



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 111032616 B

(45) 授权公告日 2024. 01. 19

(21) 申请号 201880050928.7

(22) 申请日 2018.08.07

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111032616 A

(43) 申请公布日 2020.04.17

(30) 优先权数据

17185945.7 2017.08.11 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.02.05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2018/071319 2018.08.07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02019/030190 EN 2019.02.14

(73) 专利权人 诺力昂化学品国际有限公司

地址 荷兰阿纳姆

(72) 发明人 A·J·B·坦恩凯特

M·J·T·拉吉马克斯

K·F·莱克 E·N·坎茨尔

S·约维奇 R·K·埃德温松

I·埃勒斯 H·范达 R·维尼曼

(74) 专利代理机构 北京洛科寰宇知识产权代理

事务所(普通合伙) 11962

专利代理师 孙梵

(51) Int.Cl.

G07C 209/62 (2006.01)

(56) 对比文件

US 2812333 A, 1957.11.05

JP 2007527895 A, 2007.10.04

US 4387249 A, 1983.06.07

审查员 蔡旭虹

权利要求书3页 说明书18页 附图2页

(54) 发明名称

将环状亚烷基脲转化为其相应亚烷基胺的多步法

(57) 摘要

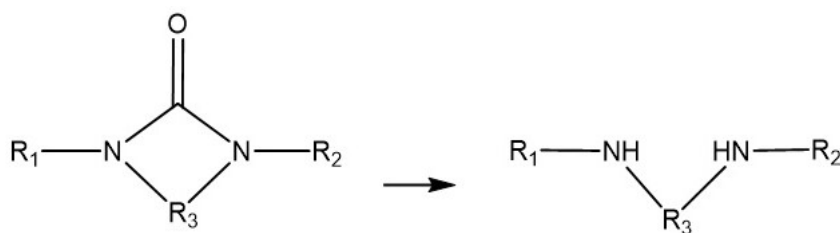
本发明涉及一种将包含环状亚烷基脲的进料转化为其相应亚烷基胺的方法,包括:-CO₂脱除步骤,其中通过使环状亚烷基脲在液相中与水反应,同时脱除CO₂,将环状亚烷基脲转化为其相应的亚烷基胺,-胺脱除步骤,其中通过与胺化合物反应,在反应性分离方法中将环状亚烷基脲转化为其相应的亚烷基胺,所述胺化合物选自沸点高于在该方法中形成的亚烷基胺的伯胺或仲胺。已经发现CO₂脱除步骤和胺脱除步骤的组合使得可以以有效的方式以高反应速率将亚烷基脲转化为相应的胺。

1. 将包含环状亚烷基脲的进料转化为其相应亚烷基胺的方法, 包括:

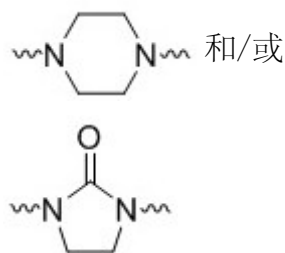
-CO₂脱除步骤, 其中通过使环状亚烷基脲在液相中与水反应, 同时脱除CO₂, 将环状亚烷基脲转化为其相应的亚烷基胺, 其中CO₂脱除步骤的进料具有0.6-1的CO₂负载量, 其中CO₂脱除步骤在至少150℃, 并且至多400℃的温度下进行,

-胺脱除步骤, 其中通过与胺化合物反应, 在反应性分离方法中将环状亚烷基脲转化为其相应的亚烷基胺, 所述胺化合物选自沸点高于在该方法中形成的亚烷基胺的伯胺或仲胺, 其中胺脱除步骤的进料具有至多0.6, 且至少0.05的CO₂负载量, 其中胺脱除步骤在至少150℃, 且不超过400℃的温度下进行; 其中这两个步骤的实施顺序由进料中的CO₂负载量决定; 以及

其中进行转化以得到相应亚烷基胺的所述环状亚烷基脲为:



其中R₁选自氢, 式X-R₃-(NH-R₃-)_p-的亚烷基胺基团, 或式X-R₃-(O-R₃-)_n-的烷氧基、或组合该亚烷基胺和烷氧基单元X-R₃-(NH-R₃-)_p和-X-R₃-(O-R₃-)_n-的基团, 其中n和p独立地为0-20, 当p为至少1时, 其中一个或多个单元~N-R₃-N~可作为任一如下环存在:



R₂为氢, X为羟基、胺基、直链或支化C₁-C₂₀羟烷基或C₁-C₂₀氨基烷基, 并且各R₃独立地为未取代的亚乙基, 被C₁-C₃烷基取代的亚乙基, 未取代的亚丙基或被C₁-C₃烷基取代的亚丙基。

2. 根据权利要求1的方法, 其中当p或n为0时, X为C₁-C₂₀羟烷基或C₁-C₂₀氨基烷基。

3. 根据权利要求1的方法, 其中各R₃为未取代的亚乙基。

4. 根据权利要求1的方法, 其中在CO₂脱除步骤中, 进料中存在的5-95%的亚烷基脲结构部分转化为胺结构部分; 在胺脱除步骤中, 进料中存在的5-95%的亚烷基脲结构部分转化为胺结构部分。

5. 根据权利要求1的方法, 其中胺脱除步骤的进料具有至少0.1的CO₂负载量。

6. 根据权利要求5的方法, 其中胺脱除步骤的进料具有至少0.2的CO₂负载量。

7. 根据权利要求1-6中任一项的方法, 包括以下步骤:

-向CO₂脱除步骤提供CO₂负载量为0.6-1的进料, 其中通过使环状亚烷基脲在液相中与水反应, 同时脱除CO₂而将环状亚烷基脲转化为其相应的亚烷基胺, 和

-将CO₂脱除步骤的至少一部分产物提供给胺脱除步骤, 其中在反应性分离方法中, 通过与胺化合物反应, 将环状亚烷基脲转化为其相应的亚烷基胺, 所述胺化合物选自沸点高于

在该方法中形成的亚烷基胺的伯胺或仲胺。

8. 根据权利要求1-6中任一项的方法, 包括以下步骤:

- 将进料提供给胺脱除步骤, 其中在反应性分离方法中, 通过与胺化合物反应而将环状亚烷基脲转化为其相应的亚烷基胺, 所述胺化合物选自沸点高于在该方法中形成的亚烷基胺的伯胺或仲胺, 和

- 将胺脱除步骤的产物的至少一部分提供给CO₂脱除步骤, 其中通过使环状亚烷基脲在液相中与水反应而将环状亚烷基脲转化为其相应的亚烷基胺。

9. 根据权利要求1-6中任一项的方法, 其中CO₂脱除步骤在至少180°C的温度下进行。

10. 根据权利要求9的方法, 其中CO₂脱除步骤在至少200°C的温度下进行。

11. 根据权利要求9的方法, 其中CO₂脱除步骤在至少230°C的温度下进行。

12. 根据权利要求9的方法, 其中CO₂脱除步骤在至少250°C的温度下进行。

13. 根据权利要求9的方法, 其中CO₂脱除步骤在至多350°C的温度下进行。

14. 根据权利要求9的方法, 其中CO₂脱除步骤在至多320°C的温度下进行。

15. 根据权利要求1-6中任一项的方法, 其中CO₂脱除步骤通过使环状亚烷基脲在液相中与水以0.1-20摩尔水/摩尔脲结构部分的量在至少230°C的温度下反应而进行。

16. 根据权利要求1-6中任一项的方法, 其中CO₂脱除步骤在选自伯胺、环状仲胺和双环叔胺的胺化合物存在下进行。

17. 根据权利要求1-6中任一项的方法, 其中胺脱除步骤为反应性蒸馏步骤。

18. 根据权利要求1-6中任一项的方法, 其中在胺脱除步骤中, 所述环状亚烷基脲和胺化合物选自以下组合:

环状亚烷基脲	胺化合物
EU	DETA、TETA、TEPA、PEHA、AEEA、HE-DETA、HE-TETA、UTETA、UTEP A、UPEHA、HE-UTETA
UDETA	TETA、TEPA、PEHA、AEEA、HE-DETA、HE-TETA、UTETA、UTEP A、UPEHA、HE-UTETA
UAEEA	TETA、TEPA、PEHA、HE-DETA、HE-TETA、UTETA、UTEP A、UPEHA、HE-UTETA,
UTETA或 DUTETA	TEPA、PEHA、HE-DETA、HE-TETA、UTETA、UTEP A、UPEHA或HE-UTETA
HE-UDETA	TEPA、PEHA、HE-TETA、UTEP A、UPEHA或HE-UTETA
UTEP A或 DUTEP A	PEHA、HE-TETA、UTEP A、UPEHA或HE-UTETA
UPEHA, DUPEHA或 TUPEHA	UPEHA或HE-UTETA

19. 根据权利要求1-6中任一项的方法, 其中胺脱除步骤的进料的水含量小于10重量%。

20. 根据权利要求19的方法, 其中胺脱除步骤的进料的水含量小于7重量%。

21. 根据权利要求19的方法, 其中胺脱除步骤的进料的水含量小于5重量%。

22. 根据权利要求1-6中任一项的方法, 其中反应性分离方法中的压力为至多127绝对巴。

23. 根据权利要求22的方法, 其中反应性分离方法中的压力为至多50绝对巴。

24. 根据权利要求22的方法, 其中反应性分离方法中的压力为至多25绝对巴。

25. 根据权利要求22的方法, 其中反应性分离方法中的压力为小于15巴。

26. 根据权利要求22的方法, 其中反应性分离方法中的压力为小于5巴。

27. 根据权利要求1-6中任一项的方法, 其中胺脱除步骤在至少200°C的温度下进行。

28. 根据权利要求27的方法, 其中胺脱除步骤在至少230°C的温度下进行。

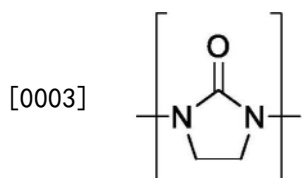
29. 根据权利要求27的方法, 其中胺脱除步骤在至少250°C的温度下进行。

30. 根据权利要求27的方法, 其中胺脱除步骤在不超过350°C的温度下进行。

将环状亚烷基脲转化为其相应亚烷基胺的多步法

[0001] 本发明涉及一种将环状亚烷基脲转化为其相应亚烷基胺的方法,特别是涉及多步法。

[0002] 环状亚烷基脲是包含通过羰基结构部分和亚烷基结构部分连接的两个氮原子的化合物。例如,环状亚乙基脲是包含其中两个氮原子通过羰基结构部分和亚乙基结构部分连接的环状亚乙基脲结构部分的化合物,其符合下式:



[0004] 通过脱除CO基团和加成两个氢原子,环状亚烷基脲化合物可转化为相应的亚烷基胺。从商业角度来看,烷基胺,特别是亚乙基胺,尤其是二亚乙基三胺(DETA)和更高级亚乙基胺如(线性)三亚乙基四胺(L-TETA)和四亚乙基五胺(L-TEPA)是有吸引力的产品。因此,环状亚乙基脲是乙二胺和高级亚乙基胺制备中有吸引力的前体。

[0005] 然而,已经发现,环状亚烷基脲相对稳定,并且难以转化为相应的亚烷基胺。这也可从现有技术看出,在现有技术中,转化是使用大过量的无机强碱进行的。使用无机强碱将环状亚烷基脲转化为相应亚烷基胺的困难尤其适用于其中亚烷基脲结构部分通过氮原子连接到其他亚烷基胺结构部分的化合物,特别是其中亚烷基脲结构部分存在于两个其他亚烷基胺结构部分之间的化合物。

[0006] US4,503,250描述了一种制备线性多亚烷基多胺的方法,其包括在碳酸衍生物存在下,在进行反应的温度下在足以保持反应混合物基本上为液相的压力下,使氨或具有两个伯氨基的亚烷基胺化合物或其混合物与醇或具有伯氨基和伯或仲羟基的链烷醇胺化合物或其混合物反应。该方法导致形成多亚烷基多胺的脲加合物。通过在回流下与50% KOH水溶液反应过夜,将脲加合物转化为多亚乙基多胺。每摩尔二氧化碳使用8摩尔KOH。

[0007] US4,387,249公开了乙二胺(EDA)、乙醇胺(MEA)和脲反应,从而得到氨基乙基亚乙基脲(UDETA)和亚乙基脲(EU),它们水解形成DETA和EDA。水解步骤在惰性气氛中在布朗斯台德碱存在下进行。布朗斯台德碱优选为碱金属氢氧化物,更优选为NaOH水溶液。在实施例中,水解在200°C的温度下在自生压力下使用5摩尔/升NaOH溶液进行。

[0008] 尽管相当有效,然而这些参考文献中描述的方法具有许多缺点。使用苛性碱的缺点是,由于所需产物的降解,其导致低的产物选择性。此外,当使用(无机)碱时,形成了作为副产物的盐,其使随后的有机物分离复杂化,从而导致目标产物的产率较低。此外,胺、水、盐 and 高温的组合可引起腐蚀、产物变色和储存稳定性降低的问题。此外,必须寻找处理大量盐的方法。

[0009] US2,812,333描述了通过在水存在下在升高的温度下加热,同时脱除CO₂,将1-(2-羟乙基)咪唑啉酮-2水解为相应的羟基乙基乙二胺。反应在大大过量的水中进行;在实施例中,使用1-(2-羟乙基)咪唑啉酮-2的12%溶液。转化率低。在测试条件下,每小时大约5%的化合物水解。

[0010] 本领域需要将环状亚烷基脲转化为其相应亚烷基胺的方法,该方法兼具环状亚烷基脲至相应胺的高转化率,同时克服了现有技术方法的缺点。

[0011] 本发明提供了这样的方法。

[0012] 本发明提供了一种将包含环状亚烷基脲的进料转化为其相应亚烷基胺的方法,包括:

[0013] -CO₂脱除步骤,其中通过使环状亚烷基脲在液相中与水反应,同时脱除CO₂,将环状亚烷基脲转化为其相应的亚烷基胺,

[0014] -胺脱除步骤,其中通过与胺化合物反应,在反应性分离方法中将环状亚烷基脲转化为其相应的亚烷基胺,所述胺化合物选自沸点高于在该方法中形成的亚烷基胺的伯胺或仲胺。

[0015] 通常,在CO₂脱除步骤中,进料中存在的5-95%的亚烷基脲结构部分转化为胺结构部分;在胺脱除步骤中,进料中存在的5-95%的亚烷基脲结构部分转化为胺结构部分。

[0016] 已经发现CO₂脱除步骤和胺脱除步骤的组合使得可以以有效的方式以高反应速率将亚烷基脲转化为相应的胺。本发明的其他优点及其具体实施方案将由进一步的说明变得显而易见。

[0017] 下文将更详细地讨论本发明。

[0018] 下文的附图说明本发明,但不限制本发明。

[0019] 图1示出了一些环状亚烷基脲的分子结构。

[0020] 图2示出了本发明方法的一个实施方案。

[0021] 本发明的方法包括两个步骤,即CO₂脱除步骤和胺脱除步骤。在CO₂脱除步骤中,通过在CO₂脱除下使环状亚烷基脲在液相中与水反应,将环状亚烷基脲转化为其相应的亚烷基胺。在胺脱除步骤中,通过与胺化合物反应,同时脱除亚烷基胺,将环状亚烷基脲转化为其相应的亚烷基胺,所述胺化合物选自沸点高于在该方法中形成的亚烷基胺的伯胺或仲胺。

[0022] 因此,这两个步骤将环状亚烷基脲转化为相应的胺,但是通过两种不同的机理。

[0023] 在CO₂脱除步骤中,亚烷基脲在与水的反应中水解,从而导致形成亚烷基胺和CO₂,将其脱除。

[0024] 在胺脱除步骤中,亚烷基脲与伯胺或仲胺反应,从而形成亚烷基胺和亚烷基脲,其中将亚烷基胺脱除。

[0025] 这两个步骤具有不同的最佳值。这将阐述如下:

[0026] 在通过脱除CO₂将亚烷基胺化合物的脲加合物转化为相应的胺的过程中,在高加合物浓度下转化脲加合物是相对容易的。当加合物浓度降低时,脲加合物的转化变得越来越困难。因此,当体系包含相对高量的环状亚烷基脲和相对低量的相应的胺时,CO₂脱除步骤工作得最好。

[0027] 这可通过体系的CO₂负载量来量化。体系的CO₂负载量可定义为存在于体系中的脲和氨基甲酸酯结构部分的量除以独立的脲和氨基甲酸酯结构部分以及-NH-CH₂-CH₂-NH-和-NH-CH₂-CH₂-OH结构部分的总量。在上述定义中,应注意,例如像二亚乙基三胺(DETA)或氨基乙醇亚乙基胺(AEEA)的化合物仅具有一个独立的-NH-CH₂-CH₂-NH-或-NH-CH₂-CH₂-OH结构部分,因为中间的胺仅可为一个结构部分的一部分。假定所有脲和氨基甲酸酯已经通过水

解脱除, 计算 $\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-}$ 和 $\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ 结构部分的数量。例如, UDETA 具有与 DETA 相同数量的 $\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-}$ 结构部分。

[0028] 因此, CO_2 负载量代表存在于体系中的脒和氨基甲酸酯结构部分的数量与可潜在地形成该加合物的基团总数之间的摩尔比。 CO_2 负载量可由体系的组成计算。如果需要, 也可通过用强碱滴定来测定。

[0029] 优选 CO_2 脱除步骤的进料具有至少 0.2, 特别是至少 0.4, 更特别是至少 0.6 的 CO_2 负载量。最大值优选为 1。

[0030] 另一方面, 胺脱除步骤在相对低的 CO_2 负载量下工作得最好。在胺脱除步骤中, (脒基中的) C0 结构部分从含脒的胺转移, 从而转化为具有更高沸点的胺的胺基。如果体系中的胺基数量相对较高, 则其工作得最好。因此, 优选提供给胺脱除步骤的进料具有至多 0.8, 更特别是至多 0.6 的 CO_2 负载量。由于在体系中必须存在一些脒加合物以使得该方法值得实施, 因此可提及 0.05 的值作为最小值。 CO_2 负载量优选为至少 0.1, 特别为至少 0.2。

[0031] 在 CO_2 脱除步骤中, 由于从体系中脱除 CO_2 , 体系的 CO_2 负载量降低。另一方面, 在胺脱除步骤中, 由于从体系中脱除胺化合物, 体系的 CO_2 负载量增加。因此, 这两个步骤的实施顺序可根据待处理组合物的 CO_2 负载量而变化。

[0032] 在一个实施方案中, 本发明提供了将包含环状亚烷基脒的进料转化为其相应亚烷基胺的方法, 包括如下步骤:

[0033] - 向 CO_2 脱除步骤提供 CO_2 负载量为至少 0.2 的进料, 其中通过使环状亚烷基脒在液相中与水反应, 同时脱除 CO_2 而将环状亚烷基脒转化为其相应的亚烷基胺, 和

[0034] - 将 CO_2 脱除步骤的至少一部分产物提供给胺脱除步骤, 其中在反应性分离方法中, 通过与胺化合物反应, 同时脱除亚烷基胺, 将环状亚烷基脒转化为其相应的亚烷基胺, 所述胺化合物选自沸点高于在该方法中形成的亚烷基胺的伯胺或仲胺。

[0035] 如本领域技术人员所知悉, 可提供给胺脱除步骤的 CO_2 脱除步骤的产物是已经脱除 CO_2 的反应混合物。

[0036] 如果需要, 可将 CO_2 负载量高于胺脱除步骤进料的胺脱除步骤产物 (即, 已脱除胺的产物级分) 提供给另一 CO_2 脱除步骤或再循环到 CO_2 脱除步骤。其也可以以其他方式处理。

[0037] 可将 CO_2 脱除步骤的产物直接提供给胺脱除步骤。然而, 也可实施中间步骤。特别地, 使 CO_2 脱除步骤的产物经历其中脱除水和其他轻质化合物的步骤可能是有吸引力的。

[0038] 在另一实施方案中, 本发明提供了一种将包含环状亚烷基脒的进料转化为其相应亚烷基胺的方法, 包括如下步骤:

[0039] - 将 CO_2 负载量为 0.05-0.8 的进料提供给胺脱除步骤, 其中在反应性分离方法中, 通过与胺化合物反应, 同时脱除亚烷基胺而将环状亚烷基脒转化为其相应的亚烷基胺, 所述胺化合物选自沸点高于在该方法中形成的亚烷基胺的伯胺或仲胺, 和

[0040] - 将至少一部分胺脱除步骤的产物提供给 CO_2 脱除步骤, 其中通过使环状亚烷基脒在液相中与水反应, 同时脱除 CO_2 , 将环状亚烷基脒转化为其相应的亚烷基胺。

[0041] 如本领域技术人员所知悉, 可提供给 CO_2 脱除步骤的胺脱除步骤的产物是已脱除胺的产物级分。

[0042] 如本领域技术人员所知悉, 如果需要, 可将具有比 CO_2 脱除步骤的进料更低的 CO_2 负载量的 CO_2 脱除步骤的产物提供给进一步的胺脱除步骤。取决于其组成, 也可以以其他方式

处理。

[0043] 胺脱除步骤的产物可直接提供给 CO_2 脱除步骤。然而,也可实施中间步骤。特别地,可能希望在将组合物提供给 CO_2 脱除步骤之前将水加入该组合物中。该水可例如部分或全部为来自在 CO_2 脱除步骤和胺脱除步骤之间实施的水蒸发的再循环料流,和/或来自在 CO_2 脱除步骤中回收的水,或来自在胺脱除步骤中回收的水。

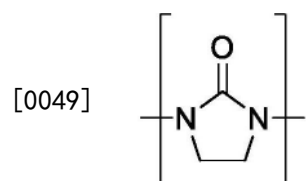
[0044] 通常,当在本发明的方法中将 CO_2 脱除步骤的产物提供给胺脱除步骤时,可能希望将 CO_2 脱除步骤的产物的一部分提供给胺脱除步骤,并在吹扫中脱除另一部分。相反,当在本发明的方法中将胺脱除步骤的产物提供给 CO_2 脱除步骤时,可能希望将胺脱除步骤的产物的一部分提供给 CO_2 脱除步骤,并在吹扫中脱除另一部分。

[0045] 如本领域技术人员所知悉,当在本发明的方法中将 CO_2 脱除步骤的产物提供给胺脱除步骤时,也可将含有环状亚烷基脲的其他组合物提供给胺脱除步骤,以便对合并的组合物进行胺脱除。相反,当在本发明的方法中将胺脱除步骤的产物提供给 CO_2 脱除步骤时,也可将含有环状亚烷基脲的其他组合物提供给 CO_2 脱除步骤,以便对合并的组合物进行 CO_2 脱除。

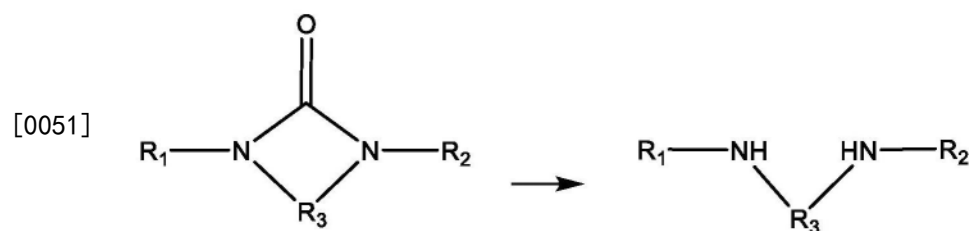
[0046] 可将从 CO_2 脱除步骤回收的 CO_2 提供给其他工艺。从胺脱除步骤回收的亚烷基胺可为该方法的终产物。如果需要,可将其进一步分馏,其中根据需要对不同的产物进行处理。

[0047] 起始化合物

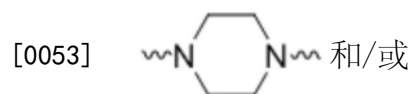
[0048] 本发明所用的起始物质是包含环状亚烷基脲的反应混合物。环状亚烷基脲是包含通过羰基结构部分和亚烷基结构部分连接的两个氮原子的化合物。例如,在环状亚乙基脲中,两个氮原子通过羰基结构部分和亚乙基结构部分按照下式连接:

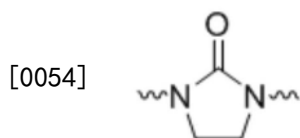


[0050] 在本发明方法的优选实施方案中,环状亚烷基脲经历转化以得到相应的亚烷基胺:



[0052] 其中 R_1 和 R_2 各自独立地选自氢,式 $\text{X}-\text{R}_3-(\text{NH}-\text{R}_3-)_p$ -的亚烷基胺基团,或式 $\text{X}-\text{R}_3-(\text{O}-\text{R}_3-)_n$ -的烷氧基、或组合该亚烷基胺和烷氧基单元 p 和 n 的基团,其中一个或多个单元 $\sim\text{N}-\text{R}_3-\text{N}\sim$ 可作为任一如下环存在:

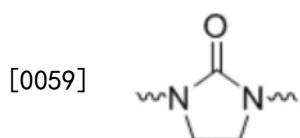
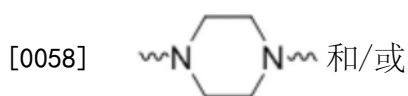




[0055] 并且其中各 R_3 独立地如下文所定义,并且X可为羟基、胺、直链或支化 C_1 - C_{20} 羟烷基或 C_1 - C_{20} 氨基烷基,n和p独立地为至少0,优选为1-20,更优选为2-20,其任选包含一个或多个哌嗪,或亚烷基脲基,或者当p或n为0时,可为 C_1 - C_{20} 羟烷基或 C_1 - C_{20} 氨基烷基,并且 R_3 为亚烷基或取代的亚烷基。

[0056] 在优选实施方案中, R_2 为氢原子, R_1 不为氢原子。

[0057] 在更优选的实施方案中, R_2 为氢原子, R_1 为可包含重复亚烷基胺基的基团,甚至更优选为式 $X-(NH-C_2H_4)_n$ 的重复亚乙基胺基团,其中任选地一个或多个 $-NH-C_2H_4-NH-$ 单元可作为任一如下环存在:



[0060] 并且其中n为0-20,X可为氢原子、氨基烷基、羟基烷基、N-咪唑啉酮烷基或哌嗪烷基,最优选其中烷基为乙基。

[0061] R_3 优选为亚乙基或亚丙基,其任选被 C_1 - C_3 烷基取代基取代。更优选地,其为未取代的亚乙基、未取代的亚丙基或亚异丙基,最优选为未取代的亚乙基。

[0062] 最优选的环状亚烷基脲的一些实例为EU(亚乙基脲)、UETA(二亚乙基三胺的脲)、UTETA(三亚乙基四胺的脲,即U1TETA或U2TETA,取决于脲是在链中的第1和第2胺之间还是分别在第2和第3胺之间)、DUTETA(三亚乙基四胺的二脲)、UTEPA(四亚乙基五胺的脲,即U1TEPA、U2TEPA,取决于脲单元位于何处)、DUTEPA(DU1,3TEPA、DU1,4TEPA、四亚乙基五胺的二脲)、UAEEA(氨基乙基乙醇胺的脲)、HE-UETA(羟乙基二亚乙基三胺的脲,其可以以两种异构体HE-U1ETA和HE-U2ETA存在)、HE-UTETA(羟乙基三亚乙基四胺的脲,其可以以三种异构体HE-U1TETA、HE-U2TETA和HE-U3TETA存在)、HE-DUTETA(羟乙基三亚乙基四胺的二脲)或这些的任意混合物。许多上述环状亚烷基脲的分子结构在图1中给出。为了避免任何混淆,如果对环状脲单元U所在的胺基给出数字,则胺基从分子上的末端胺基开始计数,在羟乙基化的亚乙基胺的情况下,末端胺基是末端不含羟基的胺基。

[0063] 本发明的方法特别适于转化亚烷基胺混合物,该亚烷基胺混合物包含至少10mol%的含 $-NH-R_3-NH-R_3-NH-R_3-NH-$ 结构部分的亚烷基胺化合物的环状脲衍生物,基于混合物中存在的环状脲化合物的总量计算。具有这种结构部分的化合物的环状脲衍生物相对难以转化为相应的胺,并且本发明方法的特征是包含这些化合物的混合物可以被转化,同时获得高产率。可能优选的是,起始物质为亚烷基胺混合物,其包含至少15mol%,特别是至少20mol%的含 $-NH-R_3-NH-R_3-NH-R_3-NH-$ 结构部分的亚烷基胺化合物的环状脲衍生物,基于混合物中存在的环状脲化合物的总量计算。

[0064] CO_2 脱除步骤:

[0065] 在CO₂脱除步骤中,通过使环状亚烷基脲在液相中与水反应,同时脱除CO₂,将环状亚烷基脲转化为其相应的亚烷基胺。

[0066] 与水的反应通常在至少150℃的温度下进行。如果反应温度低于150℃,则环状亚烷基脲将不会反应到显著的程度。优选反应在至少180℃,特别是至少200℃,更特别是至少230℃,或者甚至至少250℃的温度下进行。优选地,该步骤期间的温度不超过400℃,特别是至多350℃,更特别是至多320℃。

[0067] 该方法中的压力不是关键的,只要反应介质为液相即可。作为一般范围,可提及0.5-100巴的值,这取决于所需的温度。优选CO₂脱除步骤在至少5巴,特别是至少10巴的压力下进行,从而在介质中保持足够量的胺和水。考虑到与高压装置相关的高成本,压力可优选为至多50巴,特别是至多40巴。

[0068] 水的量取决于所需的转化程度和工艺条件。通常,水的量为至少0.1摩尔水/摩尔进料中的脲结构部分。通常使用更高的量,例如每摩尔脲结构部分至少0.2摩尔水,特别是每摩尔脲结构部分至少0.5摩尔水。最大值对于本发明的方法不是关键的,但是过大量的水将导致需要不必要的大型设备。作为一般的最大值,可提及每摩尔环状亚烷基脲结构部分至多500摩尔水的量,特别是至多300摩尔,更特别是至多200摩尔,在一些实施方案中至多100摩尔,或至多50摩尔。

[0069] 当用水将亚烷基脲转化为亚乙基胺化合物完成时,可以进行CO₂脱除。然而,优选在转化反应期间进行CO₂脱除。CO₂脱除可以以本领域已知的方式进行。这样做的最基本的方法是使反应容器排气。

[0070] 可使用汽提气体来提高CO₂脱除。其他改进CO₂脱除的措施是本领域技术人员所知悉的,包括增加液相和气/汽相之间的传质的措施,并且包括诸如搅拌反应混合物、喷射汽提气体、薄膜蒸发、使用填料或塔板等措施。

[0071] 在使用汽提气体的情况下,流速通常为至少1m³/1m³反应器体积·小时(在反应温度和压力下),并且至多100m³/1m³反应器体积·小时(在反应温度和压力下)。汽提流速可通过反应器容器内的液体蒸发产生,从而导致原位产生汽提气体。上述范围也适用于本实施方案。当然,也可将添加汽提气体与原位形成汽提气体组合。

[0072] 从CO₂脱除步骤中脱除的含CO₂的汽提流体可例如包含1-99mol % CO₂。在其他实施方案中,汽提流体可包含1-80mol % CO₂或1-60mol % CO₂。在一些实施方案中,CO₂脱除步骤的流出物可包含1-40mol % CO₂或1-20mol % CO₂。较低的CO₂含量有利于更有效的汽提,但是使用较多的汽提气体也是有利的。在这些参数之间寻找适当的平衡是在本领域技术人员的范围内的。

[0073] 取决于反应温度和所需的CO₂脱除程度,反应时间可在宽范围内变化,例如至少1分钟,特别是至少5分钟,更特别是15分钟至24小时。在一个实施方案中,反应时间可为至少30分钟,或至少1小时。可能优选的是,反应时间优选在1小时和12小时之间变化,特别是在1小时和6小时之间变化。当使用较低温度时,可能需要较长的反应时间以获得所需的转化度。

[0074] 用水转化不依赖于无机碱的使用。然而,如果需要,可以存在有限量的无机强碱。在本发明的上下文中,无机强碱是不含碳-碳键且pK_b小于1的物质。在一个实施方案中,如果使用无机强碱,则其选自金属氢氧化物,特别是选自碱金属和碱土金属的氢氧化物,特别

是选自氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化钙、氢氧化镁和氢氧化钡。在一个实施方案中,所述无机强碱选自金属氧化物,特别是选自碱金属和碱土金属的氧化物,特别是选自氧化钙、氧化镁和氧化钡。可能优选的是,从氢氧化钠、氢氧化钾、(氢)氧化镁和(氢)氧化钙中选择无机强碱。可能特别优选的是,使用氢氧化钠和氢氧化钾。也可使用其他无机强碱,例如氢氧化铵。如本领域技术人员所知悉,可使用各种无机强碱的混合物。除了其他组分之外,也可使用包含强碱的化合物,其可在反应介质中转化为无机强碱的化合物。如果使用无机强碱,则其通常以小于0.5摩尔无机碱/摩尔环状亚烷基脲结构部分,特别是小于0.2摩尔无机碱/摩尔环状亚烷基脲结构部分的量使用。

[0075] 在本发明的一个实施方案中,CO₂脱除步骤通过在至少230℃的温度下,使液相中的环状亚烷基脲与0.1-20摩尔水/摩尔脲结构部分的量的水反应,同时脱除CO₂来进行。已经发现,使用低量水与相对高的温度和CO₂脱除相结合导致了一种有效的方法,其具有良好的转化率和低副产物形成。

[0076] 已经发现,在本发明方法的该实施方案中,可以用相对有限量的水(每摩尔脲结构部分至多20摩尔水)获得良好的转化率。已经发现,可以在甚至更低的水量下工作,例如每摩尔脲结构部分至多15摩尔水的量,更特别地每摩尔脲结构部分至多10摩尔水的量,或者甚至每摩尔脲结构部分至多5摩尔水的量。

[0077] 每摩尔脲结构部分0.1-20摩尔水的范围是指在该方法期间加入的水的总量,基于反应开始时进料中脲结构部分的量计算。为了实现完全转化,每摩尔待转化的脲结构部分需要1摩尔水。由于完全转化并非总是必需的,因此可使用更少量的水。因此,水的用量为每摩尔脲结构部分至少0.1摩尔。通常使用更高的量,例如每摩尔脲结构部分至少0.2摩尔,特别是每摩尔脲结构部分至少0.5摩尔水。

[0078] 水可在该方法开始时以单次投料的形式加入。然而,优选在该方法期间以若干次投料或连续地加入水。在连续操作中,可使用多个进料点。通过使加入的水量与反应消耗的水量相匹配,可以限制反应混合物中过量的水。已经发现这限制了副产物的形成。

[0079] 水与脲结构部分的摩尔比基于液体反应介质中存在的水计算。如果水以蒸汽的形式加入(这可能是将水添加与向反应混合物提供热量相结合的有吸引力的实施方案),则蒸汽中的大部分水将不会吸收在液体反应介质中。以使所需量的水被反应介质吸收的方式,通过蒸汽调节水添加工艺的条件处于本领域技术人员的范围内。水也可从反应开始就存在于进料中,例如作为用于制备进料的方法的结果。水也可作为液体加入。

[0080] 在本发明的实施方案中,反应在至少230℃的温度下进行。已经发现,在低于该值的温度下,反应速率过低,以至于不能在可接受的时间范围内获得有意义的转化率。优选在至少240℃,特别是至少250℃的温度下进行反应。作为最大值,可提及400℃的值。可能优选的是,在至多350℃,特别是至多320℃的温度下进行反应。

[0081] 在本发明的该实施方案中,压力不是关键的,只要反应介质为液相即可。作为一般范围,可提及0.5-100巴的值。上述优选的压力范围也适用于该实施方案。如果需要,CO₂脱除步骤可在选自伯胺、环状仲胺和双环叔胺的胺化合物的存在下用水进行。

[0082] 伯胺是其中胺基具有式R⁴-NH₂的胺官能化合物,其中R⁴可为任何有机基团,优选为具有任选杂原子如氧和/或氮的脂族烃。环状仲胺是式R⁵-NH-R⁶的胺,其中R⁵和R⁶一起形成烃环,其任选具有杂原子如氧和/或氮,优选为哌嗪环。双环叔胺是式R⁷-N(-R⁹)-R⁸的胺,其

中 R^7 和 R^8 一起形成任选具有杂原子如氧和/或氮的烃环,且 R^7 和 R^9 一起形成任选具有杂原子如氧和/或氮的另一烃环。

[0083] 在所有上述基团上,可以存在取代基 R^4 至 R^9 ,例如烷基或羟烷基。伯胺、环状仲胺和双环叔胺都含有空间上相对不受阻碍的胺基团。在本文中,如果化合物中的一个胺基为伯胺或环状仲胺或双环叔胺基,则该化合物定义为伯胺或环状仲胺或双环叔胺,而与该化合物是否包含性质可能不同的其他胺基无关。化合物也可包含两个或更多个不同的胺官能团,例如伯胺和环状仲胺官能团或伯胺、环状仲胺和双环叔胺官能团。

[0084] 伯胺的优选实例为烷基胺、线性亚乙基胺和链烷醇胺。图1中给出了一些胺化合物的结构。

[0085] 环状仲胺的优选实例为含有末端哌嗪环的胺。双环叔胺的优选实例为1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(DABCO)、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷-2-基-甲醇和1-氮杂双环[2.2.2]辛烷(奎宁环)。



[0087] 胺化合物优选为具有超过一个胺基的化合物,其中至少一个胺基为伯胺,甚至更优选其为其中两个胺基为伯胺的胺。胺化合物优选为不同于 $R_1-NH-R_3-NH-R_2$ 的化合物,其通过本发明的方法获得。

[0088] 在另一优选实施方案中,胺化合物为可与环状亚乙基脲的羰基结合的化合物。优选的胺化合物包括亚烷基胺或链烷醇胺化合物,甚至更优选比通过本发明方法形成的更小的亚烷基胺、亚乙基胺或链烷醇胺、乙醇胺,最优选乙二胺(EDA)、二亚乙基三胺(DETA)、单乙醇胺(MEA)、氨基乙基乙醇胺(AEEA)、N-氨基乙基哌嗪(AEP)、N,N'-二氨基乙基哌嗪(DAEP)、UDETA、N,N'-二氨基乙基-2-咪唑啉酮(U2TETA)、三-氨基乙胺(TAEA)。

[0089] 在又一优选实施方案中,胺化合物是与环状亚烷基脲的羰基结合以得到尤其是其他直链或环状亚烷基脲或直链或环状亚烷基氨基甲酸酯的化合物,其挥发性大于或小于通过本发明方法形成的亚烷基胺,甚至更优选在用于后处理反应混合物的条件下为固体的亚乙基胺或结合到固体载体上的亚乙基胺。其实例为DETA-PS(即,与固体聚苯乙烯连接的二亚乙基三胺)或固体聚乙烯亚胺(PEI)。

[0090] 可用于本发明方法的 CO_2 脱除步骤中的优选胺化合物包括位于固体载体上的乙二胺(EDA)、N-甲基乙二胺(MeEDA)、二亚乙基三胺(DETA)、乙醇胺(MEA)、氨基乙基乙醇胺(AEEA)、哌嗪(PIP)、N-氨基乙基哌嗪(AEP)、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷(DABCO)、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷-2-基-甲醇、三亚乙基四胺(TETA)、N-二乙基二胺-2-咪唑啉酮(U1TETA)、N,N'-二氨基乙基哌嗪(DAEP)、N,N'-二氨基乙基-2-咪唑啉酮(U2TETA)、四亚乙基五胺(TEPA)、五亚乙基六胺(PEHA),以及TEPA和PEHA的单环脲(即U1TEPA、U2TEPA、U1PEHA、U2PEHA、U3PEHA)和PEHA的双环脲异构体(即DUPEHA)、聚乙烯亚胺(PEI)或亚烷基胺。

[0091] 胺化合物以相对于环状亚乙基脲的总摩尔量优选为0.001-100当量,更优选为0.01-50当量,甚至更优选为0.05-30当量,仍更优选为0.15-25当量,最优选为0.20-20当量的摩尔量计量加入。

[0092] 在CO₂脱除步骤中在胺的存在下与水的反应优选在至少150℃,优选至少200℃,更优选至少230℃,最优选至少240℃或至少250℃的温度下进行。优选地,该方法期间的温度不超过400℃,更优选350℃,甚至更优选320℃。

[0093] 在本发明方法第一步骤的一个实施方案中,与水和胺化合物的反应通常进行1分钟至12小时的时间。优选地,反应在小于10小时,更优选小于8小时,最优选小于5小时内进行。取决于反应温度和所需的CO₂脱除程度,反应时间可优选为至少5分钟,更特别为至少15分钟、至少30分钟或至少1小时。当使用较低温度时,可能需要较长的反应时间来获得所需的转化程度。本领域技术人员将理解,该反应时间不包括任何进一步处理反应混合物,例如分离所得化合物。

[0094] 在优选实施方案中,在本发明方法的第一步骤中,通过使用选自EDA、DETA、MEA、AEEA、N-甲基-EDA (MeEDA)、AEP、DAEP、U2TETA和TAEA的胺,将TETA或TEPA的环状亚乙基脬,例如线性TETA二脬 (DUTETA) 或线性TEPA二脬 (DUTEPA),转化为线性TETA (L-TETA) 或线性TEPA (L-TEPA)。特别优选的是胺化合物EDA、DETA、U2TETA、DAEP或AEP。DUTETA与EDA和水的转化优选在150-350℃,优选200-300℃下进行。

[0095] 在CO₂脱除步骤中,从体系中脱除CO₂。该体系包含其他挥发性化合物,例如水和在一些实施方案中的低沸点胺。CO₂脱除步骤集中在CO₂的脱除,而其他挥发物的蒸发尽管可能不是有害的,但通常是有限的。这可例如通过使用冷凝器来完成。

[0096] 优选提供给CO₂脱除步骤的组合物由占总水量至少70重量%的环状亚烷基脬,特别是上文作为优选方案所述的那些,和如果存在的话,选自伯胺、环状仲胺和双环叔胺,特别是上文作为优选方案所述的那些的胺化合物组成。特别优选提供给第一步骤的组合物占这些化合物总量的至少80重量%,更特别地至少90重量%。

[0097] 出于工艺效率的原因,优选限制在CO₂脱除步骤期间通过蒸发从体系中脱除的亚烷基胺的量。在一个实施方案中,在CO₂脱除步骤中,亚烷基胺和环状亚烷基脬总量的至少80%,特别是至少90%,更特别是至少95%保留在体系中。当在CO₂脱除步骤中环状亚烷基脬转化为亚烷基胺时,该百分比是基于环状亚烷基脬和亚烷基胺的分子总量计算的。优选实施CO₂脱除步骤而基本上不从体系中脱除亚烷基胺。这可通过选择合适的工艺条件来实现,例如温度、压力、是否使用汽提剂、如果使用汽提剂的话还有汽提剂的类型。此外,可使用合适的装置,例如(部分)冷凝器段。

[0098] 胺脱除步骤

[0099] 在胺脱除步骤中,通过与胺化合物反应,在反应性分离方法中将环状亚烷基脬转化为其相应的亚烷基胺,所述胺化合物选自沸点高于在该方法中形成的亚烷基胺的伯胺或仲胺。

[0100] 亚烷基脬脱除步骤的关键是亚烷基脬与选自沸点高于在该方法中形成的亚烷基胺的伯胺或仲胺的胺化合物反应。在该方法中,亚烷基脬转化为亚烷基胺化合物,将其从体系中脱除,并且选自沸点高于在该方法中形成的亚烷基胺的伯胺或仲胺的胺化合物转化为亚烷基脬或亚烷基氨基甲酸酯,其保留在体系中。

[0101] 该步骤使得可以以高效率形成亚烷基胺产物,同时使用相对温和的条件以良好的产率将其从反应混合物中分离。所形成的亚烷基胺可作为一个级分在相对低的温度下制备和分离,尤其是相对挥发性的亚烷基胺。由于使用胺来将环状亚烷基脬转化为其相应的亚

烷基胺,因此在很大程度上避免了亚烷基胺的降解。本发明方法所具有的另一个优点是不需要添加水或任何其他助剂,并且在该方法中形成的亚烷基脲和亚烷基氨基甲酸酯也可作为产物回收。

[0102] 反应性分离方法的实例是由挥发性差异驱动的方法,例如反应性闪蒸、膜蒸馏、膜蒸发、汽提或反应性蒸馏,其中优选反应性蒸馏。

[0103] 对于许多实施方案,胺脱除步骤可由以下反应表示: $UEA1 + EA2 \rightarrow EA1 \uparrow + UEA2$

[0104] 其中UEA1为环状亚烷基脲,EA2为胺化合物,并且向上的箭头表示从反应混合物中分离所形成的亚烷基胺EA1,并且其中EA2具有比EA1高的沸点。

[0105] 提供给胺脱除步骤的反应混合物可含有水或者可不含水。如果在该混合物中存在大量的水,则可优选首先从体系中脱除水。因此,在一个实施方案中,在胺脱除步骤之前实施水脱除步骤。该步骤可包括水蒸发、闪蒸、汽提、萃取、吸附或其他物理步骤以及本领域技术人员已知的化学除水技术,优选通过蒸馏步骤。

[0106] 优选提供给胺脱除步骤的反应混合物的水含量小于10重量%。在本方法的优选实施方案中,反应混合物包含基于反应混合物总重量为小于7重量%,甚至更优选小于5重量%的水。

[0107] 在本发明的一个实施方案中,经历CO₂脱除步骤的物质的水浓度高于经历胺脱除步骤的物质的水浓度。为了确保这一点,可能需要在CO₂脱除步骤和胺脱除步骤之间实施水脱除步骤。

[0108] 胺脱除步骤可在任何合适的压力下进行。在反应期间,反应性分离体系中的压力优选为至多127巴(绝对),更优选为至多50巴(绝对),甚至更优选为至多25巴(绝对)。制得的亚烷基胺越大,则更优选的是压力甚至越低。例如,如果待转化的亚烷基脲为二亚乙基三胺的脲衍生物,则压力优选小于15巴。如果待转化的亚烷基脲为三亚乙基四胺的脲衍生物,则压力优选小于5巴。因此,在本发明方法的一些实施方案中,该方法在甚至更低的压力下进行,例如小于15巴或甚至更优选更低的压力,例如小于5巴。

[0109] 该方法也可在低于大气压的压力下进行,例如小于700毫巴(绝对),更优选小于100毫巴(绝对),甚至更优选小于25毫巴(绝对),最优选小于5毫巴(绝对)。

[0110] 通常,压力为至少0.1毫巴(绝对)。

[0111] 胺脱除步骤中的压力通常低于CO₂脱除步骤中的压力。

[0112] 胺脱除步骤优选在至少150℃,特别是至少180℃,在一些实施方案中至少200℃,或至少230℃,有时至少250℃的温度下进行。优选地,该方法期间的温度不超过400℃,更优选350℃。

[0113] 在一个实施方案中,胺脱除步骤在180-300℃的温度和至多2000毫巴(绝对),特别是至多1000毫巴(绝对),更特别是至多500毫巴(绝对),更特别是至多200毫巴(绝对)的压力下进行。可优选在200-260℃的温度和至多50毫巴(绝对)下进行胺脱除步骤。

[0114] 胺脱除步骤通常进行1分钟至12小时。优选地,胺脱除步骤在小于10小时,更优选小于8小时,最优选小于5小时内进行。

[0115] 胺脱除步骤的关键是亚烷基脲与选自沸点高于在该方法中形成的亚烷基胺的伯胺或仲胺的胺化合物反应。

[0116] 胺化合物可为伯胺或仲胺。伯胺为其中胺基具有通式R⁴-NH₂的胺官能化合物,其

中R4可为任何有机基团,优选为具有任选杂原子如氧和/或氮的脂族烃。仲胺为式R5-NH-R6的胺,其中R5和R6可为任何有机基团,优选为具有任选杂原子如氧和/或氮的脂族烃。仲胺可为直链或环状的。在所有上述基团上可存在R4-R6取代基,例如烷基、氨基烷基或羟烷基。

[0117] 在本文中,如果化合物中的一个胺基为伯胺或仲胺,则该化合物被定义为伯胺或仲胺,而与该化合物是否包含性质可能不同的其他胺基无关。化合物还可包含两个或更多个不同的胺官能团,例如伯胺和仲胺官能团,并且还可包含超过一个的各胺官能团。

[0118] 伯胺的优选实例为烷基胺、线性亚烷基胺和链烷醇胺。

[0119] 胺化合物优选为具有超过一个胺基的化合物,其中至少一个胺基为伯胺,甚至更优选其中两个胺基为伯胺的胺,或者其中一个胺为伯胺基并且另外含有羟基的胺。胺化合物优选为不同于通过本发明方法获得的 $R_1-NH-R_3-NH-R_2$ 的化合物。

[0120] 在另一优选实施方案中,胺化合物是可与环状亚烷基脲(UEA)的羰基结合的化合物。优选的胺化合物包括亚烷基胺,其任选在其结构中含有哌嗪单元,或链烷醇胺化合物,其任选在其结构中含有哌嗪单元,甚至更优选结合环状亚烷基脲的羰基以得到尤其是另一直链或环状亚烷基脲或直链或环状亚烷基氨基甲酸酯的胺化合物,其比通过本发明的方法形成的亚烷基胺更大或更不易挥发。与链烷醇胺(和其中发现这些链烷醇胺转化为氨基甲酸酯或脲的链烷醇胺对应物)相比,可能部分转化为其环状亚烷基脲对应物的亚烷基胺更为优选。

[0121] 优选使用的胺化合物在实施方案中为乙二胺(EDA),N-甲基乙二胺(MeEDA),二亚乙基三胺(DETA),乙醇胺(MEA),氨基乙基乙醇胺(AEEA),HE-DETA,HE-TETA,HE-UTETA,线性三亚乙基四胺(L-TETA),N-二乙基二胺-2-咪唑啉酮(U1TETA),N,N'-二氨基乙基-2-咪唑啉酮(U2TETA),线性四亚乙基五胺(L-TEPA),五亚乙基六胺(PEHA),以及TEPA和PEHA的单环脲(即U1TEPA、U2TEPA、U1PEHA、U2PEHA、U3PEHA),PEHA的双环脲异构体(即DUPEHA),和亚烷基胺的C1、C2、C3类似物,例如C1TETA(N1-(2-(哌嗪-1-基)乙基)乙烷-1,2-二胺),C1TEPA(N1-(2-氨基乙基)-N2-(2-(哌嗪-1-基)乙基)乙烷-1,2-二胺),C2TEPA(N1-(2-(4-(2-氨基乙基)哌嗪-1-基)乙基)乙烷-1,2-二胺),C1PEHA(N1-(2-氨基乙基)-N2-(2-((2-(哌嗪-1-基)乙基)氨基)乙基)乙烷-1,2-二胺),C2PEHA(N1-(2-氨基乙基)-N2-(2-(4-(2-氨基乙基)哌嗪-1-基)乙基)乙烷-1,2-二胺)和C3-PEHA(N1,N1'-(哌嗪-1,4-二基双(乙烷-2,1-二基))双(乙烷-1,2-二胺))。

[0122] 更优选的环状亚烷基脲和胺化合物的组合示于下表1中表1

[0123]	环状亚烷基脲	胺化合物
	EU	DETA、TETA、TEPA、PEHA、AEEA、HE-DETA、HE-TETA、UTETA、UTEP A、UPEHA、HE-UTETA
	UDETA	TETA、TEPA、PEHA、AEEA、HE-DETA、HE-TETA、UTETA、UTEP A、UPEHA、HE-UTETA
	UAEEA	TETA、TEPA、PEHA、HE-DETA、HE-TETA、UTETA、UTEP A、UPEHA、HE-UTETA,
	UTETA或DUTETA	TEPA、PEHA、HE-DETA、HE-TETA、UTETA、UTEP A、UPEHA或HE-UTETA
	HE-UDETA	TEPA、PEHA、HE-TETA、UTEP A、UPEHA或HE-UTETA
[0124]	UTEP A或DUTEP A	PEHA、HE-TETA、UTEP A、UPEHA或HE-UTETA
	UPEHA、DUPEHA或TUPEHA	UPEHA或HE-UTETA

[0125] ●对于一些上述分子,没有提及U的位置,因为其可处于分子中的任何位置,即UTETA可为U1TETA或U2TETA。

[0126] 应理解的是,本发明的方法也可用于包含两种或更多种胺化合物和/或环状脲化合物的反应混合物。

[0127] 在一个实施方案中,胺化合物在该方法期间以基于环状亚烷基脲的总摩尔量为0.15-25当量的摩尔量存在。

[0128] 用作胺脱除步骤中的反应物的胺可与上述CO₂脱除步骤中可能存在的胺相同或不同。

[0129] 胺脱除步骤可在单一步骤中实施。然而,如果起始物质含有许多具有不同沸程的不同组分,则以至少两个阶段实施胺脱除步骤可能是有吸引力的,其中脱除的亚烷基胺的沸点随阶段增加。即,在第一阶段中脱除的亚烷基胺的沸点低于在第二阶段中脱除的至少一些亚烷基胺的沸点,而该沸点又低于在第三阶段(如果存在)中脱除的亚烷基脲的沸点,等等。

[0130] 例如,在第一步骤中,EU可与较高沸点的胺化合物反应以形成EDA(其通过蒸馏脱除)和环状亚烷基脲;并且在第二步中,UDETA可与较高沸点的胺化合物反应以形成DETA(其可通过蒸馏脱除)和环状亚烷基脲。

[0131] 如果需要,在胺脱除步骤期间也可以脱除CO₂。尤其是连续的脱除将改善该工艺。二氧化碳可例如通过在合适的反应器单元中操作而脱除,该反应器单元包括或连接到用于通过解吸主动脱除CO₂的段,例如通过蒸馏、汽提或闪蒸,使用或不使用膜。

[0132] 胺分离步骤可在间歇反应器中进行(可为间歇进料操作),或在连续操作系统中进

行,例如在级联连续流反应器中。本领域技术人员能够选择正确的反应器设置。这同样适用于CO₂脱除步骤。

[0133] 在化学品的大规模生产中,优选使用连续方法。连续方法可例如为单程或再循环方法。在单程方法中,一种或多种试剂通过工艺设备一次,然后将反应器的所得流出物送去纯化或进一步处理。

[0134] 在该方案中,环状亚烷基脲、胺化合物和可能的水可以根据需要在整个工艺设备的单个点或多个点处供入到设备中,该设备可包括连续搅拌釜反应器、管、管道、反应性蒸馏塔、反应性汽提单元或其组合。

[0135] 在其中使用反应性蒸馏装置的实施方案中,该装置可包括反应性蒸馏塔,该反应性蒸馏塔包括至少一个塔内件(分离段),该塔在一侧上连接到冷却器单元,在另一侧上连接到再沸器,且该装置提供有用于供应胺混合物的入口,和用于不同馏出物级分的一个或多个出口。该方法可以以间歇模式或连续模式操作。

[0136] 本发明的方法通常取决于许多反应参数,例如塔中的压力、H₂O与胺的质量比、胺的CO分数、反应性蒸馏塔的塔板的数量和/或类型、冷却器单元和/或再沸器的温度以及所述塔中的液体停留时间。

[0137] 反应性蒸馏塔包括至少一个塔内件。该塔内件的实例为塔板或填料。反应性蒸馏塔的塔板数也是重要的反应参数,因为这些决定了在塔中与反应同时发生的反应物和产物的分离工艺的有效性。优选地,塔中的塔板数为至少1,更优选至少2,最优选至少5,并且优选至多80,更优选至多60,最优选至多40。本领域技术人员将进一步理解,塔板的尺寸和每块塔板可包含的液体的体积可以变化,并且也会影响反应和/或分离效率。

[0138] 理想地,塔具有塔板,但任何气液接触设备都可能是合适的。或者,可使用合适的常规填料,例如腊希环、鲍尔环、鞍形填料或任何类型的结构化填料以代替塔板。塔中的不同段可配备有不同类型的填料和/或塔板。

[0139] 冷却器单元的温度低于再沸器的温度,并且选择该温度以使得低沸点产物,例如形成的亚乙基胺化合物可离开塔,并且使得反应物和高沸点产物保留在体系中。冷却器单元可包括仅一个冷却器单元,或者可包括多个冷却器子单元,由此每个子单元具有特定温度。该冷却器单元的优选实施方案包括第一和第二冷却子单元。在优选实施方案中,冷却器单元为冷凝器。

[0140] 本领域技术人员能够通过确定总产率、能量消耗和废物产生来选择合适的反应器和分离单元方案。

[0141] 在最优选的实施方案中,通过使用EDA、DETA、TETA、TEPA或更大的亚乙基胺,将EDA、DETA、TETA或TEPA的环状亚烷基脲,例如EU、UDETA、线性TETA单或二脲(UTETA或DUTETA)或线性TEPA单或二脲(UTEPA或DUTEPA)转化为EDA、DETA、线性TETA(L-TEPA)或线性TEPA(L-TEPA)。AEEA的环状亚烷基脲可有利地用本发明的方法转化为AEEA。

[0142] 如本领域技术人员所知悉,本发明的各实施方案和此处所述的各优选方案可以组合,只要它们不是相互排斥的。

[0143] 图2显示了本发明方法的一个实施方案。

[0144] 含有环状亚烷基脲的进料通过管线(1)提供到CO₂脱除单元(2)。在CO₂脱除单元中,通过管线(3)提供水。汽提气体可通过未示出的管线提供。使混合物达到如上所述的CO₂脱

除条件。通过管线 (4a) 脱除CO₂。如果需要, 管线 (4a) 可以通过冷凝器, 蒸发的胺在此冷凝并通过管线 (6) 供回到CO₂脱除单元 (2), CO₂通过管线 (4b) 脱除。

[0145] CO₂脱除步骤的产物是亚乙基胺和环状亚烷基脲的混合物, 其通过管线 (7a) 取出。如果需要, 可将其提供给中间分离步骤 (8), 在此轻馏分, 特别是水通过管线 (9) 脱除。任选已脱除轻馏分的产物通过管线 (7b) 提供给单元 (10) 中的胺脱除步骤, 在此处进行反应性分离步骤。在单元 (10) 中, 使混合物达到如上所述的胺脱除条件。环状亚烷基脲转化为 (通过与胺反应) 相应的亚烷基胺, 其通过管线 (11) 脱除。同时, 形成较高沸点的亚烷基脲, 其保留在反应单元中, 并且可通过管线 (12) 脱除。因此, 反应性分离步骤的产物具有比提供给反应性分离步骤的进料更高的CO₂负载量。如其他地方所述, 胺脱除步骤的产物可作为整体或部分提供给另一CO₂脱除步骤 (未示出), 任选地在与其他馏分合并后。

[0146] 在该图中, 步骤被描述为在单独的单元中实施。然而, 如本领域技术人员所知悉, 该方法还可在单一单元中以连续步骤进行。

[0147] 本发明通过以下实施例来阐明, 而不限于此或由此限制。

[0148] 对比实施例1: 仅CO₂脱除步骤

[0149] 将包含0.64mol (93.6g) L-TETA和0.63mol (124.5g) DUTETA的进料提供给反应容器。反应容器装有搅拌器和与氮气瓶连接并且与装有水的注射泵连接的气体喷射器。反应器在使用压力控制阀的35巴 (绝对) 压力和265℃液体温度下在反应器容器中操作。在该过程中计量加入水以补偿在CO₂脱除步骤中蒸发的水。使用质量流量控制仪将氮气流速控制在1L/分钟的流速。搅拌器以2500rpm操作。一旦达到操作温度, 则通过启动汽提气体供应来开始CO₂脱除步骤。反应进行330分钟。使用近红外CO₂气体分析仪监测反应期间脱除的CO₂量。一旦反应停止, 则冷却混合物, 使用GC-FID (使用火焰离子化检测器的气相色谱) 分析反应产物。起始物质和反应产物的组成提供在表1中。

[0150] 表1

[0151]	组分	开始时计量加入	在CO ₂ 脱除后
	L-TETA(mol)	0.64	0.45
	DUTETA(mol)	0.63	0.034
	U1TETA(mol)	0	0.25
	U2TETA(mol)		0.28
	U total(mol)	1.3	0.63
	总胺(mol)	1.3	1.2*
	从液体中脱除的CO ₂ (mol)	N/A	0.672
	平均CO ₂ 脱除速率 (mmol/分钟)		2.28
	CO ₂ 负载量	0.5	0.29

[0152] *一些胺由于蒸发而损失。

[0153] 从表1可以看出, 本文中进行的CO₂脱除步骤导致CO₂负载量降低0.5-0.29。

[0154] 本发明的实施例2: 胺脱除, 随后CO₂脱除

[0155] 在该实施例中,对对比实施例1的进料实施反应性分离步骤以进行胺脱除,随后是CO₂脱除步骤。

[0156] 如下实施胺脱除步骤:向搅拌的反应容器中加入0.64mol (93.6g) L-TETA和0.63mol (124.5g) DUTETA。将容器加热至200℃的起始温度,并使用真空泵使压力达到20毫巴(绝对)。在该过程中保持该压力。在反应期间将温度缓慢提高至260℃的最终值。在33分钟后停止反应。

[0157] 使用置于冷却器和真空泵之间的含有冰的冷阱将从反应器收集的蒸气,即亚乙基胺冷却下来。使用GC-FID分析蒸发的产物和残留在反应器中的产物。

[0158] 如实施例1所述,对反应器中残留的产物实施CO₂脱除步骤。在260分钟后停止反应。表2显示了起始物质的组成、反应性分离步骤后的气体级分、反应性分离步骤后的液体级分、CO₂脱除步骤的产物,以及胺脱除步骤和CO₂脱除步骤的气体级分的总和。

[0159] 表1

组分	开始时计量加入	胺脱除步骤的气体级分	胺脱除步骤的液体级分	CO ₂ 脱除步骤的产物	方法的总结果
L-TETA(mol)	0.64	0.56	0.04	0.11	0.67
DUTETA(mol)	0.63		0.59	0.05	0.05
U1TETA(mol)			0.08	0.16	0.16
U2TETA(mol)				0.11	0.11
总U(mol)	1.27		1.27	0.40	0.40
总胺(mol)	1.27		0.71	0.48	1.04
从液体中脱除的U(mol)				0.87	
平均CO ₂ 脱除速率(mmol/分钟)				3.35	
CO ₂ 负载量	0.5		0.89	0.45	0.20

[0161] 下表3并排显示了对比实施例1和本发明实施例2的结果。

[0162] 表2. 实施例的主要值比较

	实施例1 对比	实施例2 本发明
	单独脱除CO ₂	脱除胺, 随后脱除CO ₂
所需的反应时间(分钟)	330	293
U2TETA副产物(mol)	0.28	0.11
回收的总L-TETA(mol)	0.45	0.67
平均脱除速率(mmol/分钟)	2.28	3.35
开始时的CO ₂ 负载量	0.5	0.5
反应性蒸馏后的CO ₂ 负载量		0.89
结束时的CO ₂ 负载量	0.29	0.2

[0164] 从表3可以看出,本发明的方法对比方法产生更多的L-TETA。减少了不希望的U2TETA副产物的形成。减少了实现CO₂脱除所需的时间。最终产物的CO₂负载量也降低。

[0165] 对比实施例3:仅CO₂脱除

[0166] 重复实施例1,不同的是所用起始物质包含0.27mol (38.9g) L-TETA、0.78mol (154.9g) DUTETA和2.29mol (41.3g) 水。起始物质的CO₂负载量为0.75。使用290分钟的反应时间。

[0167] 表4提供了起始物质和产物的组成。

[0168] 表4

[0169]

	开始时计量加入	在反应性汽提后
组分	mol	mol
L-TETA(mol)	0.27	0.32
DUTETA(mol)	0.78	0.074
U1TETA(mol)		0.307
U2TETA(mol)		0.276
总U(mol)	1.56	0.76
总胺(mol)	1.05	0.96*
从液体中脱除的U(mol)	N/A	0.87
反应时间(分钟)		290
平均U脱除速率(mmol/分钟)		2.98
CO ₂ 负载量	0.75	0.40

[0170] *在蒸发期间损失了一些胺。

[0171] 从该表可以看出,在2.98mmol/分钟的反应速率下,混合物的CO₂负载量从0.75降低到0.4。该反应主要导致由二脲化合物DUTETA形成单脲化合物U1TETA和U2TETA。

[0172] 本发明的实施例4:CO₂脱除,然后胺脱除,然后CO₂脱除

[0173] 如实施例3所述,对实施例3中所用的起始物质实施CO₂脱除步骤,不同的是反应进行93分钟。

[0174] 如实施例2所述,对CO₂脱除步骤的液体产物实施胺脱除步骤。在反应性蒸馏步骤中总共脱除0.27mol (39.5g) 的L-TETA。

[0175] 对来自胺脱除步骤的液体残余物实施另一CO₂脱除步骤100分钟。

[0176] 下表5显示了:

[0177]

	开始时计 量加入	胺脱除步骤 的气体级分	第一CO ₂ 脱除步 骤、胺脱除步骤和 第二CO ₂ 脱除步 骤2后的液体产物	方法的总 结果
L-TETA(mol)	0.27	0.27	0.20	0.47
DUTETA(mol)	0.78		0.11	0.11
U1TETA(mol)			0.33	0.33
U2TETA(mol)			0.19	0.19
U total(mol)	1.56		0.77	0.77
总胺(mol)	1.1		0.83	1.1
从液体中脱除的 U(mol)			0.79	
反应时间(min)			193分钟	
基于GC数据的平均U 脱除速率(mmol/分钟)			4.11	
CO ₂ 负载量	0.75		0.45	0.31

[0178] 结论:表3显示了实施例3和实施例4的许多工艺效率参数的比较。对于所有参数,使用CO₂脱除步骤、胺脱除步骤和另一CO₂脱除步骤的組合的实施例4的性能比仅CO₂脱除步骤更好。在反应性蒸馏与反应性汽提結合的情况下,L-TETA的产率较高,需要加入少量的水。实施例4中CO₂的平均脱除速率比实施例3高38%。该实施例清楚表明了两个反应性汽提步骤之间实施反应性蒸馏步骤的有益效果。

[0179] 表3.实施例的主要值比较

[0180]

	实施例3 对比	实施例4 本发明
	仅反应性汽提	反应性汽提+反应性 蒸馏+反应性汽提
所需的反应时间(分钟)	290	193
U2TETA副产物(mol)	0.276	0.20
回收的总L-TETA(mol)	0.32	0.47
平均脱除速率(mmol/分钟)	2.98	4.11
开始的CO ₂ 负载量	0.75	0.75
结束时的CO ₂ 负载量(根据 专利定义)	0.40	0.31

[0181] 因此,本发明的方法使得可以回收更多的L-TETA,同时减少U2TETA的形成。此外,可以减少CO₂脱除所需的时间。

[0182] 本发明实施例5:胺脱除,随后CO₂脱除

[0183] 在该实施例中,对表7中所述的进料(起始混合物)实施反应性分离步骤以实现胺脱除,随后实施CO₂脱除步骤。通过在2L高压釜中在290℃下加热EDA(200g,3.32mol)、EU(128g,1.42mol)和UAEAA(260g,1.90mol) 80分钟而制备起始混合物。使混合物冷却,并用

GC-FID分析。

[0184] 胺脱除步骤如下进行：将混合物在高于120℃的温度下在减压(30-40毫巴)下加热30分钟，并将挥发物收集在冷阱中(130g, 约16g水, 约114g EDA)。

[0185] 对反应器中剩余的产物实施CO₂脱除步骤，如下实施：在环境温度下将180g水加入到剩余的混合物(429g)中。加热混合物，将压力设定为30巴(表压)，当温度达到220℃(t=0分钟)时，通过微喷射器在容器底部(在冷凝器顶部装配有设定为15℃的冷凝器和压力调节器)引入氮气流(平均3NL/分钟)。将温度从250℃缓慢升高至290℃的设定点。在190分钟之后将反应器冷却。用GC-FID分析样品，剩余重量为386g。

[0186]

	起始混合物	在胺脱除后	在CO ₂ 脱除后
	质量%	质量%	
EDA(重量%)	20.8%	2.3%	12.3%
AEEA(重量%)	2.9%	3.7%	6.6%
EU(重量%)	17.2%	23.8%	2.0%
L-TETA(重量%)	0.5%	0.6%	5.9%
E2U(重量%)	3.0%	3.7%	0.0%
UAEEA(重量%)	16.9%	23.3%	7.4%
U2-TETA(重量%)	2.0%	2.7%	10.4%
U1-TETA(重量%)	5.1%	6.9%	12.7%
DUTETA(重量%)	9.5%	13.0%	5.5%
总U(mol)	2.9	2.9	1.08
总胺(mol)	4.82	2.97	2.16
可用的胺结构部分(mol)	5.45	3.61	2.94
U负载量	0.53	0.81	0.37

[0187]

所需的反应时间(分钟)		190
U2TETA副产物(mol)		0.23
回收的总L-TETA(mol)		0.16
平均脱除速率(mmol/分钟)		9.5
开始时的CO ₂ 负载量		0.53
结束时的CO ₂ 负载量(根据专利定义)		0.37

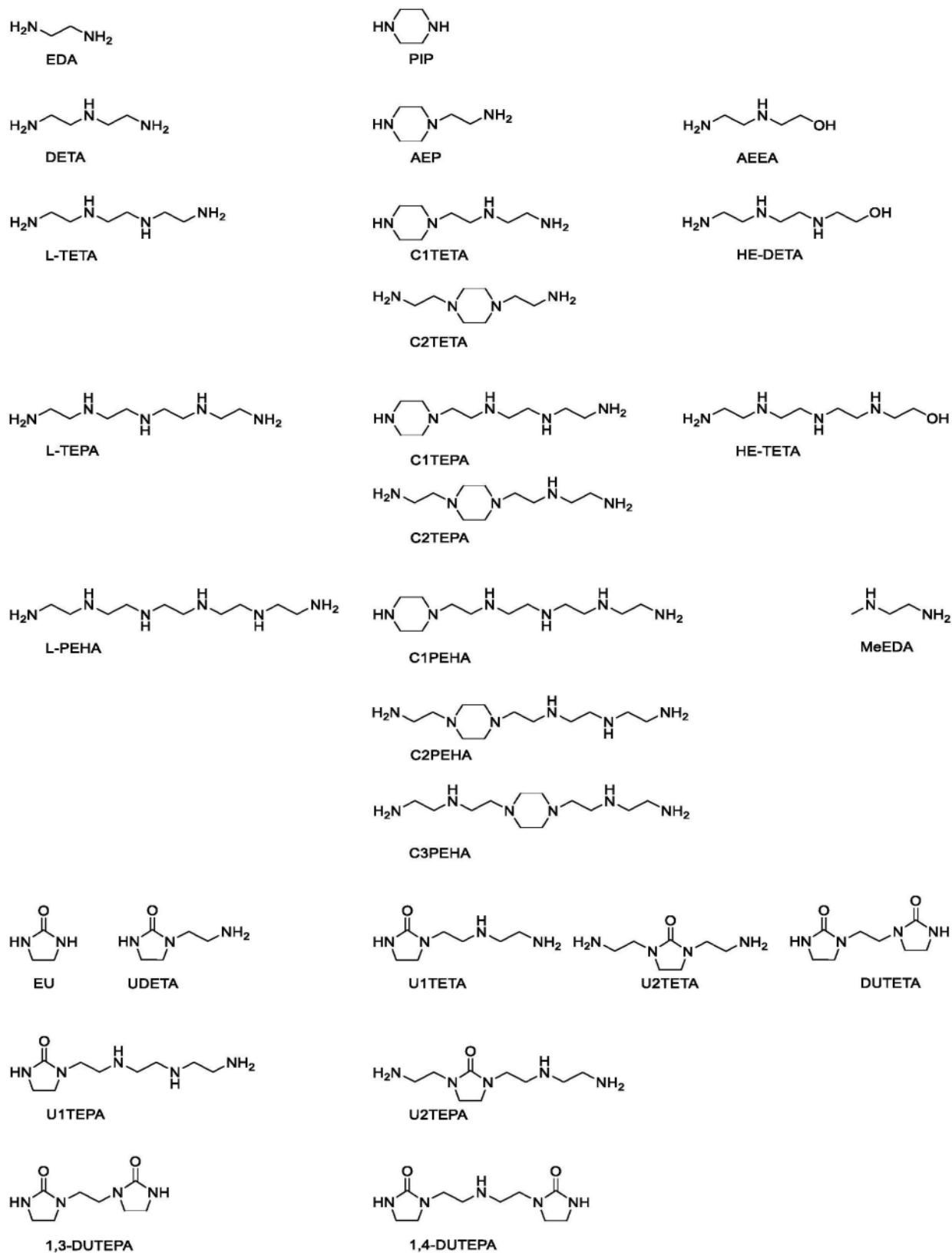


图1化学结构

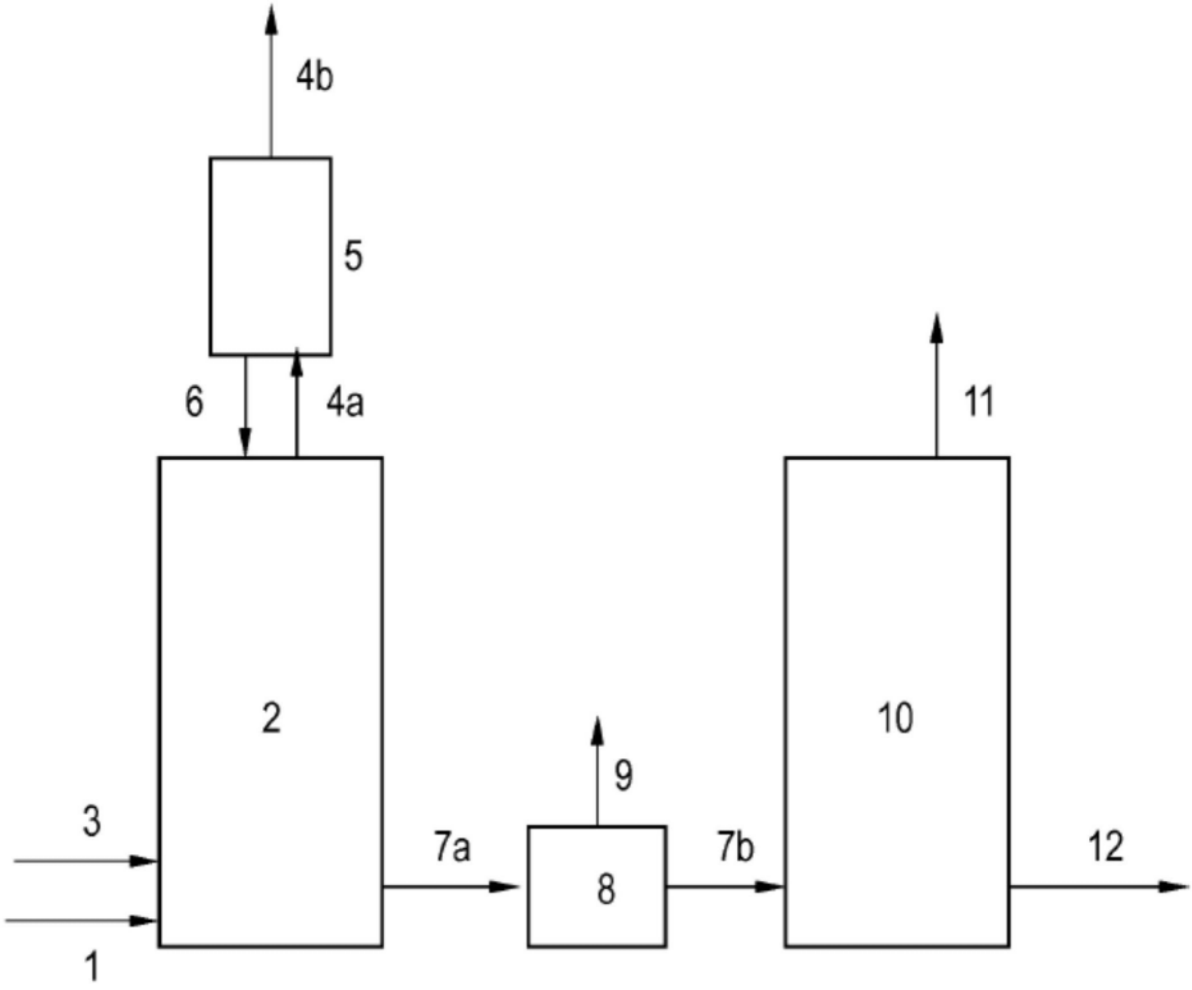


图2