



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101622224 B

(45) 授权公告日 2015. 10. 07

(21) 申请号 200880006798. 3

(22) 申请日 2008. 02. 28

(30) 优先权数据

07103295. 7 2007. 03. 01 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2009. 09. 01

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2008/052413 2008. 02. 28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02008/104582 DE 2008. 09. 04

(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 K·达门 A·奥弗特因 K·鲍曼

R·胡戈 T·哈恩 J-P·梅尔德

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

C07C 211/14(2006. 01)

C07C 209/48(2006. 01)

C07C 253/00(2006. 01)

C07D 295/13(2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2006/071663 A1, 2006. 07. 06, 权利要求
1-18.

Kuniyoshi MASUZAWA et al.. Syntheses and
Reactions of Nitrogen- and Sulfur-Analogs
of 2-Piperazinone. 《BULLETIN OF THE CHEMICAL
SOCIETY OF JAPAN》. 1968, 第 41 卷 (第 3 期),
第 702-707 页.

Yi Li et al.. The Syntheses of Cyclic
Spermine Alkaloids: Analogues of Buchnerine
and Budmunchiamine C. 《HELVETICA CHIMICA
ACTA》. 2003, 第 86 卷第 310-323 页.

审查员 陈曦

权利要求书2页 说明书21页

(54) 发明名称

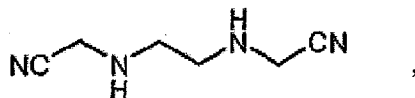
借助 EDDN 生产 TETA 的新方法

(57) 摘要

本发明涉及一种生产三亚乙基四胺 (TETA) 的方法, 其包括如下步骤 :a) 乙二胺 (EDA) 与
甲醛和氢氰酸 (HCN) 以 EDA : 甲醛 : HCN 为
1 : 1.5 : 1.5 至 1 : 2 : 2[mol/mol/mol] 的摩
尔比反应得到乙二胺二乙腈 (EDDN) ;b) 在催化剂
和溶剂存在下氢化步骤 a) 中得到的 EDDN。

1. 一种制备三亚乙基四胺 (TETA) 的方法, 其包括如下步骤:

a) 乙二胺 (EDA) 与甲醛和氢氰酸 (HCN) 以 EDA : 甲醛 : HCN 为 1 : 1.5 : 1.5 至 1 : 2 : 2 的摩尔比反应得到 EDDN, 其中 EDDN 为乙二胺二乙腈:



b) 在催化剂和溶剂存在下氢化步骤 a) 中得到的 EDDN, 其中步骤 a) 根据选项 a1) 进行:

a1) 甲醛与 HCN 首先反应形成 FACH, 其中 FACH 为乙醇腈, 随后乙二胺 (EDA) 与 FACH 以 EDA : FACH 为 1 : 1.5 至 1 : 2 的摩尔比反应。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中步骤 a) 在水相中或在 10-90°C 的温度下进行。

3. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述 EDDN 包含在包含 EDDN 以及 EDMN 的氨基腈混合物中, 其中 EDMN 为乙二胺单乙腈。

4. 根据权利要求 3 的方法, 其中选项 a1) 中 EDA : FACH 的摩尔比为 1 : 1.5 至 1 : 1.8 以增加 EDMN 在所述氨基腈混合物中的比例。

5. 根据权利要求 3 的方法, 其中所述氨基腈混合物包含至少 30 重量%的 EDDN 和至少 5 重量%的 EDMN。

6. 根据权利要求 1 的方法, 其中步骤 a) 根据选项 a1) 进行。

7. 根据权利要求 1 的方法, 其中在氢化 (步骤 b) 前从反应混合物中分离出低沸物, 其中选项 a1) 中的低沸物去除在 FACH 制备后进行或在氢化前降低水的浓度。

8. 根据权利要求 1 的方法, 其中在步骤 b) 中使用阮内催化剂。

9. 根据权利要求 1 的方法, 其中在步骤 b) 中使用阮内镍催化剂或阮内钴催化剂。

10. 根据权利要求 1 的方法, 其中在步骤 b) 中, 溶剂为水或有机溶剂, 或压力为 30-250 巴或温度为 80-140°C。

11. 根据权利要求 10 的方法, 其中所述有机溶剂为四氢呋喃或甲醇。

12. 根据权利要求 1 的方法, 其中 TETA 或二亚乙基三胺 (DETA) 及合适的话作为副产物包含在所得各反应产物中的其它亚乙基胺在氢化后分离。

13. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述 EDDN 以不大于 EDDN 在氢化中与氢气反应的速率的速率供入氢化中。

14. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述氢化在添加剂存在下进行。

15. 根据权利要求 1 的方法, 其中步骤 b) 中所得 DETA 整体或部分再循环至步骤 a) 中。

16. 根据权利要求 15 的方法, 其中再循环的 DETA 根据选项 a1) 与 FACH 反应并氢化所得反应产物。

17. 根据权利要求 15 的方法, 其中四亚乙基五胺 (TEPA) 在氢化后从反应产物中分离。

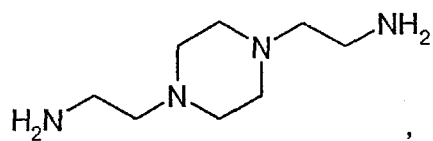
18. 根据权利要求 1 的方法, 其中步骤 b) 中所得 AEPip 整体或部分再循环至步骤 a) 中, 其中 AEPip 为氨基乙基哌嗪。

19. 根据权利要求 18 的方法, 其中再循环的 AEPip 根据选项 a1) 与 FACH 反应并氢化所得反应产物。

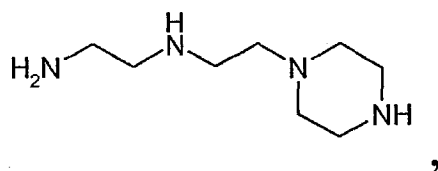
20. 根据权利要求 18 的方法, 其中 DAEPip、PEEDA 或 AEPEEDA 在氢化后单独从反应产

物中分离，

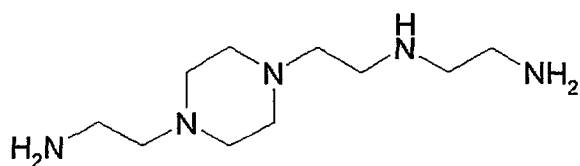
其中 DAEPip 为二氨基乙基哌嗪：



PEEDA 为哌嗪子基乙基乙二胺：



AEPEEDA 为氨基乙基哌嗪基乙基乙二胺：



21. 根据权利要求 3 的方法，其中所述氨基脒混合物以不大于氨基脒混合物在氢化中与氢气反应的速率的速率供入氢化中。

借助 EDDN 生产 TETA 的新方法

[0001] 本发明涉及一种通过在催化剂上氢化乙二胺二乙腈 (EDDN) 而制备三亚乙基四胺 (TETA) 的方法, 其中 EDDN 通过乙二胺 (EDA) 与甲醛和氢氰酸 (HCN) 的反应制备。合适的话, EDDN 也可以作为额外包含乙二胺单乙腈 (EDMN) 的氨基腈混合物的组分存在。二亚乙基三胺单乙腈 (DETMN) 或二亚乙基三胺二乙腈 (DETDN) 由于氢化中合适的话所得二亚乙基三胺 (DETA) 的再循环而可额外包含在氨基腈混合物中。

[0002] 公知的是可任选由其它官能团额外取代的脂族腈可在催化剂存在下氢化形成对应的胺。正如下文所述, 这种氢化方法还已知用于各种氨基腈以制备某些胺。然而, 至今为止没有公开 TETA 也可由氨基腈 EDDN 或合适的话由包含 EDDN 和 EDMN 的氨基腈混合物通过直接氢化氨基腈而制备。然而, 先前已知的制备 TETA 的方法正如下文所述存在缺点。

[0003] 现有技术描述了氢化 α -氨基腈氨基乙腈 (AAN) 和亚氨基二乙腈 (IDAN) 或 β -氨基腈的多种方法。因此, 已知 β -氨基腈的氢化通常顺利进行而 α -氨基腈的氢化存在许多缺点如 C-CN 键或 R_2N-C 键的氢解。“有机合成多相催化氢化手册 (Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis), 第 213-215 页”说明了与 β -氨基腈相比 α -氨基腈或 α -烷基氨基腈或环状 α -氨基腈氢化的问题。已知与 α -氨基腈关联的稳定性问题大概是为什么至今为止仅详细描述了 α -氨基腈 AAN 或 IDAN 氢化成 EDA (乙二胺) 或 DETA (二亚乙基三胺) 的主要原因。EDA 或 DETA 工业上通过下述 EDC 或 MEA 方法制备。然而, 对应高级 α -氨基腈的氢化为未知。

[0004] DE-A 3 003 729 描述了一种在溶剂体系存在下在钴或钌催化剂上将脂族腈、亚烷基氧基腈和亚烷基氨基腈氢化成伯胺的方法。所用溶剂体系包含水和氨以及醚或聚醚。可用作原料的亚烷基氨基腈或亚烷基氧基腈在每种情况下借助复合通式定义。作为可氢化成对应二胺的具体化合物或实例, 尤其提及乙二胺二丙腈 (EDDPN; 也称为 N, N'-二(氰基乙基)乙二胺) 和 3,3'-(亚乙基二氧基)二丙腈。另一方面, DE-A 3 003 729 没有提出关于使用具有氰基甲基取代基的 EDA 衍生物的各化合物如 EDDN 或 EDMN 的建议。此外, 后者在该文献的亚烷基氨基腈的一般定义下没有出现。

[0005] EP-A 0 382 508 描述了一种通过在液相中在阮内钴催化剂上优选在无水氨存在下氢化无环脂族多腈而分批制备无环脂族多胺的方法。这里, 将多腈溶液供入在基本上无氧气氛中的包含阮内钴催化剂的反应区。在整个反应期间, 多腈溶液以不大于反应区中多腈与氢气反应的最大速率的速率供入。这种方法可由多腈如亚氨基二乙腈 (IDAN)、次氨基三乙腈 (NTAN)、乙二胺四乙腈 (EDTN) 或其它具有两个或更多个氰基不再详细描述的化合物制备多胺。IDAN 的直接氢化产物是二亚乙基三胺 (DETA)。

[0006] EP-A 212 986 涉及另一种方法, 其中与 EP-A 0 382 508 中相同的脂族多腈可在粒状阮内钴催化剂上在包含于进料流中的液体伯胺或仲胺存在下氢化成对应多胺。作为必须存在的氨基组分, 尤其提及乙二胺 (EDA) 以及多种其它伯胺或仲胺。

[0007] EP-A 1 209 146 涉及另一种将腈连续氢化成伯胺的方法, 其中各腈在液相中在悬浮的基于铝合金的活化阮内催化剂上反应且反应在无氨和碱性碱金属或碱土金属化合物存在下进行。可转化成对应亚乙基胺的腈其中包括 IDAN、EDTN、EDDPN 或乙二胺单丙腈

(EDMPN)。

[0008] EP-B 0 913 388 涉及一种催化氢化腈的方法,其包括使腈与氢气在钴海绵催化剂存在下在腈基团转化成伯胺的实施条件下接触。钴海绵催化剂事先用催化量的氢氧化锂处理并且该方法在水存在下进行。合适的腈为具有 1-30 个碳原子的脂族腈,包括 β -氨基腈如二甲基氨基丙腈。另一种由对应多腈制备多胺的方法公开于 DE-A 27 55 687 中。在这种方法中,氢化在粒状形式的氢化催化剂上在抑制催化剂分解的稳定剂存在下进行。作为多腈,尤其可以使用乙二胺二丙腈 (EDDPN)。合适的稳定剂尤其是 EDA。

[0009] US-A 2006/0041170 涉及一种制备 TETA,尤其是 TETA 盐的方法及其作为药物的用途。在这种多级方法中,首先制备 EDDN。EDDN 随后与苯甲醛反应形成(环状)咪唑烷衍生物。这种具有两个氰基的环状化合物例如通过与氢气反应而还原成对应的环状二氨基化合物。该二氨基化合物接下来在酸存在下水解成对应的 TETA 盐。在另一个实施方案中,环状二氨基化合物同样与苯甲醛反应形成对应的二亚氨基化合物,其随后在酸存在下又水解成对应的 TETA 盐。该文献中描述的另一种供选择的方法是 EDDN 与 Boc 保护基团(叔丁氧羰基)的反应。以这种方式获得的由两个 Boc 保护基团保护的 EDDN 衍生物随后氢化成对应的被护 EDDN 衍生物。Boc 保护基团通过酸解除去以得到对应的 TETA 盐。US-A 2006/0041170 中描述的这种方法的缺点尤其是它是一种多级氢化方法,其中所用原料 EDDN 首先必须化学转化成衍生物以进行氢化。另一个缺点是 TETA 起初作为盐得到而不是游离碱形式。

[0010] 因此,现有技术中没有公开 EDDN 或包含 EDDN 和 EDMN 的氨基腈混合物可通过直接氢化氨基腈而用于制备 TETA 及合适的话其它亚乙基胺。然而,其它制备 TETA 的(工业)方法为已知。

[0011] EP-A 222 934 涉及一种通过邻二卤代烷与过量氨在添加强碱的水相中反应而制备高级亚烷基多胺的方法,结果形成亚胺中间体,其随后与亚烷基多胺反应形成高级亚烷基多胺。合适的邻二卤代烷尤其为亚乙基二氯(EDC 或 1,2-二氯乙烷)。所用亚烷基多胺尤其为乙二胺或高级亚乙基胺如 DETA 以及 TETA 和四亚乙基五胺(TEPA)。在这些方法(EDC 方法)中,得到各种亚乙基胺(线性亚乙基胺如 EDA、DETA、TETA、TEPA 或高级亚乙基胺及环状衍生物如哌嗪(Pip)或氨基乙基哌嗪(AEPip))的混合物。取决于将哪种亚乙基胺加入原料 EDC 和 NH_3 中,则反应混合物包含对应比例的高级亚乙基胺。例如,如果具体要生产 TEPA,则将亚乙基胺 TETA 加入原料 EDC 和 NH_3 中。因此,产物(亚乙基胺混合物)包含较高比例的 TEPA,但也包含上述其它线性和环状亚乙基胺。这种方法的缺点尤其在于该方法的实施具有低选择性(在所得亚乙基胺混合物的组分方面)并且首先必须制备指定的亚乙基胺(例如 DETA)且随后将其引入工艺中以便以目标方式生产下一个高级亚乙基胺(例如 TETA)或增加收率。此外,该方法存在因使用原料(卤代烷)和形成盐酸导致的腐蚀问题以及因形成盐导致的环境问题。

[0012] US-A 3,462,493 涉及一种制备 TETA 的方法,其中使至少 5 倍摩尔过量的 EDA 与亚乙基二氯或亚乙基二溴反应。这里形成的副产物尤其为 Pip 或哌嗪基乙基乙二胺。

[0013] DE-T 689 11 508 描述了另一种制备线性延伸的多亚烷基多胺如 TETA 的方法。在这种方法中,双官能脂族醇与胺反应物在含钨催化剂存在下反应。合适的双官能脂族醇尤其为单乙醇胺(MEA),并且 EDA 或 DETA 例如可用作胺反应物。该方法主要得到线性延伸的多亚烷基多胺的混合物(即亚乙基胺混合物)。这些亚乙基胺混合物包含亚乙基胺 DETA、

TETA、TEPA、Pip、AEPip 或更高级亚乙基胺的哌嗪衍生物,各组分比例随所用胺反应物的变化而变化。如果 DETA 用作胺反应物,则得到具有高比例 TETA 和 TEPA 的亚乙基胺混合物。这种方法的缺点在于该方法的实施具有低选择性(在所得亚乙基胺混合物的组分方面)并且首先必须合成额外的亚乙基胺并随后与双官能脂族醇(例如 MEA)反应。这样形成了大量的副产物如氨基乙基乙醇胺(AEEA)或具有较低商业重要性的含羟基高级亚乙基胺。较大副产物的形成是由于 MEA 或高级乙醇胺(例如 AEEA)能与它们本身反应而不与所用胺反应。由于(统计上)许多可能的反应,所以对线性 TETA 的选择性因副产物而十分低并且不能控制。合成可仅在部分转化率下进行。

[0014] SRI 报道“CEH 产品评论亚乙基胺(CEH Product Review Ethyleneamines)”,SRI 国际,2003;第 53-54 页给出了制备亚乙基胺的综述,其中 EDA 或 DETA 尤其通过对应于上述那些的方法(使用原料 EDC 或 MEA)制备。这里,高级亚乙基胺如 TETA 或 TEPA 作为副产物形成或通过原料与 EDA 或 DETA 的更新反应以较高收率得到。

[0015] 此外,文献中描述了一些制备 EDDN 或 EDMN 的方法。例如,K. Masuzawa 等人,Bull. Chem. Soc. Japan,第 41 卷(1968),第 702-706 页描述了 2-哌嗪酮衍生物的氮及硫类似物的制备和反应方法。这类物质的制备起源于原料 EDA 和 FACH。两种原料以等摩尔比反应,同时使用甲醇作溶剂。反应溶液在室温下静置两天后,在减压下除去溶剂和未反应的原料以得到油状产物。该油状产物包含环状化合物以及 EDMN 作为次要组分。该反应在无水下进行。油状产物随后在多级方法中转化成所需的 2-哌嗪酮衍生物。该文献还描述了在 EDA 与 FACH 的反应中作为非所需次要反应的 EDDN 的制备。如果摩尔过量的 EDA 与 FACH 在甲醇中在 55-60℃ 下反应,则得到 EDDN。在减压下浓缩反应混合物后,通过真空蒸馏分离产物。这里所得收率基于 EDA 为约 27.3%。

[0016] H. Baganz 等人,Chem. Ber,90(1957),第 2944-2949 页描述了一种制备 N, N'-乙二氨基酸衍生物的方法,其中 EDDN 的二盐酸盐作为原料用于该多级方法中。该文献还描述了 EDDN 的二盐酸盐的合成方法。这里,将 EDA 的二盐酸盐和氰化钾(KCN)置于反应容器中且随后将 30%浓度的甲醛逐滴引入反应容器中,其中反应温度不超过 25℃。反应 12 小时并加入氢氧化钠后,产物用醚振荡、干燥并通过加入氯化氢作为铵盐沉淀。所得产物随后结晶。这种方法的缺点尤其在于使用氯化氢和 KCN,这赋予水相高的盐含量。此外,用醚萃取是成问题的,因为 EDDN 在水中具有良好溶解度,所以反应产物不会完全进入醚相中。

[0017] H. Brown 等人,Helvetica Chimica Acta,第 43 卷(1960),第 659-666 页描述了一种制备噻唑系列的络合剂的方法。这种多级方法使用 EDDN 作为原料,该文献还包含一种制备 EDDN 的合成方法。根据其中描述的方法,将 EDA 和水置于反应装置中并随后在搅拌及冰中冷却下同时加入 HCN 和在水中的氰化钙(Ca(CN)₂)。然而,在该方法中没有使用苯甲醛。在复杂的后处理后,EDDN 以较低收率得到。

[0018] 上述 US-A 2006/0041170 同样包含了制备其中所述原料 EDDN 的方法。首先,EDDN 可通过借助卤代乙腈如氯代乙腈或溴代乙腈直接烷基化 EDA 而制备。其次,EDDN 通过 EDA(尤其是 EDA 的二盐酸盐)首先与甲醛并随后与氰基盐如 KCN 的上述反应制备。所得反应产物随后用酸处理。如果 EDA 用作原料,则在进一步与甲醛反应之前首先将它转化成盐形式,尤其是转化成二盐酸盐。这种方法的缺点是因使用氰基盐引起的成盐。另一缺点是固体 EDA 盐的处理,因为 EDA 要么作为盐直接使用要么首先转化成盐。此外,US-A

2006/0041170 中所述方法不适合连续操作。

[0019] 因此,本发明的目的是提供一种以目标量制备 TETA 及合适的话其它亚乙基胺的简单且经济的方法。

[0020] 该目的由一种制备三亚乙基四胺 (TETA) 的方法实现,该方法包括如下步骤:

[0021] a) 乙二胺 (EDA) 与甲醛和氢氰酸 (HCN) 以 EDA : 甲醛 : HCN 为 1 : 1.5 : 1.5 至 1 : 2 : 2 的摩尔比反应得到乙二胺二乙腈 (EDDN),

[0022] b) 在催化剂和溶剂存在下氢化步骤 a) 中得到的 EDDN。

[0023] 本发明方法的优点在于 TETA 及合适的话其它主要组分 DETA 可以高转化率和 / 或选择性制备。选择性的提高尤其反映在所用 EDDN 主要氢化成 TETA。形成的副产物主要是其它线性亚乙基胺。环状亚乙基胺的比例在本发明方法中较低。然而,某些其它亚乙基胺同样是有价值的重要产物 (主要是线性亚乙基胺如 DETA), 其分离例如在工业方法中是值得的。另一方面,环状亚乙基胺如 AEPip 作为有价值的产物具有较低重要性,但可以通过再循环重新使用。

[0024] 本发明方法的选择性可通过在氢化前分离出低沸物,尤其是氢氰酸 (HCN) 而有利地提高。氢氰酸也可作为乙醇腈 (FACH) 的分解产物出现。氢氰酸尤其可成为氢化中的催化剂毒物。

[0025] 当低沸物已分离出, EDDN 及合适的话其它氨基腈如 EDMN 或 DETDN 可以更快地制备且具有更高的选择性。这在后续氢化中对选择性也有积极作用。

[0026] 有利的是 EDDN 及合适的话 EDMN 定量地或几乎定量地反应。这在工业方法中尤其重要,因为未反应的原料通常必须再循环至生产路线中或者处理掉。其中较大量 EDDN 和 / 或 EDMN 未反应的方法因为 EDDN 或 EDMN 的高度不稳定性而特别不利。首先, EDDN 和 EDMN 两者在高温下都易于分解,所以分解产物不能再循环至各路线中;其次,这种分解也可能伴随有爆炸力。因为氨基腈在本发明方法中可完全反应,所以在再循环至生产周期的方面不必采取措施。

[0027] 本发明方法的另一优点在于与 EDC 方法相比不必使用氯代烃作为原料。此外,作为其它反应产物不会得到盐酸或其盐。上述物质的处理特别是在工业方法中存在 (环境) 问题。MEA 方法的优点在于由于不同原料而使 AEEA 和其它具有羟基官能团的化合物的形成不重要。另一优点是本发明方法可以连续进行。

[0028] 如果在本发明方法中氢化氨基腈混合物,则有利的是取决于目标要求可以制备较高或较低比例的 TETA 或 DETA。这基于原料 EDMN 与 EDDN 之比原则上反映产物中 DETA 与 TETA 之比这一事实。因此,具体的氨基腈混合物组合物可以目标方式用于本发明方法中以得到市场所需比率。本发明方法以高选择性得到亚乙基胺混合物,其包含至少 30% 的 TETA 以及至少 5% 的 DETA 及可能有的其它亚乙基胺如作为有价值产物的哌嗪衍生物。

[0029] 由于步骤 a) 而使本发明方法具有另一优点: EDDN 以及合适的话包含 EDDN 和其它氨基腈如 EDMN 的目标混合物可以简单方式和高纯度制备。EDDN 及合适的话 EDMN 都可以简单方式以纯晶体形式分离,而现有技术的方法得到作为粘性液体的产物,其中所需产物仅可借助复杂后处理步骤且以低纯度分离。

[0030] 本发明方法的另一优点在于可以省略氰基盐如 KCN 和 $\text{Ca}(\text{CN})_2$ 。此外, EDA 不以盐而以游离碱的形式作为原料有利地用于本发明方法中。因此,反应溶液中盐的比例在本发

明方法中较低并因此得到较小量的含盐副产物或未反应原料。这在工业方法中特别有利。反应溶液中的高盐含量在本发明方法在水相中进行时特别不利。所需产物因而可以简单方式借助较少反应步骤制备。此外,有利的是本发明方法,尤其是步骤 a) 可连续进行。

[0031] 本发明方法的另一重要优点是包含可以目标方式设定比例的两种(主要)产物(TETA 和 DETA)的亚乙基胺混合物可仅由一种原料(EDA)制备。在本发明的另一实施方案中,亚乙基胺混合物中包含的 DETA 可整体或部分再循环至步骤 a) 中以使其优选与 FACH 反应。DETND 和 / 或 DETMN 以这种方式制备并随后进一步氢化成 TEPA 和 / 或 TETA。各种亚乙基胺 TEPA、TETA 和 DETA 因此可通过本发明方法由一种原料(EDA)与部分再循环的氢化产物 DETA 制备。取决于所选起始条件,可以制备其中上述主要产物彼此以可变比率存在的亚乙基胺混合物,其中各亚乙基胺(TETA、TEPA 和 / 或 DETA 以及可能的其它副产物)可从亚乙基胺混合物中分离。

[0032] 在另一个实施方案中,也可以使氢化中作为环状副产物形成的 AEPip 再循环至步骤 a)。AEPip 转化成对应的氨基腈并随后氢化得到二氨基乙基哌嗪(DAEPip)、哌嗪子基乙基乙二胺(PEEDA)和氨基乙基哌嗪基乙基乙二胺(AEPEEDA)。这些环状亚乙基胺作为有价值的产物同样重要。

[0033] 步骤 a)

[0034] 在步骤 a) 中,乙二胺(EDA)与甲醛和氢氰酸(HCN)以 EDA : 甲醛 : HCN 为 1 : 1.5 : 1.5 至 1 : 2 : 2 的摩尔比反应得到乙二胺二乙腈(EDDN)。

[0035] 除非下文另有说明(选项 a1)-a4)),否则步骤 a) 的起始组分可以任意顺序引入各反应容器中。例如,可以首先将一种原料全部置于反应容器中并且可以加入第二种原料。EDDN 可根据下述选项 a1)-a4) 中的一项有利地制备。EDDN 特别优选根据选项 a1) 制备。

[0036] 根据选项 a1), 甲醛与 HCN 首先反应形成乙醇腈(FACH), 随后 EDA 与 FACH 以 EDA : FACH 为 1 : 1.5 至 1 : 2 的摩尔比反应。EDA、甲醛和 HCN 为市售产品或者原则上可以通过本领域技术人员已知的方法制备。在本发明方法中,EDA 优选以游离碱的形式使用,但盐如 EDA 的二盐酸盐合适的话也可用作原料。

[0037] 甲醛与 HCN 的反应为本领域技术人员所知。FACH 可通过含水甲醛与氢氰酸的反应制备。甲醛优选作为 30-50% 浓度水溶液存在,氢氰酸优选以 90-100% 的纯度使用。该反应优选在 5.5 的 pH 下进行,pH 优选借助氢氧化钠或氨设定。该反应可在 20-70°C 的温度下例如在环式反应器和 / 或管式反应器中进行。

[0038] 代替使用纯氢氰酸(HCN),也可以在上述条件下在甲醛水溶液中化学吸附粗 HCN 气体以得到 FACH。粗 HCN 气体优选通过甲酰胺热解制备并且包含水及尤其是小比例的氨。

[0039] 合适的话,所得 FACH 水溶液可通过例如使用降膜蒸发器或薄膜蒸发器在温和条件下真空蒸发来浓缩并释放低沸物,尤其是氢氰酸。优选浓缩成 50-80% 浓度 FACH 溶液。在浓缩步骤之前,有利的是例如通过加入酸(例如通过加入磷酸或优选硫酸)将 pH 降至 ≤ 4 , 优选降至 ≤ 3 以稳定 FACH 溶液。

[0040] EDA 与 FACH 在选项 a1) 中的摩尔比优选为约 1 : 1.8 至 1 : 2, 尤其为约 1 : 2。

[0041] 根据选项 a2), EDDN 通过乙二胺-甲醛加合物(EDFA)与氢氰酸(HCN)以 EDFA : HCN 为 1 : 1.5 至 1 : 2 的摩尔比反应而制备。EDFA 与 HCN 的摩尔比优选为 1 : 1.8 至 1 : 2, 尤其为约 1 : 2。EDFA 优选通过混合近似等摩尔量的 EDA 和甲醛制备。

[0042] 根据选项 a3), EDA 与甲醛和氢氰酸的混合物 (GFB) 以 EDA : GFB 为 1 : 1.5 至 1 : 2 的摩尔比反应。EDA 与 GFB 的摩尔比优选为 1 : 1.8 至 1 : 2, 尤其为约 1 : 2。GFB 优选通过混合近似等摩尔量的甲醛和氢氰酸制备。

[0043] 根据选项 a4), EDA 同时 (平行) 与甲醛和氢氰酸 (HCN) 以 EDA : 甲醛 : HCN 为 1 : 1.5 : 1.5 至 1 : 2 : 2 的摩尔比反应。EDA : 甲醛 : HCN 的摩尔比优选为 1 : 1.8 : 1.8 至 1 : 2 : 2, 尤其为约 1 : 2 : 2。在这个实施方案中, 三种起始组分优选基于各原料以等摩尔份同时或分步引入反应容器中。

[0044] 各原料或中间体有时可在制备后直接用于本发明方法中。例如, 在选项 a1) 中, FACH 可作为原料用于本发明方法中而没有预先分离。然而, 合适的话 FACH 可在制备后首先分离并随后用于本发明方法中。

[0045] 在本发明的一个实施方案中, 步骤 a) 在无氰基盐如 KCN 存在下或至少大部分在无氰基盐如 KCN 存在下进行。

[0046] 本发明方法的步骤 a) 通常在溶剂存在下进行。在制备 EDDN 的本发明方法中, 原料优选在水相中反应。除水之外, 合适的话可以使用本领域技术人员已知的与水混溶的其它溶剂。然而, 醇, 尤其是甲醇, 较少优选用作溶剂。

[0047] 步骤 a) 优选在 10-90°C, 尤其是 30-70°C 的温度下进行。该反应可在大气压下或者合适的话在超大气压下进行。步骤 a) 优选在管式反应器或搅拌容器的级联中进行。步骤 a) 也可优选以连续法, 尤其以工业法进行。

[0048] 在本发明方法的步骤 a) 中, 除主要产物 EDDN 之外, 乙二胺单乙腈 (EDMN) 作为重要的副产物得到。本发明方法可以通过选择各工艺参数 (例如原料、温度、溶剂或压力) 来控制以改变 EDMN 在反应产物中的比例并且使 EDMN 不作为副产物而作为第二种主要反应产物得到。在本发明的这个实施方案中, 如此制备包含 EDDN 和 EDMN (作为主要产物) 的氨基腈混合物。在这种情况下, 优选制备包含至少 30 重量% EDDN 和至少 5 重量% EDMN 的氨基腈混合物。EDDN 通常以 30-95 重量%, 优选 50-95 重量%, 特别优选 75-90 重量% 的比例包含于氨基腈混合物中。氨基腈混合物通常以 5-70 重量%, 优选 5-50 重量%, 特别优选 10-25 重量% 的比例包含 EDMN。上述数值仅基于 EDDN 与 EDMN 的比率而没有考虑其它通过再循环步骤 b) 的氢化产物而形成的氨基腈。

[0049] EDDN 和 EDMN 的上述重量百分数基于混合物中包含的氨基腈的总量。水或其它另外存在的溶剂不考虑在这些百分数之内。

[0050] 增加 EDMN 在氨基腈混合物中的比例优选通过在选项 a1)-a4) 所述各参数范围内使用较低摩尔比例的 FACH (选项 a1))、HCN (选项 a2))、GFB (选项 a3)) 或甲醛和 HCN (选项 a4)) 而实现。因此, 例如根据选项 a1) 使用 EDA : FACH 为 1 : 1.5 至 1 : 1.8 的摩尔比以增加 EDMN 的比例。

[0051] 此外, 在本发明的一个实施方案中, 包含较低比例, 例如 ≤ 10 重量%, 尤其是 5-10 重量% 的 EDMN 的氨基腈混合物可通过 EDA 与非常高摩尔比例的 FACH 反应而制备。这里, 优选使用包含 ≥ 40 重量% FACH 的水溶液或纯 FACH。EDA 与 FACH 在这种情况下的摩尔比优选为 1 : 2。

[0052] 合适的话, 根据本发明还可以制备 EDMN 比例低的非常纯的 EDDN。EDMN 及任何其它副产物如其它氨基腈的含量基于 EDDN 优选为 ≤ 10 重量%, 尤其是 ≤ 5 重量%。

[0053] 步骤 b)

[0054] 步骤 b) 包括在催化剂和溶剂存在下氢化步骤 a) 中得到的 EDDN。对本发明而言，氢化是指 EDDN 以及合适的话 EDMN 及存在的任何其它氨基腈与氢气的反应。

[0055] 步骤 b) 可直接在步骤 a) 之后进行，或者合适的话下述一个或多个纯化步骤可在步骤 a) 和步骤 b) 之间进行。

[0056] i) 去除低沸物

[0057] 在本发明的一个实施方案中，在氢化前从步骤 a) 的反应产物中分离出低沸物。如果 FACH 用于制备 EDDN 及合适的话 EDMN，则去除低沸物可在 FACH 与 EDA 反应之前进行。

[0058] 优选分离出作为低沸物的氢氰酸 (HCN)。HCN 也可作为 FACH 的分解产物出现。此外，在此可以分离出存在的任何氨。去除低沸物优选通过蒸馏进行，例如通过薄膜蒸发如 Sambay 蒸馏进行 (“Chemie Ingenieur Technik”，第 27 卷，第 257-261 页)。合适的话，反应混合物也可借助氮气汽提。

[0059] ii) 降低水含量

[0060] 水可优选与低沸物一起或在低沸物去除之后完全或部分地去除。优选通过蒸馏除去水。这可在蒸发器或蒸发器级联中以一级或多级进行，其中各级之间可以设置不同的压力或温度。去除水也可在蒸馏塔中进行。去除水优选在减压下进行。剩余氨基腈或氨基腈混合物仍可包含残余的水和低沸物。优选残余水含量为至少 10 重量%。因此仅包含痕量低沸物。也可以在 FACH 合成后进行低沸物的去除和水的去除。

[0061] iii) 吸附杂质

[0062] 步骤 a) 中所得氨基腈 (混合物) 可直接或在去除低沸物之后或在去除低沸物和水之后通过在吸附剂如活性炭或离子交换剂上吸附杂质而纯化。这例如可在填充有吸附剂的吸附塔中进行。

[0063] EDDN 在室温下为固体，EDMN 也如此。因此，本发明方法的步骤 b) 在溶剂如有机溶剂和 / 或水存在下进行。优选使用水作为溶剂，合适的话也可以使用水与有机溶剂如醚，尤其是 THF 的混合物。然而，已经发现除水以外另外使用有机溶剂 (惰性有机化合物) 是有利的，因为含水氨基腈混合物各组分的稳定性尤其在所得胺存在下可通过使用有机溶剂实现。此外，使用有机溶剂能够在所用催化剂上实现冲洗作用 (减少冲洗周期，减少催化剂排放)，因此延长了使用寿命或减少了消耗 (更长的催化剂寿命) 并且可以提高催化剂空速。此外，使用合适的溶剂可以减少其它副产物如 AEPip 的形成。

[0064] 可包含一种或多种组分的合适溶剂应优选具有如下性能：

[0065] (a) 溶剂应对 EDDN 或合适的话 EDMN 具有稳定化作用，尤其是防止它们在当前温度下分解；

[0066] (b) 溶剂应对氢气具有良好的溶解能力；

[0067] (c) 溶剂应在反应条件下呈惰性；

[0068] (d) 反应混合物 (EDDN 或合适的话 EDMN，合适的话水和溶剂) 应在反应条件下形成单一相；

[0069] (e) 选择溶剂应以氢化后通过蒸馏从产物流中优选分离产物为目的，优选避免耗能或装置复杂的分离 (例如近沸混合物或共沸混合物难以分离)；

[0070] (f) 溶剂应能容易地从产物中分离出去，即沸点应与产物的沸点十分不同，优选沸

点低于产物的沸点。

[0071] 可用的溶剂（除水外）为有机溶剂，例如酰胺类如 N-甲基吡咯烷酮（NMP）和二甲基甲酰胺（DMF），芳族和脂族烃类如苯和二甲苯，醇类如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、仲丁醇和叔丁醇，胺类，酯类如乙酸甲酯或乙酸乙酯，以及醚类如二异丙基醚、二异丁基醚、乙二醇二甲基醚、二甘醇二甲基醚、二噁烷和四氢呋喃（THF）。在本发明方法中优选使用醚，更优选环状醚，特别优选四氢呋喃。在另一个优选的实施方案中，作为有机溶剂使用醇，尤其是甲醇。

[0072] 所用溶剂与所用氨基脒（EDDN 及合适的话 EDMN）的重量比为 0.1 : 1 至 15 : 1。应选择氨基脒混合物在进行氢化的溶液中的浓度使得可以设定合适的进料速率或停留时间。优选将 10-50 重量%的氨基脒与溶剂混合。基于特别优选的溶剂甲醇和四氢呋喃，有利的是例如以基于溶剂为 20-40 重量%的量使用氨基脒。

[0073] 如果存在水，则水在溶液中的比例为 0-60 重量%，优选 10-30 重量%。所述水的百分数基于氨基脒混合物。

[0074] 合适的话，进行氢化的溶液可以包含其它添加剂。可用的添加剂原则上为氢氧化物如碱金属氢氧化物、烷氧化物、酰胺、胺。作为添加剂优选胺，特别是 EDA 和氨，尤其是 EDA。此外，酸性添加剂如硅酸盐也可包含于溶液中。这些物质可作为纯物质或作为在溶剂中的溶液加入。本发明方法优选在加有添加剂下进行。

[0075] 在本发明的一个实施方案中，进行氢化的溶液不加氨。如果氨存在于原料溶液或任何所用水溶液中或者在氢化中作为副产物释放，则这不会引起任何问题。存在的任何氨可通过本领域技术人员已知的方法除去，例如通过蒸馏除去。如果省略氨，则优点是降低了系统的自生压力。

[0076] 作为将脒官能团氢化成胺的催化剂，可以使用包含一种或多种周期表中第 VIII 族过渡元素（Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt），优选 Fe、Co、Ni、Ru 或 Rh，特别优选 Co 或 Ni 作为活性物种的催化剂。这些包括骨架催化剂（也称为 **Raney[®]** 型；下文也称：阮内催化剂），其通过浸提（活化）氢化活性的金属与另一种组分（优选 Al）的合金而得到。催化剂也可包含一种或多种促进剂。在一个优选的实施方案中，本发明方法使用阮内催化剂，优选阮内钴或阮内镍催化剂，特别优选掺杂有至少一种元素 Cr、Ni 或 Fe 的阮内钴催化剂或者掺杂有至少一种元素 Mo、Cr 或 Fe 的阮内镍催化剂。

[0077] 催化剂可作为全活性催化剂或以载体形式使用。所用载体优选为金属氧化物如 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 ，金属氧化物的混合物或碳（活性炭、炭黑、石墨）。

[0078] 氧化的催化剂在使用前在反应器外或在反应器中通过高温下在含氢气的气流中还原金属氧化物而活化。如果催化剂在反应器外还原，则随后可以借助含氧气的气流钝化或嵌入惰性材料中以避免在空气中的无控氧化并且使得可以安全操作。作为惰性材料，可以使用有机溶剂如醇或水或胺，优选反应产物。骨架催化剂在活化中例外；这些可以通过用例如 EP-A 1209 146 中所述的含水碱浸提而活化。

[0079] 取决于方法的实施（悬浮氢化、流化床法、固定床氢化），催化剂可作为粉末、碎料或成型体（优选挤出物或粒料）使用。

[0080] 特别优选的固定床催化剂为 EP-A 1 742 045 中公开的掺杂有 Mn、P 和碱金属（Li、Na、K、Rb、Cs）的全活性钴催化剂。这些催化剂的催化活性组成在用氢气还原前包含 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，每种情况下以氧化物计。

[0081] 其它合适的催化剂为 EP-A 963 975 中公开的催化剂，其催化活性组成在用氢气处理前包含 22-40 重量%的 ZrO_2 ，1-30 重量%铜的含氧化合物，以 CuO 计，15-50 重量%镍的含氧化合物，以 NiO 计，其中 Ni : Cu 的摩尔比大于 1，15-50 重量%钴的含氧化合物，以 CoO 计，0-10 重量%铝和 / 或锰的含氧化合物，以 Al_2O_3 或 MnO_2 计，并且不含钼的含氧化合物，例如该文献中公开的催化剂 A，其组成为 33 重量%的 Zr，以 ZrO_2 计，28 重量%的 Ni，以 NiO 计，11 重量%的 Cu，以 CuO 计，以及 28 重量%的 Co，以 CoO 计。

[0082] 其它合适的催化剂为 EP-A 696572 中公开的催化剂，其催化活性组成在用氢气还原前包含 20-85 重量%的 ZrO_2 ，1-30 重量%铜的含氧化合物，以 CuO 计，30-70 重量%镍的含氧化合物，以 NiO 计，0.1-5 重量%钼的含氧化合物，以 MoO_3 计，以及 0-10 重量%铝和 / 或锰的含氧化合物，以 Al_2O_3 或 MnO_2 计，例如该文献中具体公开的催化剂具有的组成为 31.5 重量%的 ZrO_2 ，50 重量%的 NiO，17 重量%的 CuO 以及 1.5 重量%的 MoO_3 。同样合适的是 WO-A 99/44984 中所述的催化剂，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%的基于选自 Al、Si、Zr、Ti、V 中的 2、3、4 或 5 种元素的促进剂，(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，以及 (d) 基于 (a) 为 0.001-1 重量%的锰。

[0083] 在悬浮法中，优选使用阮内催化剂。在阮内催化剂中，活性催化剂由二元合金（镍、铁、钴与铝或硅）通过借助酸或碱浸提一种组分而作为“金属海绵”产生。起始合金组分的残余物通常协同作用。

[0084] 本发明方法中所用阮内催化剂优选由钴或镍（特别优选钴）与另一种碱溶性合金化组分的合金产生。铝优选用作这种可溶性合金化组分，但也可以使用其它组分如锌和硅或这类组分的混合物。

[0085] 为了活化阮内催化剂，借助碱如含水氢氧化钠完全或部分地提取可溶性合金化组分。然后催化剂例如可以用水或有机溶剂洗涤。

[0086] 催化剂中作为促进剂可以存在一种或多种其它元素。促进剂的实例为周期表第 IB、VIB 和 / 或 VIII 族过渡金属，例如铬、铁、钼、镍、铜等。

[0087] 通过浸提可溶性组分（通常是 Al）来活化催化剂可在反应器本身中进行或者在引入反应器之前进行。预活化的催化剂具有气敏性和引火性并因此通常在介质如水、有机溶剂或本发明反应中存在的物质（溶剂、原料、产物）下储存或操作或者嵌入室温下为固体的有机化合物中。

[0088] 在一个优选的实施方案中，本发明使用骨架阮内钴催化剂，其由 Co/Al 合金通过用碱金属氢氧化物（如氢氧化钠）水溶液浸提并随后用水洗涤而得到且优选包含至少一种元素 Fe、Ni 或 Cr 作为促进剂。

[0089] 这类催化剂通常包含钴以及 1-30 重量%的 Al，优选 2-12 重量%的 Al，非常特别优选 3-6 重量%的 Al，0-10 重量%的 Cr，优选 0.1-7 重量%的 Cr，非常特别优选 0.5-5 重量%的 Cr，尤其是 1.5-3.5 重量%的 Cr，0-10 重量%的 Fe，优选 0.1-3 重量%的 Fe，非常特别优选 0.2-1 重量%的 Fe，和 / 或 0-10 重量%的 Ni，优选 0.1-7 重量%的 Ni，非常特别优选 0.5-5 重量%的 Ni，尤其是 1-4 重量%的 Ni，其中重量百分数在每种情况下基于催化剂

的总重量。

[0090] 可能有利的是例如使用来自 W. R. Grace&Co. 的骨架钴催化剂“Raney 2724”作为本发明方法中的催化剂。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%。

[0091] 根据本发明，同样可以使用骨架镍催化剂，其由 Ni/Al 合金通过用碱金属氢氧化物（如氢氧化钠）水溶液浸提并随后用水洗涤而得到且优选包含至少一种元素 Fe、Cr 作为促进剂。

[0092] 这类催化剂通常包含镍以及 1-30 重量%的 Al，优选 2-20 重量%的 Al，非常特别优选 5-14 重量%的 Al，0-10 重量%的 Cr，优选 0.1-7 重量%的 Cr，非常特别优选 1-4 重量%的 Cr，和 / 或 0-10 重量%的 Fe，优选 0.1-7 重量%的 Fe，非常特别优选 1-4 重量%的 Fe，其中重量百分数在每种情况下基于催化剂的总重量。

[0093] 可能有利的是例如使用来自 Johnson Matthey 的骨架镍催化剂 A 4000 作为本发明方法中的催化剂。该催化剂具有如下组成：Al： ≤ 14 重量%，Ni： ≥ 80 重量%，Fe：0-4 重量%，Cr：1-4 重量%。

[0094] 当催化剂的活性和 / 或选择性降低时，合适的话它们可以通过本领域技术人员已知的如例如 WO 99/33561 及其中所引文献中公开的方法再生。

[0095] 催化剂的再生可在实际反应器中进行（原地）或者从反应器中取出催化剂后进行（异地）。在固定床法中，催化剂优选原地再生，而在悬浮法的情况下，优选连续或不连续地取出部分催化剂，异地再生并返回反应器中。

[0096] 步骤 b) 进行的温度为 40-150℃，优选 70-140℃，尤其是 80-140℃。

[0097] 氢化中普遍存在的压力通常为 5-300 巴，优选 30-250 巴，特别优选 40-160 巴。

[0098] 在一个优选的实施方案中，EDDN 或包含 EDDN 的氨基腈混合物以不大于 EDDN 及合适的话氨基腈混合物的其它组分在氢化中与氢气反应的速率的速率供入氢化中。

[0099] 优选如此设定进料速率以实现有效定量的转化。这受温度、压力、混合物的类型、催化剂的数量和类型、反应介质的数量和类型、反应器内容物的混合质量、停留时间等影响。

[0100] 本发明方法中使用一种或多种溶剂，其中溶剂首先与 EDDN 或氨基腈混合物混合。合适的话也可包含添加剂的所得溶液随后供入包含催化剂的反应容器中。例如在半分批法中，合适的话部分溶剂可首先与催化剂一起置于反应容器中，之后计量加入溶液。在连续法中，部分量的溶剂也可与包含 EDDN、溶剂及合适的话添加剂的溶液分开引入反应容器中。在一个优选的实施方案中，包含在溶液中的 EDDN 和包含的任何其它氨基腈如 EDMN 以不大于 EDDN 在氢化中与氢气反应的速率的速率供入。例如在分批法中，合适的话部分溶剂可首先与催化剂一起置于反应容器中，之后计量加入溶液。

[0101] 通过氢化 EDDN 制备 TETA 的本发明方法可以固定床、流化床或悬浮模式在适用于催化的常规反应容器中连续地、半连续地或分批地进行。进行氢化的合适反应容器为可使氨基腈和催化剂在超大气压下与气态氢接触的那些。

[0102] 悬浮模式的氢化可在搅拌反应器、喷射环流反应器、喷嘴反应器、泡罩塔反应器或这种类型的相同或不同反应器的级联中进行。在固定床催化剂上氢化的情况下，可以是管式反应器和管壳式反应器。

[0103] 在固定床催化剂的情况下,氨基腈以上流模式或下流模式在催化剂上通过。然而,优选使用半连续或优选连续操作的悬浮模式。

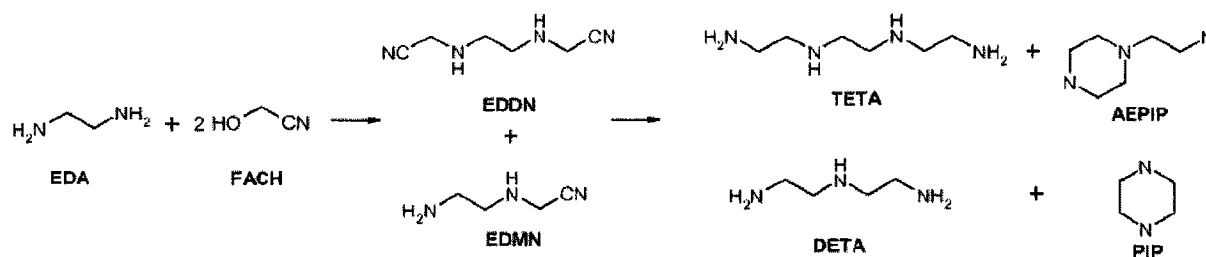
[0104] 腈基团的氢化同时释放热量,热量通常必须除去。可以借助内置换热表面、冷却夹套或围绕反应器的外换热器除热。氢化反应器或氢化反应器的级联可以单程操作。作为选择,也可以使用再循环操作模式,其中来自反应器的部分输出物再循环至反应器入口,优选没有预先后处理再循环料流。可以这种方式实现反应溶液的最优稀释。尤其是再循环料流可借助外热交换器以简单经济的方式冷却并因此可以除去反应热。反应器也可以这种方式绝热操作,其中借助冷却的再循环料流可以限制反应溶液温度的上升。因为反应器本身不必冷却,所以可以简单经济的构造。一种选择是冷却管壳式反应器(仅在固定床情况下)。也可以是两种操作模式的组合。这里,优选在悬浮反应器下游安装固定床反应器。

[0105] 本发明方法得到线性亚乙基胺(C_6 产物)TETA作为主要产物(第一种情况)和其它亚乙基胺作为次要组分。如果在本发明方法中使用包含EDDN和EDMN的氨基腈混合物,则得到的亚乙基胺混合物包含两种线性亚乙基胺(C_6 产物和 C_4 产物)TETA和DETA作为主要产物(第二种情况)以及其它亚乙基胺作为次要组分。

[0106] 次要组分在两种情况下都可以是线性和环状亚乙基胺或其它副产物。第一种情况下形成的重要环状副产物为AEPip(C_6 (副)产物)。产物中TETA与AEPip的比率通常为3:1至12:1。该比值例如可以通过选择溶剂、催化剂和/或加入添加剂来控制。在第一种情况下,DETA同样是(线性)副产物。发生的其它副反应为分解反应,但这些尤其可以通过选择溶剂、加料速率、原料纯度和/或催化剂来控制 and 减少。在第二种情况下,Pip作为其它主要由EDMN形成的重要环状副产物(C_4 (副)产物)出现。关于形成和控制DETA与Pip比率方面,应用TETA与AEPip在这方面的所述内容。如下方案1说明了第二种情况的本发明方法,其中EDDN和EDMN例如由FACH开始联合制备。

[0107] 方案1

[0108]



[0109] 在第二种情况下,使用术语“亚乙基胺混合物”是因为反应产物包含两种线性亚乙基胺作为主要组分(TETA和DETA),而在第一种情况下仅一种线性亚乙基胺作为主要产物(TETA)存在。因此,在这两种情况下在定义术语时不考虑上述或下述副产物。

[0110] 在第一种情况下,TETA基于EDDN的用量以优选 ≥ 70 重量%,尤其是 ≥ 85 重量%的选择性得到。在第二种情况下,原料EDDN与EDMN的比率原则上反映了氢化后对应产物TETA和DETA的比率。

[0111] 对本发明而言,术语“其它亚乙基胺”指任何不同于TETA(第一种情况)及不同于TETA和DETA(第二种情况)且包含至少两个亚乙基单元和至少两个选自伯、仲和叔氨基的官能团的含烃化合物。对本发明而言,术语其它亚乙基胺还包括环状化合物如哌嗪(Pip)

及其衍生物。同样,认为乙二胺(EDA)是另一种亚乙基胺。其它亚乙基胺尤其为二亚乙基三胺(DETA;仅在第一种情况下)、哌嗪(Pip)、氨基亚乙基哌嗪(AEPip)或四亚乙基五胺(TEPA)。

[0112] 在本发明的一个实施方案中,氢化中所得DETA整体或部分再循环至步骤a)中。这个实施方案优选与上述其中得到包含TETA和DETA作为主要组分的亚乙基胺混合物的第二种情况联合进行。因此,再循环至步骤a)意味着DETA用于制备氨基脒,尤其是DETDN,其随后再次氢化。

[0113] 优选再循环DETA(整体或部分)以使其与FACH反应(根据选项a1)。DETA与FACH的反应在这种情况下可以和EDA与FACH的反应同时进行。作为选择,也可以再循环DETA使得部分量的所用FACH与DETA反应而另一部分量与EDA反应。

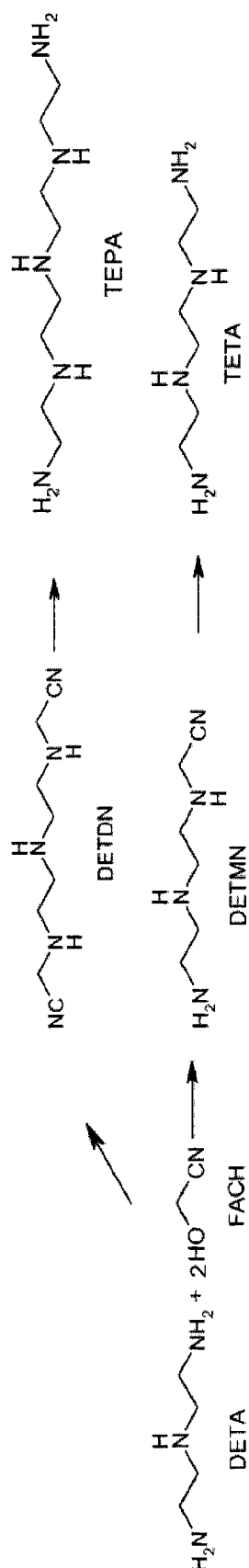
[0114] DETA与FACH反应主要产生氨基脒二亚乙基三胺二乙脒(DETDN)。DETA与FACH的反应条件大部分对应于上述EDA与FACH反应的反应条件。DETA与FACH的摩尔比优选为1:1.5至1:2。迄今为止文献中没有描述DETDN。本申请的申请者同时提出了另一件涉及一种制备和氢化DETDN的方法的申请。制备DETDN使得二亚乙基三胺单乙脒(DETMN)也作为副产物形成。包含DETDN和DETMN的氨基脒混合物取决于DETA与FACH的摩尔比而产生。当FACH的用量仅超过DETA少许时,则形成的DETMN多于DETDN。

[0115] 通过DETA与FACH反应制备的包含DETDN及合适的话DETMN的氨基脒混合物随后与联合合成或合适的话单独合成的合适的话也可包含EDMN的EDDN组合,并氢化(如果DETA和EDA已单独与FACH反应)。

[0116] 在本发明方法这个实施方案的后续氢化中,得到包含TETA和DETA作为主要组分以及TEPA的亚乙基胺混合物,其中不仅联合氢化了EDDN与EDMN而且联合氢化了DETDN与合适的话DETMN。可以指出此处TETA在氢化中也由DETMN形成。氢化中存在EDMN需使形成的DETA再次整体或部分循环。如下方案2给出本发明方法这个实施方案在DETA与FACH反应的子步骤方面的示例。该方案中未显示EDDN与EDMN的平行制备和氢化。

[0117]

方案 2



[0118] 在本发明的另一个实施方案中,氢化中作为副产物得到的 AEPip 整体或部分再循环至步骤 a) 中。这个实施方案优选与上述其中得到包含 TETA 和 DETA 作为主要组分的亚

乙基胺混合物的第二种情况联合进行。AEPip 的再循环可与上述 DETA 的再循环一起或分开进行。AEPip 的再循环优选与 DETA 的再循环一起进行。因此,再循环至步骤 a) 意味着 AEPip 用于制备环状氨基脒,其随后氢化成环状亚乙基胺(高级亚乙基胺的哌嗪衍生物)。

[0119] 优选再循环 AEPip(整体或部分)以使其与 FACH 反应(根据选项 a1)。AEPip 与 FACH 的反应在这里可以与 EDA 和 / 或 DETA 与 FACH 的反应同时进行。作为选择,也可以再循环 AEPip 使得部分量的所用 FACH 与 AEPip 反应而另一部分量与 EDA 和 / 或 DETA 反应。

[0120] AEPip 与 FACH 反应主要产生环状氨基脒哌嗪基乙基氨基乙脒 (PEAN)、氨基乙基哌嗪基乙脒 (AEPAN) 和 / 或氰基甲基哌嗪基乙基氨基乙脒 (CMPEAN)。AEPip 与 FACH 反应的反应条件原则上对应于上述 DETA 与 FACH 反应的反应条件。AEPip 与 FACH 的摩尔比优选为 1 : 1.5 至 1 : 2。

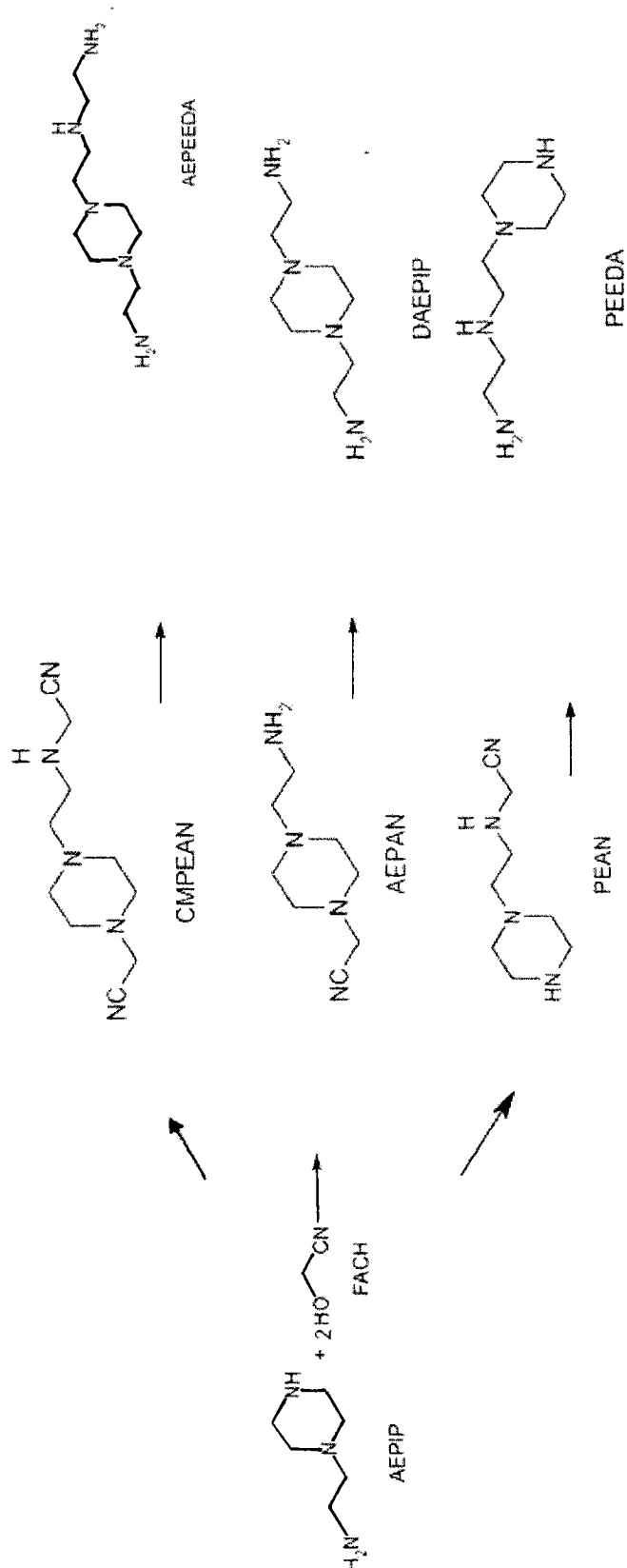
[0121] AEPip 与 FACH 反应中形成的环状氨基脒 PEAN、AEPAN 和 CMPEAN 是文献中仍未描述的新化合物。因此,本发明另外提供了这三种环状氨基脒本身或其混合物及其制备方法。

[0122] 通过 AEPip 与 FACH 反应制备的包含 PEAN、AEPAN 和 / 或 CMPEAN 的氨基脒混合物随后与单独合成的合适的话也可包含 EDMN 的 EDDN 和 / 或单独合成的合适的话也可包含 DETMN 的 DETDN 组合,并氢化(如果 AEPip 和 DETA 和 / 或 EDA 已单独与 FACH 反应)。

[0123] 在本发明方法这个实施方案的后续氢化中,得到包含 TETA 和 DETA 作为主要组分以及 TEPA、二氨基乙基哌嗪 (DAEPip)、哌嗪子基乙基乙二胺 (PEEDA) 和 / 或氨基乙基哌嗪基乙基乙二胺 (AEPEEDA) 的亚乙基胺混合物,其中不仅联合氢化了 EDDN 与 EDMN 而且联合氢化了 DETDN、PEAN、AEPAN 和 / 或 CMPEAN 及合适的话 DETMN。氢化中存在 EDMN 仅需用来产生 DETDN 且 TEPA 作为来自再循环 DETA 的另一种主要组分由其产生。如下方案 3 给出本发明方法这个实施方案在 AEPip 与 FACH 反应的子步骤方面的示例。该方案中未显示 EDDN 与 EDMN 或 DETDN 与 DETMN 的平行制备和氢化。环状亚乙基胺 AEPEEDA、DAEPip 和 PEEDA 在通过 EDC 方法工业制备 TETA 或 TEPA 中是已知的副产物。这个实施方案中优选的环状亚乙基胺为 DAEPip 和 PEEDA。

[0124]

方案3



[0125] 氢化之后, 所得产物 (TETA 或亚乙基胺混合物) 合适的话例如可以通过本领域技术人员已知的方法分离出溶剂和 / 或催化剂而进一步纯化。尤其是主要产物 (TETA 及合适的话 DETA、TEPA 或合适的话环状亚乙基胺 DAEPip、PEEDA 和 / 或 AEPEEDA) 可通过本领域技

术人员已知方法联合或单独地从反应产物中分离。如果联合分离各主要产物,例如借助蒸馏分离,则随后可将它们分离成各单独产物。如此最终得到纯 TETA、纯 DETA、纯 TEPA 及合适的话纯 DAEPip、纯 PEEDA 和 / 或纯 AEPEEDA。其它杂质、副产物或其它亚乙基胺如 TEPA 或 Pip 如果存在的话同样可以通过本领域技术人员已知的方法从各产物中分离出。

[0126] 合适的话,两种或更多种上述亚乙基胺的混合物也可以例如作为包含 TETA 和 / 或 TEPA 的混合物分离。

[0127] 在一个优选的实施方案中,本发明方法使用四氢呋喃或甲醇作为溶剂。氢化中的温度优选为 80-140℃,且压力优选为 40-160 巴。氢化优选在 EDA 和 / 或合适的话氮存在下进行。

[0128] 本发明方法不仅得到总收率高的亚乙基胺而且得到比例高的线性 TETA 或其它线性亚乙基胺。

[0129] 下述实施例说明本发明方法。除非另有说明,否则比例都是重量%。该方法中包含的内标,即二甘醇二甲基醚 (DEGDME) 允许通过测定形成的任何挥发性分解产物来定量产物。借助气相色谱 (GC) 进行定量,其中在每种情况下将甲醇加入所取样品中以进行均化。

[0130] 实施例

[0131] 合成乙醇氧 (FACH) 的常规方法

[0132] 方案 a)

[0133] 将 6000g (60mol) 甲醛 (30%) 置于 6L 装有螺旋桨搅拌器的反应容器中并借助氢氧化钠溶液 (1mol/L) 设定 pH 为 5.5。在 2.5 小时内由位于搅拌器下方的热 U 管计量加入 1661g (61.2mol) 气态形式的氢氰酸,其中反应温度保持在 30℃ 且 pH 保持在 5.5。又搅拌 30 分钟后,借助硫酸 (50% 浓度) 设定 pH 为 2.5。各含量借助李比希 (Liebig) 滴定测定。

[0134] 方案 b)

[0135] 将 7000g (70mol) 甲醛 (30%) 置于 6L 装有螺旋桨搅拌器的反应容器中并借助氢氧化钠溶液 (1mol/L) 设定 pH 为 5.5。在 3 小时内由已加热至 50℃ 且位于搅拌器下方的 U 管计量加入 1938g (71.4mol) 气态形式的氢氰酸,其中反应温度保持在 30℃ 且 pH 保持在 5.5。又搅拌 10 分钟后,借助硫酸 (50% 浓度) 设定 pH 为 2.5。为了分离出低沸物,尤其是氢氰酸,反应产物混合物进行 Sambay 蒸馏 (如“Chemie Ingenieur Technik”,第 27 卷,第 257-261 页所述) (1 毫巴,30℃)。各含量借助李比希滴定测定并且合适的话通过添加水设定 FACH 含量为 43-44% 或 67%。

[0136] 实施例 1:

[0137] 乙醇氧

[0138] FACH 根据方案 a) 的常规方法制备。

[0139] 乙二胺二乙腈

[0140] 将 536.5g (4mol) FACH (42.5%) 置于 2L 反应容器中并且在冰中冷却下在 2 小时内不超过 35℃ 的温度下逐滴加入 132g (2.2mol) 乙二胺。反应混合物从略带黄色经橙色变成棕色。又短暂搅拌后,通过用氮气汽提除去氢氰酸 (福尔哈德 (Volhard) 滴定)。根据李比希滴定,得到 97.2% 的 FACH 转化率。

[0141] 三亚乙基四胺

[0142] a) 以分批法氢化所得产物。这里,将 3.25g 掺 Cr 阮内钴催化剂和 15ml THF 置于

270ml 高压釜中。将高压釜加热至 120℃并用氢气加压至总压力为 100 巴。在 120 分钟内计量加入在 106g THF 中由 13.8g 粗 EDDN 溶液、13.8g 内标和 4.2g 水组成的混合物。在反应条件下搅拌反应混合物另外 60 分钟。借助甲醇均化产物混合物。选择性 AEPip 为 28% 而 TETA 为 30%。此外,发现 4 重量%的 C₄产物 (Pip+DETA)。

[0143] b) 同样以分批法氢化相同产物。这里,将 3.25g 掺 Cr 阮内钴催化剂以及 15ml THF 及 5.4g EDA 置于 270ml 高压釜中。将高压釜加热至 120℃并用氢气加压至总压力为 100 巴。在 120 分钟内计量加入在 106g THF 中由 13.8g 粗 EDDN 溶液、13.8g 内标和 4.2g 水组成的混合物。在反应条件下搅拌反应混合物另外 60 分钟。借助甲醇均化产物混合物。选择性 AEPip 为 12%而 TETA 为 43%。此外,发现 4 重量%的 C₄产物 (Pip+DETA)。

[0144] 与实施例 1a 比较显示出 EDA 对 TETA 形成的积极作用。

[0145] 实施例 2:

[0146] 乙醇氰

[0147] FACH 根据方案 b) 的常规方法制备。

[0148] 乙二胺二乙腈

[0149] 将 132g (2.2mol) EDA 置于 2L 反应容器中并且在冰中冷却下在 2 小时内不超过 30℃的温度下逐滴加入 511.2g (4mol) FACH (44.6%)。搅拌另外 4.5 小时后,得到略带黄色的溶液。FACH 的转化率根据李比希滴定法为 99.2%。反应混合物包含 0.11%的游离氢氰酸 (通过福尔哈德滴定测定)。滴定显示出 EDDN 收率基于所用 FACH 为 91.7%。EDMN 不能通过滴定测定。假设 EDMN 由没有反应形成 EDDN 的乙二胺反应形成,则氨基腈总收率为 95.7% 且 EDMN 的收率因此为 4%。

[0150] 三亚乙基四胺

[0151] a) 以分批法氢化所得产物。这里,将 3.25g 掺 Cr 阮内钴催化剂和 15ml THF 置于 270ml 高压釜中。将高压釜加热至 120℃并用氢气加压至总压力为 100 巴。在 120 分钟内计量加入在 106g THF 中由 13.8g 粗 EDDN 溶液、13.8g 内标和 4.2g 水组成的混合物。在反应条件下搅拌反应混合物另外 60 分钟。借助甲醇均化产物混合物。选择性 AEPip 为 27% 而 TETA 为 47%。此外,检测到 8 重量%的 C₄产物。

[0152] 可以看出在 FACH 合成后除去低沸物能够得到明显更高收率的亚乙基胺。EDDN 合成中 EDA 的过量导致 EDMN 的形成,EDMN 氢化成 C₄产物 DETA 和 Pip。

[0153] b) 同样以分批法氢化相同产物。这里,将 3.25g 掺 Cr 阮内钴催化剂以及 15ml THF 及 13.5g EDA 置于 270ml 高压釜中。将高压釜加热至 120℃并用氢气加压至总压力为 100 巴。在 120 分钟内计量加入在 106g THF 中由 13.8g 粗 EDDN 溶液、13.8g 内标和 4.2g 水组成的混合物。在反应条件下搅拌反应混合物另外 60 分钟。借助甲醇均化产物混合物。选择性 AEPip 为 8%而 TETA 为 82%。此外,检测到 16 重量%的 C₄产物。

[0154] 方案 2b) 中添加 EDA 导致更多线性 TETA 的形成。同样由于 EDA 缩合增加了 C₄产物。在报告的 C₄产物重量百分数中,考虑了由 EDA 缩合引起的重量增加。

[0155] 实施例 3:

[0156] 乙醇氰

[0157] FACH 根据方案 b) 的常规方法制备。

[0158] 乙二胺二乙腈

[0159] 将 132g (2.2mol) EDA 置于 2L 反应容器中并且在冰中冷却下在 2 小时内在不超过 30℃ 的温度下逐滴加入 340.8g (4mol) FACH (67%)。搅拌另外 3 小时后, 得到淡黄色的溶液。FACH 的转化率根据李比希滴定法为 99.5%。反应混合物包含 0.08% 的游离氢氰酸 (通过福尔哈德滴定测定)。滴定显示 EDDN 收率基于所用 FACH 为 82.9%。EDMN 不能通过滴定测定。假设 EDMN 由没有反应形成 EDDN 的乙二胺反应形成, 则氨基脒总收率为 90.5% 且 EDMN 的收率因此为 8%。

[0160] 三亚乙基四胺

[0161] a) 以分批法氢化所得产物。这里, 将 3.25g 掺 Cr 阮内钴催化剂和 15ml THF 置于 270ml 高压釜中。将高压釜加热至 120℃ 并用氢气加压至总压力为 100 巴。在 120 分钟内计量加入在 106g THF 中由 13.8g 粗 EDDN 溶液、13.8g 内标和 10g 水组成的混合物。在反应条件下搅拌反应混合物另外 60 分钟。借助甲醇均化产物混合物。选择性 AEPip 为 10% 而 TETA 为 69%。此外, 得到 13% 的 C₄ 产物 (Pip 和 DETA)。

[0162] 实施例 2a) 中加入更多的水以比较。EDDN 合成中 EDA 的过量导致 EDMN 的形成, EDMN 氢化成 C₄ 产物 DETA 和 Pip。

[0163] b) 以分批法氢化所得产物。这里, 将 3.25g 掺 Cr 阮内钴催化剂、15ml THF 和 13.5g EDA 置于 270ml 高压釜中。将高压釜加热至 120℃ 并用氢气加压至总压力为 100 巴。在 120 分钟内计量加入在 106g THF 中由 13.8g 粗 EDDN 溶液、13.8g 内标和 10g 水组成的混合物。在反应条件下搅拌反应混合物另外 60 分钟。借助甲醇均化产物混合物。选择性 AEPip 为 5% 而 TETA 为 76%。此外, 得到 16% 的 C₄ 产物。

[0164] EDA 的加入导致更多线性 TETA 的形成。同样由于 EDA 缩合增加了 C₄ 产物。

[0165] c) 以分批法氢化所得产物。这里, 将 3.25g 掺 Cr 阮内钴催化剂和 15ml THF 置于 270ml 高压釜中。将高压釜加热至 120℃ 并用氢气加压至总压力为 100 巴。在 120 分钟内计量加入在 106g THF 中由 13.8g 粗 EDDN 溶液和 13.8g 内标组成的混合物。在反应条件下搅拌反应混合物另外 60 分钟。借助甲醇均化产物混合物。选择性 AEPip 为 9% 而 TETA 为 76%。此外, 得到 12% 的 C₄ 产物 (Pip 和 DETA)。

[0166] 与实施例 3a 比较, 没有另外加入水, 这对 TETA 有积极作用。

[0167] 实施例 4:

[0168] 乙醇氰

[0169] FACH 根据方案 b) 的常规方法制备。

[0170] 乙二胺二乙腈

[0171] 将 132g (2.2mol) EDA 置于 2L 反应容器中并且在冰中冷却下在 35 分钟内在不超过 50℃ 的温度下逐滴加入 340.8g (4mol) FACH (67%)。搅拌另外 1 小时后, 得到几乎清澈的溶液。FACH 的转化率根据李比希滴定法为 99.2%。反应混合物包含 0.07% 的游离氢氰酸 (通过福尔哈德滴定测定)。滴定显示 EDDN 收率基于所用 FACH 为 87.7%。EDMN 不能通过滴定测定。假设 EDMN 由没有反应形成 EDDN 的乙二胺反应形成, 则氨基脒总收率为 93% 且 EDMN 的收率因此为 5%。

[0172] 三亚乙基四胺

[0173] a) 以分批法氢化所得产物。这里, 将 3.25g 掺 Cr 阮内钴催化剂和 15ml THF 置于 270ml 高压釜中。将高压釜加热至 120℃ 并用氢气加压至总压力为 100 巴。在 120 分钟内

计量加入在 106g THF 中由 13.8g 粗 EDDN 溶液和 13.8g 内标组成的混合物。在反应条件下搅拌反应混合物另外 60 分钟。借助甲醇均化产物混合物。选择性 AEPip 为 10% 而 TETA 为 76%。此外,得到 11% 的 C₄产物 (Pip 和 DETA)。

[0174] 试验 4a 证明了 3c 的结果。这里, C₄产物 (DETA 和 Pip) 的收率也由于 EDDN 合成中 EDA 的过量而为约 11%。

[0175] b) 以分批法氢化所得产物。这里,将 3.25g 掺 Cr 阮内钴催化剂、15ml THF 和 13.5g EDA 置于 270ml 高压釜中。将高压釜加热至 120℃并用氢气加压至总压力为 100 巴。在 120 分钟内计量加入在 106g THF 中由 13.8g 粗 EDDN 溶液和 13.8g 内标组成的混合物。在反应条件下搅拌反应混合物另外 60 分钟。借助甲醇均化产物混合物。选择性 AEPip 为 4% 而 TETA 为 80%。此外,得到 15% 的 C₄产物。

[0176] 实施例 4b 证明通过在 EDA 和少量水存在下进行氢化可以显著地抑制 AEPip 的形成。在 EDDN 合成中存在过量 EDA 及氢化中存在 EDA 的情况下 C₄产物的含量通常为 15 重量%。

[0177] 实施例 5 :

[0178] 乙醇氰

[0179] FACH 根据方案 b) 的常规方法制备。

[0180] 乙二胺二乙腈

[0181] 将 180g (3mol)EDA 置于 2L 反应容器中并且在冰中冷却下在约 1 小时内在不超过 50℃的温度下逐滴加入 511.2g (6mol)FACH(67%)。搅拌另外 1.5 小时后,得到浅黄色溶液。FACH 的转化率根据李比希滴定法为 99.2%。反应混合物包含 0.02% 的游离氢氰酸 (通过福尔哈德滴定测定)。滴定显示出 EDDN 收率基于所用 FACH 为 92.6%。EDMN 不能通过滴定测定。假设 EDMN 由没有反应形成 EDDN 的乙二胺反应形成,则氨基腈总收率为 94.5% 且 EDMN 的收率因此为 2%。

[0182] 三亚乙基四胺

[0183] a) 以分批法氢化所得产物。这里,将 3.25g 掺 Cr 阮内钴催化剂和 15ml THF 置于 270ml 高压釜中。将高压釜加热至 120℃并用氢气加压至总压力为 100 巴。在 120 分钟内计量加入在 106g THF 中由 13.8g 粗 EDDN 溶液和 13.8g 内标组成的混合物。在反应条件下搅拌反应混合物另外 60 分钟。借助甲醇均化产物混合物。选择性 AEPip 为 10% 而 TETA 为 77%。此外,得到 3% 的 C₄产物 (Pip 和 DETA)。

[0184] 可以看出在 EDDN 制备中使用半摩尔量的 EDA 导致氢化后 C₄产物的含量仅为 3%。

[0185] b) 以分批法氢化所得产物。这里,将 3.25g 掺 Cr 阮内钴催化剂、15ml THF 和 13.5g EDA 置于 270ml 高压釜中。将高压釜加热至 120℃并用氢气加压至总压力为 100 巴。在 120 分钟内计量加入在 106g THF 中由 13.8g 粗 EDDN 溶液和 13.8g 内标组成的混合物。在反应条件下搅拌反应混合物另外 60 分钟。借助甲醇均化产物混合物。选择性 AEPip 为 6% 而 TETA 为 82%。此外,得到 7% 的 C₄产物。

[0186] 这里, C₄产物的含量也明显低于实施例 4b 中 C₄产物的含量。

[0187] 上述实施例显示出所用 FACH 的质量在 EDDN 制备中对反应时间和产物颜色有影响。另外,如果通过蒸馏纯化 FACH,则在后续氢化中实现更高的选择性。此外,添加剂的加入对线性亚乙基胺的选择性有积极作用。水的量同样对线性 TETA 的形成有影响。

[0188] 实施例 6：

[0189] 乙醇氰

[0190] FACH 根据方案 b) 的常规方法制备。

[0191] 乙二胺二乙腈

[0192] 将 132g (2.2mol) EDA 置于 2L 反应容器中并且在冰中冷却下在 35 分钟内在不超过 50℃ 的温度下逐滴加入 340.8g (4mol) FACH (67%)。搅拌另外 1 小时后, 得到几乎清澈的溶液。FACH 的转化率根据李比希滴定为 99.2%。反应混合物包含 0.07% 的游离氢氰酸 (通过福尔哈德滴定测定)。滴定显示出 EDDN 收率基于所用 FACH 为 87.7%。EDMN 不能通过滴定测定。假设 EDMN 由没有反应形成 EDDN 的乙二胺反应形成, 则氨基腈总收率为 93% 且 EDMN 的收率因此为 5%。

[0193] 三亚乙基四胺

[0194] 上面所得溶液的后续氢化在装有折流板和圆盘搅拌器的 270ml 高压釜中连续进行。将 22g 掺 Cr 阮内钴置于高压釜中并连续供入 20 标准升氢气。将 4.5g/h EDDN 溶液与 2g/h 内标、4.9g/h EDA 和 30g/h THF 一起供入。在 120℃ 和 100 巴下进行氢化。在 26 小时内可以分离平均为 2.6 重量% 的 Pip、19.5 重量% 的 DETA 作为 C₄ 产物以及 5.6 重量% 的 AEPip 及 79.9 重量% 的 TETA 作为 C₆ 产物。基于 EDDN 对应的 C₆ 产物收率为 96%。

[0195] 实施例 7：

[0196] 乙醇氰

[0197] FACH 根据方案 b) 的常规方法制备。

[0198] 乙二胺二乙腈

[0199] 将 120g (2mol) EDA 置于 2L 反应容器中并且在冰中冷却下在 30 分钟内在不超过 70℃ 的温度下逐滴加入 340.8g (4mol) FACH (67%)。搅拌另外 1 小时后, 得到清澈的黄橙色溶液。FACH 的转化率根据李比希滴定为 99.3%。反应混合物包含 0.12% 的游离氢氰酸 (通过福尔哈德滴定测定)。滴定显示出 EDDN 收率基于所用 FACH 为 91.6%。EDMN 不能通过滴定测定。假设 EDMN 由没有反应形成 EDDN 的乙二胺反应形成, 则氨基腈总收率为 94.3% 且 EDMN 的收率因此为 3%。

[0200] 三亚乙基四胺

[0201] 上面所得溶液的后续氢化在装有折流板和圆盘搅拌器的 270ml 高压釜中连续进行。将 22g 掺 Cr 阮内钴置于高压釜中并连续供入 20 标准升氢气。将 4.5g/h EDDN 溶液与 2g/h 内标、4.9g/h EDA 和 30g/h THF 一起供入。在 120℃ 和 100 巴下进行氢化。在 26 小时内可以分离平均为 2.4 重量% 的 Pip、13.2 重量% 的 DETA 作为 C₄ 产物以及 4.8 重量% 的 AEPip 及 84.1 重量% 的 TETA 作为 C₆ 产物。基于 EDDN 对应的 C₆ 产物收率为 98%。

[0202] 实施例 8: 反应物量 / 催化剂量在氢化中的影响

[0203] 在分离试验中, 测量了反应物量 / 催化剂量仅对 TETA/AEPip 比率的影响。

[0204] 乙醇氰

[0205] FACH 根据方案 a) 的常规方法制备。

[0206] 乙二胺二乙腈

[0207] 将 132g (2.2mol) EDA 置于 2L 反应容器中并且在冰中冷却下在 1.5 小时内在不超过 35℃ 的温度下逐滴加入 506.6g (4mol) FACH (45% 浓度)。搅拌另外 1 小时后, 又加入

14.3g (0.1mol) FACH (45% 浓度) 并将混合物加热至 40℃。根据李比希滴定, 得到约 100% 的 FACH 转化率。

[0208] (在反应物各种量 / 催化剂量下氢化 EDDN)

[0209] 将 3.25g (干燥) 掺 Cr 阮内钴催化剂和 15ml THF 置于 270ml 高压釜中。将高压釜加热至 120℃ 并用氢气加压至总压力为 100 巴。在限定时间内计量加入在 106g THF 中的 13.8g 上面所得 EDDN 水溶液、13.8g 内标和 4.2g 水。在反应条件下搅拌反应混合物另外 60 分钟。在不同时间取样并借助甲醇均化。添加完成后, 不能检测到 EDDN。

[0210] TETA/AEPip 比率测定为:

[0211] a) 60 分钟内添加 :TETA/AEPip :2.2

[0212] b) 180 分钟内添加 :TETA/AEPip :3.3

[0213] c) 180 分钟内添加 :TETA/AEPip :4.5

[0214] 若氢化温度为 80℃ 且在 60 分钟内添加, 仅可得到 1.3 的 TETA/AEPip 比率。

[0215] 实施例 9 (氨作为添加剂):

[0216] 将实施例 7 中所得 EDDN 溶液用于在氨存在下的氢化。

[0217] a) 将 3.25g (干燥) 掺 Cr 阮内钴催化剂、15ml THF 和 5.2g EDA 置于 270ml 高压釜中。将高压釜加热至 120℃ 并用氢气加压至总压力为 200 巴。在 60 分钟内计量加入在 106g THF 中的 13.8g 上面所得 EDDN 水溶液 (43 重量%)、13.8g 内标和 4.2g 水。在反应条件下搅拌反应混合物另外 60 分钟。在不同时间取样并借助甲醇均化。添加完成后, 不能检测到 EDDN。后氢化 60 分钟后, TETA/AEPip 比率为 4.1。

[0218] 在另一个试验中, 除 EDA 外起初还将 12g 氨置于高压釜中。

[0219] b) 将 3.25g (干燥) 掺 Cr 阮内钴催化剂、15ml THF 和 12g 氨置于 270ml 高压釜中。将高压釜加热至 120℃ 并用氢气加压至总压力为 200 巴。在 60 分钟内计量加入在 106g THF 中的 13.8g 上面所得 EDDN 水溶液 (43 重量%)、13.8g 内标和 4.2g 水。在反应条件下搅拌反应混合物另外 60 分钟。在不同时间取样并借助甲醇均化。添加完成后, 不能检测到 EDDN。后氢化 60 分钟后, TETA/AEPip 比率为 5.7。