

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2009136185/04, 28.02.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
28.02.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
01.03.2007 EP 07103295.7

(43) Дата публикации заявки: 10.04.2011 Бюл. № 10

(45) Опубликовано: 20.01.2013 Бюл. № 2

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 2006/0041170 A1, 23.02.2006. EP 1209146
A, 29.05.2002. SU 1541204 A1, 07.02.1990. SU
276964, 22.07.1970.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 01.10.2009(86) Заявка РСТ:
EP 2008/052413 (28.02.2008)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2008/104582 (04.09.2008)

Адрес для переписки:

105064, Москва, а/я 88, "Патентные
поверенные Квашнин, Сапельников и
партнеры", В.П.Квашнину

(72) Автор(ы):

ДАМЕН Кирстен (DE),
ОФТРИНГ Альфред (DE),
БАУМАНН Катрин (DE),
ХУГО Рандольф (DE),
ХАН Тило (DE),
МЕЛЬДЕР Йоханн-Петер (DE)

(73) Патентообладатель(и):

БАСФ СЕ (DE)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТРИЭТИЛЕНТЕТРАМИНА (ТЭТА) ЧЕРЕЗ
ЭТИЛЕНДИАМИНДИАЦЕТОНИТРИЛ (ЭДДН)

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения триэтилентетрамина (ТЭТА). Способ включает этапы а) и б). На этапе а) формальдегид подвергают реакции с синильной кислотой (HCN) с получением формальдегидциангидрина (ФАЦГ), который затем взаимодействует с этилендиамином (ЭДА) с получением этилендиаминдиацетонитрила (ЭДДН), возможно, в смеси с другими аминонитрилами, содержащими этилендиаминмоноацетонитрил

(ЭДМН). При этом мольное соотношение между ЭДА и ФАЦГ составляет от 1:1,5 до 1:2 [моль/моль] и мольное соотношение между ЭДА, формальдегидом и HCN составляет от 1:1,5:1,5 до 1:2:2 [моль/моль/моль]. На этапе б) ЭДДН, полученный на этапе а), гидрируют в присутствии катализатора Ренея и растворителя с получением ТЭТА, возможно, в смеси с другими этиленаминами. Способ является достаточно простым и позволяет получать ТЭТА с высокой селективностью и выходом. 10 з.п. ф-лы, 9 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C07C 211/14 (2006.01)*C07C 209/48* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2009136185/04, 28.02.2008**(24) Effective date for property rights:
28.02.2008

Priority:

(30) Convention priority:
01.03.2007 EP 07103295.7(43) Application published: **10.04.2011 Bull. 10**(45) Date of publication: **20.01.2013 Bull. 2**(85) Commencement of national phase: **01.10.2009**(86) PCT application:
EP 2008/052413 (28.02.2008)(87) PCT publication:
WO 2008/104582 (04.09.2008)

Mail address:

**105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery", V.P.Kvashninu**

(72) Inventor(s):

**DAMEN Kirsten (DE),
OFTRING Al'fred (DE),
BAUMANN Katrin (DE),
KhUGO Randol'f (DE),
KhAN Tilo (DE),
MEL'DER Jokhann-Peter (DE)**

(73) Proprietor(s):

BASF SE (DE)**(54) METHOD OF PRODUCING TRIETHYLENE TETRAMINE (TETA) THROUGH ETHYLENEDIAMINE DIACETONITRILE (EDDN)**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing triethylene tetramine (TETA). The method involves steps a) and b). At step a) formaldehyde reacts with hydrogen cyanide (HCN) to obtain formaldehyde cyanohydrin (FACH) which then reacts with ethylenediamine (EDA) to obtain ethylenediamine diacetonitrile (EDDN), possibly in a mixture with other aminonitriles containing ethylenediamine monoacetonitrile (EDMN). The

molar ratio EDA:FACH ranges from 1:1.5 to 1:2 [mol/mol] and the molar ratio of EDA: formaldehyde: HCN ranges from 1:1.5:1.5 to 1:2:2 [mol/mol/mol]. At step b) EDDN obtained at step a) is hydrogenated in the presence a Raney catalyst and a solvent to obtain TETA, possibly in a mixture with other ethyleneamines.

EFFECT: method is quite simple and enables to obtain TETA with high selectivity and output.

11 cl, 9 ex

Изобретение касается способа синтеза триэтилентетрамина (ТЭТА) гидрированием этилендиаминдиацетонитрила (ЭДДН) на катализаторе, причем ЭДДН синтезируют посредством реакции этилендиамина (ЭДА) с формальдегидом и синильной кислотой (HCN). ЭДДН может при необходимости также представлять собой
 5 составную часть смеси аминонитрилов, содержащую помимо этого этилендиаминмоноацетонитрил (ЭДМН). Благодаря рециркуляции диэтилентриамин (ДЭТА), при необходимости полученного гидрированием, в смеси аминонитрилов может дополнительно содержаться диэтилентриаминмоноацетонитрил (ДЭТМН) или
 10 диэтилентриаминдиацетонитрил (ДЭТДН). Путем гидрирования этих дополнительных аминонитрилов получают также тетраэтиленпентаамин (ТЭПА).

Общеизвестно, что в присутствии катализаторов алифатические нитрилы, имеющие при необходимости еще и заместители в виде других функциональных групп, можно гидрировать с образованием соответствующих аминов. Как показано ниже, такие
 15 процессы гидрирования с образованием некоторых аминов известны также для различных аминонитрилов. До сих пор, однако, нигде не описывалось, что путем прямого гидрирования аминонитрила можно также синтезировать ТЭТА из аминонитрила ЭДДН или, при необходимости, из смеси аминонитрилов, содержащей
 20 ЭДДН и ЭДМН. Однако способы синтеза ТЭТА, известные до настоящего момента, отягощены недостатками, как это показано ниже.

На нынешнем техническом уровне описаны множество способов гидрирования α -аминонитрилов аминацетонитрила (ААН) и иминодиацетонитрила (ИДАН) или β -аминонитрилов. Так, известно, что гидрирование β -аминонитрилов, как правило,
 25 проходит без каких-либо проблем, в то время как гидрирование α -аминонитрилов связано с проявлением различных сложностей, как то: гидрогенолизом связи C-CN или связи R_2N-C . В издании „Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis” на стр.213-215 показаны проблемы гидрирования α -аминонитрилов на
 30 примере α -аминонитрилов или циклических α -аминонитрилов в сравнении с β -аминонитрилами. Известные проблемы стабильности α -аминонитрилов являются, вероятно, основной причиной того, почему более подробное описание дано только для гидрирования α -аминонитрилов ААН или ИДАН, при котором получают ЭДА (этилендиамин) или ДЭТА (диэтилентриамин). В промышленном масштабе, однако,
 35 ЭДА или ДЭТА синтезируют с помощью описанных ниже способов с ЭДХ или МЭА. Соответствующее гидрирование для высших α -аминонитрилов неизвестно.

В германской заявке DE-A 3003729 описан способ гидрирования алифатических нитрилов, алкиленоксинитрилов и алкиленаминонитрилов с получением первичных
 40 аминов в присутствии системы растворителей на кобальтовом или рутениевом катализаторе. Используемая система растворителей, кроме воды и аммиака, содержит простой эфир или простой полиэфир. Пригодные к использованию в качестве исходных компонентов алкиленаминонитрилы или алкиленоксинитрилы в каждом случае определены посредством сложных общих формул. В качестве соединений или
 45 примеров, для которых возможно гидрирование до соответствующего диамина, приведены в числе прочего этилендиаминпропионитрил (ЭДДПН; имеет также название N,N'-бис(цианоэтил)-этилендиамин) или 3,3'-(этилендиокси)-дипропионитрил. Напротив, в заявке DE-A 3003729 отсутствуют какие-либо указания на применение
 50 отдельных соединений из производных ЭДА с цианометилowymi заместителями, например ЭДДН или ЭДМН. Последний к тому же не подпадает, согласно этому документу, под общее определение алкиленаминонитрилов.

В европейской заявке EP-A 0382508 описан способ порционного синтеза

нециклических алифатических полиаминов путем гидрирования нециклических алифатических полинитрилов в жидкой фазе на кобальтовых катализаторах Ренея, предпочтительно в присутствии безводного аммиака. При этом раствор полинитрила подают в зону реакции, включающую в себя кобальтовый катализатор Ренея, в атмосфере, в основном не содержащей кислорода. На протяжении всего времени реакции раствор полинитрила подают со скоростью, не превышающей максимальной скорости, с которой полинитрил реагирует с водородом в реакционной зоне. Этот способ позволяет синтезировать полиамины из полинитрилов, таких как иминодиацетонитрил (ИДАН), нитрилотриацетонитрил (НТАН), этилендиаминтетраацетонитрил (EDTN) или других, не описанных более подробно, соединений с 2 или более цианогруппами. Непосредственный продукт гидрирования ИДАН - это диэтилентриамин (ДЭТА).

Европейская заявка EP-A 212986 касается еще одного способа, позволяющего гидрировать такие же алифатические полинитрилы, как и в заявке EP-A 0382508, в присутствии содержащегося в системе жидкого первичного или вторичного амина на гранулярном кобальтовом катализаторе Ренея с образованием соответствующих полиаминов. В качестве аминного компонента, присутствие которого обязательно, в числе прочего, помимо множества других первичных или вторичных аминов, указан этилендиамин (ЭДА).

Европейская заявка EP-A 1209146 касается еще одного способа непрерывного гидрирования нитрилов с образованием первичных аминов, причем соответствующие нитрилы применяют в жидкой фазе на суспендированном и активированном катализаторе Ренея на основе алюминиевого сплава, а реакцию проводят в отсутствие аммиака и основных соединений щелочных или щелочноземельных металлов. В качестве нитрилов, помимо множества других, в соответствующие этиленамины можно преобразовывать также ИДАН, ЭТДН, ЭДДПН или этилендиаминмонопропионитрил (ЭДМПН).

Европейская заявка EP-B 0913388 касается способа каталитического гидрирования нитрилов, который включает в себя в качестве условий преобразования нитрильной группы в первичный амин контакт нитрила с водородом в присутствии кобальтового катализатора губчатой структуры. Кобальтовый катализатор губчатой структуры предварительно обрабатывали каталитическими количествами гидроксида лития и реализовывали способ в присутствии воды. В качестве нитрилов можно применять алифатические нитрилы с 1-30 атомами углерода, в числе прочего также и β -аминонитрилы, как то: диметиламинопропионитрил. Еще один способ синтеза полиаминов из соответствующих полинитрилов опубликован в германской заявке DE-A 2755687. В этом способе гидрирование проводят на катализаторе гидрирования, имеющем форму таблеток, в присутствии стабилизатора, ингибирующего распад катализатора. В качестве полинитрила можно, помимо прочего, применять этилендиаминдипропионитрил (ЭДДПН). В качестве же стабилизатора пригоден в том числе ЭДА.

Патент США US-A 2006/0041170 касается способа синтеза ТЭТА, в особенности солей ТЭТА, и их применения в качестве лекарственного средства. В этом многоступенчатом процессе сначала синтезируют ЭДДН. Затем проводят реакцию ЭДДН с бензальдегидом с образованием (циклического) производного имидазолидина. Это циклическое соединение, имеющее две цианогруппы, восстанавливают, например, проводя его реакцию с водородом, причем получают соответствующее циклическое диамино-соединение. Это диамино-соединение, в свою

очередь, гидролизуют в присутствии кислоты, получая соответствующую соль ТЭТА. В альтернативном варианте исполнения также проводят реакцию диамино-соединения с бензальдегидом, причем получают соответствующее дииминовое соединение, которое затем в свою очередь гидролизуют в присутствии кислоты с получением соответствующей соли ТЭТА. В качестве еще одного варианта способа в этом документе описана реакция ЭДДН с защитными Вос-группами (трет-бутоксикарбонильными группами). Полученное при этом производное ЭДДН, защищенное двумя Вос-группами, затем гидрируют с получением соответствующего защищенного производного ТЭТА. Удаление защитных Вос-групп осуществляют кислотным гидролизом, получая соответствующую соль ТЭТА. Недостаток этого способа, описанного в заявке США US-A 2006/0041170, состоит, в частности, в том, что речь идет о многоступенчатом способе гидрирования, при котором, чтобы провести гидрирование, сначала необходимо получить химические производные применяемого исходного компонента ЭДДН. Еще один недостаток - это то, что ТЭТА получают сначала в виде соли, а не в форме свободного основания.

Таким образом, на нынешнем техническом уровне нигде нет указаний на то, что ЭДДН или смеси аминонитрилов, содержащие ЭДДН и ЭДМН, можно применять для прямого гидрирования аминонитрила в целях синтеза ТЭТА и, возможно, прочих этиленаминов. Известны, однако, другие (промышленные) способы синтеза ТЭТА.

Европейская заявка EP-A 222934 касается способа синтеза высших алкиленполиаминов путем реакции вицинального дигалоалкана с избытком аммиака в водной фазе с добавлением сильного основания, причем образуется промежуточный иминовый продукт, который затем подвергают реакции с алкиленполиамином с образованием высшего алкиленполиамина. В качестве вицинального дигалоалкана в особенности удобно применять этилендихлорид (ЭДХ или 1,2-дихлорэтан). В качестве алкиленполиаминов применяют, в частности, этилендиамин или высшие этиленамины, как то: ДЭТА, а также и ТЭТА, и тетраэтиленпентаамин (ТЭПА). При реализации этих способов (ЭДХ-способ) получают смесь различных этиленаминов (линейных этиленаминов, таких как ЭДА, ДЭТА, ТЭТА, ТЭПА, или высших этиленаминов, а также циклические производные, такие как пиперазин (Пип) или аминоэтилпиперазин (АЭПип)). В зависимости от того, какой этиленамин добавляют к исходным компонентам ЭДХ и аммиаку (NH_3), реакционная смесь содержит соответствующую долю высших этиленаминов. Если, например, стоит цель синтезировать ТЭПА, то к исходным компонентам ЭДХ и NH_3 добавляют этилендиамин ТЭТА. Полученный таким способом продукт (смесь этиленаминов) содержит более высокую долю ТЭПА, но также, однако, и другие вышепоименованные линейные и циклические этиленамины. Недостаток этого способа работы состоит, в частности, в том, что реализация способа происходит с низкой селективностью (избирательностью относительно компонентов получаемой смеси этиленаминов) и что сначала необходимо синтезировать конкретный этиленамин (например, ДЭТА), который затем вводят в процесс, чтобы целенаправленно синтезировать следующий по гомологической линейке высший этиленамин (например, ТЭТА) или же повысить его выход. Кроме того, ввиду применяемых исходных компонентов (галогеналканов), а также получаемой соляной кислоты этот способ отягощен сложностями, связанными с коррозией, а получаемые соли вредны для окружающей среды.

Заявка США US-A 3,462,493 касается способа синтеза ТЭТА, в котором проводят реакцию ЭДА с этилендихлоридом или этилендибромидом при по меньшей мере

пятикратном мольном избытке ЭДА. В качестве побочных продуктов получают, в частности, Пип или пиперазиноэтилэтилендиамин.

В германской публикации DE-T 68911508 описан альтернативный способ производства линейно-удлиненных полиалкиленполиаминов, как, например, ТЭТА. В этом процессе проводят реакцию бифункционального алифатического спирта с аминным реагентом в присутствии содержащего вольфрам катализатора. В качестве бифункционального алифатического спирта можно, в особенности, применять моноэтаноламин (МЭА), а в качестве аминных реагентов - например, ЭДА или ДЭТА.

В принципе, с помощью этого способа получают смеси линейно-удлиненных полиалкиленполиаминов (то есть смеси этиленаминов). Из этиленаминов в этих смесях содержатся ДЭТА, ТЭТА, ТЭПА, Пип, АЭПип или пиперазиновые производные высших этиленаминов, причем доля конкретного компонента варьирует в зависимости от использованных аминных реагентов. Постольку, поскольку в качестве аминного реагента применяют ДЭТА, получают смесь этиленаминов с высоким содержанием ТЭТА и ТЭПА. Недостаток этого способа тот, что реализация его происходит с низкой селективностью (избирательностью относительно компонентов получаемой смеси этиленаминов) и что сначала необходимо синтезировать дополнительный этиленамин, который потом подвергают реакции с бифункциональным алифатическим спиртом (например, МЭА). При этом в больших количествах образуются побочные продукты, как то: аминоктилэтаноламин (АЭЭА) или более тяжелые гидроксисодержащие этиленамины, представляющие меньший экономический интерес. Причиной образования побочных продуктов в больших количествах является то, что МЭА или высшие этаноламины (например, АЭЭА) могут реагировать сами с собой вместо того, чтобы реагировать с используемым амином. Ввиду большого количества возможных реакций (статистически) избирательность формирования линейного ТЭТА очень низка из-за сопряженных продуктов, а также не поддается регулировке. Синтез возможен только с частичным оборотом.

Обзор синтеза этиленаминов представлен в отчете SRI "СЕН Product Review Ethyleneamines"; SRI International, 2003; стр.53-54, в котором соответственно описанным выше способам (с применением исходных компонентов ЭДХ или МЭА) приведены, в частности, синтезы ЭДА или ДЭТА. При этом высшие этиленамины, такие как ТЭТА или ТЭПА образуются как побочные продукты либо же их получают повторной реакцией исходных компонентов с ЭДА или ДЭТА с более высоким выходом.

Кроме того, в литературе имеются отдельные описания способов синтеза ЭДДН или ЭДМН. Так, в K.Masuzawa et al., Bull. Chem. Soc. Japan, т.41 (1968), стр.702-706, описан способ синтеза и реакция азотных и серных аналогов производных 2-пиперазинона. Для синтеза этого класса веществ сначала используют исходные компоненты ЭДА и ФАЦГ (формальдегидциангидрин). Реакцию обоих исходных компонентов проводят в эквимольном соотношении, используя в качестве растворителя метанол. После того как реакционный раствор оставили на два дня при комнатной температуре, и после удаления растворителя, а также не прошедших реакцию исходных компонентов при сниженном давлении получают маслянистый продукт. Помимо циклического соединения этот маслянистый продукт содержит в качестве побочного компонента ЭДМН. Реакцию проводили в безводной среде. Затем маслянистый продукт подвергают в многоэтапном процессе дальнейшему преобразованию с образованием желательных производных 2-пиперазинона. В этом документе в качестве нежелательного побочного процесса при реакции ЭДА с ФАЦГ описан также синтез ЭДДН. ЭДДН получают, когда идет реакция избытка ЭДА с

ФАЦГ в метаноле при 55-60°C. После повышения концентрации при пониженном давлении осуществляют выделение продукта путем дистилляции в вакууме. При этом добиваются выхода около 27,3% относительно использованного ЭДА.

5 Н.Baganz et al., Chem. Ber, 90 (1957), стр.2944-2949, описывают способ получения производных N,N'-этилен-бис-аминокислот, при котором исходным компонентом для этого многоступенчатого синтеза служит дигидрохлорид ЭДДН. В этом документе имеется также пропись синтеза дигидрохлорида ЭДДН. При этом в реакционный сосуд помещают дигидрохлорид ЭДА и цианид калия (KCN), а затем по каплям 10 добавляют в сосуд 30%-ный формальдегид, причем температура реакции не превышает 25°C. По прошествии 12 часов реакции и добавления едкого натра продукт встряхивают с простыми эфирами, сушат и добавлением хлороводорода переводят в осадок в виде соли аммония. Затем полученный продукт кристаллизуют. Особыми 15 недостатками этого процесса являются применение хлороводорода, а также KCN, что ведет к очень высокому содержанию солей в водной фазе. Кроме того, проблемой является экстракция простыми эфирами, поскольку ввиду хорошей растворимости ЭДДН продукт реакции не полностью поступает в эфирную фазу.

Н.Brown et al., Helvetica Chimica Acta, т.43 (1960), стр.659-666, описывают способ 20 синтеза комплексообразователей тиазолового ряда. В этом многоступенчатом процессе в качестве исходного материала применяют ЭДДН, а кроме того, этот документ содержит пропись синтеза ЭДДН. В соответствии с описанным там способом в реакционную аппаратуру помещают ЭДА в воде, после чего, перемешивая и охлаждая льдом, добавляют одновременно синильную кислоту (HCN), а также 25 цианид кальция (Ca(CN)₂) в воде. В этом процессе, однако, формальдегид не применяют. После трудоемкой дальнейшей обработки получают ЭДДН с относительно низким выходом.

Уже упомянутая выше патентная заявка США US-A 2006/0041170 также содержит 30 прописи для синтеза описанного там исходного компонента ЭДДН. С одной стороны, возможен синтез ЭДДН путем прямого алкилирования ЭДА галоацетонитрилом, например хлорацетонитрилом или бромацетонитрилом. С другой стороны, ЭДДН синтезируют посредством уже описанного выше преобразования ЭДА, в особенности дигидрохлорида ЭДА, реакцией сначала с формальдегидом, а потом с солями цианида, 35 как то: KCN. Полученный при этом продукт реакции дополнительно обрабатывают кислотой. Поскольку в качестве исходного компонента используют ЭДА, то перед дальнейшей реакцией с формальдегидом сначала дополнительно осуществляют перевод ЭДА в форму соли, особенно в дигидрохлорид. Недостаток этого способа 40 состоит в выпадении соли ввиду применения солей цианида. Также недостатком является применение солей ЭДА в виде твердых веществ, поскольку ЭДА либо применяют непосредственно в виде соли, либо сначала переводят его в форму соли. Кроме того, описанный в заявке US-A 2006/0041170 способ непригоден для непрерывного применения.

45 Следовательно, задача настоящего изобретения состоит в том, чтобы представить простой и недорогой способ синтеза ТЭТА и, при необходимости, прочих этиленаминов в заранее заданных количествах.

Задачу решают посредством способа синтеза триэтилететрамина (триэтилететрамина, ТЭТА), включающего в себя следующие этапы:

50 а) этилендиамин (ЭДА) подвергают реакции с формальдегидом и синильной кислотой (HCN) с получением этилендиаминдиацетонитрила (ЭДДН), причем мольное соотношение между ЭДА, формальдегидом и HCN составляет от 1:1,5:1,5 до 1:2:2

[моль/моль/моль],

б) гидрирование ЭДДН, полученного на этапе а), в присутствии катализатора и растворителя.

Способ согласно изобретению обладает тем преимуществом, что ТЭТА и при необходимости еще один главный компонент ДЭТА можно синтезировать с высокой степенью превращения и/или высокой селективностью. Повышенная селективность проявляется, в частности, в том, что примененный ЭДДН гидрируется преимущественно с получением ТЭТА. Образующиеся при этом побочные продукты - это в основном другие линейные этиленамины. Доля циклических этиленаминов при реализации способа согласно изобретению сравнительно низка. Прочие этиленамины, однако, отчасти сами представляют интерес как продукты (в основном линейные этиленамины, например ДЭТА), выделение которых имеет смысл, например, в промышленном процессе. Напротив, циклические этиленамины, например АЭПип, представляют скорее незначительный интерес, однако возможно их дальнейшее преобразование при возвращении в процесс.

Избирательность способа согласно изобретению можно выгодным образом повысить, проведя перед гидрированием отделение легкокипящих компонентов, в особенности синильной кислоты (HCN). Формирование синильной кислоты при этом возможно как продукта разложения формальдегидциангидрина (ФАЦГ). В частности, синильная кислота может действовать при гидрировании как каталитический яд.

После отделения легкокипящих компонентов возможен более быстрый и обладающий более высокой избирательностью синтез ЭДДН, а также при необходимости прочих аминонитрилов, таких как ЭДМН или ДЭТДН. Это также благоприятно сказывается на селективности последующего гидрирования.

Целесообразно, чтобы реакция ЭДДН и при необходимости ЭДМН проходила полностью или почти полностью. Это имеет значение прежде всего в промышленном процессе, поскольку не прошедший преобразование исходный компонент, как правило, приходится возвращать в производственный контур циркуляции или утилизировать. Способы, в которых реакцию не проходят большие количества ЭДДН и/или ЭДМН, особо невыгодны ввиду высокой нестабильности ЭДДН и ЭДМН. С одной стороны, как ЭДДН, так и ЭДМН при высокой температуре склонны к разложению, так что отсутствует возможность вернуть продукты разложения в соответствующий контур циркуляции, а с другой стороны, это разложение может проходить взрывообразно. Поскольку при реализации способа согласно изобретению возможно полное преобразование аминонитрилов, необходимости в каких-либо мероприятиях по возвращению в цикл производства нет.

Еще одно преимущество способа согласно изобретению состоит в том, что в отличие от способа с ЭДХ можно обойтись без использования хлорированных углеводородов в качестве исходного компонента. Кроме того, в качестве дополнительного продукта реакции не получают соляной кислоты или ее солей. Утилизация вышеуказанных веществ представляет собой проблему (экологическую), в особенности в промышленном процессе. В сравнении со способом с МЭА преимущество состоит в том, что благодаря применению иных исходных компонентов формирование АЭЭА, а также других соединений с гидроксильными функциональными группами не играет никакой роли. Также преимуществом является то, что способ согласно изобретению можно реализовывать непрерывно.

Поскольку при реализации способа согласно изобретению гидрируют смесь аминонитрилов, можно рассматривать как преимущество тот факт, что в зависимости

от потребностей рынка можно синтезировать большие или меньшие доли ТЭТА или ДЭТА. Причина этого лежит в том, что в принципе соотношение исходных компонентов ЭДМН и ЭДДН друг к другу отражается в продукте реакции в виде соотношения ДЭТА и ТЭТА. Так, при реализации способа согласно изобретению
5 можно специально использовать конкретные составы смесей аминонитрилов, чтобы обеспечивать производство в желательных для рынка количественных соотношениях. При высокой избирательности способ согласно изобретению позволяет получать смесь этиленаминов, которая содержит в качестве обладающих ценностью продуктов
10 по меньшей мере 30% ТЭТА, по меньшей мере 5% ДЭТА, а также при необходимости прочие этиленамины, как производные пиперазина.

Способ согласно изобретению обладает, благодаря наличию этапа а), еще и тем преимуществом, что ЭДДН, а также при необходимости обладающую заданным составом смесь, содержащую ЭДДН и прочие аминонитрилы, как то: ЭДМН, можно
15 синтезировать просто, а также с высокой чистотой. Как ЭДДН, так и, при необходимости, ЭДМН поддаются изоляции простым способом в виде чистых кристаллов, в то время как при реализации способов, соответствующих нынешнему техническому уровню, напротив, продукт получают в виде вязкой жидкости, из
20 которой желаемый продукт можно выделить только путем трудоемких этапов дополнительной обработки и с низкой степенью очистки.

Еще одно преимущество способа согласно изобретению состоит в том, что можно обойтись без солей цианида, например KCN и $\text{Ca}(\text{CN})_2$. Кроме того, при реализации способа согласно изобретению, что целесообразно, ЭДА как исходный компонент
25 применяют не в виде соли, а в форме свободного основания. Следовательно, при реализации способа согласно изобретению доля солей в реакционном растворе невысока, и, таким образом, получают меньше содержащих соли побочных продуктов или не прошедших преобразование исходных компонентов. Это выгодно, в частности,
30 в промышленных процессах. Более высокое содержание солей в реакционном растворе невыгодно в особенности тогда, когда способ согласно изобретению реализуют в водной фазе. Следовательно, желаемый продукт можно синтезировать проще, с меньшим количеством этапов реакции. Кроме того, преимуществом является то, что способ согласно изобретению, особенно этап а), можно реализовывать
35 непрерывно.

Еще одним существенным преимуществом способа согласно изобретению следует считать то, что из одного лишь исходного компонента (ЭДА) можно синтезировать смесь этиленаминов, содержащую два (главных) продукта (ТЭТА и ДЭТА), причем
40 соотношение между ними можно целенаправленно регулировать. Еще в одной форме исполнения настоящего изобретения ДЭТА, содержащийся в смеси этиленов, можно после этапа а) полностью или частично возвращать, чтобы провести его реакцию, предпочтительно с ФАЦГ. Таким образом синтезируют ДЭТДН и/или ДЭТМН, которые затем подвергают дальнейшему гидрированию с образованием ТЭПА либо
45 же ТЭТА, соответственно. Следовательно, посредством способа согласно изобретению можно, используя всего один исходный компонент (ЭДА), а также частичный возврат продукта гидрирования ДЭТА, синтезировать различные этиленамины ТЭПА, ТЭТА и ДЭТА. В зависимости от выбранных исходных условий
50 можно синтезировать смеси этиленаминов, в которых вышеуказанные главные продукты присутствуют в различных соотношениях друг с другом, причем из смеси этиленаминов можно выделить отдельные этиленамины (ТЭТА, ТЭПА и/или ДЭТА, а также при необходимости прочие побочные продукты).

Еще в одной форме исполнения после этапа а) допустимо также возвращение АЭПип, образовавшегося при гидрировании в качестве циклического побочного продукта. Преобразование АЭПип в соответствующие аминонитрилы с последующим гидрированием позволяет получать диаминоэтилпиперазин (ДАЭПип),
 5 пиперазинэтилэтилендиамин (ПЭЭДА), а также
 аминоэтилпиперазинилэтилэтилендиамин (АЭПЭЭДА). Эти циклические этиленамины также представляют интерес как обладающие ценностью продукты.

Этап а)

10 На этапе а) этилендиамин (ЭДА) подвергают реакции с формальдегидом и синильной кислотой (HCN), причем мольное соотношение между ЭДА, формальдегидом и HCN составляет от 1:1,5:1,5 до 1:2:2 [моль/моль/моль], с получением этилендиаминдиацетонитрила (ЭДДН).

15 Если ниже не указано иное (опции а1)-а4)), то исходные компоненты для этапа а) можно вводить в соответствующий реакционный сосуд в произвольной последовательности. Например, можно полностью ввести один из исходных компонентов и добавить второй исходный компонент. Целесообразно синтезировать ЭДДН в соответствии с одной из приведенных ниже опций а1)-а4). Особо
 20 предпочтительно синтезировать ЭДДН в соответствии а1).

В соответствии с опцией а1) сначала проводят реакцию формальдегида и HCN с образованием формальдегидциангидрина (ФАЦГ), после чего в свою очередь проводят реакцию ЭДА с ФАЦГ, а мольное соотношение между ЭДА и ФАЦГ
 25 составляет от 1:1,5 до 1:2 [моль/моль]. ЭДА, формальдегид и HCN представляют собой коммерчески доступные продукты, либо же их можно синтезировать известными специалистами методами. Предпочтительно использовать ЭДА при реализации способа согласно изобретению в виде свободного основания, при необходимости, однако, можно также применять в качестве исходного компонента соли, как дигидрохлорид
 30 ЭДА.

Реакция формальдегида и HCN друг с другом известна специалистам. Синтез ФАЦГ можно проводить путем реакции водного формальдегида с синильной кислотой. Предпочтительно, чтобы формальдегид находился в форме водного раствора
 35 концентрацией от 30 до 50%, синильную кислоту применяют с чистотой от 90 до 100%. Эту реакцию предпочтительно проводить при значении рН, составляющем 5,5, доводить показатель предпочтительно едким натром или аммиаком. Реакцию можно проводить в реакторе в виде змеевика и/или в виде трубы при температуре от 20 до 70°C.

40 Вместо очищенной синильной кислоты (HCN) можно получить ФАЦГ, проводя при вышеуказанных условиях хемосорбцию неочищенного газа HCN в водном растворе формальдегида. Неочищенный газ HCN предпочтительно получить пиролизом формамида, помимо воды он содержит, в частности, небольшие количества аммиака.

При необходимости можно путем щадящего выпаривания в вакууме, например, с
 45 помощью испарителя с падающей пленкой или тонкослойного испарителя, повысить концентрацию полученного раствора ФАЦГ и освободить его от легкокипящих компонентов, в частности от синильной кислоты. Предпочтительно повышать концентрацию раствора ФАЦГ до от 50 до 80%. Перед повышением концентрации
 50 целесообразно стабилизировать раствор ФАЦГ путем снижения значения рН до величины, меньшей или равной 4, предпочтительно - меньшей или равной 3, например, путем добавления кислоты, например фосфорной или - предпочтительно - серной кислоты.

В соответствии с опцией а1) предпочтительно, чтобы мольное соотношение между ЭДА и ФАЦГ составляло около от 1:1,8 до 1:2 [моль/моль], особенно около 1:2 [моль/моль].

В соответствии с опцией а2) проводят преобразование ЭДДН путем реакции этилендиамин-формальдегид-аддукта (ЭДФА) с синильной кислотой (HCN), причем мольное соотношение ЭДФА и HCN составляет от 1:1,5 до 1:2 [моль/моль]. В соответствии с опцией а1) предпочтительно, чтобы мольное соотношение между ЭДА и ФАЦГ составляло около от 1:1,8 до 1:2 [моль/моль], особенно около 1:2 [моль/моль]. ЭДФА предпочтительно синтезировать путем смешения примерно эквимольных количеств ЭДА и формальдегида.

В соответствии с опцией а3) проводят реакцию ЭДА со смесью формальдегида и синильной кислоты (СФС), причем мольное соотношение ЭДА и СФС составляет от 1:1,5 до 1:2 [моль/моль]. Предпочтительно, чтобы мольное соотношение между ЭДА и СФС составляло около от 1:1,8 до 1:2 [моль/моль], особенно около 1:2 [моль/моль]. СФС предпочтительно синтезировать путем смешения примерно эквимольных количеств формальдегида и синильной кислоты.

В соответствии с опцией а4) ЭДА подвергают параллельной реакции с формальдегидом и синильной кислотой (HCN), причем мольное соотношение между ЭДА, формальдегидом и HCN составляет от 1:1,5:1,5 до 1:2:2 [моль/моль/моль]. Предпочтительно, чтобы мольное соотношение между ЭДА, формальдегидом и HCN составляло около от 1:1,8:1,8 до 1:2:2 [моль/моль/моль], особенно около 1:2:2 [моль/моль/моль]. В этой форме исполнения предпочтительно добавлять три исходных компонента в реакционный сосуд одновременно или поэтапно равными мольными порциями относительно общего количества соответствующего исходного компонента.

При определенных обстоятельствах конкретные исходные компоненты либо же промежуточные продукты можно применять в реализации способа согласно изобретению сразу же после их синтеза. Например, ФАЦГ в опции а1) можно применять в качестве исходного компонента для способа согласно изобретению без его предварительного отделения. При необходимости, однако, после синтеза ФАЦГ можно сначала изолировать его, чтобы впоследствии использовать при реализации способа согласно изобретению.

В одной из форм исполнения настоящего изобретения этап а) осуществляют без применения цианистых солей, таких как KCN, или в основном без их применения.

Обычно этап а) способа согласно изобретению реализуют в присутствии растворителя. При реализации способа согласно изобретению предпочтительно осуществлять реакцию исходных компонентов для синтеза ЭДДН в водной фазе. Кроме воды можно при необходимости использовать другие известные специалисту растворители, способные смешиваться с водой. Менее предпочтительны в качестве растворителей, однако, спирты, в особенности метанол.

Этап а) предпочтительно реализовывать при температуре от 10 до 90°C, в особенности при температуре от 30 до 70°C. Реакцию можно проводить при нормальном или же - при необходимости - при повышенном давлении. Предпочтительно осуществлять этап а) в трубчатом реакторе или в каскаде котлов с мешалками. Также целесообразно реализовывать этап а) в виде непрерывного процесса, в особенности как технический процесс.

Кроме основного продукта ЭДДН на этапе а) способа согласно изобретению в качестве важного побочного продукта получают этилендиаминмоноацетонитрил

(ЭДМН). В зависимости от выбранных параметров способа (например, исходных компонентов, температуры, растворителя или давления) можно регулировать способ согласно изобретению так, что доля ЭДМН в продукте реакции варьирует и ЭДМН получают не как побочный продукт, а как второй главный продукт реакции. В этом варианте исполнения настоящего изобретения, следовательно, синтезируют смесь аминонитрилов, которая кроме ЭДДН содержит также (как главный продукт) ЭДМН. При этом предпочтительно синтезировать смеси аминонитрилов, содержащие по меньшей мере 30% мас. ЭДДН и по меньшей мере 5% мас. ЭДМН. ЭДДН обычно содержится в смеси аминонитрилов в количестве от 30 до 95% мас., предпочтительно от 50 до 95% мас., особо предпочтительно в количестве от 75 до 90% мас. Смесь аминонитрилов обычно содержит ЭДМН в количестве от 5 до 70% мас., предпочтительно от 5 до 50% мас., особо предпочтительно в количестве от 10 до 25% мас. Приведенные выше значения относятся только к соотношению ЭДДН к ЭДМН без учета прочих аминонитрилов, которые образованы благодаря возврату продуктов гидрирования с этапа b).

Данные по массовой процентной доле ЭДДН либо же ЭДМН относятся к общему количеству аминонитрилов, содержащихся в смеси. Эти количественные данные не учитывают дополнительно присутствующую воду или прочие растворители.

Повышения доли ЭДМН в смеси аминонитрилов предпочтительно достигать, применяя в опциях a1)-a4) в каждом случае меньшую (в указанных пределах параметров) мольную долю ФАЦГ (опция a1)), HCN (опция a2)), СФС (опция a3)) или формальдегида и HCN (опция a4)). Так, например, в соответствии с опцией a) для повышения доли ЭДМН применяют мольное соотношение ЭДА к ФАЦГ, равное от 1:1,5 до 1:1,8 [моль/моль].

Кроме того, для синтеза смеси аминонитрилов, которая содержит меньшую долю ЭДМН, например 10% мас., особенно от 5 до 10% мас., в одной из форм исполнения настоящего изобретения можно проводить реакцию ЭДА с по возможности наиболее высокой мольной долей ФАЦГ. При этом целесообразно применять водный раствор, содержащий не менее 40% мас. ФАЦГ или чистый ФАЦГ. В этом случае предпочтительно, чтобы мольное соотношение ЭДА и ФАЦГ составляло 1:2 [моль/моль].

При необходимости в соответствии с настоящим изобретением можно синтезировать также очень чистый ЭДДН с низкой долей ЭДМН. Предпочтительно, чтобы доля ЭДМН, а также, возможно, присутствующих других побочных продуктов, например прочих аминонитрилов, составляла не более 10% мас., особенно не более 5% мас., относительно ЭДДН.

Этап b)

Этап b) включает в себя гидрирование ЭДДН, полученного на этапе a), в присутствии катализатора и растворителя. В рамках настоящего изобретения гидрирование означает реакцию ЭДДН и при необходимости ЭДМН, а также присутствующих, возможно, других аминонитрилов с водородом.

Этап b) можно реализовывать непосредственно после этапа a), при необходимости между этапами a) и b) можно осуществить один или несколько шагов очистки (приведенных ниже).

i) Отделение легкокипящих компонентов

В одной из форм исполнения настоящего изобретения перед гидрированием от продуктов реакции этапа a) отделяют легкокипящие компоненты. Поскольку для синтеза ЭДДН и при необходимости ЭДМН используют ФАЦГ, отделение

легкокипящих компонентов можно проводить еще до реакции ФАЦГ с ЭДА.

Синильную кислоту (HCN) предпочтительно отделять как легкокипящий компонент. При этом HCN может представлять собой продукт разложения ФАЦГ. Кроме того, в это время можно отделить, возможно, имеющийся аммиак.

Предпочтительно проводить отделение путем дистилляции, например, в форме испарения в тонком слое, например, в испарителе Sambay (Chimie Ingenieur Technik, Vol.27, S.257-261). При необходимости можно также провести отгонку легких фракций из реакционной смеси с использованием азота.

ii) Снижение содержания воды

Снижение содержания воды, полное или частичное, можно проводить либо (предпочтительно) одновременно с таковым легкокипящих компонентов, либо после них. Предпочтительно проводить снижение содержания воды дистилляцией. Это можно осуществлять в испарителе или в каскаде испарителей в один или несколько этапов, причем на различных этапах можно задавать различные значения давления или температуры. Отделение воды можно также проводить в дистилляционной колонне. Предпочтительно проводить отделение воды в вакууме. Аминонитрил или смесь аминонитрилов могут после этого содержать еще остаточные количества воды или легкокипящих компонентов. Предпочтительно остаточное количество воды по меньшей мере 10% мас. Легкокипящие компоненты присутствуют лишь в небольших следовых количествах. Также допустимо отделение легкокипящих компонентов и воды после синтеза ФАЦГ.

iii) Адсорбция примесей

Аминонитрил или смесь аминонитрилов, полученные на этапе а), можно очищать от примесей путем адсорбции их на адсорбенте, например активированном угле или ионообменнике, либо непосредственно после отделения легкокипящих компонентов, либо после отделения легкокипящих компонентов и воды. Это можно осуществлять, например, в адсорбционной колонне, заполненной адсорбентом.

При комнатной температуре ЭДДН представляет собой твердое вещество, равно как и ЭДМН. Следовательно, этап b) способа согласно изобретению реализуют в присутствии растворителя, например органического растворителя и/или воды. Предпочтительно применять в качестве растворителя воду; при необходимости можно использовать также смеси воды и органических растворителей, например простых эфиров, в особенности ТГФ. Целесообразным, однако, оказывается применение помимо воды дополнительно и органического растворителя (инертного органического соединения), поскольку благодаря этому можно добиться стабилизации отдельных компонентов водной смеси аминонитрилов, в особенности в присутствии аминов - итоговых продуктов. Кроме того, благодаря применению органических растворителей удастся оказать промывочное воздействие на применяемый катализатор (снизить число циклов промывки, уменьшить степень вымывания катализатора), что позволяет продлить срок его службы или снизить потребление, а также улучшить показатели нагрузки на катализатор. Кроме того, благодаря применению надлежащих растворителей можно снизить масштаб формирования прочих побочных продуктов, например АЭПип.

Предпочтительно, чтобы надлежащий растворитель, в состав которого могут входить один или несколько компонентов, обладал следующими свойствами:

(а) растворитель должен оказывать стабилизирующее воздействие на ЭДДН или при необходимости ЭДМН, в частности препятствовать их разложению при имеющихся температурах;

(b) растворитель должен хорошо растворять водород;

(c) растворитель должен быть инертен при условиях реакции;

(d) реакционная смесь (ЭДДН или при необходимости ЭДМН, при необходимости вода, а также растворитель) должна при условиях реакции находиться в одной фазе;

(e) выбирать растворитель следует с учетом предпочтительного дистилляционного выделения продукта из потока продукции после гидрирования. При этом следует избегать энергоемких или требующих применения сложной аппаратуры процессов разделения (например, смесей компонентов с близкими точками кипения или азеотропов, разделение которых затруднительно);

(f) необходимо, чтобы было возможно отделять растворитель от продуктов, т.е. температура его кипения должна достаточно отличаться от таковой продуктов. При этом предпочтительна более низкая температура кипения, чем у продуктов.

Возможные растворители (кроме воды) - это органические растворители, например амиды, такие как N-метилпирролидон (НМП) и диметилформамид (ДМФ), ароматические и алифатические углеводороды, такие как бензол и ксилол, спирты, такие как метанол, этанол, пропанол, изопропанол, бутанол, изобутанол, вторичный бутанол и третичный бутанол, амины, сложные эфиры, такие как метиловый или этиловый эфиры уксусной кислоты, и простые эфиры, такие как диизопропиловый эфир, диизобутиловый эфир, гликольдиметиловый эфир, дигликольдиметиловый эфир, диоксан и тетрагидрофуран (ТГФ). При реализации способа согласно изобретению предпочтительно применять простые эфиры, еще более предпочтительно - циклические простые эфиры, а особо предпочтительно - тетрагидрофуран. Еще в одной предпочтительной форме исполнения в качестве органического растворителя используют спирты, в особенности метанол.

При использовании растворителя массовое соотношение между ним и применяемым аминонитрилом (ЭДДН и при необходимости ЭДМН) составляет от 0,1:1 до 15:1. Концентрацию смеси аминонитрилов в растворе, в котором проводят гидрирование, следует выбирать так, чтобы можно было задать подходящую скорость подачи или время пребывания. Предпочтительно смешивать аминонитрил с растворителем как от 10 до 50% мас. Относительно особо предпочтительных растворителей метанола или тетрагидрофурана, например, предпочтительно применять аминонитрил в количестве от 20 до 40% мас. относительно растворителя.

Если присутствует вода, то ее доля в растворе составляет от 0 до 60% мас., предпочтительно от 10 до 30% мас. Данные о количестве воды приведены относительно смеси аминонитрилов.

Раствор, в котором проводят гидрирование, при необходимости может содержать и другие добавки. В качестве добавок, в принципе, можно использовать гидроксиды, как то: гидроксиды щелочных металлов, алкоголяты, амиды, амины.

Предпочтительно использовать в качестве добавок амины, особенно ЭДА и аммиак, а прежде всего ЭДА. Кроме того, возможно наличие в растворе и кислых добавок, как, например, силикатов. Добавлять эти вещества можно в чистом виде или растворенными в каком-либо растворителе. Способ согласно изобретению предпочтительно реализовывать с использованием добавок.

В одной из форм исполнения способа в раствор, в котором проводят гидрирование, аммиак не добавляют. Если аммиак в растворенном виде присутствует в исходных компонентах или в применяемом при необходимости водном растворе либо же высвобождается как побочный продукт при гидрировании, это помехой не является. Аммиак, присутствие которого не исключено, можно удалить с помощью известных

специалисту методов, например путем дистилляции. Если обходятся без аммиака, то это дает то преимущество, что происходит снижение собственного давления в системе.

В качестве катализаторов для гидрирования нитрильной функциональной группы с получением амина можно применять катализаторы, содержащие в качестве действующего начала один или несколько элементов 8-й подгруппы периодической системы элементов (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), предпочтительно Fe, Co, Ni, Ru или Rh, особо предпочтительно Co или Ni. К ним относятся так называемые скелетные катализаторы (еще одно название - "катализаторы Raney®-типа®", ниже их также называют катализаторами Ренея), которые получают выщелачиванием (активацией) сплава активного в отношении гидрирования металла и еще одного компонента (предпочтительно - алюминия). Кроме того, катализаторы могут содержать один или несколько промоторов. В предпочтительной форме исполнения при реализации способа согласно изобретению применяют катализаторы Ренея, предпочтительно кобальтовые или никелевые катализаторы Ренея, а особо предпочтительно кобальтовые катализаторы Ренея, содержащие добавку по меньшей мере одного из элементов Cr, Ni или Fe, или же никелевые катализаторы Ренея, содержащие добавку одного из элементов Mo, Cr или Fe.

Катализаторы можно применять в виде сплошных катализаторных изделий или на носителях. В качестве носителей предпочтительно применять оксиды металлов, такие как Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , смеси оксидов металлов или углерод (активированные угли, сажи, графит).

Оксидные катализаторы перед применением активируют путем восстановления оксидов металла в потоке газа, содержащем водород, вне реактора или в реакторе. Если восстановление катализаторов проводят вне реактора, после этого можно осуществить пассивацию с помощью потока газа, содержащего кислород, или введение в нейтральный материал, чтобы избежать неконтролируемого окисления на воздухе и получить возможность безопасного обращения [с катализатором]. В качестве инертного материала можно применять органические растворители, например спирты, но также и воду или амин, предпочтительно продукт реакции. Исключение среди вариантов активации представляют собой скелетные катализаторы, которые можно активировать выщелачиванием с помощью растворенного в воде основания, как это описано, например, в европейской заявке EP-A 1209146.

В зависимости от проводимого процесса (гидрирование в суспензии, способ с вихревым слоем, гидрирование в твердом слое) катализаторы применяют в виде порошков, крошки или фасонных изделий (предпочтительно экструдатов или таблеток).

Особо предпочтительные катализаторы для твердого слоя - это описанные в европейской заявке EP-A 1742045 сплошные кобальтовые контакты, содержащие добавки Mn, P и щелочного металла (Li, Na, K, Rb, Cs). До восстановления водородом каталитически активная масса этих катализаторов состоит из от 55 до 98% мас., особенно от 75 до 95% мас., кобальта, от 0,2 до 15% мас. фосфора, от 0,2 до 15% мас. марганца и от 0,05 до 5% мас. щелочного металла, в особенности натрия, в каждом случае рассчитанных как оксид.

Прочие катализаторы, применение которых возможно, - это описанные в европейской заявке EP-A 963975 катализаторы, каталитически активная масса которых до обработки водородом содержит от 22 до 40% мас. ZrO_2 , от 1 до 30% мас. кислородсодержащих соединений меди, рассчитанных как CuO, от 15 до 50% мас. кислородсодержащих соединений никеля, рассчитанных как NiO, причем мольное

соотношение Ni:Cu превышает 1, от 15 до 50% мас. кислородсодержащих соединений кобальта, рассчитанных как CoO, от 0 до 10% мас. кислородсодержащих соединений алюминия и/или марганца, рассчитанных как Al₂O₃ или MnO₂, и не содержит кислородсодержащих соединений молибдена, например, описанный в этом документе катализатор А, в состав которого входят 33% мас. Zr, рассчитанного как ZrO₂, 28% мас. Ni, рассчитанного как NiO, 11% мас. Cu, рассчитанного как CuO, и 28% мас. Co, рассчитанного как CoO.

Кроме того, возможно применение катализаторов, описанных в европейской заявке ЕР-А 696572, каталитически активная масса которых до восстановления водородом содержит от 20 до 85% мас. ZrO₂, от 1 до 30% мас. кислородсодержащих соединений меди, рассчитанных как CuO, от 30 до 70% мас. кислородсодержащих соединений никеля, рассчитанных как NiO, от 0,1 до 5% мас. кислородсодержащих соединений молибдена, рассчитанных как MoO₃, и от 0 до 10% мас. кислородсодержащих соединений алюминия и/или марганца, рассчитанных как Al₂O₃ либо же MnO₂. Например, непосредственно описанный в этой публикации катализатор, имеющий состав 31,5% мас. ZrO₂, 50% мас. NiO, 17% мас. CuO и 1,5% мас. MoO₃. Также можно применять описанные в международной заявке WO-A 99/44984 катализаторы, содержащие (а) железо, или соединение на основе железа, или их смеси, (b) от 0,001 до 0,3% мас. относительно (а) промотора на основе двух, трех, четырех или пяти элементов, выбранных из группы, к которой относятся Al, Si, Zr, Ti, V, (с) от 0 до 0,3% мас. относительно (а) соединения на основе щелочного и/или щелочноземельного металла, а также (d) от 0,001 до 1% мас. относительно (а) марганца.

Для процесса в суспензии предпочтительно применяют катализаторы Ренея. Активный катализатор для катализаторов Ренея изготавливают в виде "металлической губки" из бинарного сплава (никель, железо, кобальт, с алюминием или кремнием) путем вымывания второго компонента сплава (партнера) с помощью кислоты или щелочи. Остатки исходного второго компонента сплава часто обладают синергетическим эффектом.

Применяемые при реализации способа согласно изобретению катализаторы Ренея предпочтительно изготавливают на основе сплава кобальта или никеля, особо предпочтительно кобальта, и еще одного компонента сплава, который растворим в щелочах. В качестве этого растворимого компонента сплава предпочтительно применяют алюминий, возможно, однако, также применение и других компонентов, таких как цинк и кремний или смеси таких компонентов.

Для активации катализаторов Ренея проводят полную или частичную экстракцию растворимого компонента сплава с помощью щелочей, для чего можно использовать, например, водный раствор едкого натра. После этого можно отмыть катализатор, например, водой или органическим растворителем.

В качестве промоторов возможно присутствие в катализаторе и других элементов, поодиночке или в группе. Примеры промоторов - это металлы подгрупп IB, VIB и/или VIII периодической системы элементов, как то: хром, железо, молибден, никель, медь и т.д.

Активацию катализаторов путем выщелачивания растворимого компонента (обычно алюминия) можно проводить либо в самом реакторе, либо до помещения в реактор. Предварительно активированные катализаторы чувствительны к воздействию воздуха и пирофорны, поэтому их, как правило, хранят и работают с ними под слоем какой-либо среды, например воды, органического растворителя или вещества, присутствующего при реакции согласно изобретению (растворитель,

исходный компонент, продукт), или же заключают в органическое соединение, находящееся при комнатной температуре в твердом агрегатном состоянии.

В предпочтительной форме исполнения согласно изобретению применяют скелетный кобальтовый катализатор Ренея, полученный из сплава Co/Al путем выщелачивания с помощью водного раствора гидроксида щелочного металла, например едкого натра, и последующей отмывки водой и содержащий в качестве промоторов по меньшей мере один из элементов Fe, Ni или Cr.

Обычно кроме кобальта такие катализаторы содержат еще от 1 до 30% мас. Al, в частности от 2 до 12% мас. Al, в особенности от 3 до 6% мас. Al, от 0 до 10% мас. Cr, в частности от 0,1 до 7% мас. Cr, в особенности от 0,5 до 5% мас. Cr, предпочтительно от 1,5 до 3,5% мас. Cr, от 0 до 10% мас. Fe, в частности от 0,1 до 3% мас. Fe, в особенности от 0,2 до 1% мас. Fe, и/или от 0 до 10% мас. Ni, в частности от 0,1 до 7% мас. Ni, в особенности от 0,5 до 5% мас. Ni, предпочтительно от 1 до 4% мас. Ni, причем данные о массах в каждом случае приведены относительно общей массы катализатора.

В качестве катализатора при реализации способа согласно изобретению целесообразно, например, применять кобальтовый скелетный катализатор Raney 2724 производства фирмы W.R.Grace & Co. Состав этого катализатора следующий:

Al: от 2 до 6% мас., Co: не менее 86% мас., Fe: от 0 до 1% мас., Ni: от 1 до 4% мас., Cr от 1,5 до 3,5% мас.

Также согласно изобретению можно применять скелетный никелевый катализатор, полученный из сплава Ni/Al путем выщелачивания с помощью водного раствора гидроксида щелочного металла, например едкого натра, и последующей отмывки водой и содержащий в качестве промоторов по меньшей мере один из элементов Fe или Cr.

Помимо никеля такие катализаторы обычно содержат

от 1 до 30% мас. Al, в частности от 2 до 20% мас. Al, в особенности от 5 до 14% мас. Al,

от 0 до 10% мас. Cr, в частности от 0,1 до 7% мас. Cr, в особенности от 1 до 4% мас. Cr,

и/или от 0 до 10% мас. Fe, в частности от 0,1 до 7% мас. Fe, в особенности от 1 до 4% мас. Fe,

причем данные о массах в каждом случае приведены относительно общей массы катализатора.

В качестве катализатора при реализации способа согласно изобретению целесообразно, например, применять никелевый скелетный катализатор A 4000 производства фирмы Johnson Matthey. Состав этого катализатора следующий:

Al: менее или равно 14% мас., Ni: более или равно 80% мас., Fe: от 1 до 4% мас., Cr от 1 до 4% мас.

При необходимости, в случае снижения активности и/или избирательности, можно проводить регенерацию катализаторов известными специалисту методами, как описано, например, в международной заявке WO 99/33561 и в процитированных в ней публикациях.

Регенерацию катализаторов можно проводить собственно в реакторе (in situ) или на извлеченном катализаторе (ex situ). В случае процесса в твердом слое предпочтительна регенерация in situ, при работе в суспензии предпочтительно непрерывно или порционным способом изымать часть катализатора, проводить регенерацию ex situ и возвращать катализатор в процесс.

Температуры, при которых осуществляют этап b), составляют от 40 до 150°C, предпочтительно от 70 до 140°C, особенно от 80 до 140°C.

Давление при гидрировании в общем случае составляет от 5 до 300 бар, предпочтительно от 30 до 250 бар, особенно предпочтительно от 40 до 160 бар.

В предпочтительном варианте исполнения ЭДДН или смесь аминонитрилов, содержащую ЭДДН, подают на гидрирование со скоростью, которая не превышает скорость, с которой ЭДДН и, при необходимости, остальные компоненты смеси аминонитрилов реагируют с водородом в процессе гидрирования.

Скорость подачи предпочтительно задавать такую, чтобы достигать практически полного оборота. На это влияют температура, давление, вид смеси, количество и вид катализатора, реакционной среды, качество перемешивания содержимого реактора, время пребывания и т.д.

При реализации способа согласно изобретению применяют один или несколько растворителей, причем сначала растворитель смешивают с ЭДДН или со смесью аминонитрилов. Полученный раствор, который может также содержать добавки, затем подают в реакционную емкость, содержащую катализатор. При необходимости, например, при полупорционном способе работы, в реакционную емкость можно предварительно поместить часть растворителя вместе с катализатором, после чего добавлять раствор. В случае непрерывного процесса часть растворителя можно добавлять в реакционную емкость независимо от раствора, содержащего ЭДДН, растворитель и при необходимости добавку. В предпочтительной форме исполнения добавление содержащегося в растворе ЭДДН, а также содержащихся в нем, возможно, прочих аминонитрилов, как то: ЭДМН, со скоростью, которая не превышает таковой, с которой ЭДДН реагирует с водородом при гидрировании. При необходимости, например, при полупорционном способе работы, в реакционную емкость можно предварительно поместить часть растворителя вместе с катализатором, после чего добавлять раствор.

Способ согласно изобретению для синтеза ТЭТА путем гидрирования ЭДДН можно осуществлять в обычных пригодных для катализа реакционных емкостях с использованием способа с твердым слоем, вихревым слоем, суспензионного способа - непрерывно, полунепрерывно или прерывистым образом. Для осуществления гидрирования можно применять реакционные емкости, в которых под давлением возможен контакт аминонитрила и катализатора с газообразным водородом.

Гидрирование при способе работы в суспензии можно проводить в реакторе с мешалкой, струйно-циркуляторном реакторе, струйно-сопловом реакторе, реакторе в виде барботажной колонны или же в каскаде подобных одинаковых или различных реакторов. Для гидрирования на твердом слое катализатора можно применять реакторы в виде трубы или в виде пучка труб.

При работе с твердым слоем катализатора подачу аминонитрила можно осуществлять как из нижней части, так и путем орошения. Предпочтительно, однако, использовать способ работы в суспензии - полунепрерывным, а в особенности непрерывным образом.

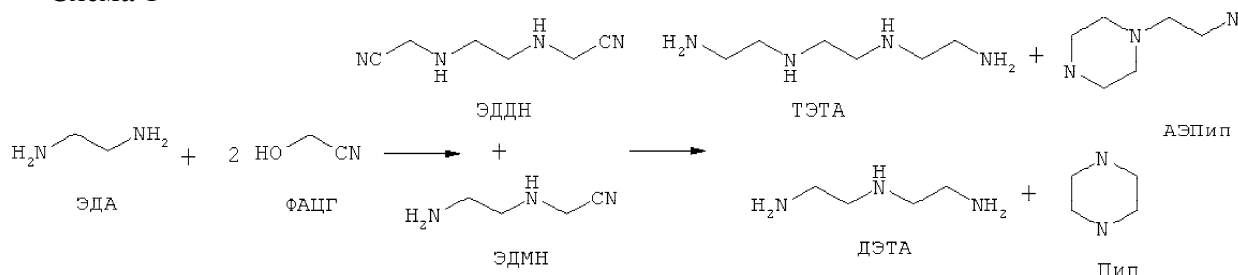
Гидрирование нитрильных групп сопровождается высвобождением тепла, которое, как правило, необходимо отводить. Теплоотвод можно осуществлять с помощью встроенных площадей теплопередачи, охлаждающей оболочки или расположенных снаружи средств теплопередачи, циркулирующих вокруг реактора. Эксплуатацию реактора гидрирования или каскада таких реакторов можно осуществлять путем сквозного прохождения. В качестве альтернативы возможен способ эксплуатации с

циркуляцией, когда часть выводимого из реактора вещества возвращают на вход реактора, предпочтительно - без предварительной обработки потока циркуляции. Это позволяет добиться оптимального разбавления реакционного раствора. В частности, поток циркуляции можно просто и недорого охладить с помощью наружных средств теплопередачи и отводить таким образом теплоту реакции. Это позволяет также осуществлять эксплуатацию реактора в адиабатическом режиме, причем повышение температуры реакционного раствора можно ограничить с помощью охлажденного потока циркуляции. Поскольку в этом случае нет необходимости в охлаждении самого реактора, можно применять простые и недорогие конструкции. Альтернативой является реактор в виде пучка труб с охлаждением (только в случае твердого слоя). Допустимо также сочетание обоих способов работы. При этом предпочтительно подключать реактор с твердым слоем после суспензионного реактора.

Основным продуктом при работе по способу согласно изобретению является линейный этиленамин (продукт С₆) ТЭТА (1-й вариант), а также другие этиленамины в качестве побочных компонентов. Постольку, поскольку при реализации способа согласно изобретению применяют смесь аминонитрилов, содержащую ЭДДН и ЭДМН, получают смесь этиленаминов, которая в качестве главного компонента содержит оба линейных этиленамина (продукт С₆ и продукт С₄) ТЭТА и ДЭТА (2-й вариант), а также другие этиленамины в качестве побочных компонентов.

В обоих вариантах побочные компоненты могут представлять собой как линейные, так и циклические этиленамины или иные побочные продукты. В первом варианте важным циклическим побочным продуктом является АЭПип (побочный продукт С₆). В норме соотношение между ТЭТА и АЭПип в продукте составляет 3:1-12:1. В первом варианте побочным продуктом (линейным) также является ДЭТА. Другими побочными реакциями являются реакции разложения, которые, однако, можно регулировать или минимизировать, подбирая растворитель, скорость добавления, чистоту исходных компонентов и/или катализатор. В 20-м варианте в качестве еще одного важного циклического побочного продукта (побочного продукта С₄) образуется Пип, преимущественно из ЭДМН. В отношении образования и регулировки соотношений ДЭТА и Пип справедливо то же самое, что сказано относительно ТЭТА и АЭПип. В приведенной ниже схеме 1 дано пояснение способа согласно изобретению на примере 2-го варианта, в котором с использованием ФАЦГ совместно синтезируют ЭДДН и ЭДМН.

Схема 1



Во втором случае термин "смесь этиленаминов" применяют потому, что продукт реакции содержит в качестве главных компонентов два линейных этиленамина (ТЭТА и ДЭТА), в то время как в первом случае главным продуктом является только один линейный этиленамин (ТЭТА). В обоих этих случаях, следовательно, побочные продукты, приведенные выше или ниже, не учитывают при выборе терминологии.

В первом случае получают ТЭТА с избирательностью предпочтительно не менее 70% мас., в особенности - не менее 85% мас., относительно использованного

количества ЭДДН. Во втором случае соотношение исходных компонентов ЭДДН и ЭДМН, в принципе, соответствует таковому соответствующих продуктов ТЭТА и ДЭТА после гидрирования.

В рамках настоящего изобретения под термином "другой этиленамин" подразумевают любое отличное от ТЭТА (1-й вариант) и от ТЭТА и ДЭТА (2-й вариант) углеводородсодержащее соединение, которое содержит по меньшей мере два этиленовых мономера и по меньшей мере две функциональные группы, причем функциональные группы выбраны из группы, которую образуют первичная, вторичная или третичная аминогруппы. В рамках настоящего изобретения под другим этиленамином подразумевают также циклические соединения, как, например, пиперазин (Пип), а также его производные. Этилендиамин (ЭДА) также следует рассматривать как другой этиленамин. Другие этиленамины - это, в частности, диэтилентриамин (ДЭТА; только 1-й вариант), пиперазин (Пип), аминоэтиленпиперазин (АЭПип) или тетраэтиленпентамин (ТЭПА).

В одной из форм исполнения настоящего изобретения полученный при гидрировании ДЭТА полностью или частично возвращают в процесс на этап а). Эту форму исполнения предпочтительно реализовывать в сочетании с описанным выше вторым вариантом, в котором получают смесь этиленаминов, содержащую в каждом случае в качестве основных компонентов ТЭТА и ДЭТА. Таким образом, возвращение на этап а) означает, что ДЭТА используют для синтеза аминонитрилов, в особенности ДЭТДН, которые затем в свою очередь подвергают гидрированию.

Предпочтительно возвращать (частично или полностью) ДЭТА, чтобы в соответствии с опцией а1) подвергнуть его реакции с ФАЦГ. При этом реакцию ДЭТА с ФАЦГ можно проводить одновременно с реакцией ЭДА и ФАЦГ. В качестве альтернативы возврат ДЭТА можно проводить и так, чтобы часть используемого ФАЦГ проходила реакцию с ДЭТА, а другая часть - с ЭДА.

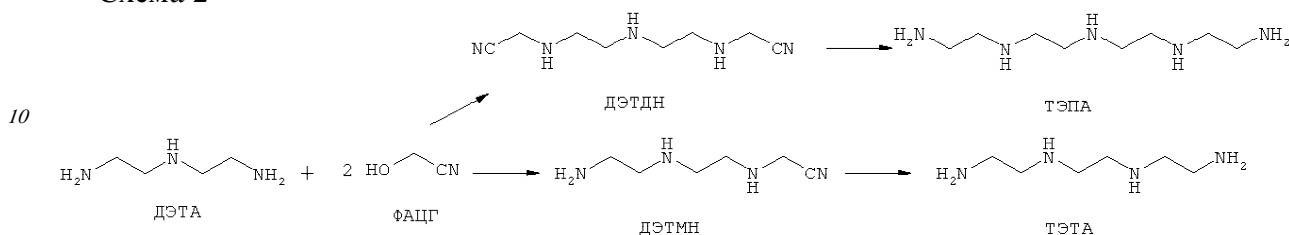
При реакции ДЭТА с ФАЦГ образуется в основном аминонитрил диэтилентриаминдиацетонитрил (ДЭТДН). Условия реакции ДЭТА с ФАЦГ в основном соответствуют приведенным выше условиям реакции ЭДА с ФАЦГ. Предпочтительно, чтобы мольное соотношение ДЭТА и ФАЦГ составляло от 1:1,5 до 1:2 [моль/моль]. ДЭТДН до настоящего времени не был описан в литературе. Фирма-заявитель настоящего изобретения одновременно подала еще одну заявку, имеющую предметом способ синтеза, а также гидрирования ДЭТДН. При синтезе ДЭТДН дополнительно возможно образование в качестве побочного продукта диэтилентриаминмоноацетонитрила (ДЭТМН). В зависимости от соотношения мольных долей ДЭТА и ФАЦГ образуются смеси аминонитрилов, содержащие ДЭТДН и ДЭТМН. При лишь незначительном избытке ФАЦГ относительно ДЭТА помимо ДЭТДН, образуется больше ДЭТМН.

Смесь аминонитрилов, содержащая ДЭТДН, а также при необходимости ДЭТМН, синтезированную реакцией ДЭТА с ФАЦГ, затем объединяют с ЭДДН, синтезированным совместно или при необходимости отдельно, который может также при необходимости содержать ЭДМН, и гидрируют (если ДЭТА и ЭДА проходят реакцию с ФАЦГ отдельно друг от друга).

При последующем гидрировании в этой форме исполнения способа согласно изобретению, в которой помимо ЭДДН и ЭДМН совместно гидрируют ДЭТДН, а также при необходимости ДЭТМН, получают смесь этиленаминов, которая в качестве основных компонентов содержит ТЭТА и ДЭТА, а дополнительно ТЭПА. Здесь следует отметить, что при гидрировании ТЭТА образуется и из ДЭТМН. Присутствие

ЭДМН при гидрировании необходимо для создания возможности полного или частичного возврата образовавшегося ДЭТА. Нижеследующая схема 2 представляет собой обзор этой формы исполнения способа согласно изобретению с точки зрения этапов реакции ДЭТА с ФАЦГ. Синтез и гидрирование ЭДДН и ЭДМН, происходящие параллельно, на этой схеме не представлены.

Схема 2



Еще в одной форме исполнения настоящего изобретения полученный при гидрировании в качестве побочного продукта АЭПип полностью или частично возвращают в процесс на этап а). Эту форму исполнения предпочтительно реализовывать в сочетании с описанным выше вторым вариантом, в котором получают смесь этиленаминов, содержащую в каждом случае в качестве основных компонентов ТЭТА и ДЭТА. При этом возврат можно осуществлять совместно с описанным выше возвратом ДЭТА или отдельно от него. Предпочтительно проводить возврат АЭПип совместно с ДЭТА. Таким образом, возвращение на этап а) означает, что АЭПип используют для синтеза циклических аминонитрилов, которые затем в свою очередь подвергают гидрированию с получением циклических этиленаминов (пиперазиновых производных высших этиленаминов).

Предпочтительно возвращать (частично или полностью) АЭПип, чтобы в соответствии с опцией а1) подвергнуть его реакции с ФАЦГ. При этом реакцию АЭПип с ФАЦГ можно проводить одновременно с реакцией ЭДА и/или ДЭТА с ФАЦГ. В качестве альтернативы возврат АЭПип можно проводить и так, чтобы часть используемого ФАЦГ проходила реакцию с АЭПип, а другая часть - с ЭДА и/или ДЭТА.

При реакции АЭПип с ФАЦГ образуются в основном циклические аминонитрилы пиперазинилэтиленаминоацетонитрил (ПЭАН), аминэтилпиперазинилацетонитрил (АЭПАН) и/или цианометилпиперазинилэтиламиноацетонитрил (ЦМПЭАН). Условия реакции АЭПип с ФАЦГ в принципе соответствуют приведенным выше условиям реакции ДЭТА с ФАЦГ. Предпочтительно, чтобы молярное соотношение АЭПип и ФАЦГ составляло от 1:1,5 до 1:2 [моль/моль].

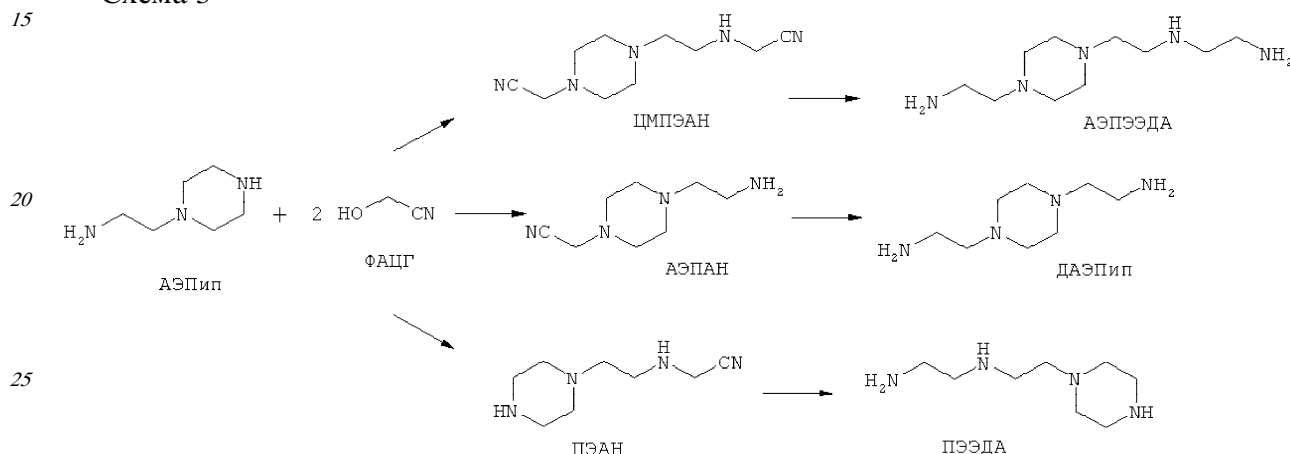
Формирующиеся при реакции АЭПип и ФАЦГ циклические аминонитрилы ПЭАН, АЭПАН и ЦМПЭАН - это новые соединения, которые еще не описаны в литературе. Следовательно, эти три циклические аминонитрила как таковые или их смесь, а также способ их изготовления также являются предметами настоящего изобретения.

Смесь аминонитрилов, содержащую ПЭАН, АЭПАН и/или ЦМПЭАН, синтезированную реакцией АЭПип с ФАЦГ, затем объединяют с ЭДДН, синтезированным отдельно, который может также при необходимости содержать ЭДМН, и гидрируют (если АЭПип, а также ДЭТА и/или ЭДА проходят реакцию с ФАЦГ отдельно друг от друга).

При последующем гидрировании в этой форме исполнения способа согласно изобретению, в которой помимо ЭДДН и ЭДМН совместно гидрируют ДЭТДН, ПЭАН, АЭПАН и/или ЦМПЭАН, а также при необходимости ДЭТМН, получают смесь этиленаминов, которая в качестве основных компонентов содержит ТЭТА и

ДЭТА, а также дополнительно ТЭПА, диаминоэтилпиперазин (ДАЭПип), пиперазинэтилендиамин (ПЭЭДА) и/или аминоктилпиперазинэтилэтилендиамин (АЭПЭЭДА). Присутствие ЭДМН при гидрировании необходимо только для того, чтобы после возврата синтезировать через образовавшийся ДЭТА ДЭТДН, а из него ТЭПА в качестве еще одного главного компонента. Нижеследующая схема 3 представляет собой обзор этой формы исполнения способа согласно изобретению с точки зрения этапов реакции АЭПип с ФАЦГ. Синтез и гидрирование ЭДДН и ЭДМН или же ДЭТДН и ДЭТМН, происходящие параллельно, на этой схеме не представлены. Циклические этиленамины АЭПЭЭДА, ДАЭПип и ПЭЭДА - это известные побочные продукты промышленного производства ТЭТА или ТЭПА с использованием процесса с ЭДХ. Предпочтительные циклические этиленамины при этой форме исполнения - это ДАЭПип и ПЭЭДА.

Схема 3



После гидрирования возможна, при необходимости, дальнейшая очистка полученного продукта (ТЭТА или смеси этиленаминов), например, путем отделения растворителя и/или катализатора с помощью известных специалисту методов. В частности, основные продукты (ТЭТА и при необходимости ДЭТА, ТЭПА или при необходимости циклические этиленамины ДАЭПип, ПЭЭДА и/или АЭПЭЭДА) можно с помощью известных специалисту методов выделять из продукции реакции совместно или по отдельности. Если конкретные основные продукты выделяют совместно, например, путем дистилляции, то после этого их можно разделить на отдельные продукты. В конечном итоге, таким образом получают чистый ТЭТА, чистый ДЭТА, чистый ТЭПА, а также при необходимости чистый ДАЭПип, чистый ПЭЭДА и/или чистый АЭПЭЭДА. В случае присутствия прочих примесей, побочных продуктов или других этиленаминов, как то: ТЭПА или Пип, их также можно выделить из конкретной продукции с помощью известных специалисту методов.

При необходимости можно также выделять смеси двух или более вышеуказанных этиленаминов, например, как смеси с ТЭТА и/или ТЭПА.

В предпочтительном варианте исполнения способ согласно изобретению реализуют, применяя в качестве растворителя тетрагидрофуран или метанол. Предпочтительно, чтобы температура при гидрировании составляла от 80 до 140°C, а давление - от 40 до 160 бар. Гидрирование предпочтительно проводить в присутствии ЭДА и/или при необходимости аммиака.

Посредством способа согласно изобретению получают, помимо высокого общего выхода этиленаминов, высокую долю линейного ТЭТА или других линейных этиленаминов.

Нижеследующие примеры иллюстрируют способ согласно изобретению. Если иное не указано специально, доли приведены в % мас. Применяемый параллельно фирменный стандарт, диэтиленгликольдиметиловый эфир (ДЭГДМЭ), позволяет количественно определять продукт посредством измерения количеств летучих
 5 компонентов, образующихся при разложении. Количественное определение проводят с помощью газовой хроматографии (ГХ), причем к отобранным пробам в целях гомогенизации добавляют метанол.

Примеры

10 Общие указания по синтезу формальдегидциангидрина (ФАЦГ)

Вариант а)

В реакционный сосуд емкостью 6 л с лопастной мешалкой помещают 6000 г (60 моль) формальдегида (30%) и с помощью едкого натра (1 моль/л) доводят значение рН до 5,5. В течение 2,5 часов через обогреваемую U-образную трубку вводят ниже
 15 мешалки 1661 г (61,2 моль) газообразной синильной кислоты, причем температуру реакции поддерживают на уровне 30°C, а рН - на уровне 5,5. После этого перемешивают в течение еще 30 минут, а затем с помощью серной кислоты (50%) доводят значение рН до 2,5. Содержание определяют титрованием по методу Либиха.

20 Вариант b)

В реакционный сосуд емкостью 6 л с лопастной мешалкой помещают 7000 г (70 моль) формальдегида (30%) и с помощью едкого натра (1 моль/л) доводят значение рН до 5,5. В течение 3 часов через нагретую до 50°C U-образную трубку вводят ниже
 25 мешалки 1938 г (71,4 моль) газообразной синильной кислоты, причем температуру реакции поддерживают на уровне 30°C, а рН - на уровне 5,5. После этого перемешивают в течение еще 10 минут, а затем с помощью серной кислоты (50%) доводят рН до 2,5. Для отделения легкокипящих компонентов, в частности синильной кислоты, продукт реакции подвергают дистилляции в испарителе Sambay (как описано
 30 в Chemie Ingenieur Technik, Vol.27, S.257-261) (1 мбар, 30°C). Содержание определяют титрованием по методу Либиха и при необходимости доводят концентрацию до 43-44% или 67% ФАЦГ путем добавления воды.

Пример 1

Формальдегидциангидрин ФАЦГ синтезируют в соответствии с вариантом а)
 35 общих указаний.

Этилендиаминдиацетонитрил

В реакционный сосуд емкостью 2 л помещают 536,5 г (4 моль) ФАЦГ (42,5%) и по каплям в течение 2 часов, охлаждая льдом и не допуская подъема температуры
 40 выше 35°C, добавляют 132 г (2,2 моль) этилендиамина. Реакционная смесь изменяет цвет с желтоватого на оранжевый, а затем коричневый. После краткого дополнительного перемешивания свободную синильную кислоту удаляют отгонкой с азотом (титрование по Фольгарду). По данным титрования по Либиху получают оборот ФАЦГ, составляющий 97,2%.

45 Триэтилентетрамин

а) Полученное вещество гидрируют полупорционным способом. При этом в автоклав емкостью 270 мл помещают 3,25 г кобальтового катализатора Ренея с добавкой хрома, а также 15 мл ТГФ. Автоклав разогревают до 120°C и нагнетают
 50 водород до итогового давления 100 бар. В течение 120 минут добавляют смесь из 13,8 г раствора сырца ЭДДН, 13,8 г внутреннего (фирменного) стандарта, а также 4,2 г воды в 106 г ТГФ. Реакционную смесь перемешивают еще 60 минут в условиях реакции. Выход гомогенизируют с применением метанола. Избирательность

составляет 28% Пип, а также 30% ТЭТА. Кроме того, было обнаружено 4% мас. продуктов C₄ (Пип + ДЭТА).

б) То же самое вещество опять же гидрируют полупорционным способом. При этом в автоклав емкостью 270 мл помещают 3,25 г кобальтового катализатора Ренея с добавкой хрома, а также 15 мл ТГФ и 5,4 г ЭДА. Автоклав разогревают до 120°C и нагнетают водород до итогового давления 100 бар. В течение 120 минут добавляют смесь из 13,8 г раствора сырца ЭДДН, 13,8 г внутреннего (фирменного) стандарта, а также 4,2 г воды в 106 г ТГФ. Реакционную смесь перемешивают еще 60 минут в условиях реакции. Выход гомогенизируют с применением метанола.

Избирательность составляет 12% Пип, а также 43% ТЭТА. Кроме того, было обнаружено 4% мас. продуктов C₄ (Пип + ДЭТА).

По сравнению с примером 1а наблюдается положительное влияние ЭДА на формирование ТЭТА.

Пример 2

Формальдегидциангидрин

ФАЦГ синтезируют в соответствии с вариантом б) общих указаний.

Этилендиаминдиацетонитрил

В реакционный сосуд емкостью 2 л помещают 132 г (2,2 моль) ЭДА и по каплям в течение 2 часов, охлаждая льдом и не допуская подъема температуры выше 30°C, добавляют 511,2 г (4 моль) ФАЦГ (44,6%). После перемешивания в течение еще 4,5 часов проводят отбор раствора, имеющего желтоватый цвет. По данным титрования по Либиху оборот ФАЦГ составляет 99,2%. Реакционная смесь содержит 0,11% свободной синильной кислоты (определено титрованием по Фольгарду). При титровании получают выход ЭДДН в 91,7% относительно использованного ФАЦГ. ЭДМН нельзя определить титрованием. С учетом допущения, что из использованного этилендиамина, не прошедшего реакцию с образованием ЭДДН, образуется ЭДМН, получают общий выход аминонитрила в 95,7% и, соответственно, выход ЭДМН в 4%.

Триэтилететрамин

а) Полученное вещество гидрируют полупорционным способом. При этом в автоклав емкостью 270 мл помещают 3,25 г кобальтового катализатора Ренея с добавкой хрома, а также 15 мл ТГФ. Автоклав разогревают до 120°C и нагнетают водород до итогового давления 100 бар. В течение 120 минут добавляют смесь из 13,8 г раствора сырца ЭДДН, 13,8 г внутреннего (фирменного) стандарта, а также 4,2 г воды в 106 г ТГФ. Реакционную смесь перемешивают еще 60 минут в условиях реакции. Выход гомогенизируют с применением метанола. Избирательность составляет 27% Пип, а также 47% ТЭТА. Кроме того, обнаружено 8% мас. продуктов C₄.

Очевидно, что благодаря отделению легкокипящих компонентов после синтеза ФАЦГ удастся добиться существенно лучших показателей выхода этиленаминов. Благодаря избытку ЭДА при синтезе ЭДДН образуется ЭДМН, который при гидрировании дает продукты C₄ ДЭТА и Пип.

б) То же самое вещество опять же гидрируют полупорционным методом. При этом в автоклав емкостью 270 мл помещают 3,25 г кобальтового катализатора Ренея с добавкой хрома, а также 15 мл ТГФ и 13,5 г ЭДА. Автоклав разогревают до 120°C и нагнетают водород до итогового давления 100 бар. В течение 120 минут добавляют смесь из 13,8 г раствора сырца ЭДДН, 13,8 г внутреннего (фирменного) стандарта, а также 4,2 г воды в 106 г ТГФ. Реакционную смесь перемешивают еще 60 минут в условиях реакции. Выход гомогенизируют с применением метанола. Избирательность

составляет 8% Пип, а также 82% ТЭТА. Кроме того, обнаружено 16% мас. продуктов С₄.

Благодаря добавлению ЭДА в варианте 2b) образуется больше линейного ТЭТА. Также видно возрастание продукции С₄, основанное на конденсации ЭДА. В приведенных данных массовой процентной доли продукции С₄ учтено возрастание массы благодаря конденсации ЭДА.

Пример 3

Формальдегидциангидрин

ФАЦГ синтезируют в соответствии с вариантом b) общих указаний.

Этилендиаминдиацетонитрил

В реакционный сосуд емкостью 2 л помещают 132 г (2,2 моль) ЭДА и по каплям в течение примерно 2 часов, охлаждая льдом и не допуская подъема температуры выше 30°C, добавляют 340,8 г (4 моль) ФАЦГ (67%). После перемешивания в течение еще 3 часов проводят отбор раствора, имеющего желтый цвет. По данным титрования по Либиху оборот ФАЦГ составляет 99,5%. Реакционная смесь содержит 0,08% свободной синильной кислоты (определено титрованием по Фольгарду). При титровании получают выход ЭДДН в 82,9% относительно использованного ФАЦГ. ЭДМН нельзя определить титрованием. С учетом допущения, что из использованного этилендиамина, не прошедшего реакцию с образованием ЭДДН, образуется ЭДМН, получают общий выход аминонитрила в 90,5% и, соответственно, выход ЭДМН в 8%.

Триэтилететрамин

а) Полученное вещество гидрируют полупорционным способом. При этом в автоклав емкостью 270 мл помещают 3,25 г кобальтового катализатора Ренея с добавкой хрома, а также 15 мл ТГФ. Автоклав разогревают до 120°C и нагнетают водород до итогового давления 100 бар. В течение 120 минут добавляют смесь из 13,8 г раствора сырца ЭДДН, 13,8 г внутреннего (фирменного) стандарта, а также 10 г воды в 106 г ТГФ. Реакционную смесь перемешивают еще 60 минут в условиях реакции. Выход гомогенизируют с применением метанола. Избирательность составляет 10% Пип, а также 69% ТЭТА. Дополнительно получают 13% продукции С₄ (Пип и ДЭТА).

В целях корректного сравнения добавляют больше воды по сравнению с примером 2а. Благодаря избытку ЭДА при синтезе ЭДДН образуется ЭДМН, который при гидрировании дает продукты С₄ ДЭТА и Пип.

б) Полученное вещество гидрируют полупорционным способом. При этом в автоклав емкостью 270 мл помещают 3,25 г кобальтового катализатора Ренея с добавкой хрома, а также 15 мл ТГФ и 13,5 г ЭДА. Автоклав разогревают до 120°C и нагнетают водород до итогового давления 100 бар. В течение 120 минут добавляют смесь из 13,8 г раствора сырца ЭДДН, 13,8 г внутреннего (фирменного) стандарта, а также 10 г воды в 106 г ТГФ. Реакционную смесь перемешивают еще 60 минут в условиях реакции. Выход гомогенизируют с применением метанола. Избирательность составляет 5% Пип, а также 76% ТЭТА. Кроме того, получено 16% мас. продуктов С₄.

Благодаря добавлению ЭДА образуется больше линейного ТЭТА. Также видно возрастание продукции С₄, что основано на конденсации ЭДА.

в) Полученное вещество гидрируют полупорционным способом. При этом в автоклав емкостью 270 мл помещают 3,25 г кобальтового катализатора Ренея с добавкой хрома, а также 15 мл ТГФ. Автоклав разогревают до 120°C и нагнетают водород до итогового давления 100 бар. В течение 120 минут добавляют смесь из 13,8 г раствора сырца ЭДДН, 13,8 г внутреннего (фирменного) стандарта в 106 г ТГФ.

Реакционную смесь перемешивают еще 60 минут в условиях реакции. Выход гомогенизируют с применением метанола. Избирательность составляет 9% Пип, а также 76% ТЭТА. Дополнительно получают 12% продукции C₄ (Пип и ДЭТА).

В отличие от примера 3а, воду не добавляют, что благоприятно сказывается на ТЭТА.

Пример 4

Формальдегидциангидрин

ФАЦГ синтезируют в соответствии с вариантом b) общих указаний.

Этилендиаминдиацетонитрил

В реакционный сосуд емкостью 2 л помещают 132 г (2,2 моль) ЭДА и по каплям в течение 35 минут, охлаждая льдом и не допуская подъема температуры выше 50°C, добавляют 340,8 г (4 моль) ФАЦГ (67%). После перемешивания в течение еще 1 часа проводят отбор почти бесцветного раствора. По данным титрования по Либиху оборот ФАЦГ составляет 99,2%. Реакционная смесь содержит 0,07% свободной синильной кислоты (определено титрованием по Фольгарду). При титровании получают выход ЭДДН в 87,7% относительно использованного ФАЦГ. ЭДМН нельзя определить титрованием. С учетом допущения, что из использованного этилендиамина, не прошедшего реакцию с образованием ЭДДН, образуется ЭДМН, получают общий выход аминонитрила в 93% и, соответственно, выход ЭДМН в 5%.

Триэтилететрамин

а) Полученное вещество гидрируют полупорционным способом. При этом в автоклав емкостью 270 мл помещают 3,25 г кобальтового катализатора Ренея с добавкой хрома, а также 15 мл ТГФ. Автоклав разогревают до 120°C и нагнетают водород до итогового давления 100 бар. В течение 120 минут добавляют смесь из 13,8 г раствора сырца ЭДДН, 13,8 г внутреннего (фирменного) стандарта в 106 г ТГФ. Реакционную смесь перемешивают еще 60 минут в условиях реакции. Выход гомогенизируют с применением метанола. Избирательность составляет 10% Пип, а также 76% ТЭТА. Дополнительно получают 11% продукции C₄ (Пип и ДЭТА).

Эксперимент 4а подтверждает результаты 3с. В этом случае благодаря избытку ЭДА при синтезе ЭДДН выход продуктов C₄ (ДЭТА и Пип) также составляет ок. 11%.

б) Полученное вещество гидрируют полупорционным способом. При этом в автоклав емкостью 270 мл помещают 3,25 г кобальтового катализатора Ренея с добавкой хрома, а также 15 мл ТГФ и 13,5 г ЭДА. Автоклав разогревают до 120°C и нагнетают водород до итогового давления 100 бар. В течение 120 минут добавляют смесь из 13,8 г раствора сырца ЭДДН, 13,8 г внутреннего (фирменного) стандарта в 106 г ТГФ. Реакционную смесь перемешивают еще 60 минут в условиях реакции. Выход гомогенизируют с применением метанола. Избирательность составляет 4% Пип, а также 80% ТЭТА. Кроме того, получено 15% мас. продуктов C₄.

Пример 4б подтверждает, что благодаря гидрированию в присутствии ЭДА и меньшего количества воды можно существенно ингибировать формирование АЭПип. При имеющемся избытке ЭДА при синтезе ЭДДН, а также ЭДА при гидрировании содержание сродуктов C₄ в 15% мас. обычно.

Пример 5

Формальдегидциангидрин

ФАЦГ синтезируют в соответствии с вариантом b) общих указаний.

Этилендиаминдиацетонитрил

В реакционный сосуд емкостью 2 л помещают 180 г (3 моль) ЭДА и по каплям в течение примерно 1 часа, охлаждая льдом и не допуская подъема температуры

выше 50°C, добавляют 511,2 г (6 моль) ФАЦГ (67%). После перемешивания в течение еще 1,5 часов проводят отбор раствора, имеющего светло-желтый цвет. По данным титрования по Либиху оборот ФАЦГ составляет 99,2%. Реакционная смесь содержит 0,02% свободной синильной кислоты (определено титрованием по Фольгарду). При титровании получают выход ЭДДН в 92,6% относительно использованного ФАЦГ. ЭДМН нельзя определить титрованием. С учетом допущения, что из использованного этилендиамина, не прошедшего реакцию с образованием ЭДДН, образуется ЭДМН, получают общий выход аминонитрила в 94,5% и, соответственно, выход ЭДМН в 2%.

Триэтилететрамин

а) Полученное вещество гидрируют полупорционным способом. При этом в автоклав емкостью 270 мл помещают 3,25 г кобальтового катализатора Ренея с добавкой хрома, а также 15 мл ТГФ. Автоклав разогревают до 120°C и нагнетают водород до итогового давления 100 бар. В течение 120 минут добавляют смесь из 13,8 г раствора сырца ЭДДН, 13,8 г внутреннего (фирменного) стандарта в 106 г ТГФ. Реакционную смесь перемешивают еще 60 минут в условиях реакции. Выход гомогенизируют с применением метанола. Избирательность составляет 10% Пип, а также 77% ТЭТА. Дополнительно получают 3% продукции C₄ (Пип и ДЭТА).

Видно, что благодаря применению сниженных вдвое мольных долей ЭДА при синтезе ЭДДН содержание продуктов C₄ после гидрирования составляет всего 3%.

б) Полученное вещество гидрируют полупорционным способом. При этом в автоклав емкостью 270 мл помещают 3,25 г кобальтового катализатора Ренея с добавкой хрома, а также 15 мл ТГФ и 13,5 г ЭДА. Автоклав разогревают до 120°C и нагнетают водород до итогового давления 100 бар. В течение 120 минут добавляют смесь из 13,8 г раствора сырца ЭДДН, 13,8 г внутреннего (фирменного) стандарта в 106 г ТГФ. Реакционную смесь перемешивают еще 60 минут в условиях реакции. Выход гомогенизируют с применением метанола. Избирательность составляет 6% Пип, а также 82% ТЭТА. Кроме того, получено 7% мас. продуктов C₄.

В этом случае содержание продукции C₄ также существенно ниже такового в примере 4b.

Вышеприведенные примеры показывают, что качество используемого ФАЦГ оказывает влияние на продолжительность реакции и цвет продукта при синтезе ЭДДН. Кроме того, если ФАЦГ очищен дистилляцией, при последующем гидрировании удастся добиться более высокой селективности. Кроме того, введение добавки благоприятно сказывается на избирательности в отношении линейных этиленаминов. Также видно влияние количества воды на формирование линейного ТЭТА.

Пример 6

Формальдегидциангидрин

ФАЦГ синтезируют в соответствии с вариантом b) общих указаний.

Этилендиаминдиацетонитрил

В реакционный сосуд емкостью 2 л помещают 132 г (2,2 моль) ЭДА и по каплям в течение 35 минут, охлаждая льдом и не допуская подъема температуры выше 50°C, добавляют 340,8 г (4 моль) ФАЦГ (67%). После перемешивания в течение еще 1 часа проводят отбор почти бесцветного раствора. По данным титрования по Либиху оборот ФАЦГ составляет 99,2%. Реакционная смесь содержит 0,07% свободной синильной кислоты (определено титрованием по Фольгарду). При титровании получают выход ЭДДН в 87,7% относительно использованного ФАЦГ. ЭДМН нельзя

определить титрованием. С учетом допущения, что из использованного этилендиамина, не прошедшего реакцию с образованием ЭДДН, образуется ЭДМН, получают общий выход аминонитрила в 93% и, соответственно, выход ЭДМН в 5%.

Триэтилентетрамин

Последующее гидрирование полученного в вышеописанном процессе раствора проводят в непрерывном режиме в автоклаве емкостью 20 мл с ограничителями потока и дисковой мешалкой. При этом в сосуд помещают 22 г кобальтового катализатора Ренея с добавкой хрома и непрерывно подают водород потоком 20 Нл. В час добавляют 4,5 г раствора ЭДДН совместно с 2 г внутреннего стандарта, 4,9 г ЭДА, а также 30 г ТГФ. Гидрирование проводят при 120°C и 100 бар. В течение 26 часов удается выделить в среднем 2,6% мас. Пип, 19,5% мас. ДЭТА продуктов C₄, а также 5,6% мас. АЭПип и 79,9% мас. ТЭТА продуктов C₆. В отношении ЭДДН это соответствует выходу продуктов C₆ в 96%.

Пример 7

Формальдегидциангидрин

ФАЦГ синтезируют в соответствии с вариантом b) общих указаний.

Этилендиаминадиацетонитрил

В реакционный сосуд емкостью 2 л помещают 120 г (2 моль) ЭДА и по каплям в течение 30 минут, охлаждая льдом и не допуская подъема температуры выше 70°C, добавляют 340,8 г (4 моль) ФАЦГ (67%). После перемешивания в течение еще 1 часа проводят отбор прозрачного оранжево-желтого раствора. По данным титрования по Либиху оборот ФАЦГ составляет 99,3%. Реакционная смесь содержит 0,12% свободной синильной кислоты (определено титрованием по Фольгарду). При титровании получают выход ЭДДН в 91,6% относительно использованного ФАЦГ. ЭДМН нельзя определить титрованием. С учетом допущения, что из использованного этилендиамина, не прошедшего реакцию с образованием ЭДДН, образуется ЭДМН, получают общий выход аминонитрила в 94,3% и, соответственно, выход ЭДМН в 3%.

Триэтилентетрамин

Последующее гидрирование полученного в вышеописанном процессе раствора проводят в непрерывном режиме в автоклаве емкостью 20 мл с ограничителями потока и дисковой мешалкой. При этом в сосуд помещают 22 г кобальтового катализатора Ренея с добавкой хрома и непрерывно подают водород потоком 20 Нл. В час добавляют 4,5 г раствора ЭДДН совместно с 2 г внутреннего стандарта, 4,9 г ЭДА, а также 30 г ТГФ. Гидрирование проводят при 120°C и 100 бар. В течение 26 часов удается выделить в среднем 2,4% мас. Пип, 13,2% мас. ДЭТА продуктов C₄, а также 4,8% мас. АЭПип и 84,1% мас. ТЭТА продуктов C₆. В отношении ЭДДН это соответствует выходу продуктов C₆ в 98%.

Пример 8: Воздействие нагрузки при гидрировании

В отдельном ряде экспериментов рассматривали влияние нагрузки исключительно на соотношение ТЭТА/АЭПип.

Формальдегидциангидрин

ФАЦГ синтезируют в соответствии с вариантом a) общих указаний.

Этилендиаминадиацетонитрил

В реакционный сосуд емкостью 2 л помещают 132 г (2,2 моль) ЭДА и по каплям в течение 1,5 часов, охлаждая льдом и не допуская подъема температуры выше 35°C, добавляют 506,6 г (4 моль) ФАЦГ (45%). После перемешивания в течение 1 часа добавляют еще 14,3 г (0,1 моль) ФАЦГ (45%) и нагревают до 40°C. По данным титрования по Либиху получают оборот ФАЦГ, составляющий около 100%.

(Гидрирование ЭДДН, различные нагрузки)

В автоклав емкостью 270 мл помещают 3,25 г (сухого) кобальтового катализатора Ренея с добавкой хрома, а также 15 мл ТГФ. Автоклав разогревают до 120°C и нагнетают водород до итогового давления 200 бар. В течение заданного времени добавляю⁵ т смесь из 13,8 г полученного выше водного раствора ЭДДН, 13,8 г внутреннего (фирменного) стандарта, а также 4,2 г воды в 106 г ТГФ. Реакционную смесь перемешивают еще 60 минут в условиях реакции. В различные моменты времени осуществляют отбор проб, которые гомогенизируют метанолом. По завершении добавления ЭДДН обнаружить не удастся.

Соотношение между ТЭТА/АЭПип определяют как:

- а) добавление в течение 60 минут - ТЭТА/АЭПип: 2,2;
- б) добавление в течение 180 минут - ТЭТА/АЭПип: 3,3;
- с) добавление в течение 180 минут - ТЭТА/АЭПип: 4,5.

При температуре гидрирования 80°C и продолжительности добавления 60 мин удае¹⁵ тся добиться соотношения ТЭТА/АЭПип всего лишь в 1,3.

Пример 9 (аммиак как добавка)

Для гидрирования в присутствии аммиака применяли раствор ЭДДН, полученный в приме²⁰ ре 7.

а) В автоклав емкостью 270 мл помещают 3,25 г (сухого) кобальтового катализатора Ренея с добавкой хрома, 15 мл ТГФ и 5,2 г ЭДА. Автоклав разогревают до 120°C и нагнетают водород до итогового давления 200 бар. В течение 60 минут добавляю²⁵ т смесь из 13,8 г полученного выше водного раствора ЭДДН (43% мас.), 13,8 г внутреннего (фирменного) стандарта, а также 4,2 г воды в 106 г ТГФ. Реакционную смесь перемешивают еще 60 минут в условиях реакции. В различные моменты времени осуществляют отбор проб, которые гомогенизируют метанолом. По завершении добавления ЭДДН обнаружить не удастся. По прошествии дополнительных 60 минут гидрирования соотноше³⁰ ние между ТЭТА и АЭПип составляет 4,1.

Еще в одном эксперименте в дополнение к ЭДА в емкость помещают 12 г аммиака. Благодаря этому удастся повысить соотношение до 9,0.

б) В автоклав емкостью 270 мл помещают 3,25 г (сухого) кобальтового катализатора Ренея с добавкой хрома, 15 мл ТГФ и 12 г аммиака. Автоклав³⁵ разогревают до 120°C и нагнетают водород до итогового давления 200 бар. В течение 60 минут добавляю т смесь из 13,8 г полученного выше водного раствора ЭДДН (43% мас.), 13,8 г внутреннего (фирменного) стандарта, а также 4,2 г воды в 106 г ТГФ.

Реакционную смесь перемешивают еще 60 минут в условиях реакции. В различные моменты времени осуществляют отбор проб, которые гомогенизируют метанолом. По завершении добавления ЭДДН обнаружить не удастся. По прошествии⁴⁰ дополнительных 60 минут гидрирования соотношение между ТЭТА и АЭПип составляет 5,7.

Формула изобретения

1. Способ получения триэтилететрамина (ТЭТА), включающий в себя следующие этапы:

а) формальдегид подвергают реакции с синильной кислотой (HCN) с получением формальдегидциангидрина (ФАЦГ), который затем подвергают реакции с этилендиамин⁵⁰ ом (ЭДА) с получением этилендиаминдиацетонитрила (ЭДДН) возможно в смеси с другими аминонитрилами, содержащими

этилендиаминмоноацетонитрил (ЭДМН), причем мольное соотношение между ЭДА и ФАЦГ составляет от 1:1,5 до 1:2 [моль/моль] и мольное соотношение между ЭДА, формальдегидом и HCN составляет от 1:1,5:1,5 до 1:2:2 [моль/моль/моль],

б) гидрирование ЭДДН, полученного на этапе а), в присутствии катализатора Ренея и растворителя с получением ТЭТА возможно в смеси с другими этиленаминами.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что этап а) реализуют в водной среде и/или при температуре от 10 до 90°C, в особенности от 30 до 70°C.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что для повышения доли ЭДМН в смеси аминонитрилов применяют меньшую (в указанных пределах параметров) мольную долю ФАЦГ.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что смесь аминонитрилов содержит по меньшей мере 30 мас.% ЭДДН и по меньшей мере 5 мас.% ЭДМН, особенно от 10 до 25 мас.% ЭДМН.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что перед гидрированием (этап б) от реакционной смеси отделяют легкокипящие компоненты, причем при необходимости отделение легкокипящих компонентов можно проводить уже после синтеза ФАЦГ, и/или перед гидрированием снижают содержание воды.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве катализатора Ренея на этапе б) применяют никелевый или кобальтовый катализатор Ренея.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что на этапе б) растворителем является вода и/или органический растворитель, давление составляет от 30 до 250 бар и температура составляет от 80°C до 140°C.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что органический растворитель представляет собой тетрагидрофуран или метанол.

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что после гидрирования выделяют триэтилететрамин и/или диэтилентриамин (ДЭТА) и при необходимости прочие этиленамины, которые в каждом случае содержатся в полученном продукте реакции в качестве побочных продуктов.

10. Способ по п.1, отличающийся тем, что ЭДДН или смесь аминонитрилов подают на гидрирование со скоростью, которая не превышает скорость, с которой ЭДДН или смесь аминонитрилов реагируют с водородом в процессе гидрирования.

11. Способ по п.1, отличающийся тем, что гидрирование проводят в присутствии добавки, выбранной из группы, включающей гидроксиды, такие как гидроксиды щелочных металлов, алкоголяты, амиды, амины и силикаты.