



(51) МПК
C07C 209/48 (2006.01)
C07C 211/14 (2006.01)
C07C 253/00 (2006.01)
C07C 255/25 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2009136181/04**, **27.02.2008**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.02.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
01.03.2007 EP 07103286.6

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

(45) Опубликовано: **20.12.2012** Бюл. № 35

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **US 2006/0041170 A1**, **23.02.2006**. **Y. LI et al. The Synthesis of Cyclic Spermine Alkaloids: Analogues of Buchnerine and Budmunchiamine C, HELVETICA CHIMICA ACTA**, 2003, Vol.86, 310-323. **US 2002/058842 A1**, **16.05.2002**. **SU 1786021 A1**, **07.01.1993**.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: **01.10.2009**

(86) Заявка РСТ:
EP 2008/052338 (27.02.2008)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2008/104553 (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),
 ХУГО Рандольф (DE),
 БАУМАНН Катрин (DE),
 ХАН Тило (DE),
 МЕЛЬДЕР Йоханн-Петер (DE)**

(73) Патентообладатель(и):

БАСФ СЕ (DE)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТРИЭТИЛЕНТЕТРААМИНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения триэтилетetraамина (ТЭТА), при необходимости в смеси с другими этиленаминами. Способ заключается в том, что этилендиаминдиацетонитрил (ЭДДН), при необходимости в смеси с другими аминонитрилами, в частности этилендиаминмоноацетонитрилом (ЭДМН), гидрируют в присутствии катализатора Ренея и растворителя. При этом давление составляет

от 30 до 250 бар, а температура - от 40°C до 150°C. В качестве катализатора Ренея предпочтительно используют скелетный катализатор кобальт Ренея, который получают из сплава Co/Al выщелачиванием в водном растворе гидроксида щелочного металла, и который содержит в качестве промотора по меньшей мере один из следующих элементов: Fe, Ni или Cr. В качестве растворителя предпочтительно используют воду и/или органический растворитель, в частности

тетрагидрофуран или метанол. Способ
позволяет получать ТЭТА с высоким выходом

и/или селективностью. 12 з.п. ф-лы, 9 пр.

RU 2470009 C2

RU 2470009 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C07C 209/48 (2006.01)
C07C 211/14 (2006.01)
C07C 253/00 (2006.01)
C07C 255/25 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2009136181/04, 27.02.2008**

(24) Effective date for property rights:
27.02.2008

Priority:

(30) Convention priority:
01.03.2007 EP 07103286.6

(43) Application published: **10.04.2011 Bull. 10**

(45) Date of publication: **20.12.2012 Bull. 35**

(85) Commencement of national phase: **01.10.2009**

(86) PCT application:
EP 2008/052338 (27.02.2008)

(87) PCT publication:
WO 2008/104553 (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),
KhUGO Randol'f (DE),
BAUMANN Katrin (DE),
KhAN Tilo (DE),
MEL'DER Jokhann-Peter (DE)**

(73) Proprietor(s):

BASF SE (DE)

(54) METHOD OF PRODUCING TRIETHYLENE TETRAAMINE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing triethylene tetraamine (TETA), optionally in a mixture with other ethylene amines. The method involves hydrogenation of ethylene diamine diacetonitrile (EDDN), optionally in a mixture with other aminonitriles, particularly ethylene diamine monoacetonitrile (EDMN), in the presence of a Raney catalyst and a solvent. Pressure ranges from 30 to 250 bar and temperature ranges from 40°C to

150°C. The preferred Raney catalyst is a Raney cobalt skeleton catalyst which is obtained from a Co/Al alloy by leaching in aqueous solution of an alkali metal hydroxide and which contains at least one of Fe, Ni or Cr as a promoter. The preferred solvent is water and/or an organic solvent, particularly tetrahydrofuran or methanol.

EFFECT: method enables to obtain TETA with high output and/or selectivity.

13 cl, 9 ex

Изобретение касается способа получения триэтилететраамина (ТЭТА) гидрированием этилендиаминдиацетонитрила (ЭДДН) на катализаторе. При необходимости, ЭДДН также может быть представлен как компонент смеси аминонитрилов, которая дополнительно содержит этилендиаминмоноацетонитрил (ЭДМН).

Общеизвестно, что алифатические нитрилы, которые, при необходимости, содержат другие функциональные группы, в присутствии катализаторов могут быть прогидрированы до соответствующих аминов. Как показано далее, известны также такие способы гидрирования различных аминонитрилов для получения некоторых аминов. Однако до сих пор нигде не было описано, что ТЭТА также может быть получен исходя из аминонитрила ЭДДН или, при необходимости, из смеси аминонитрилов, содержащей ЭДДН и ЭДМН, прямым гидрированием аминонитрила. Тем не менее известные до этого момента способы получения ТЭТА, как показано далее, имеют отрицательные моменты.

В уровне техники описаны многочисленные способы гидрирования α -аминонитрилов - аминаоацетонитрила (ААН) и иминодиацетонитрила (ИДАН) или β -аминонитрилов. Так, известно, что гидрирование β -аминонитрилов по всем правилам протекает без проблем, в то время как гидрирование α -аминонитрилов связано с возникновением многочисленных затруднений, таких как гидрогенолиз связи C-CN или связи R_2N-C . В издании «Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis, стр. 213-215» показана проблематика гидрирования α -аминонитрилов на примерах α -алкиламинонитрилов или циклических α -аминонитрилов в сравнении с β -аминонитрилами. Вероятнее всего, известные проблемы стабильности α -аминонитрилов являются главной причиной того, почему до сегодняшнего дня подробно описано только гидрирование α -аминонитрилов ААН или ИДАН до ЭДА (этилендиамина) или ДЭТА (диэтилеттриамина). Тем не менее в промышленности ЭДА или ДЭТА получают с помощью описанных ниже способов с использованием ЭДХ (этилендихлорида) или МЭА (моноэтаноламина). Однако для высших α -аминонитрилов соответствующий способ гидрирования неизвестен.

В немецкой заявке на патент DE-A 3003729 описывается способ гидрирования алифатических нитрилов, алкиленоксинитрилов и алкиленаминонитрилов до первичных аминов в присутствии системы растворителей на кобальтовом или рутениевом катализаторе. Применяемая система растворителей наряду с водой и аммиаком содержит простой эфир или простой полиэфир. Алкиленаминонитрилы или алкиленоксинитрилы, которые можно использовать в качестве исходных веществ, в каждом случае определяются по сложной формуле общего вида. Среди прочих, в качестве конкретных соединений или примеров, которые могут быть прогидрированы до соответствующего диамина, приводятся этилендиаминдипропионитрил (ЭДДПН, также называемый N,N'-бис(цианоэтил)этилендиамин) или 3,3'-(этилендиокси)дипропионитрил. И напротив, в данной немецкой заявке на патент DE-A 3003729 не раскрываются указания на применение отдельных соединений, производных ЭДА, содержащих цианометильные заместители, таких как ЭДДН или ЭДМН. К тому же последние не подпадают под общее определение алкиленаминонитрилов, согласно этому документу.

В европейской заявке на патент EP-A 0382508 описывается периодический способ получения нециклических, алифатических полиаминов гидрированием нециклических, алифатических полинитрилов в жидкой фазе на катализаторах из кобальта Ренея, предпочтительно в присутствии безводного аммиака. При этом раствор полинитрила

5 подается в реакционную зону, в которой, как правило, в атмосфере, где отсутствует кислород, находится катализатор из кобальта Ренея. В течение всего времени проведения реакции раствор полинитрила подается со скоростью, которая не превышает максимальной скорости, с которой полинитрил вступает в реакцию с водородом в зоне проведения реакции. Таким способом могут быть получены полиамины из полинитрилов, такие как иминодиацетонитрил (ИДАН), нитрилотриацетонитрил, этилендиаминтетраацетонитрил (ЭДТН) или другие, не описываемые более подробно соединения с 2 или более цианогруппами.

10 Европейская заявка на патент EP-A 212986 относится к другому способу, при котором алифатические полинитрилы, такие же как и в европейской заявке на патент EP-A 0382508, могут гидрироваться до соответствующих полиаминов на гранулированном катализаторе из кобальта Ренея в присутствии жидкого первичного или вторичного амина, содержащегося в потоке исходных соединений. Среди других, в качестве необходимого аминового компонента, наряду с другими многочисленными первичными или вторичными аминами, приводится этилендиамин (ЭДА).

15 Европейская заявка на патент EP-A 1209146 относится к другому способу непрерывного гидрирования нитрилов до первичных аминов, причем соответствующие нитрилы используются в жидкой фазе на суспендированном активированном катализаторе Ренея на основе сплава из алюминия, а реакция проводится в отсутствие аммиака и основных соединений щелочных или щелочноземельных металлов. В качестве нитрилов, наряду со многими другими, в соответствующие этиленамины также могут быть превращены ИДАН, ЭДТН, ЭДДПН или этилендиаминмонопропионитрил (ЭДМПН).

20 Европейский патент EP-B 0913388 относится к способу каталитического гидрирования нитрилов, который включает контактирование нитрила с водородом в присутствии пористого кобальтового катализатора в условиях проведения превращения нитрильной группы в первичный амин. Пористый кобальтовый катализатор предварительно был обработан каталитическим количеством гидроксида лития, а способ осуществляется в присутствии воды. В качестве нитрилов подходят алифатические нитрилы с числом атомов углерода от 1 до 30, а также среди прочих β -аминонитрилы, такие как диметиламинопропионитрил. Другой способ получения полиаминов из соответствующих полинитрилов предлагается в немецкой заявке на патент DE-A 2755687. При этом способе гидрирование осуществляется на катализаторе гидрирования, имеющем таблетированную форму, в присутствии стабилизатора, ингибирующего дезактивацию катализатора. В качестве полинитрила, среди других, может применяться этилендиаминдипропионитрил (ЭДДПН). В качестве стабилизатора, среди прочих, подходит ЭДА.

30 Патентная заявка США US-A 2006/0041170 касается способа получения ТЭТА, в частности, солей ТЭТА, а также их применения в качестве лекарственных средств. При этом многостадийном способе сначала получают ЭДДН. Затем ЭДДН вступает в реакцию с бензальдегидом с образованием (циклического) производного имидазолидина. Это циклическое соединение, которое содержит две циано-группы, восстанавливается, например, посредством реакции с водородом, при этом получается соответствующее циклическое диамино-соединение. Это диамино-соединение, в свою очередь, гидролизуется в присутствии кислоты с образованием соответствующей соли ТЭТА. В альтернативном варианте исполнения циклическое диамино-соединение также взаимодействует с бензальдегидом с образованием соответствующего дииминового соединения, которое затем, в свою очередь, гидролизуется в присутствии

кислоты с образованием соответствующей соли ТЭТА. В качестве другой альтернативы способу в этом документе описывается превращение ЭДДН, содержащего защитную Вос-группу (третбутоксикарбонильную группу). Получаемое при этом дважды Вос-защищенное производное ЭДДН далее гидрируется с получением соответствующего защищенного производного ТЭТА. Снятие защитной Вос-группы осуществляется при гидролизе в кислых условиях с образованием соответствующей соли ТЭТА. Недостатком этого, описанного в заявке на патент США US-A 2006/0041170 способа является, в частности, то, что речь идет о многостадийном способе гидрирования, при котором используемое исходное соединение - ЭДДН сначала должно быть химически модифицировано с образованием производных, для того чтобы провести гидрирование. Кроме того, недостатком является то, что в начале ТЭТА получается в виде соли, а не в виде свободного основания.

Таким образом, нигде в вопросах уровня техники не описано, что ЭДДН или смесь аминонитрилов, содержащая ЭДДН и ЭДМН, может использоваться для получения ТЭТА, а при необходимости, и других этиленаминов, путем прямого гидрирования аминонитрила. Однако другие (промышленные) способы получения ТЭТА являются известными.

Европейская заявка на патент EP-A 222934 касается способа получения высших алкиленполиаминов взаимодействием вицинальных дигалоалканов с избытком аммиака в водной среде с добавкой сильного основания, при этом образуется промежуточный продукт - имин, который затем взаимодействует с алкиленполиамином с образованием высшего алкиленполиамина. В качестве вицинального дигалоалкана подходит, в частности, этилендихлорид (ЭДХ или 1,2-дихлорэтан). В качестве алкиленполиаминов используются, в частности, этилендиамин или высшие этиленамины, такие как ДЭТА, а также ТЭТА и тетраэтиленпентаамин (ТЭПА). При этом способе (ЭДХ-способ) образуется смесь различных этиленаминов (линейных этиленаминов, таких как ЭДА, ДЭТА, ТЭТА, ТЭПА, или высших этиленаминов, а также циклические производные, такие как пиперазин (Pip) или аминоэтилпиперазин (AEPip)). В зависимости от того, какой этиленамин добавляется к исходным соединениям - ЭДХ и NH_3 - реакционная смесь содержит соответствующую долю высших этиленаминов. Если, например, целенаправленно должен получаться ТЭПА, то к исходным соединениям ЭДХ и NH_3 добавляется этиленамин ТЭТА. В этом случае продукт (смесь этиленаминов) имеет более высокое содержание ТЭПА, но тем не менее содержит также и другие вышеназванные линейные, а также циклические этиленамины. Недостатком данного способа является, в частности, то, что способ протекает с низкой селективностью (по отношению к компонентам получаемой смеси этиленаминов), а также то, что первоначально должен быть получен отдельный этиленамин (например, ДЭТА), который затем вводится в процесс, чтобы далее целенаправленно получить высший этиленамин (например, ТЭТА) или чтобы повысить выход. Кроме того, этот способ имеет проблемы, связанные с коррозией, из-за используемых исходных соединений (галогеналканов), а также образующейся соляной кислоты, а также представляет собой проблему для окружающей среды по причине образования солей.

Патентная заявка США US-A 3,462,493 касается способа получения ТЭТА, причем с этилендихлоридом или этилендибромидом взаимодействует по меньшей мере пятикратный мольный избыток ЭДА. В качестве побочных продуктов при этом выступают, в частности, Pip (пиперазин) или пиреразиноэтилэтилендиамин.

В немецком патенте DE-T 68911508 описывается альтернативный способ получения линейных удлиненных полиалкиленполиаминов, таких как ТЭТА. При этом способе бифункциональный алифатический спирт взаимодействует с аминным реагентом в присутствии катализатора, содержащего вольфрам. В качестве бифункционального алифатического спирта подходит, в частности, моноэтаноламин (МЭА), в качестве аминных реагентов могут использоваться, например, ЭДА или ДЭТА. По этому способу, в принципе, получают смеси линейных удлиненных полиалкиленполиаминов (то есть, смеси этиленаминов). В этих смесях этиленаминов содержатся высшие этиленамины - производные таких этиленаминов, как ДЭТА, ТЭТА, ТЭПА, Pip, AEPip или производные пиперазина, при этом доля каждого из компонентов варьируется в зависимости от используемого аминного реагента. Если в качестве аминного реагента применяется ДЭТА, то получается смесь этиленаминов с более высоким содержанием ТЭТА и ТЭПА. Недостатком данного способа является то, что способ протекает с низкой селективностью (по отношению к компонентам получаемой смеси этиленаминов), а также то, что сначала должен синтезироваться добавляемый этиленамин, который реагирует с бифункциональным алифатическим спиртом (например, МЭА). При этом в больших количествах образуются побочные продукты, такие как аминокэтилэтанолламин (АЭЭА) или высшие гидроксисодержащие этиленамины, которые представляют меньший экономический интерес. Большее количество образующихся побочных продуктов обосновывается тем, что МЭА или высшие этаноламины (например, АЭЭА) вместо реакции с используемым амином могут вступать в реакцию сами с собой. По причине многих (статистических) возможностей протекания реакции селективность по отношению к образованию линейного ТЭТА, из-за образования продуктов сдвоявания, является достаточно низкой и не поддается регулированию. Синтез возможен только с частичным превращением.

SRI Consulting опубликовала обзор по получению этиленаминов SRI-Report «СЕН Product Review Ethyleneamines»; SRI International, 2003; стр. 53-54, в котором, соответственно по вышеописанному способу (с исходными соединениями ЭДХ или МЭА), получают, в частности, ЭДА или ДЭТА. При этом высшие этиленамины, такие как ТЭТА или ТЭПА, образуются как побочные продукты или получают при повторном взаимодействии исходных соединений с ЭДА или ДЭТА с более высокими выходами.

Исходя из этого задачей данного изобретения является разработать простой и экономически выгодный способ целенаправленного получения ТЭТА, а при необходимости ДЭТА.

Задача решается путем способа получения триэтилентетрамина (ТЭТА), при котором гидрируется этилендиаминдиацетонитрил (ЭДДН) в присутствии катализатора и растворителя. Если ЭДДН находится в виде смеси аминонитрилов, содержащей по меньшей мере 30% масс. ЭДДН и по меньшей мере 5% масс. этилендиаминмоноацетонитрила (ЭДМН), то наряду с ТЭТА, в качестве другого основного продукта также получается ДЭТА. Под гидрированием в рамках данного изобретения подразумевают реакцию ЭДДН или при необходимости другого аминонитрила с водородом.

Способ согласно изобретению имеет то преимущество, что ТЭТА, а при необходимости другой основной компонент - ДЭТА, могут быть получены с высоким выходом и/или селективностью. Более высокая селективность проявляется, в частности, в том, что используемый ЭДДН большей частью гидрируется до ТЭТА.

Образующиеся при этом побочные продукты главным образом представляют собой другие линейные этиленамины, такие как ДЭТА или ТЭПА. Доля циклических этиленаминов, таких как АЕРip, в способе согласно изобретению является относительно низкой. Однако другие этиленамины частично являются также экономически интересными продуктами (главным образом, это такие линейные этиленамины, как ДЭТА), их выделение, например, при промышленном производстве является выгодным. И наоборот, циклические этиленамины, такие как АЕРip, скорее представляют меньший интерес в качестве готовых продуктов. Тем не менее АЕРip далее может быть повторно возвращен в реакцию получения аминонитрилов и также привести после последующего гидрирования к ценному продукту, который также обозначается как «технический ТЭТА».

В предпочтительном способе ЭДДН, а при необходимости ЭДМН вступают в реакцию полностью или почти полностью. Это имеет особенное значение при промышленном производстве, поскольку не вступившее в реакцию исходное соединение, как правило, возвращается в производственный цикл или должно быть утилизировано. Способы, при которых большие количества ЭДДН и/или ЭДМН не вступают в реакцию, являются особенно невыгодными по причине высокой нестабильности ЭДДН или ЭДМН. С одной стороны, как ЭДДН, так и ЭДМН склонны к разложению при повышенных температурах, так что продукты разложения могут быть возвращены в производственный цикл не в каждом случае, а с другой стороны, это разложение может протекать также с взрывообразной силой. Поскольку при способе согласно изобретению аминонитрилы могут полностью вступать в превращение, то не должны возникать трудности по отношению к возврату в производственный цикл.

Другое преимущество способа согласно изобретению состоит в том, что в противоположность способу с применением ЭДХ можно отказаться от использования хлорированных углеводов как исходных соединений. К тому же не образуется соляной кислоты или ее солей в качестве дополнительных продуктов реакции. Утилизация вышеназванных веществ, особенно при промышленном производстве, представляет собой проблему для окружающей среды. Преимуществом в сравнении со способом с применением МЭА является то, что из-за отличающихся исходных веществ образование АЭЭА, а также других соединений с гидроксильными функциями не играет роли.

Если в способе согласно изобретению гидрируется смесь аминонитрилов, то преимуществом можно считать то, что в зависимости от рыночного спроса можно получать более высокое или более низкое содержание ТЭТА или ДЭТА. Это основано на том, что, в принципе, соотношение исходных веществ ЭДМН к ЭДДН далее находит отражение в составе продуктов касательно соотношения ДЭТА к ТЭТА. Таким образом, в способе согласно изобретению могут целенаправленно использоваться специальные составы смесей аминонитрилов, для того чтобы удовлетворить спрос на желаемые соотношения количеств продуктов. По способу согласно изобретению с высокой селективностью получается смесь этиленаминов, которая содержит в качестве готовых продуктов по меньшей мере 30% ТЭТА, кроме того, по меньшей мере 5% ДЭТА, а также при необходимости другие этиленамины, такие как, например, производные пиперазина.

При способе согласно изобретению в форме исполнения изобретения в качестве основного исходного вещества применяется ЭДДН. В этой форме исполнения изобретения содержание других аминонитрилов в растворе, который подвергается

гидрированию, ограничивается предпочтительно величиной $\leq 10\%$ масс., особенно $\leq 5\%$ масс., в пересчете на ЭДДН. В другом варианте исполнения данного изобретения ЭДДН является составной частью смеси аминонитрилов. Эта смесь аминонитрилов, помимо по меньшей мере 30% масс. (массовых процентов) ЭДДН, содержит по меньшей мере 5% масс. этилендиаминмоноацетонитрила (ЭДМН), а также при необходимости другие аминонитрилы. Как правило, ЭДДН содержится в смеси аминонитрилов в количестве от 30 до 95% масс., предпочтительно от 50 до 95% масс., особенно предпочтительно от 75 до 90% масс. Как правило, смесь аминонитрилов содержит ЭДМН в количестве от 5 до 70% масс., предпочтительно от 5 до 50% масс. Особенно предпочтительно она содержит ЭДМН в количестве от 10 до 25% масс. Вышеприведенные данные о массовых процентах ЭДДН и ЭДМН, а также других аминонитрилов, относятся к общему количеству аминонитрилов, содержащихся в смеси. Дополнительно содержащаяся вода или прочие растворители в этих количественных величинах не учитываются.

В основном, могут использоваться ЭДДН и при необходимости ЭДМН, а также другие аминонитрилы любого вида/качества. Предпочтительно используются соответствующие аминонитрилы в форме их водных растворов. Способы получения ЭДДН или ЭДМН являются известными специалистам. Для этого смотри К. Masuzawa с соавт., Bull. Chem. Soc. Japan, Band 41 (1968), стр. 702-707; Н. Brown с соавт., Helvetica Chimica Acta, Band 43 (1960), стр. 659-666 и Н. Baganz с соавт., Chem. Ber., 90 (1957), стр. 2944-2949. Предпочтительно ЭДДН и/или ЭДМН получают при взаимодействии ЭДА и формальдегидциангидрина (ФЦГ). Способы получения ФЦГ являются известными специалистам.

Кроме того, ЭДДН и/или ЭДМН могут быть получены при взаимодействии ЭДА с формальдегидом и синильной кислотой.

В принципе, перед использованием в способе согласно изобретению ЭДДН может быть очищен известными специалистам методами. При необходимости в способе согласно изобретению может использоваться также свежеприготовленный ЭДДН. По окончании синтеза ЭДДН могут быть проведены стадии очистки - по возможности это удаление воды из полученного ЭДДН. Если ЭДДН по способу согласно изобретению используется в виде смеси аминонитрилов, содержащей ЭДДН и ЭДМН, то отдельные компоненты этой смеси аминонитрилов могут быть синтезированы отдельно друг от друга, а перед использованием в способе согласно изобретению быть смешаны в соответствующих количествах для получения смеси аминонитрилов.

В предпочтительном варианте исполнения данного изобретения ЭДДН и ЭДМН синтезируются совместно. Предпочтительно при этом ЭДДН и ЭДМН получают по реакции ЭДА с ФЦГ. Через концентрацию ФЦГ можно регулировать соотношение ЭДДН и ЭДМН в смеси аминонитрилов. Предпочтительно мольное отношение ЭДА к ФЦГ составляет от $1:1,5$ до $1:2$ [моль/моль]. Чем меньше доля ФЦГ, тем выше содержание ЭДМН в смеси аминонитрилов. При этом предпочтительно получать смесь аминонитрилов согласно вышеприведенным величинам концентраций ЭДДН и ЭДМН. При этом в получаемой смеси аминонитрилов концентрации ЭДДН или ЭДМН могут быть увеличены или снижены при помощи соответствующего добавления.

В варианте исполнения данного изобретения перед гидрированием от исходного ЭДДН, который, при необходимости, также содержит ЭДМН, отделяют легколетучие фракции. Предпочтительно в способе согласно изобретению используется ЭДДН, при необходимости также содержащий ЭДМН, который в значительной мере очищен от

низкокипящих веществ. Если для получения ЭДДН и при необходимости ЭДМН применяется ФЦГ, то отделение низкокипящих веществ может проводиться уже перед реакцией ФЦГ с ЭДА. Предпочтительно в качестве низкокипящего вещества отделяется синильная кислота (HCN). При этом HCN может также возникать, как продукт разложения ФЦГ. Кроме того, на этом этапе может отделяться случайно присутствующий аммиак. Предпочтительно отделение осуществляется при помощи перегонки, например, в форме выпаривания на пленочном выпарном аппарате, как например, отгонкой в роторном испарителе, типа «Sambay» («Chemie Ingenieur Technik», Vol.27, стр. 257-261). При необходимости реакционная смесь перед гидрированием также может быть продута азотом.

ЭДДН при комнатной температуре представляет собой твердое вещество, также как и ЭДМН. Далее способ согласно изобретению осуществляется в присутствии растворителя, такого как органический растворитель и/или вода. Предпочтительно в качестве растворителя применяется вода, при необходимости могут также применяться смеси из воды и органических растворителей, таких как простые эфиры, в частности ТГФ, или спирты, в частности, метанол. Дополнительное применение наряду с водой органического растворителя (инертного органического соединения), однако, оказывается выгодным, поскольку тем самым может достигаться стабилизация отдельных компонентов водной смеси аминонитрилов, особенно в присутствии получающихся в реакции аминов. Кроме того, при использовании органических растворителей может достигаться эффект промывки для используемого катализатора (сокращение числа циклов промывки, снижение выбраковывания катализатора), благодаря чему повышается его ресурс работы, а соответственно, снижается его расход (более длительное время жизни катализатора), а также может улучшаться показатель нагрузки на катализатор. Кроме того, при использовании подходящего растворителя может снижаться образование алкилированных побочных продуктов, таких как АЕРip.

Подходящий растворитель, который может включать один или несколько компонентов, предпочтительно должен был обладать следующими свойствами:

(a) растворитель должен был обладать стабилизирующим действием на ЭДДН или при необходимости ЭДМН, особенно в присутствии продуктов, в частности, уменьшать их разложение при повышенных температурах;

(b) растворитель должен был демонстрировать хорошую способность к растворению водорода;

(c) растворитель должен был быть инертным в условиях реакции;

(d) реакционная смесь (ЭДДН, при необходимости вода, а также растворитель) должна была быть в условиях реакции гомогенной;

(e) выбор растворителя должен был осуществляться с учетом того, что отделение продуктов по окончании гидрирования от потока продуктов, предпочтительно осуществляется перегонкой. Причем энергоемких или дорогостоящих по аппаратному оформлению процессов разделения (например, близкокипящих смесей или тяжело разгоняемых азеотропов) следует избегать.

(f) растворитель должен был быть хорошо отделяемым от продуктов, то есть температура кипения должна была достаточно отличаться от температуры кипения продуктов. При этом предпочтительна более низкая температура кипения, чем температура кипения продуктов.

Возможными растворителями (помимо воды) являются 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, вторбутанол и третбутанол, амины, такие как ЭДА или этиламин, сложные эфиры, такие как метиловый эфир уксусной кислоты или этиловый эфир уксусной кислоты и
5 простые эфиры, такие как диизопропиловый эфир, диизобутиловый эфир, гликольдиметиловый эфир, дигликольдиметиловый эфир, диоксан и тетрагидрофуран (ТГФ). Предпочтительно в способе согласно изобретению применяются простые эфиры, более предпочтительно циклические простые эфиры и особенно
10 предпочтительно тетрагидрофуран. В другом предпочтительном варианте исполнения изобретения в качестве органического растворителя применяются спирты, в частности метанол.

Растворитель используется в массовом отношении к используемому аминонитрилу (ЭДДН и при необходимости ЭДМН) от 0,1:1 до 15:1. Концентрация смеси
15 аминонитрилов в растворе, в котором проводится гидрирование, должна была выбираться таким образом, чтобы можно было устанавливать подходящую скорость подачи или соответственно время пребывания. Предпочтительно следует смешивать аминонитрил с растворителем до концентрации от 10 до 50% масс. Например, в
20 пересчете на особенно предпочтительные растворители метанол или тетрагидрофуран является благоприятным использовать аминонитрил в количестве от 20 до 40% масс., относительно количества растворителя.

Если присутствует вода, то доля воды в растворе лежит в области от 0 до 70% масс., предпочтительно от 10 до 50% масс. При этом данные для количества воды относят к
25 количеству смеси аминонитрил - вода.

При необходимости в растворе, в котором проводится гидрирование, дополнительно могут содержаться добавки. Принципиально, в качестве добавок принимаются в расчет гидроксиды, такие как гидроксиды щелочных металлов,
30 алкоголяты, амиды, амины. Предпочтительно в качестве добавок подходят амины, предпочтительно ЭДА или аммиак, особенно ЭДА. Кроме того, в растворе могут также дополнительно содержаться кислые добавки, такие как, например, силикаты. Эти вещества могут добавляться в чистом виде или растворенными в растворителе. Предпочтительно способ согласно изобретению осуществляется с использованием
35 добавок.

В качестве катализаторов для гидрирования нитрильной функциональной группы до амина могут использоваться катализаторы, которые в качестве активного химического элемента содержат один или несколько элементов 8-ой побочной
40 подгруппы периодической системы (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), предпочтительно Fe, Co, Ni, Ru или Rh, особенно предпочтительно Co или Ni. Сюда включаются так называемые скелетные катализаторы (также обозначаемые как катализаторы типа Ренея (Raney®); далее также катализаторы Ренея), которые получают выщелачиванием (активацией) сплава из металла с каталитической
45 активностью при гидрировании и другого компонента (предпочтительно алюминия Al). Катализаторы могут дополнительно содержать один или несколько промоторов. В предпочтительном варианте исполнения в способе согласно изобретению используются катализаторы Ренея, предпочтительно катализаторы кобальт Ренея или никель Ренея и особенно предпочтительно катализатор кобальт Ренея, промотированный по меньшей мере одним из элементов, таким как Cr, Ni
50 или Fe, или катализатор никель Ренея, промотированный по меньшей мере одним из элементов, таким как Mo, Cr или Fe.

Катализаторы могут использоваться как сплошные катализаторы или быть нанесены на носитель. В качестве носителей пригодны для использования предпочтительно оксиды металлов, такие как Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , смеси оксидов металла или углерода (активированного угля, сажи, графита).

Оксидные катализаторы перед использованием активируются за пределами реактора или в реакторе путем восстановления оксида металла в газовом потоке, содержащем водород, при повышенной температуре. Если катализатор активируют за пределами реактора, то затем осуществляется пассивирование газовым потоком, содержащим кислород, или внедрение в инертный материал, чтобы предотвратить неконтролируемое окисление на воздухе и сделать возможным безопасное обращение с катализатором. В качестве инертных материалов могут применяться органические растворители, такие как спирты или даже вода или амин, предпочтительно продукт реакции. Исключение при активировании представляют скелетные катализаторы, которые могут активироваться при выщелачивании водными основаниями, как, например, описано в европейской заявке на патент EP-A 1209146.

В зависимости от проводимого процесса (суспензионное гидрирование, гидрирование в псевдооживленном слое, гидрирование на неподвижном катализаторе) катализаторы используются в виде порошка, мелко раздробленными или в виде формованных изделий (предпочтительно экструдата или таблеток).

Особенно предпочтительными катализаторами для неподвижного слоя являются предложенные в европейской заявке на патент EP-A 1742045 сплошные контактные кобальтовые катализаторы, промотированные Mn, P или щелочными металлами (Li, Na, K, Rb, Cs). Каталитически активная масса этих катализаторов до восстановления водородом имеет следующий состав: от 55 до 98% масс, особенно от 75 до 95% масс. кобальта, от 0,2 до 15% масс. фосфора, от 0,2 до 15% масс. марганца и от 0,05 до 5% масс. щелочного металла, в частности натрия, в каждом из случаев рассчитанных как оксиды.

Другими подходящими катализаторами являются катализаторы, предложенные в европейской заявке на патент EP-A 963975, у которых активная каталитическая масса до обработки водородом содержит от 22 до 40% масс. ZrO_2 , от 1 до 30% масс. кислородсодержащих соединений меди, рассчитанных как CuO , от 15 до 50% масс. кислородсодержащих соединений никеля, рассчитанных как NiO , причем мольное соотношение Ni:Cu больше 1, от 15 до 50% масс. кислородсодержащих соединений кобальта, рассчитанных как CoO , от 0 до 10% масс. кислородсодержащих соединений алюминия и/или марганца, рассчитанных как Al_2O_3 или MnO_2 и не содержит кислородсодержащих соединений молибдена, как например, предложенный в этом документе катализатор А со следующим составом: 33% масс. Zr, рассчитанного как ZrO_2 , 28% масс. Ni, рассчитанного как NiO , 11% масс. Cu, рассчитанной как CuO и 28% масс. Co, рассчитанного как CoO .

Кроме того, подходящими катализаторами являются катализаторы, предложенные в европейской заявке на патент EP-A 696572, у которых активная каталитическая масса до обработки водородом содержит от 20 до 85% масс. ZrO_2 , от 1 до 30% масс. кислородсодержащих соединений меди, рассчитанных как CuO , от 30 до 70% масс. кислородсодержащих соединений никеля, рассчитанных как NiO , от 0,1 до 5% масс. кислородсодержащих соединений молибдена, рассчитанных как MoO_3 , а также от 0 до 10% масс. кислородсодержащих соединений алюминия и/или марганца, рассчитанных как Al_2O_3 или MnO_2 . Пример конкретного предлагаемого в этой публикации катализатора имеет следующий состав: 31,5% масс. ZrO_2 , 50% масс. NiO ,

17% масс. CuO и 1,5% масс. MoO₃. Также подходящими являются описываемые в международной заявке WO-A-99/44984 катализаторы, содержащие (а) железо или соединения на основе железа или их смеси, (b) от 0,001 до 0,3% масс., в пересчете на (а), промоторов на основе 2, 3, 4 или 5 элементов из следующей группы: Al, Si, Zr, Ti, V, (с) от 0 до 0,3% масс., в пересчете на (а), соединения на основе щелочного и/или щелочноземельного металла, а также (d) от 0,001 до 1% масс., в пересчете на (а), марганца.

Для суспензионного способа предпочтительно используются катализаторы Ренея. В качестве катализаторов Ренея изготавливают активные катализаторы, имеющие вид «губчатого металла», из бинарного сплава (никеля, железа, кобальта с алюминием или кремнием), удаляя растворением в кислоте или щелочи второй компонент. Остатки первоначального второго компонента часто обладают синергетическим действием.

Используемые в способе согласно изобретению катализаторы Ренея получают предпочтительно исходя из сплава кобальта или никеля, особенно предпочтительно кобальта, с другим компонентом сплава, который растворим в щелочах. В качестве такого растворимого компонента сплава предпочтительно применяется алюминий, но могут также применяться и другие компоненты, такие как цинк или кремний или смеси таких компонентов.

Для активирования катализатора Ренея растворимый компонент сплава полностью или частично экстрагируется щелочью, для чего может применяться, например, водный раствор едкого натра. После этого катализатор может быть промыт, например, водой или органическим растворителем.

В катализаторе могут присутствовать один или несколько других элементов в качестве промоторов. Примерами промоторов являются металлы побочных подгрупп IB, VIB и/или VIII периодической системы, такие как хром, железо, молибден, никель, медь и т.д.

Активирование катализатора при помощи выщелачивания растворимого компонента (обычно алюминия) может происходить или в самом реакторе или перед помещением в реактор. Предварительно активированные катализаторы являются чувствительными к воздуху и пирофорными и поэтому, как правило, хранятся и подвергаются манипуляциям под защитой среды, такой как, например, вода, органический растворитель или вещество, которое присутствует в реакции согласно изобретению (растворитель, исходное вещество, продукт), либо их внедряют в органическое соединение, которое является твердым при комнатной температуре.

В предпочтительном варианте исполнения изобретения используется скелетный катализатор - кобальт Ренея, который был получен из сплава Co/Al выщелачиванием водным раствором гидроксида щелочного металла, например водным едким натром, и последующей промывкой водой, и который предпочтительно содержит в качестве промоторов по меньшей мере один из следующих элементов: Fe, Ni или Cr.

Такие катализаторы, помимо кобальта, обычно содержат: 1-30% масс. Al, особенно 2-12% масс. Al, наиболее предпочтительно 3-6% масс. Al, 0-10% масс. Cr, особенно 0,1-7% масс. Cr, наиболее предпочтительно 0,5-5% масс. Cr, в частности 1,5-3,5% масс. Cr, 0-10% масс. Fe, особенно 0,1-3% масс. Fe, наиболее предпочтительно 0,2-1% масс. Fe и/или 0-10% масс. Ni, особенно 0,1-7% масс. Ni, наиболее предпочтительно 0,5-5% масс. Ni, в частности 1-4% масс. Ni, причем все массовые величины относятся к общему весу катализатора.

В качестве катализатора в способе согласно изобретению может быть благоприятным, например, использование скелетного кобальтового катализатора

«Raney 2724» фирмы W.R.Grace & Co. Этот катализатор имеет следующий состав:

Al: 2-6% масс., Co: $\geq 86\%$ масс., Fe: 0-1% масс., Ni: 1-4% масс., Cr: 1,5-3,5% масс.

Также согласно изобретению может применяться скелетный никелевый катализатор, который был получен из сплава Ni/Al выщелачиванием водным раствором гидроксида щелочного металла, например водным едким натром, и последующей промывкой водой, и который предпочтительно содержит в качестве промоторов по меньшей мере один из следующих элементов: Fe или Cr.

Такие катализаторы, помимо никеля, обычно еще содержат: 1-30% масс. Al, особенно 2-20% масс. Al, наиболее предпочтительно 5-14% масс. Al,

0-10% масс. Cr, особенно 0,1-7% масс. Cr, наиболее предпочтительно 1-4% масс. Cr и/или

0-10% масс. Fe, особенно 0,1-7% масс. Fe, наиболее предпочтительно 1-4% масс. Fe, причем все массовые величины относятся к общему весу катализатора.

В качестве катализатора в способе согласно изобретению может быть благоприятным, например, использование скелетного никелевого катализатора A 4000 фирмы Johnson Matthey. Этот катализатор имеет следующий состав:

Al: $\leq 14\%$ масс., Ni: $\geq 80\%$ масс., Fe: 1-4% масс., Cr: 1-4% масс.

При необходимости, катализаторы при снижающейся активности и/или селективности могут быть регенерированы известными специалистам методами, такими как, например, опубликованные в международной заявке WO 99/33561 и цитируемых в ней публикациях.

Регенерация катализатора может проводиться непосредственно в реакторе (in situ) или с извлечением катализатора (ex situ). При способах с неподвижным слоем катализатора предпочтительна регенерация in situ, при суспензионных способах предпочтительно, когда часть катализатора непрерывно или периодически извлекается, регенерируется ex situ и возвращается в реакцию.

Температуры, при которых осуществляется способ согласно изобретению, лежат в области от 40 до 150°C, предпочтительно от 70 до 140°C, особенно от 80 до 130°C.

Преобладающая величина давления при гидрировании составляет, как правило, от 5 до 300 бар, предпочтительно от 30 до 250 бар, особенно предпочтительно от 40 до 160 бар.

В предпочтительном варианте исполнения ЭДДН или соответственно смесь аминитрилов, содержащая ЭДДН, подается со скоростью гидрирования, которая не превышает скорость, при которой ЭДДН, а при необходимости и остальные компоненты смеси аминитрилов, вступают в реакцию с водородом при гидрировании.

Скорость подачи предпочтительно должна быть установлена так, чтобы достигалось квази полное превращение. На нее оказывают влияние температура, давление, вид смеси, количество и вид катализатора, реакционная среда, качество перемешивания содержимого реактора, время пребывания и т.д.

В способе согласно изобретению применяется один (или несколько) растворителей, причем растворитель предварительно полностью смешивается с ЭДДН или смесью аминитрилов. Полученный раствор, который при необходимости может содержать также добавки, подается затем в реакционный сосуд, содержащий катализатор. В качестве альтернативы часть количества растворителя может также добавляться в реакционный сосуд отдельно от раствора, который содержит ЭДДН, растворитель и при необходимости добавку. При необходимости добавка дозируется отдельно или же растворенной в части растворителя.

При необходимости ЭДДН подается в виде водного раствора, а органический растворитель, с добавками или без них, подается отдельно.

При необходимости, например, при проведении полунепрерывного процесса, часть растворителя может помещаться в реакционный сосуд вместе с катализатором, после чего прибавляется раствор. Обычно добавление содержащегося в растворе ЭДДН, а также при необходимости других содержащихся в растворе аминонитрилов, таких как ЭДМН, проводят со скоростью, которая не превышает скорость, с которой ЭДДН вступает в реакцию с водородом при гидрировании.

Способ согласно изобретению для получения ТЭТА гидрированием ЭДДН может проводиться в общепринятых, подходящих для катализа реакционных сосудах, по способам с неподвижным слоем катализатора, с псевдооживленным слоем катализатора, суспензионным способом непрерывно, полунепрерывно или периодическим способом. Для проведения гидрирования подходят реакционные сосуды, в которых возможно контактирование аминонитрила и катализатора с газообразным водородом под давлением.

Гидрирование при суспензионном способе проведения процесса может проводиться в реакторе с перемешиванием, в петлевом реакторе со струйным смешиванием, в сопловом реакторе со струйным смешиванием, в реакторе барботажного типа или в каскаде из одинаковых или различных реакторов такого типа. Для гидрирования на неподвижном слое катализатора возможно использование трубчатых реакторов, а также кожухотрубчатых реакторов.

В случае неподвижного слоя катализатора к нему подают аминонитрил снизу колонны или используя орошение. Однако предпочтительно используется суспензионный способ проведения процесса в полунепрерывном, а предпочтительно в непрерывном режиме.

Гидрирование нитрильной группы происходит с выделением тепла, которое, как правило, должно отводиться. Отведение тепла может осуществляться при помощи вмонтированных поверхностей теплообмена, охлаждающих рубашек или находящегося снаружи теплоносителя в циркуляционном контуре вокруг реактора. Реактор для гидрирования или каскад реакторов могут работать при прямом прохождении реакционной смеси. В качестве альтернативы возможен также циркуляционный режим работы, при котором часть выходящего из реактора потока веществ возвращается в зону реакции, предпочтительно без прежней обработки циркулирующих потоков. Тем самым может достигаться оптимальное разбавление реакционного раствора. В частности, циркулирующий поток может охлаждаться при помощи внешнего теплоносителя простым и экономичным способом, и таким образом, отводится теплота реакции. Таким образом, реактор также может работать в адиабатическом режиме, причем увеличение температуры реакционного раствора может ограничиваться при помощи охлажденного циркулирующего потока.

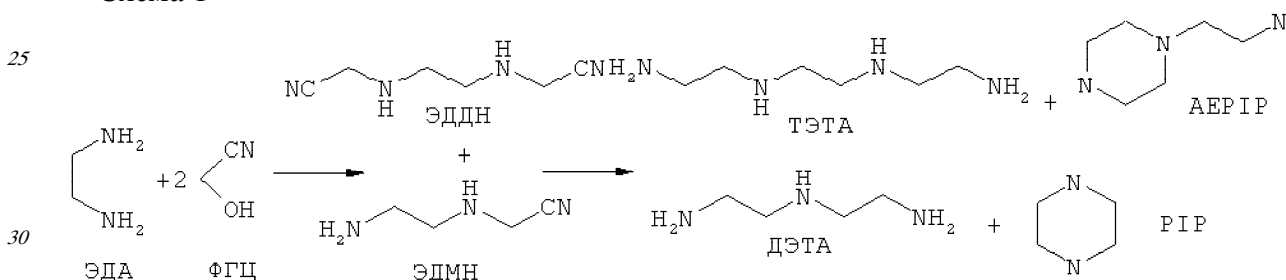
Поскольку тогда сам реактор не должен охлаждаться, то возможно простое и экономичное конструктивное решение. Альтернативный вариант представляет собой охлаждаемый кожухотрубный реактор (только в случае с неподвижным слоем катализатора). Также возможна комбинация обоих способов проведения процесса. При этом реактор с неподвижным слоем катализатора предпочтительно находится ниже по технологической цепочке, чем суспензионный реактор.

По способу согласно изобретению в качестве основного продукта получается линейный этиленамин ТЭТА (продукт-С₆) (1-й случай), а также другие этиленамины в качестве побочных продуктов. Если в способе согласно изобретению используется

смесь аминотриолов, содержащая ЭДДН и ЭДМН, то получают смесь этиленаминов, которая в качестве главных компонентов содержит оба линейных этиленамина ТЭТА и ДЭТА (продукт-С6 и продукт-С4) (2-й случай), а также другие этиленамины в качестве побочных продуктов.

Побочные продукты в обоих случаях могут быть как линейными, так и циклическими этиленаминами или другими побочными продуктами. В качестве важнейшего циклического побочного продукта в 1-м случае образуется АЕРір (побочный продукт-С6). Соотношение ТЭТА к АЕРір в продукте обычно находится в пределах между 3:1 и 20:1. Это соотношение может регулироваться, например, выбором растворителя, катализатора, количеством воды и/или внесением добавки. В 1-ом случае (линейным) побочным продуктом также является ДЭТА. В качестве побочных реакций присутствуют реакции разложения, которые, однако, могут быть управляемы и сведены к минимуму, в частности, путем выбора растворителя, скорости прибавления, чистотой исходных соединений и/или катализатора. Во 2-ом случае другим важным циклическим побочным продуктом выступает Рір (побочный продукт-С4), который в основном образуется из ЭДМН. Относительно образования и регулирования соотношения ДЭТА к Рір справедливы те же высказывания, как и в случае соотношения ТЭТА и АЕРір. Способ согласно изобретению поясняется на следующей Схеме 1 на примере 2-го случая, при котором ЭДДН и ЭДМН получают совместно, например, исходя из ФЦГ.

Схема 1



Во втором случае понятие «смесь этиленаминов» применяется потому, что продукт реакции содержит в качестве главных компонентов два линейных этиленамина (ТЭТА и ДЭТА), в то время как в первом случае в качестве главного продукта присутствует только один линейный этиленамин (ТЭТА). Следовательно, выше- или нижеприведенные побочные продукты для определения термина в обоих этих случаях не учитываются.

В первом случае получают ТЭТА с селективностью предпочтительно $\geq 70\%$ масс., в частности, $\geq 85\%$ масс., особенно предпочтительно $> 90\%$ масс., в пересчете на используемое количество ЭДДН. Во втором случае соотношение исходного ЭДДН и ЭДМН, в принципе, после гидрирования сохраняется в соответствующих продуктах ТЭТА и ДЭТА.

Под термином «другой этиленамин» в рамках данного изобретения следует понимать любое соединение, имеющее углеводородный фрагмент, отличающееся от ТЭТА (1-й случай) или от ТЭТА и ДЭТА (2-й случай), которое содержит по меньшей мере два этиленовых структурных фрагмента и по меньшей мере две функциональные группы, причем функциональные группы представляют собой первичную, вторичную или третичную аминогруппы. Под другими этиленаминами в рамках данного изобретения следует понимать также циклические соединения, такие как, например, пиперазин (Рір), а также его производные. Также под другим этиленамином следует понимать этилендиамин (ЭДА). Другими этиленаминами являются, в частности,

диэтилентриамин (ДЭТА; только в 1-м случае), пиперазин (Pip), аминоэтиленпиперазин (AEPip) или тетраэтиленпентаамин (ТЭПА).

По окончании гидрирования полученный продукт (ТЭТА или смесь этиленаминов) при необходимости может далее очищаться, например, посредством отделения от растворителя и/или катализатора известными специалистам методами. В частности, основные продукты (ТЭТА и при необходимости ДЭТА) могут совместно или по отдельности выделяться из продуктов реакции известными специалистам способами. Если оба основных продукта выделяются совместно, например, перегонкой, то далее они оба могут быть разделены на отдельные продукты. Таким образом, в конечном счете получают чистый ТЭТА и чистый ДЭТА. Другие примеси, побочные продукты или остальные этиленамины, такие как ТЭПА или Pip, также могут быть отделены от соответствующего продукта с использованием известных специалистам методов. При необходимости ТЭТА также может быть выделен совместно с небольшими количествами образовавшихся диаминоэтилпиперазина или пиперазинилэтилэтилендиамина.

В предпочтительном варианте исполнения способ согласно изобретению осуществляется с применением тетрагидрофурана или метанола как растворителей. Температура при гидрировании составляет предпочтительно от 80 до 140°C, давление предпочтительно от 40 до 120 бар. Предпочтительно гидрирование проводится в присутствии ЭДА и/или при необходимости аммиака.

Нижеследующие примеры поясняют способ согласно изобретению. Значения долей вещества, если не указано другое, приведены в % масс. Добавленный внутренний стандарт, диметилловый эфир диэтиленгликоля (ДЭГДМЭ), позволяет проводить количественную оценку продуктов при определении случайно образующихся летучих продуктов разложения. Количественная оценка проводится при помощи газовой хроматографии (ГХ), причем к каждой отобранной пробе для гомогенизации добавляется метанол.

Примеры

Общая методика синтеза формальдегидциангидрина (ФЦГ)

Вариант а)

В реакционный сосуд объемом 6 л, снабженный пропеллерной мешалкой, помещают 6000 г (60 моль) формальдегида (30%) и при помощи раствора едкого натра (1 моль/л) доводят уровень рН до 5,5. В течение 2,5 часов вводят 1661 г (61,2 моль) газообразной синильной кислоты через обогреваемую U-образную трубку, введенную ниже уровня мешалки, при этом поддерживается температура реакционной смеси на уровне 30°C, а показатель рН на уровне 5,5. Через 30 минут последующего перемешивания уровень рН с помощью серной кислоты (50%-ной) доводят до величины 2,5. Соответствующий объем определяется титрованием по методу Либиха.

Вариант б)

В реакционный сосуд объемом 6 л, снабженный пропеллерной мешалкой, помещают 7000 г (70 моль) формальдегида (30%) и при помощи раствора едкого натра (1 моль/л) доводят уровень рН до 5,5. В течение 3 часов вводят 1938 г (71,4 моль) газообразной синильной кислоты через нагретую до 50°C U-образную трубку, введенную ниже уровня мешалки, при этом поддерживается температура реакционной смеси на уровне 30°C, а показатель рН на уровне 5,5. Через 10 минут последующего перемешивания уровень рН с помощью серной кислоты (50%-ной) доводят до величины 2,5. Чтобы отделить низкокипящие фракции, в частности, синильную кислоту, реакционную массу по окончании реакции подвергают перегонке на

роторном испарителе типа «Sambay» (как описано в издании «Chemie Ingenieur Technik», Vol.27, стр. 257-261) (при 1 мбар, и 30°C). Титрованием по методу Либиха определяется соответствующее содержание и при необходимости добавкой воды устанавливается содержание 43-44% или 67% ФЦГ.

5 Пример 1:

Формальдегидциангидрин

ФЦГ получают по общей методике согласно варианту а).

Этилендиаминдиацетонитрил

10 В реакционный сосуд объемом 2 л помещают 536,5 г (4 моль) ФЦГ (42,5%) и при охлаждении льдом и при температуре не выше 35°C в течение 2 часов прикалывают 132 г (2,2 моль) этилендиамина. Реакционная масса изменяет окраску от светло-желтой до оранжевой, а затем до коричневой. После непродолжительного последующего перемешивания свободная синильная кислота удаляется отгонкой с азотом (титрование по Фольгарду). Согласно титрованию по методу Либиха
15 получается степень превращения ФЦГ в 97,2%.

Триэтилететрамин

а) Полученный продукт гидрируют в соответствии с полунепрерывным способом.

20 При этом в автоклав объемом 270 мл помещают 3,25 г промотированного хромом катализатора кобальта Ренея, а также 15 мл ТГФ. Автоклав нагревают до 120°C и нагнетают водород до суммарного давления в 100 бар. В течение 120 минут добавляют смесь, состоящую из 13,8 г неочищенного раствора ЭДДН, 13,8 г внутреннего стандарта, а также 4,2 г воды, в 106 г ТГФ. Реакционную смесь
25 перемешивают следующие 60 минут при условиях реакции. Выгружаемую массу гомогенизируют, добавляя метанол. Селективность составляет 28% по АЕРip, а также 30% по ТЭТА. Также обнаруживаются 4% масс. продукта-С4 (Рip+ДЭТА).

б) Аналогичный продукт также гидрируют в соответствии с полунепрерывным
30 способом. При этом в автоклав объемом 270 мл помещают 3,25 г промотированного хромом катализатора кобальта Ренея, а также 15 мл ТГФ и 5,4 г ЭДА. Автоклав нагревают до 120°C и нагнетают водород до суммарного давления в 100 бар. В течение 120 минут добавляют смесь, состоящую из 13,8 г неочищенного раствора ЭДДН, 13,8 г внутреннего стандарта, а также 4,2 г воды, в 106 г ТГФ. Реакционную
35 смесь перемешивают следующие 60 минут при условиях реакции. Выгружаемую массу гомогенизируют, добавляя метанол. Селективность составляет 12% по АЕРip, а также 43% по ТЭТА. Также обнаруживаются 4% масс. продукта-С4 (Рip+ДЭТА).

40 В сравнении с примером 1а обнаруживается положительное влияние ЭДА на образование ТЭТА.

Пример 2:

Формальдегидциангидрин

ФЦГ получают по общей методике согласно варианту б).

Этилендиаминдиацетонитрил

45 В реакционный сосуд объемом 2 л помещают 132 г (2,2 моль) этилендиамина и при охлаждении льдом и при температуре не выше 30°C в течение 2 часов прикалывают 511,2 г (4 моль) ФЦГ (44,6%). Через 4,5 часа последующего перемешивания сливают раствор светло-желтого цвета. Согласно титрованию по методу Либиха получается степень превращения ФЦГ в 99,2%. Реакционная смесь
50 содержит 0,11% свободной синильной кислоты (определено титрованием по Фольгарду). Титрованием получают величину выхода ЭДДН в 91,7%, в пересчете на использованный ФЦГ. ЭДМН не может быть определен титрованием.

Принимая, что из прореагировавшего этилендиамина, который не превратился в ЭДДН, образуется ЭДМН, суммарный выход смеси аминонитрилов получается равным 95,7%, а следовательно, выход ЭДМН составляет 4%.

Триэтилететрамин

5 а) Полученный продукт гидрируют в соответствии с полунепрерывным способом. При этом в автоклав объемом 270 мл помещают 3,25 г промотированного хромом катализатора кобальта Ренея, а также 15 мл ТГФ. Автоклав нагревают до 120°С и нагнетают водород до суммарного давления в 100 бар. В течение 120 минут
10 добавляют смесь, состоящую из 13,8 г неочищенного раствора ЭДДН, 13,8 г внутреннего стандарта, а также 4,2 г воды, в 106 г ТГФ. Реакционную смесь перемешивают следующие 60 минут при условиях реакции. Выгружаемую массу гомогенизируют, добавляя метанол. Селективность составляет 27% по АЕРip, а также 47% по ТЭТА. Также обнаруживаются 8% масс. продуктов-С4.

15 Обнаруживается, что при удалении низкокипящих веществ после синтеза ФЦГ может достигаться явно лучший выход этиленаминов. При избытке ЭДА в синтезе ЭДДН образуется ЭДМН, который гидрируется до продуктов-С4 ДЭТА и Рip.

б) Аналогичный продукт также гидрируют в соответствии с полунепрерывным
20 способом. При этом в автоклав объемом 270 мл помещают 3,25 г промотированного хромом катализатора кобальта Ренея, а также 15 мл ТГФ и 13,5 г ЭДА. Автоклав нагревают до 120°С и нагнетают водород до суммарного давления в 100 бар. В течение 120 минут добавляют смесь, состоящую из 13,8 г неочищенного раствора ЭДДН, 13,8 г внутреннего стандарта, а также 4,2 г воды, в 106 г ТГФ. Реакционную
25 смесь перемешивают следующие 60 минут при условиях реакции. Выгружаемую массу гомогенизируют, добавляя метанол. Селективность составляет 8% по АЕРip, а также 82% по ТЭТА. Также обнаруживаются 16% масс. продукта-С4.

Добавкой ЭДА в варианте 2 б) достигают того, что образуется больше линейного
30 ТЭТА. Также обнаруживается рост количества продуктов-С4, который основывается на конденсации ЭДА. Под величиной, относящейся к % масс. продукта-С4 принимают во внимание увеличение массы при конденсации ЭДА.

Пример 3:

Формальдегидциангидрин

35 ФЦГ получают по общей методике согласно варианту б).

Этилендиаминдиацетонитрил

В реакционный сосуд объемом 2 л помещают 132 г (2,2 моль) этилендиамина и при
охлаждении льдом и при температуре не выше 30°С в течение 2 часов
40 прикалывают 340,8 г (4 моль) ФЦГ (67%). Через 3 часа последующего перемешивания сливают раствор желтого цвета. Согласно титрованию по методу Либиха степень превращения ФЦГ составляет 99,5%. Реакционная смесь содержит 0,08% свободной синильной кислоты (определено титрованием по Фольгарду). Титрованием получают величину выхода ЭДДН в 82,9%, в пересчете на использованный ФЦГ. ЭДМН не
45 может быть определен титрованием. Принимая, что из прореагировавшего этилендиамина, который не превратился в ЭДДН, образуется ЭДМН, суммарный выход смеси аминонитрилов получается равным 90,5%, а следовательно, выход ЭДМН составляет 8%.

50 Триэтилететрамин

а) Полученный продукт гидрируют в соответствии с полунепрерывным способом. При этом в автоклав объемом 270 мл помещают 3,25 г промотированного хромом катализатора кобальта Ренея, а также 15 мл ТГФ. Автоклав нагревают до 120°С и

нагнетают водород до суммарного давления в 100 бар. В течение 120 минут добавляют смесь, состоящую из 13,8 г неочищенного раствора ЭДДН, 13,8 г внутреннего стандарта, а также 10 г воды, в 106 г ТГФ. Реакционную смесь перемешивают следующие 60 минут при условиях реакции. Выгружаемую массу гомогенизируют, добавляя метанол. Селективность составляет 10% по АЕРip, а также 69% по ТЭТА. Дополнительно получается 13% продуктов-С4 (Рip и ДЭТА).

По сравнению с примером 2а было добавлено большее количество воды. При избытке ЭДА в синтезе ЭДДН образуется ЭДМН, который гидрируется до продуктов-С4 ДЭТА и Рip.

б) Полученный продукт гидрируют в соответствии с полунепрерывным способом. При этом в автоклав объемом 270 мл помещают 3,25 г промотированного хромом катализатора кобальта Ренея, а также 15 мл ТГФ и 13,5 г ЭДА. Автоклав нагревают до 120°C и нагнетают водород до суммарного давления в 100 бар. В течение 120 минут добавляют смесь, состоящую из 13,8 г неочищенного раствора ЭДДН, 13,8 г внутреннего стандарта, а также 10 г воды, в 106 г ТГФ. Реакционную смесь перемешивают следующие 60 минут при условиях реакции. Выгружаемую массу гомогенизируют, добавляя метанол. Селективность составляет 5% по АЕРip, а также 76% по ТЭТА. Дополнительно получается 16% продуктов-С4.

Добавкой ЭДА достигают того, что образуется больше линейного ТЭТА. Также обнаруживается рост количества продуктов-С4, который основывается на конденсации ЭДА.

с) Полученный продукт гидрируют в соответствии с полунепрерывным способом. При этом в автоклав объемом 270 мл помещают 3,25 г промотированного хромом катализатора кобальта Ренея, а также 15 мл ТГФ. Автоклав нагревают до 120°C и нагнетают водород до суммарного давления в 100 бар. В течение 120 минут добавляют смесь, состоящую из 13,8 г неочищенного раствора ЭДДН и 13,8 г внутреннего стандарта, в 106 г ТГФ. Реакционную смесь перемешивают следующие 60 минут при условиях реакции. Выгружаемую массу гомогенизируют, добавляя метанол. Селективность составляет 9% по АЕРip, а также 76% по ТЭТА. Дополнительно были получены 12% продуктов-С4 (Рip и ДЭТА).

В сравнении с примером 3а отказались от дополнительной добавки воды, что положительно сказалось на выходе ТЭТА.

Пример 4:

Формальдегидциангидрин

ФЦГ получают по общей методике согласно варианту б).

Этилендиаминдиацетонитрил

В реакционный сосуд объемом 2 л помещают 132 г (2,2 моль) этилендиамина и при охлаждении льдом и при температуре не выше 50°C в течение 35 минут прикалывают 340,8 г (4 моль) ФЦГ (67%). Через 1 час последующего перемешивания сливают почти прозрачный раствор. Согласно титрованию по методу Либиха степень превращения ФЦГ составляет 99,2%. Реакционная смесь содержит 0,07% свободной синильной кислоты (определено титрованием по Фольгарду). Титрованием получают величину выхода ЭДДН в 87,7%, в пересчете на использованный ФЦГ. ЭДМН не может быть определен титрованием. Принимая, что из прореагировавшего этилендиамина, который не превратился в ЭДДН, образуется ЭДМН, суммарный выход смеси аминитрилов получается равным 93%, а следовательно, выход ЭДМН составляет 5%.

Триэтилететрамин

а) Полученный продукт гидрируют в соответствии с полунепрерывным способом. При этом в автоклав объемом 270 мл помещают 3,25 г промотированного хромом катализатора кобальта Ренея, а также 15 мл ТГФ. Автоклав нагревают до 120°C и нагнетают водород до суммарного давления в 100 бар. В течение 120 минут добавляют смесь, состоящую из 13,8 г неочищенного раствора ЭДДН и 13,8 г внутреннего стандарта, в 106 г ТГФ. Реакционную смесь перемешивают следующие 60 минут при условиях реакции. Выгружаемую массу гомогенизируют, добавляя метанол. Селективность составляет 10% по АЕРip, а также 76% по ТЭТА. Дополнительно получается 11% продуктов-С4 (Рip и ДЭТА).

Эксперимент 4а подтверждает результат, полученный в 3с. Здесь также при избытке ЭДА в синтезе ЭДДН выход продуктов-С4 (ДЭТА и Рip) составляет приблизительно 11%.

б) Полученный продукт гидрируют в соответствии с полунепрерывным способом. При этом в автоклав объемом 270 мл помещают 3,25 г промотированного хромом катализатора кобальта Ренея, а также 15 мл ТГФ и 13,5 г ЭДА. Автоклав нагревают до 120°C и нагнетают водород до суммарного давления в 100 бар. В течение 120 минут добавляют смесь, состоящую из 13,8 г неочищенного раствора ЭДДН и 13,8 г внутреннего стандарта, в 106 г ТГФ. Реакционную смесь перемешивают следующие 60 минут при условиях реакции. Выгружаемую массу гомогенизируют, добавляя метанол. Селективность составляет 4% по АЕРip, а также 80% по ТЭТА. Дополнительно получается 15% продуктов-С4.

В примере 4б подтверждается, что при гидрировании в присутствии ЭДА и пониженного количества воды образование АЕРip может существенно подавляться. Содержание продуктов-С4, равное 15%, является обычным при существующем избытке ЭДА в синтезе ЭДДН, а также ЭДА при гидрировании.

Пример 5:

Формальдегидциангидрин

ФЦГ получают по общей методике согласно варианту б).

Этилендиаминдиацетонитрил

В реакционный сосуд объемом 2 л помещают 180 г (3 моль) ЭДА и при охлаждении льдом и при температуре не выше 50°C в течение 1 часа прикалывают 511,2 г (6 моль) ФЦГ (67%). Через 1,5 часа последующего перемешивания сливают светло-желтый раствор. Согласно титрованию по методу Либиха степень превращения ФЦГ составляет 99,2%. Реакционная смесь содержит 0,02% свободной синильной кислоты (определено титрованием по Фольгарду). Титрованием получают величину выхода ЭДДН в 92,6%, в пересчете на использованный ФЦГ. ЭДМН не может быть определен титрованием. Принимая, что из прореагировавшего этилендиамина, который не превратился в ЭДДН, образуется ЭДМН, суммарный выход смеси аминитрилов получается равным 94,5%, а следовательно, выход ЭДМН составляет 2%.

Триэтилететрамин

а) Полученный продукт гидрируют в соответствии с полунепрерывным способом. При этом в автоклав объемом 270 мл помещают 3,25 г промотированного хромом катализатора кобальта Ренея, а также 15 мл ТГФ. Автоклав нагревают до 120°C и нагнетают водород до суммарного давления в 100 бар. В течение 120 минут добавляют смесь, состоящую из 13,8 г неочищенного раствора ЭДДН и 13,8 г внутреннего стандарта, в 106 г ТГФ. Реакционную смесь перемешивают следующие 60 минут при условиях реакции. Выгружаемую массу гомогенизируют, добавляя метанол.

Селективность составляет 10% по АЕРip, а также 77% по ТЭТА. Дополнительно получается 3% продуктов-С4 (Рip и ДЭТА).

Обнаруживается, что при использовании половины эквимольного количества ЭДА при синтезе ЭДДН содержание продуктов-С4 после гидрирования составляет
5 лишь 3%.

б) Полученный продукт гидрируют в соответствии с полунепрерывным способом. При этом в автоклав объемом 270 мл помещают 3,25 г промотированного хромом катализатора кобальта Ренея, а также 15 мл ТГФ и 13,5 г ЭДА. Автоклав нагревают
10 до 120°C и нагнетают водород до суммарного давления в 100 бар. В течение 120 минут добавляют смесь, состоящую из 13,8 г неочищенного раствора ЭДДН и 13,8 г внутреннего стандарта, в 106 г ТГФ. Реакционную смесь перемешивают следующие 60 минут при условиях реакции. Выгружаемую массу гомогенизируют, добавляя метанол. Селективность составляет 6% по АЕРip, а также 82% по ТЭТА. Дополнительно
15 получается 7% продуктов-С4.

В этом примере содержание продуктов-С4 явно составляет меньшую величину, чем в примере 4б.

Вышеприведенные примеры показывают, что качество используемого ФЦГ оказывает влияние на продолжительность реакции и цвет продуктов реакции при
20 получении ЭДДН. К тому же при последующем гидрировании достигается более высокая селективность, если ФЦГ очищается перегонкой. Кроме того, внесением добавок добиваются положительного влияния на селективность по отношению к линейным этиленаминам. Также показывается влияние количества воды на
25 образование линейного ТЭТА.

Пример 6:

Формальдегидциангидрин

ФЦГ получают по общей методике согласно варианту б).

30 Этилендиаминдиацетонитрил

В реакционный сосуд объемом 2 л помещают 132,2 г (2,2 моль) ЭДА и при охлаждении льдом и при температуре не выше 50°C в течение 35 минут прикалывают 340,8 г (4 моль) ФЦГ (67%). Через 1 час последующего перемешивания сливают почти прозрачный раствор. Согласно титрованию по методу Либиха степень
35 превращения ФЦГ составляет 99,2%. Реакционная смесь содержит 0,07% свободной синильной кислоты (определено титрованием по Фольгарду). Титрованием получают величину выхода ЭДДН в 87,7%, в пересчете на использованный ФЦГ. ЭДМН не может быть определен титрованием. Принимая, что из прореагировавшего
40 этилендиамина, который не превратился в ЭДДН, образуется ЭДМН, суммарный выход смеси аминонитрилов получается равным 93%, а следовательно, выход ЭДМН составляет 5%.

Триэтилентетрамин

Последующее гидрирование полученного выше раствора проводится непрерывным
45 способом в автоклаве объемом 270 мл с ограничителем потока и дисковой мешалкой. В него помещают 22 г промотированного хромом катализатора кобальта Ренея и непрерывно подают 20 NL водорода. В течение часа подается 4,5 г раствора ЭДДН совместно с 2 г внутреннего стандарта, 4,9 г ЭДА, а также 30 г ТГФ. Гидрирование
50 проводится при 120°C и давлении 100 бар. В течение промежутка времени, равного 26 ч, могут выделяться продукты, имеющие следующий средний состав: 2,6% масс. Рip, 19,5% масс. ДЭТА из продуктов-С4, а также 5,6% масс. АЕРip и 79,9% масс. ТЭТА из продуктов-С6. Относительно ЭДДН это соответствует выходу продуктов-С6 96%.

Пример 7:

Формальдегидциангидрин

ФЦГ получают по общей методике согласно варианту b).

Этилендиаминдиацетонитрил

5 В реакционный сосуд объемом 2 л помещают 120 г (2 моль) ЭДА и при охлаждении льдом и при температуре не выше 70°C в течение 30 минут прикалывают 340,8 г (4 моль) ФЦГ (67%). Через 1 час последующего перемешивания сливают прозрачный желто-оранжевый раствор. Согласно титрованию по методу Либиха степень
10 превращения ФЦГ составляет 99,3%. Реакционная смесь содержит 0,12% свободной синильной кислоты (определено титрованием по Фольгарду). Титрованием получают величину выхода ЭДДН в 91,6%, в пересчете на использованный ФЦГ. ЭДМН не может быть определен титрованием. Принимая, что из прореагировавшего
15 этилендиамина, который не превратился в ЭДДН, образуется ЭДМН, суммарный выход смеси аминонитрилов получается равным 94,3%, а следовательно, выход ЭДМН составляет 3%.

Триэтилететрамин

Последующее гидрирование полученного выше раствора проводится непрерывным
20 способом в автоклаве объемом 270 мл с ограничителем потока и дисковой мешалкой. В него помещают 22 г промотированного хромом катализатора кобальта Ренея и непрерывно подают 20 нл/мин водорода. В течение часа подается 4,5 г раствора ЭДДН совместно с 2 г внутреннего стандарта, 4,9 г ЭДА, а также 30 г ТГФ. Гидрирование проводится при 120°C и давлении 100 бар. В течение промежутка
25 времени, равного 26 ч, могут выделяться продукты, имеющие следующий средний состав: 2,4% масс. Рір, 13,2% масс. ДЭТА из продуктов-С4, а также 4,8% масс. АЕРір и 84,1% масс. ТЭТА из продуктов-С6. Относительно ЭДДН это соответствует выходу продуктов-С6 98%.

30 Пример 8: влияние нагрузки при гидрировании

В отдельной серии экспериментов было рассмотрено влияние только лишь на соотношение ТЭТА/АЕРір.

Формальдегидциангидрин

ФЦГ получают по общей методике согласно варианту a).

35 Этилендиаминдиацетонитрил

В реакционный сосуд объемом 2 л помещают 132,2 г (2,2 моль) ЭДА и при охлаждении льдом и при температуре не выше 35°C в течение 1,5 часов прикалывают 506,6 г (4 моль) ФЦГ (45%). Через 1 час последующего перемешивания
40 прибавляют еще 14,3 г (0,1 моль) ФЦГ (45%) и нагревают до 40°C. Согласно титрованию по методу Либиха степень превращения ФЦГ составляет 100%.

(Гидрирование ЭДДН при различных нагрузках)

В автоклав объемом 270 мл помещают 3,25 г (высушенного) промотированного хромом катализатора кобальта Ренея, а также 15 мл ТГФ. Автоклав нагревают до
45 120°C и нагнетают водород до суммарного давления в 200 бар. В течение определенного промежутка времени добавляют смесь, состоящую из 13,8 г полученного выше водного раствора ЭДДН, 13,8 г внутреннего стандарта, а также 4,2 г воды, в 106 г ТГФ. Реакционную смесь перемешивают следующие 60 минут при
50 условиях реакции. Через разные промежутки времени отбираются пробы, которые гомогенизируют, добавляя метанол. По окончании всего прибавления ЭДДН не обнаруживается.

Соотношение ТЭТА/АЕРір определяется соответственно через:

- а) 60 мин. прибавления: ТЭТА/АЕРip: 2,2,
- б) 180 мин. прибавления: ТЭТА/АЕРip: 3,3,
- с) 180 мин. прибавления: ТЭТА/АЕРip: 4,5.

При температуре гидрирования 80°C и времени прибавления 60 минут можно достигнуть соотношения ТЭТА/АЕРip, только лишь равного 1,3.

Пример 9 (аммиак в качестве добавки):

Для гидрирования в присутствии аммиака используется раствор ЭДДН, полученный в примере 7.

а) В автоклав объемом 270 мл помещают 3,25 г (высушенного) промотированного хромом катализатора кобальта Ренея, 15 мл ТГФ и 5,2 г ЭДА. Автоклав нагревают до 120°C и нагнетают водород до суммарного давления в 200 бар. В течение 60 минут добавляют 13,8 г полученного выше водного раствора ЭДДН (43% масс.), 13,8 г внутреннего стандарта, а также 4,2 г воды в 106 г ТГФ. Реакционную смесь перемешивают следующие 60 минут при условиях реакции. Через разные промежутки времени отбираются пробы, которые гомогенизируют, добавляя метанол. По окончании всего прибавления ЭДДН не обнаруживается. Через 60 минут после окончания гидрирования соотношение ТЭТА к АЕРip составляет 4,1. В другом эксперименте дополнительно к ЭДА добавляются 12 г аммиака. Тем самым смогли повысить это соотношение до 9,0.

б) В автоклав объемом 270 мл помещают 3,25 г (высушенного) промотированного хромом катализатора кобальта Ренея, 15 мл ТГФ и 12 г аммиака. Автоклав нагревают до 120°C и нагнетают водород до суммарного давления в 200 бар. В течение 60 минут добавляют 13,8 г полученного выше водного раствора ЭДДН (43% масс.), 13,8 г внутреннего стандарта, а также 4,2 г воды в 106 г ТГФ. Реакционную смесь перемешивают следующие 60 минут при условиях реакции. Через разные промежутки времени отбираются пробы, которые гомогенизируют, добавляя метанол. По окончании всего прибавления ЭДДН не обнаруживается. Через 60 минут после окончания гидрирования соотношение ТЭТА к АЕРip составляет 5,7.

Формула изобретения

1. Способ получения триэтилентетрамина (ТЭТА), при необходимости, в смеси с другими этиленаминами, при котором гидрируют этилендиаминдиацетонитрил (ЭДДН), при необходимости, в смеси с другими аминонитрилами, в частности этилендиаминмоноацетонитрилом (ЭДМН), в присутствии катализатора Ренея и растворителя, а давление составляет от 30 до 250 бар, и температура составляет от 40°C до 150°C.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что ЭДДН присутствует в виде смеси аминонитрилов, содержащей по меньшей мере 30 мас.% ЭДДН и по меньшей мере 5 мас.% ЭДМН.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве катализатора Ренея используется скелетный катализатор кобальт Ренея, который получали из сплава Co/Al выщелачиванием в водном растворе гидроксида щелочного металла, и который содержит в качестве промотора по меньшей мере один из следующих элементов: Fe, Ni или Cr.

4. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что в качестве растворителя используется вода и/или органический растворитель.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что в качестве растворителя используется тетрагидрофуран или метанол.

6. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что давление составляет от 40 до 160 бар и температура составляет от 70°C до 140°C.

7. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что в смеси аминонитрилов содержится от 10 до 25 мас.% ЭДМН.

5 8. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что после проведения гидрирования выделяют ТЭТА и/или диэтилентриамин (ДЭТА) и при необходимости другие этиленамины, которые содержатся в качестве побочных продуктов в каждом из полученных продуктов реакции.

10 9. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что ЭДДН и/или ЭДМН получают при взаимодействии этилендиамина (ЭДА) с формальдегидциангидрином (ФЦГ).

10. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что ЭДДН подается на гидрирование со скоростью, которая не превышает скорости, с которой ЭДДН вступает в реакцию с водородом при гидрировании.

15 11. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что гидрирование проводится в присутствии добавки.

12. Способ по п.11, отличающийся тем, что в качестве добавки применяются ЭДА или аммиак.

20 13. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что используется ЭДДН, который в значительной мере не содержит низкокипящих веществ.

25

30

35

40

45

50