



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116199589 A

(43) 申请公布日 2023.06.02

(21) 申请号 202211200876.1

(22) 申请日 2022.09.29

(71) 申请人 杭州恒海新材料科技有限公司

地址 311121 浙江省杭州市余杭区仓前街
道文一西路1378号1幢F116室

(72) 发明人 柯达 李光 李忠军 任浩军

(74) 专利代理机构 杭州中成专利事务所有限公
司 33212

专利代理师 金祺

(51) Int. Cl.

C07C 213/06 (2006.01)

C07C 217/08 (2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

N,N,N'-三甲基-N'-(3-氨基丙基)双(氨基乙基)醚的联产方法

(57) 摘要

本发明公开了一种联产N,N,N'-三甲基-N'-(3-氨基丙基)双(氨基乙基)醚(简称NE300)和双(2-二甲氨基乙基)醚(简称BDMAEE)的方法,本发明以硫酸、DMEA、丙烯腈、甲基乙醇胺为起始原料,过程主要为:硫酸酯的合成、N-(3-氨基丙基)-N-甲基乙醇胺的合成和NE300合成。本发明的整体反应具有安全、环保、成本低、工艺简单的特点,因此具有较好的应用前景,适合于工业化生产。

1. 联产N,N,N'-三甲基-N'-(3-氨基丙基)双(氨基乙基)醚和双(2-二甲氨基乙基)醚的方法,其特征在于包括以下步骤:

1)、硫酸酯的合成:

于搅拌条件下,向硫酸中滴加DMEA,滴加完毕后升温至130℃~190℃,并保温反应5~8h;得到酯化液;反应过程中生成的水被带出体系外;所述硫酸:DMEA=2.5~5.0:1的摩尔比;

2)、N-(3-氨基丙基)-N-甲基乙醇胺的合成:

于搅拌条件和50~70℃的条件下,向甲基乙醇胺滴加丙烯腈,滴加完毕后保温进行加成反应6~12h,得到加成反应液;甲基乙醇胺与丙烯腈的摩尔比为0.8~1.2:1;

将加成反应液转移至高压釜中,加入加氢催化剂,并通入氢气控制釜内压力为2.5~5.0Mpa,于50~120℃的温度反应6~12h,得到N-(3-氨基丙基)-N-甲基乙醇胺反应液;所述加氢催化剂的用量为加成反应液的3~10wt%;

将N-(3-氨基丙基)-N-甲基乙醇胺反应液进行固液分离,分离所得的固体为可回收利用的加氢催化剂,分离所得的液体经过精馏,得到N-(3-氨基丙基)-N-甲基乙醇胺;

3)、NE300合成:

于搅拌条件下,将步骤2)所得的N-(3-氨基丙基)-N-甲基乙醇胺与溶剂混合,加入碱,升温至70~120℃,再滴加步骤1)得到的酯化液,保温反应5~9h;

所述N-(3-氨基丙基)-N-甲基乙醇胺与步骤1)中的DMEA的摩尔比为0.2~0.5:1;

所述碱与步骤1)中的硫酸的摩尔比为1.1~2.4:1;

反应结束后,滴加硫酸调节pH为11~12,过滤从而除去硫酸盐,将过滤所得滤液先减压蒸馏,再精馏,从而分别得到BDMAEE和NE300。

2. 根据权利要求1所述的联产方法,其特征在于:

所述步骤2)中的加氢催化剂为Raney Ni、Raney Cu、Raney Co、Pt/C、Pd/C、Cr-Al₂O₃、Cu-Al₂O₃。

3. 根据权利要求2所述的联产方法,其特征在于:

所述步骤3)中的溶剂为甲苯、环己烷、二甲苯、正庚烷、二氯乙烷、四氢呋喃、二氧六环、DMEA、水。

4. 根据权利要求1~3任一所述的联产方法,其特征在于:

所述步骤3)中的碱为氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾、甲醇钠、乙醇钠。

5. 根据权利要求4所述的联产方法,其特征在于所述步骤3)中:

当碱为氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾、甲醇钠、乙醇钠时,碱与步骤1)中的硫酸的摩尔比为2.0~2.4:1

当碱为碳酸钠、碳酸钾时,碱与步骤1)中的硫酸的摩尔比为1.1~1.3:1。

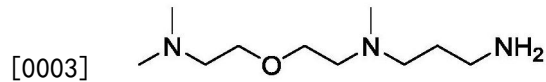
N,N,N'-三甲基-N'-(3-氨基丙基)双(氨基乙基)醚的联产方法

技术领域

[0001] 本发明属于化工领域,涉及特种胺的合成方法,特别是联产N,N,N'-三甲基-N'-(3-氨基丙基)双(氨基乙基)醚(简称NE300)和双(2-二甲氨基乙基)醚(简称BDMAEE)的合成方法。

背景技术

[0002] N,N,N'-三甲基-N'-(3-氨基丙基)双(氨基乙基)醚,CAS号为189253-72-3,分子式为 $C_{10}H_{25}N_3O$,简称为NE300,其结构式如式1所示,是一种新型的聚氨酯发泡催化剂,其发泡效果优于目前较为常见的N-(3-二甲氨基丙基)-N,N-二异丙醇胺、三乙醇胺等催化剂,在软质泡沫、半硬泡、硬泡行业中的使用可以减少海绵制品的不良气味和VOC的挥发。总的来说,NE300是一种性能优异的聚氨酯发泡催化剂。



式 1 NE300 结构式

[0004] 1998年,专利US05824711以(N,N-二甲氨基乙氧基)乙醇、甲胺、丙烯腈为原料合成了NE300。其反应流程为:首先在195℃、1.48MPa的条件下,(N,N-二甲氨基乙氧基)乙醇和甲胺经过高温高压还原的Cu/Zn/Al₂O₃催化剂的作用合成N,N,N'-三甲基双(氨基乙基)醚,其质量收率为38.2%;然后在50℃下,N,N,N'-三甲基双(氨基乙基)醚和丙烯腈进行加成反应至转化率超过99%,得到N,N,N'-三甲基-N'-(2-氰乙基)双(氨基乙基)醚;最后在90℃、8.2MPa氢气、10wt%NH₃的反应条件下,经铬改性的海绵镍的催化下得到NE300。

[0005] 专利CN105884629以甲基乙醇胺、丙烯腈、二甲基乙醇胺(DMEA)为原料制备了NE300。其有两个合成路线:

[0006] 路线一:首先,DMEA和亚硫酸氯反应得到反应液;然后将反应液加入到甲基乙醇胺和金属钠反应后的溶液中,精馏后得到N,N,N'-三甲基双(氨基乙基)醚,质量收率为62.6%,纯度超过96%;最后将N,N,N'-三甲基双(氨基乙基)醚和丙烯腈加成后的反应液在骨架镍、钨碳、钨碳等催化剂的催化下,还原氢化得到NE300,精馏后质量收率为92.7%,产品纯度超过98%。

[0007] 路线二:首先以甲基乙醇胺和丙烯腈反应,然后在催化剂的作用下还原氢化,得到N-(3-氨基丙基)-N-甲基乙醇胺,经精馏后质量收率62.5%;然后DMEA在甲苯中和亚硫酸氯反应得到混合液,并加入到N-(3-氨基丙基)-N-甲基乙醇胺的醇钠溶液中,得到NE300,精馏后质量收率为77.9%,产品纯度超过96%。

[0008] 上述两种路线存在的不足之处是:前者需要在较高压力、较高温度下进行反应,对于生产不利,存在安全隐患,而且原料(N,N-二甲氨基乙氧基)乙醇价格昂贵,两个原料--(N,N-二甲氨基乙氧基)乙醇和甲胺沸点相差较大,很难保持同种状态下进行反应;后者虽然在原料上进行了改进,但是使用了亚硫酸氯作为原料,亚硫酸氯腐蚀性大,不易进行大规

模的生产,且整体反应收率不高,还有较大的改进空间。

[0009] 双(2-二甲氨基乙基)醚,CAS号为:3033-62-3,分子式为 $C_8H_{20}N_2O$,简称为BDMAEE。

[0010] BDMAEE是一种高效的叔胺聚氨酯发泡剂,几乎适用于所有泡沫塑料制品的生产,主要用于软质泡沫制品的生产,特别适合高回弹及RIM制品。它的特点是催化活性大,发泡平稳,对锡宽容大,配方易于调整,用它生产的制品回弹率,伸长率等理化性能优于其它产品。

[0011] 目前关于BDMAEE的合成主要有双(2-二甲基氨基乙基)醚的合成方法有醇钠醚化法(专利CN102786427)、DMEA脱水法(专利US6150559)、二甘醇气相脱水法(专利US4922023)等。

[0012] 目前NE300合成方法中存在副反应多、选择性差、目标产物收率低、污染大的问题,迫切需要一种选择性好、收率高、对环境友好的新型NE300合成路线。

发明内容

[0013] 本发明要解决的技术问题是提供一种联产N,N,N'-三甲基-N'-(3-氨基丙基)双(氨基乙基)醚(简称NE300)和双(2-二甲氨基乙基)醚(简称BDMAEE)的方法。

[0014] 为解决上述技术问题,本发明提供了一种联产N,N,N'-三甲基-N'-(3-氨基丙基)双(氨基乙基)醚(简称NE300)和双(2-二甲氨基乙基)醚(简称BDMAEE)的方法,包括以下步骤:

[0015] 1)、硫酸酯的合成:即,二甲基乙醇胺(DMEA)与硫酸酯化:

[0016] 于搅拌条件下,向硫酸(98%硫酸)中滴加DMEA(缓慢的滴加过程中,控制体系温度为30~40℃),滴加完毕后升温至130℃~190℃,并保温反应5~8h;得到酯化液;反应过程中生成的水被带出体系外;所述硫酸:DMEA=2.5~5.0:1的摩尔比;

[0017] 说明:反应过程中,不断搅拌促进分散并通过小流量氮气带出生成的水从而加快反应速度,反应结束后,降至室温,得到粘稠深红色酯化液;

[0018] 2)、N-(3-氨基丙基)-N-甲基乙醇胺的合成:

[0019] 于搅拌条件和50~70℃的条件下,向甲基乙醇胺滴加丙烯腈(滴加时,控制体系温度变化不超过5℃),滴加完毕后保温进行加成反应6~12h,得到加成反应液(即,(2-氰乙基)(2-羟乙基)甲胺反应液);甲基乙醇胺与丙烯腈的摩尔比为0.8~1.2:1;

[0020] 将加成反应液转移至高压釜中,加入加氢催化剂,并通入氢气控制釜内压力为2.5~5.0Mpa(即,氢压为2.5~4.5Mpa),于50~120℃的温度反应6~12h,得到N-(3-氨基丙基)-N-甲基乙醇胺反应液;所述加氢催化剂的用量为加成反应液(即,(2-氰乙基)(2-羟乙基)甲胺反应液)的3~10wt%;

[0021] 将N-(3-氨基丙基)-N-甲基乙醇胺反应液进行固液分离,分离所得的固体为可回收利用的加氢催化剂,分离所得的液体经过精馏,得到N-(3-氨基丙基)-N-甲基乙醇胺;

[0022] 3)、NE300合成:

[0023] 于搅拌条件下,将步骤2)所得的N-(3-氨基丙基)-N-甲基乙醇胺与溶剂混合,加入碱,升温至70~120℃,再滴加步骤1)得到的酯化液(滴加:控制体系温度变化不超过5℃),保温(70~120℃)反应5~9h;

[0024] 所述N-(3-氨基丙基)-N-甲基乙醇胺与步骤1)中的DMEA的摩尔比为0.2~0.5:1;

[0025] 所述碱与步骤1)中的硫酸的摩尔比为1.1~2.4:1;

[0026] 反应结束后,滴加硫酸调节pH为11~12,过滤从而除去硫酸盐(包括反应生成和调节pH中和所产生的),将过滤所得滤液先减压蒸馏(回收溶剂和生成的水),再精馏,从而分别得到BDMAEE(2.0kPa,75~80℃)和NE300(2.0kPa,145~150℃)。

[0027] 说明:

[0028] 精馏过程中,还得到未反应的DMEA。

[0029] 如果使用的碱为氢氧化钠、碳酸钠等,所得硫酸盐为硫酸钠;使用的碱是碳酸钾等,所得硫酸盐为硫酸钾。

[0030] 作为本发明的联产方法的改进:

[0031] 所述步骤2)中的加氢催化剂为Raney Ni (Ni含量为90%)、Raney Cu (Cu含量为90%)、Raney Co (Co含量为90%)、Pt/C (Pt含量为5%)、Pd/C (Pd含量为20%)、Cr-Al₂O₃、Cu-Al₂O₃。

[0032] 作为本发明的联产方法的进一步改进:

[0033] 所述步骤3)中的溶剂为甲苯、环己烷、二甲苯、正庚烷、二氯乙烷、四氢呋喃、二氧六环、DMEA、水;N-(3-氨基丙基)-N-甲基乙醇胺与溶剂的料液用量比约为:1g/10~15ml。

[0034] 作为本发明的联产方法的进一步改进:

[0035] 所述步骤3)中的碱为氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾、甲醇钠、乙醇钠。

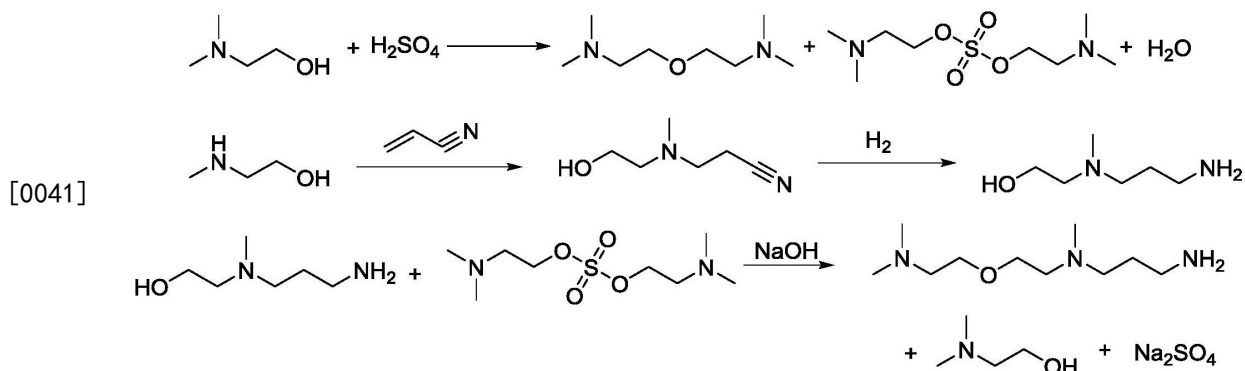
[0036] 作为本发明的联产方法的进一步改进,步骤3)中:

[0037] 当碱为氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸氢钠、碳酸氢钾、甲醇钠、乙醇钠时,碱与步骤1)中的硫酸的摩尔比为2.0~2.4:1

[0038] 当碱为碳酸钠、碳酸钾时,碱与步骤1)中的硫酸的摩尔比为1.1~1.3:1。

[0039] 本发明是一种以硫酸、DMEA、丙烯腈、甲基乙醇胺为起始原料的联产NE300和BDMAEE的生产方法。

[0040] 本发明基于反应与分离过程集成技术,提供了一种高效、绿色的制备方法;具体是一种联产NE300和BDMAEE的合成方法,反应过程主要为:硫酸酯的合成、N-(3-氨基丙基)-N-甲基乙醇胺的合成和NE300合成:



[0042] 本发明的步骤2)的N-(3-氨基丙基)-N-甲基乙醇胺的合成,包括:

[0043] 首先,甲基乙醇胺和丙烯腈加成反应,得到加成反应液----- (2-氰乙基)(2-羟乙基)甲胺反应液;

[0044] 其次,氰基还原,得到N-(3-氨基丙基)-N-甲基乙醇胺反应液;此步骤中,密闭高压

釜后用氢气转换釜内气体三次,然后通入氢气控制釜内压力;

[0045] 最后,过滤回收催化剂,滤液精馏得到N-(3-氨基丙基)-N-甲基乙醇胺(2.0kPa, [0046] 125~130℃)。

[0047] 本发明以丙烯腈、甲基乙醇胺、硫酸、DMEA为主要原料开发了一种联产NE300和BDMAEE的合成方法,本发明具有如下技术优势:

[0048] 1)、以成本低的DMEA、硫酸、甲基乙醇胺等为初始原料,大大降低了生产成本;

[0049] 2)、使用绿色的催化加氢工艺,廉价的Raney Ni等催化剂可以回收套用,经济性较好;

[0050] 3)、以硫酸替代亚硫酸氯,避免了二氧化硫、氯化氢等有毒有害气体的产出。

[0051] 4)、以硫酸酯(即,步骤1)所得的酯化液)作为醚化试剂,避免了传统工艺中使用氯代物,后处理较容易,腐蚀性低;

[0052] 5)、采取联产的方法合成NE300:在步骤3)中,通过滴加DMEA酯化液,可以实现N-(3-氨基丙基)-N-甲基乙醇胺的醚化进而生成NE300;NE300分离较简单,且反应的副产物是BDMAEE,其是一种经济价值较高的特种胺

[0053] 综上所述,本发明以DMEA、硫酸、甲基乙醇胺等为原料,经多步反应合成了NE300,最终反应液经简单蒸馏除去低沸点溶剂后,经精馏即可获得纯度高的成品,而主要副产物BDMAEE是一种有广泛应用的聚氨酯发泡剂。整体反应具有安全、环保、成本低、工艺简单的特点,因此具有较好的应用前景,适合于工业化生产。

具体实施方式

[0054] 下面结合具体实施例对本发明进行进一步描述,但本发明的保护范围并不仅限于此:

[0055] 本发明中的搅拌转速为500~1000rpm。

[0056] 步骤1)的缓慢滴加:控制体系温度在30~40℃之间;

[0057] 步骤2)的滴加:控制体系温度变化不超过5℃;

[0058] 步骤3)的滴加:控制体系温度变化不超过5℃;

[0059] 所用硫酸为98%硫酸。

[0060] Raney Ni(Ni含量为90%)、Raney Cu(Cu含量为90%)、Raney Co(Co含量为90%)、Pt/C(Pt含量为5%)、Pd/C(Pd含量为20%)。

[0061] 实施例1:

[0062] 1)取98%硫酸2.00mol(约200g)加入三颈烧瓶中,搅拌条件下缓慢向其中滴加0.72mol DMEA(约64g)后,升温至150℃反应,可用小流量氮气带出所产生的水蒸汽从而加快反应速度,保温反应8h后降温(降至室温),得到粘稠深红色酯化液;

[0063] 2)取0.21mol甲基乙醇胺(约16.0g)加入三颈烧瓶中,搅拌并保持50℃条件下,逐渐向其中滴加0.20mol(10.6g)丙烯腈,滴加完成后保温反应6h,得到加成反应液;

[0064] 将加成反应液转移至高压釜中,向其中加入Raney Ni催化剂2.0g,即,催化剂量为加成反应液7.5wt%,密闭后用氢气转换釜内气体三次,在80℃、4.0MPa氢压下反应8小时,得到N-(3-氨基丙基)-N-甲基乙醇胺反应液;

[0065] 将N-(3-氨基丙基)-N-甲基乙醇胺反应液过滤,滤饼为可回收直接使用的Raney

Ni催化剂;滤液于2.0kPa的压力下精馏,收集125~130℃的馏分,得到N-(3-氨基丙基)-N-甲基乙醇胺(液态)24.6g。

[0066] 3)将N-(3-氨基丙基)-N-甲基乙醇胺24.6g(0.19mol)和300mL甲苯混合,向其中加入氢氧化钠固体粉末4.0mol(约160g),搅拌均匀,升温至90℃,向其中逐渐滴加步骤1)得到全部的反应液,反应7h;

[0067] 反应结束后,在所得到的反应液滴加浓硫酸调节pH为11~12,过滤从而除去硫酸盐,将过滤所得滤液先减压(2kPa的压力)蒸馏(回收溶剂和生成的水),再精馏,分别得到NE300 35.1g(2.0kPa,125~130℃)和BDMAEE 26.3g(2.0kPa,75~50℃)、DMEA20.1g(2.0kPa,35~40℃)。

[0068] NE300的纯度为99.1%;BDMAEE的纯度为98.7%。

[0069] NE300的收率为86.4%。

[0070] 实施例2~12:针对上述实施例1改变其中一项或者多项工艺参数(如表1所示),步骤1)中MDEA的用量固定为64.0g,步骤2)中的甲基乙醇胺的用量固定为16.0g,其余参照实施例1。具体结果列于下表1。

[0071] 表1

[0072]

实施例	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
硫酸 :DMEA 的 摩尔比	3: 1	4:1	4:1	3.5:1	4.5:1	5:1	4:1	3.5:1	4.5:1	3.8:1	4.2:1	4:1
酯化温度 /℃	180	130	150	170	150	170	165	180	175	155	140	130
酯化时间 /h	8	7.5	6.5	6	5	5.5	7.5	8	7	6	5.5	6
加成摩尔 比	1.1: 1	0.8: 1	0.9:1	1:1	1.2:1	1.1:1	0.9:1	0.8:1	1:1	1.1:1	0.9:1	1.2:1
加成温度 /℃	60	50	55	60	65	70	70	55	60	55	50	60
加成时间 /h	6	9	10.5	11	12	8	9.5	10	11.5	12	12	11
催化剂	Pt/C	Ran ey Ni	Rane y Co	Rane y Cu	Rane y Ni	Pd/C	Pt/C	Pd/C	Cr-A l ₂ O ₃	Pt/C	Cu- Al ₂ O 3	Rane y Co
催化剂量 /wt%	5.0	5.0	4.5	8.0	4.0	5.0	3.0	3.0	10	6.0	7.0	8.5

[0073]

加氢温度 /°C	100	50	100	120	80	80	90	100	100	120	110	90
加氢压力 /MPa	3.5	3.5	3.5	4.0	4.0	4.5	3.0	5.0	4.5	2.5	3.5	3.5
加氢反应 时间/h	8	8	8	9	9	10	12	12	8	9	10	10
醚化溶剂	甲 苯	甲 苯	环己 烷	二甲 苯	二氧 六环	二氯 乙烷	四氢 呋喃	正庚 烷	水	二甲 苯	DM EA	甲苯
溶剂用量 /mL	300	300	320	350	300	350	300	300	300	320	300	300
醚化温度 /°C	100	90	80	110	70	70	70	70	100	110	90	100
碱	氢 氧 化 钠	氢 氧 化 钠	氢氧 化钾	碳酸 钠	碳酸 钾	碳酸 氢钠	碳酸 氢钾	甲醇 钠	乙醇 钠	氢氧 化钠	氢氧 化钾	碳酸 钾
碱量/eq	2.2	2.2	2.2	1.3	1.3	2.3	2.3	2.1	2.1	2.1	2.1	1.3
醚化时间 /h	8	5	6	7	9	9	8	7	8	9	6	6
BDMAEE /g	22.8	19.6	21.0	23.6	24.4	19.4	17.2	19.0	15.8	26.4	29.4	28.4
NE300 /g	35.2	34.6	35.9	34.7	34.1	35.2	36.8	37.4	33.9	35.2	34.8	34.1

[0074] 说明:

[0075] 1、加成摩尔比,是指甲基乙醇胺:丙烯腈的摩尔比。

[0076] 2、碱量/eq,是指碱与步骤1)中的硫酸的摩尔比。

[0077] 3、实施例12,由于直接使用反应物DMEA作为溶剂,因此,滤液减压蒸馏时仅仅蒸馏回收生成的水。

[0078] 4、表1中所得的NE300的纯度均 $\geq 98\%$;BDMAEE的纯度 $\geq 98\%$ 。

[0079] 实施例14~18、催化剂的循环利用实例:

[0080] 实施例14~18是在实施例1回收的催化剂的基础上进行的多步循环,每次循环添加了占回收催化剂10%的新催化剂(Raney Ni催化剂),催化剂的总用量保持不变;其余条件均等同于实施例1,所得结果见下表2。

[0081] 表2

[0082]

实施例	14	15	16	17	18
循环次数	1	2	3	4	5

BDMAEE/g	26.8	25.7	27.8	24.9	24.6
NE300/g	35.0	34.1	33.2	34.8	33.5

[0083] 说明:表2中所得的NE300的纯度均 $\geq 98\%$;BDMAEE的纯度 $\geq 98\%$ 。

[0084] 实施例19~23、催化剂的循环利用实例

[0085] 实施例19~23是在实施例2回收的催化剂的基础上进行的多次循环,每次循环添加了占回收催化剂10%的新催化剂(Pt/C),催化剂的总用量保持不变;其余条件等同于实施例2,结果见下表3。

[0086] 表3

实施例	19	20	21	22	23
回收次数	1	2	3	4	5
BDMAEE/g	22.0	24.5	23.9	25.7	22.4
NE300/g	33.4	34.8	32.4	33.7	32.7

[0088] 说明:表3中所得的NE300的纯度均 $\geq 98\%$;BDMAEE的纯度 $\geq 98\%$ 。

[0089] 对比例1、将实施例1步骤1)的“98%硫酸”改成68%硝酸(含2.0mol硝酸),其余参照实施例1。所得结果为:无法生成获得NE300。

[0090] 对比例2、将实施例1步骤1)的酯化温度由150℃降低至80℃,其余参照实施例1。所得结果为:无法生成获得NE300。

[0091] 对比例3、将实施例1步骤3)的醚化温度由90℃降为40℃,其余参照实施例1。所得结果为:无法生成获得NE300。

[0092] 对比例4、将实施例1步骤3)的氢氧化钠60g改为氯化钠60g,其余参照实施例1。所得结果为:无法生成获得NE300。

[0093] 最后,还需要注意的是,以上列举的仅是本发明的若干个具体实施例。显然,本发明不限于以上实施例,还可以有许多变形。本领域的普通技术人员能从本发明公开的内容直接导出或联想到的所有变形,均应认为是本发明的保护范围。