离子交换树脂、大孔弱碱性苯乙烯

系阴离子交换树脂或大孔弱碱性丙烯酸系阴离子交换树脂。

9. 根据权利要求 8 所述的方法，其特征在于：所述 OH 型阴离子交换树脂是通过如下阴离子交换树脂转化得到的：大孔强碱性季胺 I 型阴离子交换树脂、强碱性季胺 I 型阴离子交换树脂或大孔强碱性季胺 II 型阴离子交换树脂；优选 D201、D202、Amberlite IRA-400 或 Lewatit MP-60。

10. 根据权利要求 1-9 中任一项所述的方法，其特征在于：所述第一助剂为碱溶液和任选的液氨，所述液氨与亚氨基二乙腈的摩尔比为 0:1～10:1，优选 0.5:1~8:1；所述碱溶液与亚氨基二乙腈质量比为 0.0001:1～0.1:1。

11. 根据权利要求 10 所述的方法，其特征在于：所述碱溶液是碱金属或碱土金属的氢氧化合物溶液或醇化物溶液中的一种或两种或多种，或是选自季铵碱溶液或生物碱溶液中的一种；所述碱溶液优选为氢氧化钾溶液、氢氧化钠溶液、氢氧化四甲基铵溶液或氢氧化钙溶液；所述碱溶液的浓度为 0.01～50wt%，优选 1-20wt%，更优选 2-5wt％。

12. 根据权利要求 11 所述的方法，其特征在于：所述的加氢催化剂的活性组分选自第 I 副族或第 VIII 副族或第 VII 副族中的至少一种金属，活性组分涂覆到载体上，所述载体为氧化铝、硅藻土、二氧化硅、硅胶、铝土、硅酸盐、掺合有氧化铝的沸石、氧化锆、二氧化钛中的一种或两种或多种；按催化剂总重计，活性金属的含量为 0.01～30wt％，优选 0.5～5wt％。

13. 根据权利要求 12 所述的方法，其特征在于：所述加氢催化剂是雷尼镍或钴催化剂，活性金属成分镍或钴的含量为 40wt～90wt %，颗粒直径为 1μm～1mm。

14. 根据权利要求 12 所述的方法，其特征在于：所述加氢催化剂是镍或钴非晶态合金催化剂。

15. 根据权利要求 12-14 中任一项所述的方法，其特征在于：所述加氢催化剂总重与所述亚氨基二乙腈的质量比为 0.01:1～1:1。

16. 根据权利要求 15 所述的方法，其特征在于：所述有机溶剂选自碳数为 C1~C4 的醇类、醚类、烃类、有机胺类或酰胺类有机溶剂；优选甲醇、乙醇、丙醇、乙二醇、一缩乙二醇、四氢呋喃、氧杂环己烷、吗啉、1,4-二氧六环、1,3-二氧六环、甲苯、苯、石油醚、环己烷、二甲胺、三甲胺、乙胺、苯二胺、苯

胺、环己胺、乙二胺中的一种或两种或多种；更优选为甲醇或乙醇；所述有机溶剂与亚氨基二乙腈的质量比为 0.2:1～20:1，优选 4:1～9:1。

17. 根据权利要求 1-16 中任一项所述的方法，其特征在于：所述方法采用单个高压反应釜或多级高压反应釜串联的加氢反应器。

18. 根据权利要求 1-17 中任一项所述的方法，其特征在于：所述方法得到的副产物哌嗪为无水哌嗪。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2012/073459

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C07C 211/-; C07C 209/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, CNKI: aminoethyl, ethylenediamine, iminodiacetonitrile, hydrogen, ionic exchange resin

WPI, EPODOC, CA: aminoethyl, ethylenediamine, iminodiacetonitrile, hydrogen, ionic exchange resin

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	CN 102485711 A (YANTAI WANHUA POLYURETHANES CO., LTD. et al.), 06 June 2012 (06.06.2012), claims 1-11, and description, embodiments 1-3.	1-3, 5, 7-8, 10-12, 14-18
A	CN 101622222 A (BASF SE), 06 January 2010 (06.01.2010), description, page 19, comparative example 4A).	1-18
A	CN 101622223 A (BASF SE), 06 January 2010 (06.01.2010), description, page 12, embodiment 1A).	1-18
A	WO 2008104552 A1 (BASF SE et al.), 04 September 2008 (04.09.2008), claims 1-12	1-18
A	US 2002058842 A1 (ANSMANN, A. et al.), 16 May 2002 (16.05.2002), claims 1-9	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
20 December 2012 (20.12.2012)	**10 January 2013 (10.01.2013)**
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer **HAN, Yating** Telephone No.: (86-10) **62086315**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2012/073459

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102485711 A	06.06.2012	None	
CN 101622222 A	06.01.2010	WO 2008104578 A1	04.09.2008
		KR 20090122437 A	30.11.2009
		EP 2132163 A1	16.12.2009
		INCHENP 200905113 E	06.11.2009
		US 2010121109 A1	13.05.2010
		JP 2010520167 A	10.06.2010
		US 7960590 B2	14.06.2011
CN 101622223 A	06.01.2010	WO 2008104583 A1	04.09.2008
		KR 20090122434 A	30.11.2009
		EP 2132162 A1	16.12.2009
		INCHENP 200905084 E	13.11.2009
		US 2010056828 A1	04.03.2010
		JP 2010520171 A	10.06.2010
		US 7880035 B2	01.02.2011
		EP 2132162 B1	22.06.2011
		RU 2009136183 A	10.04.2011
WO 2008104552 A1	04.09.2008	EP 2114860 A1	11.11.2009
		INCHENP 200905085 E	04.12.2009
		KR 20100014696 A	10.02.2010
		CN 101675026 A	17.03.2010
		US 2010099872 A1	22.04.2010
		JP 2010520164 A	10.06.2010
		EP 2114860 B1	29.09.2010
		DE 502008001444 G	11.11.2010
		US 7880036 B2	01.02.2011
		RU 2009136177 A	10.04.2011
US 2002058842 A1	16.05.2002	DE 10056840 A1	23.05.2002
		EP 1209146 A1	29.05.2002
		JP 2002201163 A	16.07.2002
		US 6469211 B2	22.10.2002
		EP 1209146 B1	30.06.2004
		DE 50102724 G	05.08.2004

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/073459

CONTINUATION: CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 211/14 (2006.01) i

C07C 209/48 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2012/073459

A. 主题的分类

参见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC：C07C 211/-； C07C 209/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用）)

CNPAT, CNKI： 氨乙基，乙二胺，亚氨基二乙腈，氢，离子交换树脂

WPI, EPODOC, CA：aminoethyl, ethylenediamine, iminodiacetonitrile, hydrogen, ionic exchange resin

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
E	CN102485711 A（烟台万华聚氨酯股份有限公司等） 06.6 月 2012（06.06.2012）权利要求 1-11，说明书实施例 1-3.	1-3, 5,7-8,10-12, 14-18
A	CN101622222 A（巴斯夫欧洲公司） 06.1 月 2010（06.01.2010）说明书第 19 页对比例 4 A).	1-18
A	CN101622223 A（巴斯夫欧洲公司） 06.1 月 2010（06.01.2010）说明书第 12 页实施例 1 A).	1-18
A	WO2008104552 A1 (BASF SE ET AL.) 04. 9 月 2008 (04.09.2008) 权利要求 1-12	1-18
A	US2002058842 A1 (ANSMANN A ET AL.) 16. 5 月 2002 (16.05.2002) 权利要求 1-9	1-18

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

"X" 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

"Y" 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
20. 12 月 2012 (20. 12. 2012)	**10.1 月 2013 (10.01.2013)**
ISA/CN 的名称和邮寄地址： 中华人民共和国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号： (86-10)62019451	受权官员 **韩雅婷** 电话号码：(86-10) **62086315**

国际检索报告

关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2012/073459

检索报告中引用的专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN102485711 A	06.06.2012	无	
CN101622222A	06.01.2010	WO2008104578A1	04.09.2008
		KR20090122437A	30.11.2009
		EP2132163A1	16.12.2009
		INCHENP200905113E	06.11.2009
		US2010121109A1	13.05.2010
		JP2010520167A	10.06.2010
		US7960590B2	14.06.2011
CN101622223A	06.01.2010	WO2008104583A1	04.09.2008
		KR20090122434A	30.11.2009
		EP2132162A1	16.12.2009
		INCHENP200905084E	13.11.2009
		US2010056828A1	04.03.2010
		JP2010520171A	10.06.2010
		US7880035B2	01.02.2011
		EP2132162B1	22.06.2011
		RU2009136183A	10.04.2011
WO2008104552A1	04.09.2008	EP2114860A1	11.11.2009
		INCHENP200905085E	04.12.2009
		KR20100014696A	10.02.2010
		CN101675026A	17.03.2010
		US2010099872A1	22.04.2010
		JP2010520164A	10.06.2010
		EP2114860B1	29.09.2010
		DE502008001444G	11.11.2010
		US7880036B2	01.02.2011
		RU2009136177A	10.04.2011
US2002058842A1	16.05.2002	DE10056840A1	23.05.2002
		EP1209146A1	29.05.2002
		JP2002201163A	16.07.2002
		US6469211B2	22.10.2002
		EP1209146B1	30.06.2004
		DE50102724G	05.08.2004

续：主题的分类

C07C 211/14 (2006.01) i

C07C 209/48 (2006.01) i