

Даний винахід стосується способу одержання етилдиметиламіну та триетиламіну.

Триетиламін є вихідною речовиною для одержання поверхнево-активних речовин, допоміжних речовин текстильної промисловості та флотореагентів, бактерицидів, інгібіторів корозії та піноутворення, добавок для фармацевтичних засобів, а також антиоксиданти для жирів та масел. Вказаний амін може бути одержаний шляхом гідрування відповідних нітрilів або нітро-сполук, шляхом відновлювального амінування відповідних альдегідів та кетонів та шляхом амінування відповідних спиртів. В технічному масштабі їх одержують зокрема шляхом амінування відповідного спирту або відповідної карбонільної сполуки на металевих каталізаторах, які, в разі необхідності, є основою, в умовах гідрування.

Етилдиметиламін є також важливим промисловим продуктом. Його здебільшого застосовують у ливарній промисловості, у способі виготовлення стрижнів в так званих холодних ящиках. Незначні кількості цієї сполуки застосовують також у фармацевтичній промисловості.

Застосування альдегідів, кетонів та нітрilів, а також спиртів, в даному випадку етанолу, як вихідних речовин для одержання алкіламінів у порівнянні із застосуванням відповідних олефінів, тобто етену, з огляду на ціни вихідних речовин є принципово невигідним.

Альтернатива одержання вказаних вище амінів полягає у додаванні NH_3 або амінів до етилену в присутності кислотних каталізаторів, таких як, наприклад, цеоліти, основних каталізаторів, наприклад, амідів металів, зокрема лужних та лужноземельних металів, амідів IV підгрупи періодичної системи, алкогولاتів лужних металів, або сполук з комплексу перехідного металу.

З цим так званим гідроамінуванням олефінів пов'язаний цілий ряд труднощів, які дуже часто заважають технічному застосуванню даної реакції. Нижче наведені приклади цього.

Так, наприклад, при приєднанні NH_3 до олефінів в присутності каталізаторів NaNH_2 або KNH_2 , як, наприклад, описано в [B. W. Howk et al., J. Am. Chem. Soc. 76 (1954), 1899-1902 та R. D. Closson et al., US-A-2,750,417], навіть при високих температурах та тиску олефінів просторово-часовий вихід необхідних алкіламінів на основі незначної активності та розчинності амідів металів є дуже низьким. В [US-A-4,336,162 та US-A-4,302,603] описаний спосіб вирішення цієї проблеми шляхом зміни їх на Rb- та Cs-аміди або використання евтектики NaNH_2 та KNH_2 . У першому випадку технічна реалізація є неможливою через надто високу ціну каталізаторів, а в другому випадку просторово-часовий вихід необхідних алкіламінів все ще є дуже низьким.

Гідроамінування олефінів вторинними амінами в присутності кислотних каталізаторів також відбувається з нижчим виходом на гіршою селективністю, ніж відповідне гідроамінування аміаком або первинними амінами.

Задача даного винаходу полягає в описі способу одержання етилдиметиламіну та триметиламіну, внаслідок чого можна застосовувати бажані кількості одержаного етилдиметиламіну та триетиламіну.

Задача вирішується за допомогою способу одержання етилдиметиламіну та триетиламіну в декілька етапів:

- а) взаємодія суміші з діетиламіну та диметиламіну з етиленом в присутності каталізатора з групи диметиламідів та гідридів лужних металів,
- б) відокремлення каталізатора,
- в) розділення перегонкою одержаної суміші на триетиламін та етилдиметиламін, а також, в разі необхідності, діетиламін та диметиламін,
- г) в разі необхідності, повторне введення каталізатора, а також амінів в реакцію. Спосіб згідно з винаходом дозволяє одержувати етилдиметиламін та триетиламін методом, за яким здійснюють спільне одержання етилдиметиламіну та триетиламіну, причому при застосуванні кількох простих стадій ці аміни можна одержувати за один раз. Оскільки етилдиметиламін та триетиламін можна шляхом дистиляції легко відділити один від одного, а також від діетиламіну або суміші діетиламін/диметиламін, спосіб згідно з винаходом є досить вигідним для окремого одержання двох амінів. Як едукт для взаємодії застосовують діетиламін та диметиламін.

У заявках [DE 10030619.5 та DE 10041676.4] описаний загальний спосіб одержання амінів шляхом гідроамінування олефінів. При цьому на першій стадії олефін

- а) піддають взаємодії з первинним аміном або зі вторинним аміном в присутності моноалкіламідів або діалкіламідів металу як каталізатора або
- б) піддають взаємодії з аміаком або первинним аміном в присутності неорганічної кислоти як каталізатора або
- в) з аміаком, первинним аміном або вторинним аміном в присутності сполуки з комплексу перехідного металу як каталізатора

та після цього одержаний шляхом гідроамінування продукт або продукти на другій стадії реакції перетворюють в присутності каталізатора переалкілювання або в присутності води та каталізатора гідрування або дегідрування при температурі від 80 до 400°C.

Однак в цих заявках не описано застосування етилену разом з діетиламіном та диметиламіном у способі одержання відповідних амінів, що містять етил та метил.

Нижче наведений детальний опис способу згідно з винаходом.

На першій стадії етилен піддають взаємодії з діетиламіном та диметиламіном у необхідних для гідроамінування умовах. Шляхом додавання етилену до відповідного аміну одержують триетиламін та етилдиметиламін.

За допомогою відносних кількостей етилену (парціальний тиск) та кількостей амінів можна регулювати розподілення відповідних продуктів.

При взаємодії диметиламіна з етиленом одержують більш стабільний продукт, ніж діетиламін. При наявності суміші з діетиламіну/диметиламіну спочатку в реакцію вступає існуюча кількість диметиламіну з етиленом, доки не утвориться триетиламін. Склад речовин одержаної суміші можна регулювати за допомогою складу суміші едукту, причому недостатня кількість етилену призводить до не повного перетворення діетиламіну.

Якщо при здійсненні способу згідно з винаходом прагнуть одержати суміші продуктів, які поряд з продуктами етилдиметиламін та триетиламін, а також, а разі необхідності, побічними продуктами більше не

містять діетиламін, то в реакції гідроамінування застосовують надлишкову кількість етилену. Якщо суміш все ж таки повинна містити певну кількість діетиламіну, для цього застосовують стехіометричну кількість етилену.

Загалом гідроамінування згідно з винаходом здійснюють таким чином: амін, з якого одержують необхідний алкіламін, застосовують у надлишковій кількості по відношенню до іншого едукту. Оскільки, як правило, існує велика потреба у триетиламіні, діетиламін та диметиламін переважно застосовують у співвідношенні (8-15):1, зокрема у співвідношенні 10:1, так що триетиламін та етилдиметиламін також одержують у такому співвідношенні. Це зазвичай відповідає ринковому попиту. Співвідношення необхідного для застосування діетиламіну та діетиламіну можна регулювати згідно з попитом на відповідні продукти, в чому й полягає ще одна перевага способу згідно з винаходом.

Крім того застосовують переважно значну надлишкову кількість етилену.

Згідно з винаходом гідроамінування при застосуванні діетиламіну та диметиламін переважно здійснюють на одній стадії реакції, причому розподіл продуктів, як описано вище, визначається кількістю застосування едуктів.

Гідроамінування згідно з винаходом здійснюють в присутності каталізатора, такого як гідридів або амідів лужних металів.

Застосовувані при цьому гідриди та амідів є солями Li, Na, K, Rb або Cs, переважно Li, Na або K, зокрема Na. Найбільш переважним гідридом є NaH.

До застосовуваних згідно з винаходом амідів належать діетиламід, диметиламід та/або етилметиламід. Перевагу надають діетиламіду або диметиламіду або суміші з обох компонентів у будь-якому співвідношенні. Особливо переважними є Na-діетиламід, Na-диметиламід або їх суміш.

Амідів металів як такі, у формі розчинів можуть бути застосовані в реакції згідно з винаходом, причому вони можуть бути різного походження.

В переважній формі виконання даного винаходу амід металу перед застосуванням у реакції одержують з відповідного аміну, тобто диметиламіну, етилметиламіну або діетиламіну. При цьому одержання амідів металу відбувається відомими з літературних джерел методами, які, наприклад, описані в [Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4 видання, том XI/2, Thieme Verlag, Stuttgart, crop. 182 ff US 4,595,779, WO-A 93/14061, DE-A 21 17 970, німецькому патенті 615,468, GB-A 742 790, DE-A 26 13 113, US 2,750,417, J. Wollensak, Org. Synth. 43 (1963), стор. 45 ff, та C. A. Brown, J. Am. Chem. Soc. 95 (1973), стор. 982 ff]. Загалом амід одержують шляхом взаємодії лужного металу з відповідним аміном в присутності ненасиченої сполуки, такої як, наприклад, бутадієн, ізопрен, нафталін, піридин або стирол як носії електронів, шляхом взаємодії амід металу або гідриду з відповідним аміном або шляхом взаємодії металоорганічних сполук, наприклад, n-BuLi, MeLi, PhNa, Et₂Mg або Et₄Zr, з відповідним аміном.

При одержанні амід металу з аміну та лужного металу застосовують лужний метал технічної якості, який на 10 ваг.% забруднений оксидами, гідроксидами, кальцієм та іншими лужними металами. Інші елементи можуть бути наявні у слідовій кількості (>1 ваг.%), навіть при високих концентраціях вони зовсім не заважають. Звісно можуть бути застосовані попередньо очищений лужний метал, який не забруднений або лише у слідових кількостях забруднений вказаними вище сполуками. Але з огляду на витрати загалом застосовують технічний лужний метал. В даному випадку можуть бути застосовані всі лужні метали, хоча перевагу надають Li, Na або K, особливу перевагу Na або K, найбільшу перевагу Na. В разі необхідності, можуть також бути застосовані суміші лужних металів.

Перед додаванням аміну в одній із форм виконання даного винаходу лужний метал диспергують у придатному інертному розчиннику. Як інертні розчинники застосовують переважно насичені вуглеводні, переважно парафіни з низькою температурою кипіння, такі як н-бутан, і-бутан, пентани та гексани, циклогексан та їх суміші або парафіни з високою температурою кипіння, які, в разі необхідності, містять розгалужені та насичені циклопарафіни, наприклад, біле масло.

Вказані розчинники, як правило, технічного походження, вони можуть також бути забруднені кислотними сполуками, такими як, наприклад, вода, альдегіди, кетони, амідів, нітрили або спирти у незначних кількостях.

Диспергування може відбуватися при температурі, вищій за температуру плавлення лужного металу, наприклад, за допомогою придатної мішалки, сопла, реакційного насоса або за допомогою насоса та статичної мішалки. Лужний метал можна також поміщати у холодний розчинник або з газової фази розбризкувати на холодний розчинник. Можливим є також розпилення в холодний газ із подальшим редиспергуванням.

Інша можливість полягає в тому, що лужний метал диспергують у суміші із органічного розчинника та аміну або що лужний метал диспергують у розчиннику та додають відповідний амін. Ще одна можливість полягає в тому, що лужний метал диспергують в аміні або амінах та додають відповідний амін. В разі необхідності, для процесу диспергування застосовують окремий апарат, наприклад, реактор з мішалкою, сопло або змішувальний насос.

При одержанні амід металу лужний метал загалом застосовують у формі тонко подрібнених частинок. У випадку натрію ці частинки мають такий розподіл величини, що 50 ваг.% частинок вміщуються у просторі величиною <1000 мкм, переважно <300 мкм, зокрема <100 мкм.

У переважній формі виконання даного винаходу лужний метал диспергують у парафіні, а цей парафін перед застосуванням лужного металу в реакції принаймні здебільшого віддекантують та замінюють на триалкіламін та/або діалкіламін.

Після цього додають переносник електронів, зокрема 1,3-бутадієн, в чистій формі або у суміші з діалкіламіном. В разі необхідності, носій електронів та діалкіламін можна додавати одночасно.

Утворення амід металу відбувається в присутності придатної ненасиченої сполуки, такої як, наприклад, бутадієн, ізопрен, нафталін, піридин або стирол. В переважній формі виконання даного винаходу як ненасичену сполуку застосовують бутадієн або ізопрен, особливо переважно 1,3-бутадієн.

Одержання амідного каталізатора з елементарного металу, переважно Na, здійснюють при температурі від 0 до 150°C, переважно від 20 до 90°C, зокрема від 30 до 70°C та тиску від 1 до 200 бар, переважно від 1 до 100 бар, зокрема від 3 до 50 бар. Одержання амід металу можна здійснювати з перервами, напівбезперервним

або безперервно.

Описані вище системи каталізаторів, придатні для здійснення реакції згідно з винаходом, можуть бути застосовані в розчині, у вигляді суспензії або нанесені на носій.

Діетиламін та диметиламін в присутності каталізатора піддають взаємодії з етиленом. При цьому утворюється суміш з етилдиметиламіну та триетиламіну. Відносну кількість утворених амінів можна регулювати за допомогою кількості едуктів. Після проведення реакції гідроамінування одержану суміш амінів розділяють описаним нижче способом.

Згідно з реакцією етен піддають гідроамінуванню з діетиламіном та диметиламіном в присутності каталітичної кількості діетиламідру або диметиламідру лужних металів або їх суміші, або гідриду лужних металів. Потоки, які подають в реактор, містять від 0 до 1ваг.%, переважно <0,1ваг. % аміаку, від 0 до 5ваг.%, переважно <1ваг.% моноетиламіну, а також монометиламіну, від 20 до 80ваг.%, переважно від 40 до 70ваг.%, (діетиламін+диметиламін), від 0 до 50ваг.%, переважно <40ваг.% триетиламіну, від 5 до 50ваг.%, переважно від 10 до 30ваг.% етилену, від 0,01 до 20ваг.%, переважно від 0,1 до 2ваг.% каталізатора та від 0 до 20ваг.% розчинника для каталізатора.

При здійсненні способу з перервами ці показники відповідають початковим концентраціям в реакторі.

Реакцію можна здійснювати в різних реакторах, наприклад, у барботажній колоні (переважно каскадами), реакторі з мішалкою, у реакторі з внутрішнім контуром циркуляції або в каскаді реакторів. Реакцію проводять при температурі від 40 до 150°C та тиску 1-100бар, зокрема при температурі від 70 до 120°C та тиску від 5 до 40бар. Каталізатор, як правило, застосовують у формі однорідного розчину в рідкій фазі.

Продукти, одержані на виході реакції, обробляють відомими фахівцям методами, переважно шляхом дистиляції, таким чином, що речовини з низькою температурою кипіння (етен, диметиламін) та речовини з високою температурою кипіння (каталізатор, триетиламін), а також діетиламін відділяють від речовини, одержаних на виході, та подають у реактор. Продукти із середньою температурою кипіння, які випадають в осад, (триетиламін, етилдиметиламін) відділяють та більше не використовують у способі.

При здійсненні способу з перервами утворені побічні продукти відразу вивантажують з реактору. Каталізатор - доки він має достатню активність - може залишатися в реакторі та бути використаним у подальших реакціях.

При безперервному здійсненні способу утворені адукти (триетиламін, етилдиметиламін) разом з етеном, що не вступив у реакцію, виводять з реакційної суміші, наприклад, шляхом відгону легких фракцій. Однак, реакційну суміш переважно подають не миттєве випаровування або безпосередньо на дистиляцію. При цьому в переважній формі виконання в реактор подають каталізатор, який розчинений переважно у розчиннику з високою температурою кипіння (>50ваг.%) або в триалкіламіні (>50ваг.%) та який утворюється в кубі колоні або в рідкій фазі, що утворюється в результаті миттєвого випаровування. Частину потоку виводять з процесу на видалення високикиплячих компонентів та каталізатора. Як альтернатива термічної обробки продукту реакції можна використовувати фільтрування для відокремлення і можливого повернення каталізатора. Обробка речовин з середньою та низькою температурою кипіння відбувається за допомогою дистиляції відомим фахівцям способом, причому етен, диметиламін та діетиламін подають в реактор.

Частини етену, який у розчиненій формі входить до складу речовин, одержаних на виході реакції, можна за допомогою миттєвого випаровування відділити від цих речовин та через ущільнення подати безпосередньо у реактор. З іншими речовинами, одержаними на виході реакції, поведатися, як описано вище.

При здійсненні реакцій гідроамінування в реакторі можуть бути присутні інертні алкіламіни або також насичені вуглеводні. Оскільки вони все ж таки ускладнюють розділення перегонкою одержаної суміші речовин, то присутність цих сполук не є бажаною.

У переважній формі виконання даного винаходу одержання аміду та гідроамінування здійснюють на одній єдиній стадії.

Згідно з цією формою виконання один з амінів, що підлягає алкілуванню, або суміш цих амінів у бажаному співвідношенні піддають взаємодії з кількістю Na, необхідною для утворення необхідної кількості аміду, в присутності переносника електронів, переважно бутадієну. Через присутність носія електронів утворення аміду відбувається спонтанно. Надлишкова кількість аміну або амінів, яка не вступає в реакцію з Na до утворення аміду, реагує з етиленом до утворення бажаного продукту.

Кількість Na, застосовуваного при одержанні аміду, обирають таким чином, що молярне співвідношення Na до загальної кількості етилену складає від 1:5 до 1:500, переважно від 1:10 до 1:200, зокрема від 1:50 до 1:150.

Якщо одержання аміду та гідроамінування здійснюють, як описано вище, на одній стадії, то це відбувається при температурі від 0 до 150°C, переважно від 20 до 90°C, зокрема від 30 до 70°C, та тиску від 1 до 200бар, переважно від 1 до 100бар, зокрема від 3 до 50бар.

У багатьох випадках основним бажаним продуктом є триетиламін. У цих випадках застосовують надлишкову кількість діетиламіну, залежну від кількості диметиламіну. При цьому надлишкову кількість діетиламіну, а також, в разі необхідності, кількість етилен обирають переважно такими, щоб при здійсненні реакції триетиламін утворювався в кількості, в 8-15 разів більшій, зокрема в 10 разів більшій, ніж кількість диметилетиламіну.

Описану вище реакцію гідроамінування етилену здійснюють при температурах від 30 до 180°C, переважно від 50 до 100°C та тиску від 1 до 200бар, переважно від 20 до 200бар, зокрема від 30 до 50бар.

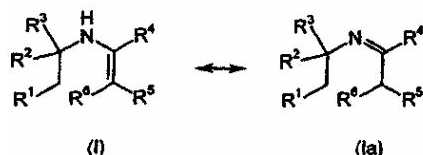
В усіх описаних вище варіантах здійснення реакції взаємодії олефіну з аміном в присутності аміду проводять відомими фахівцям способами. Опис переважних варіантів виконання наведений в [G. P. Pez et al., Pure and Applied Chemistry 57 (1985), стор. 1917-26, R. D. Closson et al., J. Org. Chem. 22 (1957), стор. 646-9, US 2,501,556, D. Steinborn et al., Z. Chem. 29 (1989), стор. 333-4, D. Steinborn et al., Z. Chem. 26 (1986), стор. 349-59 та H. Lehmkuhl et al., J. Organomet. Chem. 55 (1973), стор. 215-20]. Взаємодія олефіну з аміном в присутності алкіламідру металу може також відбуватися в присутності аміаку у незначних кількостях, загалом <1моль-% залежно від кількості застосовуваних амінів, як, наприклад, описано в [DE-A 2117970].

Алкиламід металу протягом реакції шляхом β -відщеплення або під впливом H_2 , як описано в [DE-A 2613113], може бути перетворений на гідрид металу, причому у випадку β -відщеплення утворюється імін. Цей гідрид під впливом первинного або вторинного аміну, як описано в [DE-A 2613113, C. A. Brown, J. Am. Chem. Soc. 95(3) (1973), 982 ff або C. A. Brown, Synthesis (1978), 754 ff], можна знову перетворити на алкіламід металу та H_2 , так що гідрид металу можна розглядати як так звану "спокійну форму" алкіламід металу. Тому в контексті даного винаходу він може бути застосований поряд з алкіламід металу.

У переважній формі виконання даного винаходу застосовують співкаталізатор, кислотність якого становить ≤ 35 за шкалою McEwen-Streitwieser-Appleguest-Dessy, переважно від 20 до 35, особливо переважно від 25 до 35, абсолютно переважно від 30 до 35. Шкала McEwen-Streitwieser-Appleguest-Dessy вказана в [D. J. Cram, Fundamentals of Carbonion Chemistry 1965, Acad. Press, NY, розділ 1].

Переважними співкаталізаторами є ненасичені сполуки азоту. При цьому мова може йти про сполуки, що містять імін або таутомерний енамін. Вони можуть бути циклічними або нециклічними.

Переважні нециклічні сполуки, що містять азот, вибрані з нециклічних сполук, що містять імін або таутомерний енамін, загальної формули (I) або (Ia)



в якій залишки R^1-R^6 незалежно один від одного означають водень або алкільні залишки, які можуть бути розгалуженими або нерозгалуженими та/або можуть бути перервані одним або кількома атомами азоту. Перевагу надають R^1-R^6 , які означають C_1-C_{20} -алкільні залишки, особливо переважно C_1-C_4 -алкільні залишки. Придатними алкільними залишками є, наприклад, метил, етил, n- або i-пропіл, n- або i- або трет.-бутил.

R^1-R^6 незалежно один від одного можуть також означати циклоалкільні залишки, які можуть бути заміщені вказаними вище функціональними групами або алкільними, алкенільними або алкінільними групами та/або можуть бути перервані одним або кількома атомами азоту. Переважно застосовувані циклоалкільні залишки в своєму кільці містять від 3 до 12 атомів вуглецю, в разі необхідності, частково заміщених атомами азоту, особливо переважно 5 або 6 атомів вуглецю. Найбільш переважно циклоалкільні залишки є незаміщеними. Особливо придатними циклоалкільними залишками є, наприклад, циклопентил та циклогексил.

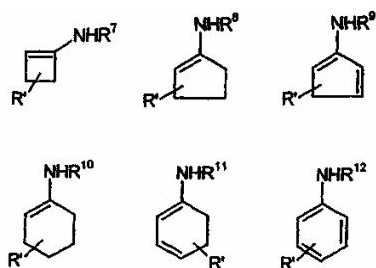
Крім того залишки R^1-R^6 незалежно один від одного можуть означати алкенільні залишки або алкінільні залишки, які мають один або кілька, переважно від 1 до 4, кратних зв'язків. Алкенільні або алкінільні залишки, як і алкільні залишки, можуть бути заміщені або перервані одним або кількома атомами азоту.

Крім того два із залишків R^1-R^6 разом можуть утворювати кільце, яке в свою чергу може бути заміщеним алкільними, алкенільними або алкінільними групами.

Особливо переважно залишки R^1-R^6 незалежно один від одного означають водень, метил або етил, причому залишки R^1-R^6 найбільш переважно означають водень.

Придатними циклічними ненасиченими сполуками, що містять азот, є циклічні енаміни, а також N-гетероциклічні сполуки у формі імінів або енамінів. Переважні циклічні енаміни мають C_4-C_8 -вуглецеве кільце, особливо переважно C_4-C_6 -вуглецеве кільце. Це кільце є принаймні один раз ненасиченим та несе щонайменше одну аміногрупу, яка містить щонайменше один атом водню. Залежно від величини кільця вуглецеве кільце може також мати два або більше подвійних зв'язків. Перевагу надають циклічним енамінам, які не є сполученими. Вуглецеве кільце - в залежності від розміру кільця - поряд з аміногрупою може бути заміщене одним або кількома залишками. Придатними є залишки, описані вище для R^1-R^6 , за винятком водню (в рамках заміщення цього вуглецевого кільця залишками заміщення водою не вважається заміщенням залишком). Переважними є алкільні залишки, які можуть бути розгалуженими або нерозгалуженими та містять від 1 до 6, особливо переважно від 1 до 4 атомів вуглецю. Кількість залишків залежить від розміру кільця, причому перевагу не надають жодному з 3 залишків та вуглецеве кільце особливо переважно не несе або несе лише один залишок, абсолютного переважно не несе жодного залишку.

Придатними циклічними ненасиченими сполуками, що містять азот, є, наприклад:



а також
ізомери
з подвійним
зв'язком

де R^7-R^{12} означають водень або один із залишків, вказаних для R^1-R^6 . Переважно R^7-R^{12} означають водень, метил або етил, особливо переважно водень або етил.

R^1 може означати один або кілька замісників вуглецевого кільця, причому максимальна кількість

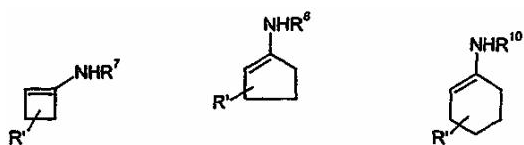
залишків R' відповідає кількості атомів водню кільцевих атомів вуглецю. Переважно кількість залишків R' становить від 0 до 3, особливо переважно від 0 до 1, абсолютно переважно 0, це означає, що всі атоми вуглецю вуглецевого кільця заміщені воднем, за винятком одного атому вуглецю, який несе аміногрупу. Придатні залишки R' незалежно один від одного означають алкільні залишки, які можуть бути розгалуженими або нерозгалуженими та/або можуть бути перервані одним або кількома атомами азоту. Переважними залишками R' є C₁-C₂₀-алкільні залишки, особливо переважно C₁-C₄-алкільні залишки. Придатними алкільними залишками є, наприклад, метил, етил, n- або i-пропіл, n- або i- або трет.-бутил.

Залишки R' незалежно один від одного можуть також означати циклоалкільні залишки, які можуть бути заміщені вказаними вище функціональними групами або алкільними, алкенільними або алкінільними групами та/або можуть бути перервані одним або кількома атомами азоту. Переважно застосовувані циклоалкільні залишки в своєму кільці містять від 3 до 12 атомів вуглецю, в разі необхідності, частково заміщених атомами азоту, особливо переважно 5 або 6 атомів вуглецю. Найбільш переважно циклоалкільні залишки є незаміщеними. Особливо придатними циклоалкільними залишками є, наприклад, циклопентил та циклогексил.

Крім того залишки R' незалежно один від одного можуть означати алкенільні залишки або алкінільні залишки, які мають один або кілька, переважно від 1 до 4, кратних зв'язків. Алкенільні або алкінільні залишки, як і алкільні залишки, можуть бути заміщені або перервані одним або кількома атомами азоту.

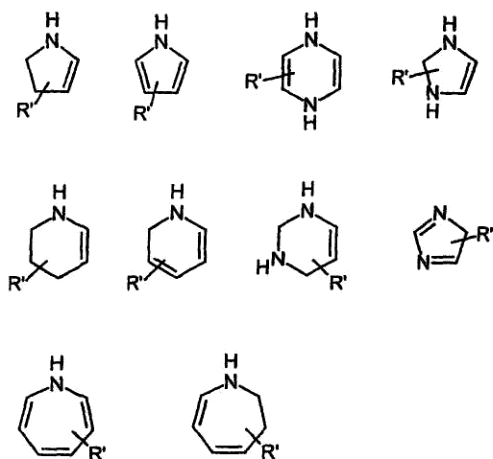
Крім того два із залишків R' разом можуть утворювати кільце, яке в свою чергу може бути заміщеним апільними, алкенільними або алкінільними групами.

Особливо переважно залишки R' незалежно один від одного означають метил, етил або n- або i-пропіл. Найбільшу перевагу серед наведених сполук надають не сполученим енамінам, вибраним з



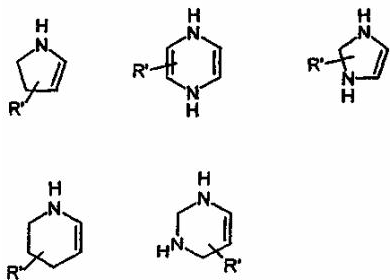
Переважаючими N-гетероциклічними сполуками у формі імінів або енамінів є циклічні сполуки, що містять загалом від 3 до 20 атомів, переважно від 5 до 12, особливо переважно від 5 до 7 атомів. При цьому N-гетероциклічна сполука поряд із обов'язково наявним атомом азоту містить і інші гетероатоми, переважно атоми азоту. Кількість інших гетероатомів залежить від величини кільця. Якщо кільце містить від 5 атомів, то N-гетероциклічні сполуки не містять або містять 2 інші гетероатоми, особливо переважно не містять або містять лише 1 інший гетероатом. Атоми вуглецю N-гетероциклічної сполуки можуть не нести інші залишки. Придатними залишками при цьому є ті самі залишки, що були описані як залишки R' вуглецевих кілець вказаних вище циклічних енамінів. У N-гетероциклічних сполуках, які поряд з атомом N містять також інші гетероатоми, переважно атоми азоту, не тільки атоми вуглецю, але й інші гетероатоми, наприклад, атом азоту, можуть нести інші залишки R'. N-гетероциклічні сполуки поряд з імін- або енамін-подвійним зв'язком можуть мати також інші подвійні зв'язки, які можуть бути приєднаними або не приєднаними до імін- або енамін-подвійних зв'язків. Перевагу надають N-гетероциклічним сполукам, які не мають подвійних зв'язків.

Прикладами придатних N-гетероциклічних сполук є:

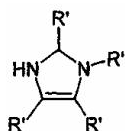


де залишок R' має значення, вказані для R' при описі переважних циклічних енамінів. Переважно R' означає від 0 до кількості атомів кільця мінус 1, особливо переважно всі атоми кільця N-гетероциклічних сполук несуть атоми водню або залишок R', причому щонайменше один атом азоту N-гетероциклічного кільця несе один атом водню.

Серед наведених сполук особливу перевагу надають N-гетероциклічним сполукам, які не мають подвійних зв'язків, вибраним з



Найбільшу перевагу надають сполукам такої формули:



в якій R' має вказане вище значення.

Переважає співкаталізатор є сполука, що містить імін або таутомерний енамін, утворена при дегідруванні едукт-амінів та/або амінів, або продукт розпаду відповідної сполуки, що містить імін або таутомерний енамін. Особливо переважним співкаталізатором є сполука, що містить імін або таутомерний енамін, утворена при дегідруванні едукт-аміну, або продукт розпаду сполуки, що містить імін або таутомерний енамін.

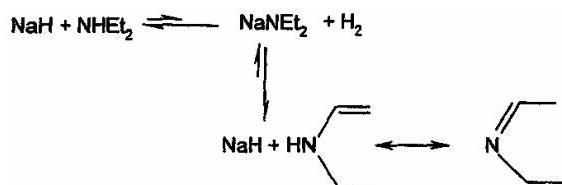
Можна одержувати бажаний співкаталізатор та додавати його окремо до вихідних продуктів. Співкаталізатор можна також одержати in-situ перед або під час здійснення взаємодії (реакції гідроамінування). При цьому утворення співкаталізатора у переважній формі виконання відбувається таким чином, що гібрид, застосовуваний як каталізатор, або метал, застосовуваний для одержання каталізатора, перед взаємодією з алкеном піддають взаємодії з вибраним в якості едукт-аміну моно- або діалкіламіном (або, в разі необхідності, моно- або діариламіном або алкілариламіном), а водень, що при цьому утворився, видаляють з реакційної суміші. Після цього суміш дистилують та розділяють на газову фазу, фракцію з низькою температурою кипіння, що містить едукт-амін, а також співкаталізатор, та фракцію відстійника, що містить гібрид або метал. Після цього фракцію з низькою температурою кипіння додають до фракції відстійника, описану процедуру повторюють та починають гідроамінування шляхом додавання алкену та, в разі необхідності, іншого едукт-аміну.

Можливо також одержувати необхідний співкаталізатор під час реакції. Утворення співкаталізатору протягом реакції відбувається при цьому шляхом взаємодії діетиламіну з етиленом в присутності гібриду металу або металу як каталізатора, причому одержану реакційну суміш шляхом дистиляції розділяють на газову фазу (а), яка містить водень та етилен, який не вступив у реакцію, фракцію (b) з низькою температурою кипіння, що містить едукт-амін, який не вступив у реакцію, та співкаталізатор, фракцію (c) із середньою температурою кипіння, яка містить едукт-амін, та фракцію відстійника (d), яка містить каталізатор. Фракцію (b) доповнюють свіжим едукт-аміном і етиленом та додають до фракції відстійника, яка містить каталізатор. При цьому можна ізолювати етилен, що не вступив у реакцію, із газової фази (а) та разом із фракцією (b) з низькою температурою кипіння додавати до фракції відстійника.

У переважній формі виконання спосіб згідно з винаходом здійснюють таким чином, що водень, утворений під час взаємодії, видаляють з реакційної суміші. Це можна здійснювати переважно шляхом дистиляції або відгонки легких фракцій. При цьому слід звернути увагу на те, що інші речовини, які видаляють при дистиляції, повністю або частково можуть бути повернені в реакції.

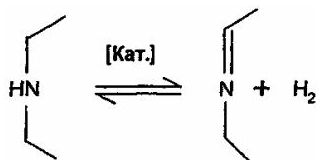
Нижче описаний можливий механізм одержання співкаталізатора, згідно з яким співкаталізатор утворюється in-situ під час взаємодії гібриду натрію та діетиламіну. При цьому запропонований механізм стосується як застосування гібридів металів, так і застосування лужних металів для одержання каталізаторів.

При взаємодії гібриду натрію та діетиламіну утворюються незначні кількості NaNEt_2 . Це очевидно відбувається за такою схемою:



Одержаний при цьому енамін/імін має кислотність, достатню для протонування гібриду натрію або окислення металу.

Альтернативно або додатково це також може відбуватися при дегідруванні едукт-аміну в присутності каталізатора гідратування/дегідратування, як показано нижче:



[Кат.] означає каталізатор гідрування/дегідрування.

Як каталізатори гідрування/дегідрування придатними є всі звичайні каталізатори гідрування/дегідрування. Загалом застосовують каталізатори перехідних металів у формі простого каталізатора або каталізатора на носії. Переважні перехідні метали вибрані з VIIIb та Ib груп періодичної системи елементів. Особливо переважними є Fe, Ru, Co, Ni, Pd, Pt та Cu або легування цих металів. Придатними носіями є, наприклад, вуглець, SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ та TiO₂. Крім того каталізатори гідрування/дегідрування можуть містити також промотори/модифікатори, вибрані з нікелю Ренея, Cu Ренея, Co Ренея, Pd/γ-Al₂O₃, Pt/вугіль, Ru/SiO₂, Pd/Sn/Cs/γ-Al₂O₃.

Точний склад придатних каталізаторів гідрування/дегідрування відомий фахівцям.

У переважній формі виконання способу згідно з винаходом каталізатори гідрування/дегідрування можуть бути застосовані у реакції разом з гібридом металу або амідом металу, застосовуваними як каталізатор.

У переважній формі виконання способу згідно з винаходом під час описаної вище взаємодії із системи видаляють водень, щоб змістити рівновагу у напрямку до бажаного співкаталізатора.

Таким чином іншим об'єктом даного винаходу є спосіб одержання алкіламінів (продукт-амінів) шляхом взаємодії етилену з діетиламіном та диметиламіном в присутності гібриду або амиду металу як каталізатора, причому взаємодія відбувається в присутності співкаталізатора.

В цьому способі утворення співкаталізатора відбувається in-situ перед взаємодією діетиламіну з етиленом (гідроамінуванням) або під час взаємодії діетиламіну з етиленом.

Крім того як при одержанні каталізатора, так і у самій реакції можуть бути присутні утворювачі комплексу, наприклад, розчинники.

Так, наприклад, в [J. F. Remenar (J. Am. Chem. Soc. 120 (1988), 4081 ff), H. Lehmkuhl et al. (J. Organomet. Chem. 55 (1973), 215 ff) та D. Steinborn et al. (Z. Chem. 29 (1989), 333 ff)] описане застосування N,N,N',N'-тетраметилетилендіаміну, N,N,N',N',N"-пентаметилдіетилентріаміну, N,N,N',N'-тетраметилциклогександіаміну та тетрагідрофурану як утворювачу комплексу.

Крім того до реакційної суміші можна додавати аміни, які на молекулу містять кілька N-атомів, такі, наприклад, як N,N,N',N'-тетраетилендіамін, N-перметильований або N-перетильований триетилентетраамін, N-перметильований або N-перетильований поліамін з молярною масою до 500000 дальтон, етери та поліетери, такі як, наприклад, дигліми, тригліми та відповідні гомологи, полііоли із закритими кінцевими групами, наприклад, PEG, PPG, ролі-THF, та утворювачі комплексу з амінованими N- та етерними O-атомами в молекулі, такі як, наприклад, 3-метоксиетиламін, 3-(2-метоксиетокси)пропіламін або N,N,N',N'-тетраметилдіамінодіетиловий етер.

Каталізатор може бути застосований у вигляді розчину, суспензії або нанесений на типовий носій для каталізатора, такий як, наприклад, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, активне вугілля, MgO, MgAl₂O₄. Перевагу надають каталізаторам у вигляді розчину або суспензії, особливо у вигляді розчину.

Гідроамінування етилену може відбуватися з перервами (додавання олефіну до каталізатору та аміну), бути напівбезперервним (додавання олефіну до реакційної суміші) або безперервним (додавання усіх компонентів).

Переважне молярне співвідношення етилен : вторинний амін становить від 3:1 до 1:10, особливо переважно від 1:1 до 1:2.

По закінченню реакції гідроамінування каталізатор виводять з реакційної суміші. Це відбувається звичайними методами, наприклад, шляхом дистиляції при пониженому або нормальному тиску, фільтрування, фільтрування через мембранний фільтр, осадження, промивання водою, переважно кислотами, розчинами солей або спиртом.

Після цього можна додавати каталізатор (алкіламід металу або гібрид металу).

При здійсненні гідроамінування внаслідок реакції переалкілювання поряд з бажаними продуктами можуть бути утворені також побічні продукти, наприклад, триметиламін або діетилметиламін. Це утворення побічних продуктів можна побороти відповідним способом здійснення реакції, вибором відповідного каталізатора або його кількості та іншими відомими фахівцям механізмами. Реакцію здійснюють переважно таким чином, що внаслідок переалкілювання одержують 0,5ваг.%, переважно <0,3ваг.%, зокрема <0,1ваг.% побічних продуктів.

В одній із форм виконання даного винаходу частину суміші аміну, одержаної після виведення каталізатора та частину триетиламіну при додаванні аміаку піддають переалкілюванню. А одержаний діетиламін після відділення як едукт знову подають в реактор. Таким чином спосіб згідно з винаходом можна здійснювати необхідним чином, а спектр продуктів пристосовувати до вимог ринку.

Шляхом переалкілювання, яке здійснюють при відомих фахівцям умовах, одержують едукт-амін, необхідний для гідроамінування.

Реакцію ізомеризування/гідрування, в разі необхідності, можна розглядати як дистиляцію реактивів.

Описану реакцію переалкілювання амінів здійснюють при температурі від 80 до 400°C.

Реакція переалкілювання продуктів гідроамінування за необхідних умов описана, наприклад, в [Houben Weyl том XI/1, Stickstoffverbindungen II, 1957, Georg Thieme Verlag Stuttgart, стор. 248-261].

Отже, алкілювання аміну ("обмін аміну") здійснюють в присутності каталізаторів гідрування/дегідрування.

Придатні каталізатори дегідрування описані, наприклад, в заявці [10155524.5 від 12.11.2001]. Описані в цій заявці каталізатори переалкілювання є невід'ємною складовою даного винаходу.

При здійсненні взаємодії в газовій фазі тиск загалом становить від 1 до 70 бар.

При здійсненні взаємодії в рідкій фазі тиск загалом становить від 70 до 250 бар.
Температура загалом становить від 80 до 400°C, зокрема від 100 до 350°C, переважно від 120 до 250°C, особливо переважно від 150 до 230°C.

Залежно від обраної температури встановлюється рівновага алкіламінів та, в разі необхідності, аміаку, яка залежить від співвідношення вуглецю до просторового положення та довжини алкільних груп. Чим більш просторово вибагливими є алкільні групи, тим нижчим є вміст відповідного третинного алкіламіну.

Навантаження каталізатора вихідним матеріалом може становити від 0,05 до 2 кг вихідного матеріалу на літр каталізатора та на годину (кг/л.год.), переважно від 0,1 до 1 кг/л.год, особливо переважно від 0,2 до 0,6 кг/л.год.

Молярне співвідношення одержаних амінів один до одного залежно від бажаної суміші продуктів можна варіювати у широкому діапазоні. Після зниження тиску речовини, одержані на виході, можна дистилювати, а діетиламін знову повернути або як продукт видалити триетиламін. Моноетиламін, який може утворитися при здійсненні реакції, виводять з реакції. Аміак може бути знову використаний в реакції переалкілювання.

Приклад 1

Синтез етилдиметиламіну та триетиламіну

Слабким потоком аргону в 250 мл автоклав реактора завантажують діетиламід натрію (50 ммоль) та суміш діетиламіну/диметиламіну (5 ммоль/2 ммоль). При перемішуванні реактор нагрівають до робочої температури (70°C) та після цього нагнічують етен при 40 бар. Під час дослідження етен тримає реакційний тиск 40 бар та беруть проби. По закінченню дослідження автоклав охолоджують, знижують тиск та залишки каталізатора дезактивують етанолом.

ГХ-аналіз: 50°C (5 хв.) -15°C/хв.-280°C (25 хв.). Пробу подають у підйомну трубу, збірник охолоджують CO₂, та після цього пробу обробляють 50% KOH. Результати наведені в таблиці 1

Таблиця 1: приєднання DMA (2 ммоль)/DEA (5 ммоль) до етену 70 °C, 40 бар, кат.: 50 ммоль NaNEt₂

Час хв.	ГХ - аналіз N-етил- диметиламін % Rt=4,588	FL% Триетил- амін % Rt=8,675	середина в °C	оболонка в °C	тиск в бар	етен г розходу	етен г подачі
кімнатна температура							
0	0	2,6	67,5 - 85,7	79,0	0 - 20	0 - 30,6	в 1 хв.
10			72,0 - 77,0	70,0	2 - 20	54,8	в 1 хв.
15	18,28	6,54	77,3	69,6	10	57,0	2,2
30	22,89	14,35	69,5	79,1	42,0	140,5	83,5
60	22,27	25,89	71,4	76,0	42,0	161,5	21,0
90			71,4	75,8	42,0	177,2	15,7
120	20,89	38,59	69,2	77,0	40,0	182,9	5,7
180	19,61	48,84	70,9	75,3	41,5	206,2	22,3
240			70,6	76,2	43,0	224,9	19,7
270	18,78	60,09	70,6	75,9	43,0	228,0	3,1
360	17,98	66,68	69,1	78,3	43,0	245,5	17,5

FL% = % площини

Rt = час утримування

Результати дослідження показують, що приєднання етилену до диметиламіну відбувається швидше, ніж відповідне приєднання до діетиламіну. Диметилетиламін утворюється протягом більш короткого часу (30 хвилин). Утворення триетиламіну навіть через 360 хвилин ще не повністю завершено.

Приклад 2

Порівняння активності діетиламіду та диметиламіду при синтезі триетиламіну

Слабким потоком аргону в 1 л автоклав реактора завантажують Na-диметиламід та Na-діетиламід (відповідно 60 ммоль) та діетиламін (450 г, 6,08 ммоль). При перемішуванні реактор нагрівають до робочої температури (70°C) та після цього нагнічують етен при 40 бар. Під час дослідження етен тримає реакційний тиск 40 бар та беруть проби. По закінченню дослідження автоклав охолоджують, знижують тиск та залишки каталізатора дезактивують етанолом.

ГХ-аналіз: капілярна колона 30 м довжиною, 1,5 мкм, 0,32 мм Rtx-5-Amine Temp. Programm: 50°C (5 хв.) - 15°C/хв. -280°C (25 хв.). Пробу подають у підйомну трубу, збірник охолоджують CO₂, та після цього пробу обробляють 50% KOH.

Результати дослідження показують, що оборот реакції при застосуванні диметиламіду натрію вищий, ніж при застосуванні діетиламіду натрію. Оскільки диметиламід Na є набагато стабільнішим, ніж діетиламід Na, розпад до одержання гідриду є також уповільненим. В той же час за допомогою більш активних амінів можна здійснити більше реакцій.

Результати дослідів зведені в Таблицях 2 та 3

Таблиця 2

Синтез триетиламіну при 40 бар, 70°C, каталізатор - 60 ммоль диметиламіду натрію

Час	ГХ - аналіз FL-%	середина	оболонка	тиск	етен	етен
-----	------------------	----------	----------	------	------	------

хв.	DEA	TEA	DEA+TEA	в °С	в °С	в бар	г розходу	г подачі
0	початок			68,1	80,7	0-38	98,3	в 10хв.
15	88,59	5,48	94,07	68,2	79,8	40,0	106,4	8,1
30	85,88	11,94	97,82	71,0	77,8	40,0	120,8	14,4
60	75,75	20,29	96,04	70,6	77,8	40,0	138,2	17,4
120	60,62	34,2!	94,83	71,3	77,2	39,0	157,2	19,0
150				70,9	76,7	39,0	171,5	14,3
180				70,6	76,5	39,0	179,0	7,5
240	48,05	48,60	96,65	70,6	77,7	39,0	187,0	8,0
360	39,87	54,84	94,71	70,5	76,3	39,0	192,0	5,0

FL% = % площини

Таблиця 3

Синтез триетиламіну при 40бар, 70°С, каталізатор - 60ммоль діетиламідунатрію

Час	ГХ - аналіз Fl.-%			середина	оболонка	тиск	етен	етен
хв.	DEA	TEA	DEA+TEA	в °С	в °С	в бар	г розходу	г подачі
0	початок			71,5	75,7	0-38	74,0	в 2хв.
15	88,52	6,12	94,64	69,5	83,5	42,0	106,0	32,0
30	85,91	9,93	95,84	72,6	76,7	40,0	117,0	11,0
60	75,39	18,74	94,13	72,4	74,8	41,0	135,3	18,3
120	65,44	31,24	96,68	71,3	73,6	40,5	158,3	23,0
150				71,4	73,5	40,5	171,2	12,9
180				71,0	74,3	40,5	177,4	6,2
240	51,25	46,46	97,71	70,8	73,9	40,5	186,0	8,6
360	44,99	51,74	96,73	70,7	74,4	40,5	204,1	18,1

FL% = % площини