



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102875400 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 06

(21) 申请号 201210369602. 5

(22) 申请日 2012. 09. 21

(73) 专利权人 万华化学集团股份有限公司

地址 264002 山东省烟台市幸福南路 7 号

专利权人 万华化学(宁波)有限公司

(72) 发明人 丛鑫 谢增勇 朱发明 董岩峰

信勇 黎源 陈海波 姜庆梅

宋锦宏 华卫琦

(51) Int. Cl.

C07C 229/16(2006. 01)

C07C 227/18(2006. 01)

审查员 赵永江

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种制备二乙烯三胺五乙酸的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种制备二乙烯三胺五乙酸(DTPA)的方法。包括由羟基乙腈水溶液与二乙烯三胺(DETA)分步升温反应,得到中间产物二乙烯三胺五乙腈(DTPN),二乙烯三胺五乙腈(DTPN)在酸或碱条件下发生水解反应,得到含有二乙烯三胺五乙酸或其盐的水解液,再经过后处理制得固体DTPA,纯度99.5%以上,收率88-95%。

1. 一种制备二乙烯三胺五乙酸的方法,其特征在于,它包括如下步骤:

1) 用酸调节二乙烯三胺的 pH 值为 6-6.5 后,升温至 20-35℃,与羟基乙腈水溶液混合反应;羟基乙腈加入量与二乙烯三胺的摩尔比为 2-2.5:1,反应时间 1-3h;

2) 用酸调节步骤 1) 所得反应液的 pH 值为 6-6.5,升温至 75℃-120℃,再加入羟基乙腈水溶液并保温,生成中间产物二乙烯三胺五乙腈;羟基乙腈加入量与步骤 1) 中二乙烯三胺的摩尔比为 3-4:1,反应时间为 2-2.5h;

3) 将步骤 2) 得到的含二乙烯三胺五乙腈反应液与酸或碱进行水解反应,得到含有二乙烯三胺五乙酸或二乙烯三胺五乙酸盐的水解液;

4) 将步骤 3) 中所得水解液的 pH 值调节至 6-8,加入活性炭脱色并后处理得到固体二乙烯三胺五乙酸。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于:步骤 1) 中用硫酸、磷酸、硝酸、盐酸、甲酸、乙酸中的一种或多种调节二乙烯三胺的 pH 值至 6-6.5。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于:步骤 2) 中调节步骤 1) 所得反应液的 pH 值为 6-6.5,所用酸为硫酸、磷酸、硝酸、盐酸、甲酸、乙酸中的一种或多种。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于:步骤 3) 中所述的酸为硫酸、磷酸、硝酸、盐酸中的一种或多种;所述的碱为碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物或碱金属碳酸盐或碱土金属碳酸盐;所述的酸或碱与步骤 1) 中所加入的二乙烯三胺的摩尔比为 3-10:1。

5. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于:步骤 3) 中所述的酸为硫酸、磷酸、硝酸、盐酸中的一种或多种;所述的碱为碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物或碱金属碳酸盐或碱土金属碳酸盐;所述的酸或碱与步骤 1) 中所加入的二乙烯三胺的摩尔比为 3-10:1。

6. 根据权利要求 1 或 2 中任一项所述的方法,其特征在于:步骤 3) 水解反应的温度为 30-200℃;水解反应的相对压力为 0-0.5MPa;水解反应的时间为 0.1-10 小时。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法,其特征在于:步骤 4) 中所述的活性炭用量为步骤 3) 所得水解液质量 0.05%-0.3%,所述的后处理包括过滤、浓缩、调节 pH、结晶、分离过滤、干燥工序,得到固体二乙烯三胺五乙酸。

8. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于:步骤 4) 中所述的活性炭用量为步骤 3) 所得水解液质量 0.05%-0.3%,所述的后处理包括过滤、浓缩、调节 pH、结晶、分离过滤、干燥工序,得到固体二乙烯三胺五乙酸。

一种制备二乙烯三胺五乙酸的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备二乙烯三胺五乙酸的方法,特别涉及一种采用羟基乙腈与二乙烯三胺(DETA)反应制备二乙烯三胺五乙酸(DTPA)的方法。

背景技术

[0002] 二乙烯三胺五乙酸(Diethylenetriamine pentaacetic acid, 简称为DTPA, 分子式为 $C_{14}H_{23}N_3O_{10}$), 为一种无味、无臭白色粉末状晶体, 熔点 $220^{\circ}C$, 不溶于水和一般有机溶剂, 可溶于氢氧化钠、碳酸钠等溶液。DTPA是一种非常重要的氨羧型整合剂, 广泛用于制浆造纸、纺织、彩色照相等行业, 凭借它对金属离子尤其是高价态显色金属离子较强的络合能力, 在这些领域已经成为了乙二胺四乙酸(EDTA)的更新替代产品, 发挥着重要的作用。

[0003] 目前生产二乙烯三胺五乙酸的方法主要有氯乙酸法和氰化钠法两种。

[0004] 氯乙酸法, CN101607921A 一种二乙三胺五醋酸的制备方法、二乙烯三胺五乙酸五钠合成工艺的研究(《化工工业与工程技术》(2008. 29. (1). 18-19))、造纸化学品DTPA的合成研究(《造纸化学品》(2005. 3. 63-64))等文献重点介绍了氯乙酸法生产二乙烯三胺五乙酸的方法, 以氯乙酸、碳酸钠和二乙烯三胺等为原料, 经中和成盐、缩合、酸化、结晶等步骤制得二乙烯三胺五乙酸。此方法工艺较为简单, 国内大部分企业采用该方法生产, 但此方法原料成本高, 设备腐蚀严重, 工艺条件不易控制, 收率在70-75%左右, 环境污染严重, 受氯根影响产品质量不稳定, 产品的应用领域受限。

[0005] 氰化钠法, DTPA合成方法的研究(《皮革化工》(2002. 5. (19). 26-28))以及二乙三胺五乙酸的合成(《化学工业工程技术》(2006. 27. (6). 24-25))等重点介绍了氰化钠法生产二乙烯三胺五乙酸的方法, 以氰化钠、甲醛和二乙烯三胺等为原料, 一步合成二乙烯三胺五乙酸的水溶液, 再经酸化、结晶等步骤制得二乙烯三胺五乙酸。此方法使用剧毒化学品氰化钠, 生产管理要求极高, 安全隐患极大, 且该反应条件难以控制, 所得反应液中副产物较多, 产品品质差, 收率低, 为80%左右。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于克服现有工艺的缺陷而提供一种新的制备二乙烯三胺五乙酸(DTPA)的方法, 该方法操作简单、工艺稳定, 条件温和, 对设备材质要求低, 产品品质高, 可以有效地减少副产物, 提高收率, 并且使用了更加简单易得的原料羟基乙腈, 有效的降低了成本, 增加了生产过程中的安全性和可靠性。

[0007] 为达到上述目的, 本发明采用了如下技术方案:

[0008] 一种制备二乙烯三胺五乙酸的方法, 它包括如下步骤:

[0009] 步骤1) 用酸调节二乙烯三胺(DETA)的pH值至5-10, 在一定温度下, 加入一定配比的羟基乙腈水溶液, 充分混合反应; 羟基乙腈加入量与二乙烯三胺的摩尔比为1.5-3.0 : 1;

[0010] 步骤2) 用酸调节步骤1) 所得反应液的pH值至5-10, 升温后, 加入一定配比的羟

小时。

[0024] 本发明的方法中,步骤 3) 中所述的酸为质子酸,优选硫酸、磷酸、硝酸、盐酸中一种或多种,更优选为硫酸。所加入的碱为碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物或碱金属碳酸盐或碱土金属碳酸盐,优选氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾或氢氧化锂中一种或多种,更优选为氢氧化钠。本步水解反应所加入的酸或碱与步骤 1) 中所投入的二乙烯三胺 (DETA) 的摩尔比为 3-10 : 1,优选 3.5-8 : 1,更优选为 4-6 : 1。水解反应的温度为 30-200℃,优选 40-150℃,更优选为 50-120℃。水解反应时的相对压力为 0-0.5Mpa,优选为 0-0.3Mpa。水解反应的时间为 0.1-10 小时,优选 0.5-8 小时,更优选为 1-5 小时。所述的相对压力=绝对压力-大气压力。

[0025] 本发明的方法中,步骤 4) 中活性炭用量为步骤 3) 所得水解液质量的 0.05%-0.3%。所述的后处理包括过滤、浓缩、调节 pH、结晶、分离过滤、干燥工序,得到固体二乙烯三胺五乙酸。所述的过滤采用减压过滤操作或离心过滤操作得到过滤母液;将过滤母液浓缩,浓缩后质量与浓缩前质量的比例为 0.5-0.9 : 1,优选为 0.6-0.85 : 1,更优选 0.7-0.8 : 1。所述的调节 pH 是将浓缩后过滤母液 pH 调至 1-5,优选 1.5-4,更优选 1.2-2.1。所述的结晶过程加入晶种引发结晶,晶种用量为溶液中二乙烯三胺五乙酸质量的 0.05-5%,优选 0.1-3%,更优选 0.5-2%;结晶时间为 1-20 小时,优选 1.5-15 小时,更优选 2-10 小时;结晶温度为 5-30℃,优选 10-25℃,更优选 15-20℃。所述的干燥工序采用减压干燥,干燥温度为 40-95℃,优选 50-90℃,更优选 60-80℃;干燥时间为 1-24h,优选 2-12h,更优选 3-6h。

[0026] 值得注意的是,步骤 1)、2) 将羟基乙腈水溶液分成两份,以不同的反应温度及反应时间进行分步反应;这是因为随着反应的进行,空间位阻对于反应速度的影响逐渐增加,调节反应温度及反应时间可减少副产物,提高反应收率,收率达到 88-95%。

[0027] 另外步骤 3) 中若加入碱进行水解,将有大量的游离氨生成,需要及时移除反应体系,减少副产物的生成并且保证水解过程进行彻底。具体而言,可采用常规的空气或氮气鼓泡的方法,及时带走反应生成的氨。在对水解溶液进行脱色前,需要适当调节溶液 pH 值,以保证活性炭的最佳脱色效果,脱色 pH 值为 5-8,优选为 6-7。

[0028] 本发明的积极效果在于采用了羟基乙腈原料,因其简单易得的特点,相比于氯乙酸法工艺及氰化钠法工艺而言有效地降低了成本,增加了生产过程中的安全性和可靠性。另外,由于采用了分步反应的方法制备中间体二乙烯三胺五乙腈 (DTPN),有效地减少副产物,提高了收率,收率达到 88-95%。本发明方法操作简单、工艺稳定,条件温和,对设备材质要求低,产品品质高,固体产品纯度在 99.5% 以上。

[0029] 附图说明:图 1 为二乙烯三胺五乙腈 (DTPN) 的 ^1H NMR 谱图

[0030] 图 2 为二乙烯三胺五乙酸 (DTPA) 的 ^1H NMR 谱图

具体实施方式

[0031] 下面的实施例将对本发明所提供的方法予以进一步的说明,但本发明不限于所列出的实施例,还应包括在本发明所要求的权利范围内其它任何公知的改变。

[0032] DTPA 含量采用化学分析方法,具体方法如下:

[0033] 称取 1 ~ 2g 试样 (精确至 0.0002g),置于三角瓶中,加入 30mL 蒸馏水,用 4mol/L

NaOH 溶液调节 pH 值至 9 ~ 10 左右,加入 15mL 氨 - 氯化铵缓冲溶液,用 0.1mol/L 醋酸钙溶液滴定至白色浑浊出现即为终点,记录消耗量。

[0034] 计算公式为 $X\% = \frac{C \cdot V \cdot M}{1000 \cdot m} \times 100\%$

[0035] 其中 X% -DTPA 质量百分含量

[0036] C- 醋酸钙溶液浓度, mol/L

[0037] V- 醋酸钙溶液消耗体积, mL

[0038] M-DTPA 摩尔质量, g/mol

[0039] m- 称取样品质量, g

[0040] 核磁分析仪器型号 BRUKER-400MHz。

[0041] 实施例 1

[0042] 在装有温度计、回流冷凝管、气体鼓泡管线及液体进料管线的反应瓶中,将 51.59g(0.5mol) 二乙烯三胺 (DETA) 用浓盐酸调 pH 值至 6-6.5,加热升温至 35℃,以恒定速度经 1h 加入 150ml(1.04mol) 羟基乙腈水溶液(质量浓度为 45%,下同),维持反应温度 35℃。再次用浓盐酸调节反应液 pH 值至 6-6.5,加热升温至 75℃,以恒定速度经 2h 加入 204ml(1.56mol) 羟基乙腈水溶液,加入完毕后保温 0.5h,得到中间产物二乙烯三胺五乙腈,产物经 ¹H NMR 定性分析。谱图如图 1 所示,中间产物的 ¹H NMR 数据:(D₂O 为溶剂):3.192-3.224(t,4H,-NCH₂-),3.585-3.605(t,4H,-NCH₂-),4.034(s,2H,-NCH₂-CN),4.280(s,8H,-NCH₂-CN)。

[0043] 向反应瓶中加入 350g 氢氧化钠溶液(质量分数 30%的水溶液,2.63mol 氢氧化钠),升温至 90℃,常压下维持反应 2h,期间氮气进行鼓泡及时移除反应过程生成的氨气。

[0044] 用浓盐酸调节反应液 pH 至 6-8,加入 1.1g 活性炭(约为 0.15%水解液质量),进行脱色,抽滤,滤液浓盐酸酸化至 pH = 2,在 15℃下结晶 5h,抽滤,减压条件下 60℃干燥 3h,得到白色粉状固体二乙烯三胺五乙酸 (DTPA) 187.3g,产物经 ¹H NMR 定性分析,谱图如图 2 所示,产物的 ¹H NMR 数据:(D₂O 为溶剂):3.185-3.217(t,4H,-NCH₂-),3.482-3.514(t,4H,-NCH₂-),3.640(s,2H,-NCH₂-COOH),3.970(s,8H,-NCH₂-COOH)。化学分析测定 DTPA 纯度为 99.62%,收率 94.88%(以二乙烯三胺 (DETA) 计)。

[0045] 实施例 2

[0046] 在装有温度计、回流冷凝管、气体鼓泡管线及液体进料管线的反应瓶中,将 51.59g(0.5mol)DETA 用浓盐酸调 pH 值至 7-7.5,室温 10-25℃反应,以恒定速度经 10h 加入 130ml(0.9mol) 羟基乙腈水溶液(浓度为 45%,下同),维持反应温度 10-25℃。再次用浓盐酸调节反应液 pH 值至 7-7.5,加热升温至 95℃,以恒定速度经 10h 加入 430ml(2.9mol) 羟基乙腈水溶液,保温 0.5h,得到中间产物二乙烯三胺五乙腈。

[0047] 向反应瓶中加入 400g 氢氧化钠溶液(质量分数 30%的水溶液,3.0mol 氢氧化钠),升温至 120℃,相对压力为 0.3MPa,维持反应 0.2h,期间氮气进行鼓泡及时移除反应过程生成的氨气。

[0048] 用浓盐酸调节反应液 pH 至 6-8,加入 2.2g 活性炭(约为 0.3%水解液质量),进行脱色,抽滤,滤液用浓盐酸酸化至 pH = 1.2,在 15℃下结晶 20h,抽滤,烘干,得到二乙烯三胺五乙酸 (DTPA) 白色粉末固体 174.1g,产物经 ¹H NMR 定性分析,化学分析测定 DTPA 纯度为

99.51%，总收率为 88.1%（以二乙烯三胺 (DETA) 计）。

[0049] 实施例 3

[0050] 在装有温度计、回流冷凝管、气体鼓泡管线及液体进料管线的反应瓶中，将 51.59g (0.5mol) 二乙烯三胺 (DETA) 用浓盐酸调 pH 值至 9-10，加热升温至 40-45℃，以恒定速度经 2h 加入 130ml (0.9mol) 羟基乙腈水溶液（浓度为 45%，下同），维持反应温度 40-45℃。再次用浓盐酸调节反应液 pH 值至 9-10，加热升温至 70℃，以恒定速度经 5h 加入 290ml (2.0mol) 羟基乙腈水溶液，加入完毕后保温 0.5h，得到中间产物二乙烯三胺五乙腈。

[0051] 向反应瓶中加入 600g 氢氧化钠溶液（质量分数 30% 的水溶液，4.5mol 氢氧化钠），升温至 70℃，常压下，维持反应 5h，期间氮气进行鼓泡及时移除反应过程生成的氨气。用浓盐酸调节反应液 pH 至 6-8，加入 0.5g 活性炭（约为 0.07% 水解液质量），进行脱色，抽滤，滤液浓盐酸酸化至 pH = 2.4，在 5℃ 下结晶 15h，抽滤，减压条件下 95℃ 干燥 1h，得到白色粉状固体二乙烯三胺五乙酸 (DTPA) 178.0g，产物经 ¹H NMR 定性分析，化学分析测定 DTPA 纯度为 99.58%，收率 90.12%（以二乙烯三胺 (DETA) 计）。

[0052] 实施例 4

[0053] 在装有温度计、回流冷凝管、气体鼓泡管线及液体进料管线的反应瓶中，将 51.59g (0.5mol) 二乙烯三胺 (DETA) 用硫酸调 pH 值至 5-5.5，加热升温至 75-80℃，以恒定速度经 0.1h 加入 216ml (1.5mol) 羟基乙腈水溶液，维持反应温度 75-80℃。再次用硫酸调节反应液 pH 值至 5-5.5，加热升温至 95-100℃，以恒定速度经 1h 加入 180ml (1.25mol) 羟基乙腈水溶液，加入完毕后保温 0.5h，得到中间产物二乙烯三胺五乙腈。

[0054] 向反应瓶中加入 600g 氢氧化钠溶液（质量分数 30% 的水溶液，4.5mol 氢氧化钠），升温至 70℃，常压下，维持反应 0.1h，期间氮气进行鼓泡及时移除反应过程生成的氨气。

[0055] 用浓盐酸调节反应液 pH 至 6-8，加入 4.0g 活性炭（约为 0.6% 水解液质量），进行脱色，抽滤，滤液浓盐酸酸化至 pH = 1.5，在 30℃ 下结晶 8h，抽滤，减压条件下 40℃ 干燥 24h，得到白色粉状固体二乙烯三胺五乙酸 (DTPA) 176.1g，产物经 ¹H NMR 定性分析，化学分析测定 DTPA 纯度为 99.82%，收率 89.36%（以二乙烯三胺 (DETA) 计）。

[0056] 实施例 5

[0057] 在装有温度计、回流冷凝管、气体鼓泡管线及液体进料管线的反应瓶中，将 51.59g (0.5mol) DETA 用甲酸调 pH 值至 7.5-8，加热至 40-45℃，以恒定速度经 2h 加入 180ml (1.25mol) 羟基乙腈水溶液（浓度为 45%，下同），维持反应温度 40-45℃。再次用甲酸调节反应液 pH 值至 7.5-8，加热升温至 50-55℃，以恒定速度经 3h 加入 200ml (1.4mol) 羟基乙腈水溶液，维持反应温度 50-55℃ 保温 0.5h。

[0058] 向反应瓶中缓慢加入 260g 浓硫酸（质量分数 98%，2.60mol），反应放热升温至 102℃，加完后维持反应 4h，相对压力为 0.1MPa。用氨水调节 pH 至 6-8，加入 1.2g 活性炭（约为 0.15% 水解液质量），进行脱色，抽滤，滤液用浓盐酸酸化至 pH = 2，在 15℃ 下结晶 5h，抽滤，烘干，得到二乙烯三胺五乙酸 (DTPA) 白色粉末固体 182.2g，产物经 ¹H NMR 定性分析，化学分析测定 DTPA 纯度为 99.67%，总收率为 92.34%（以二乙烯三胺 (DETA) 计）。

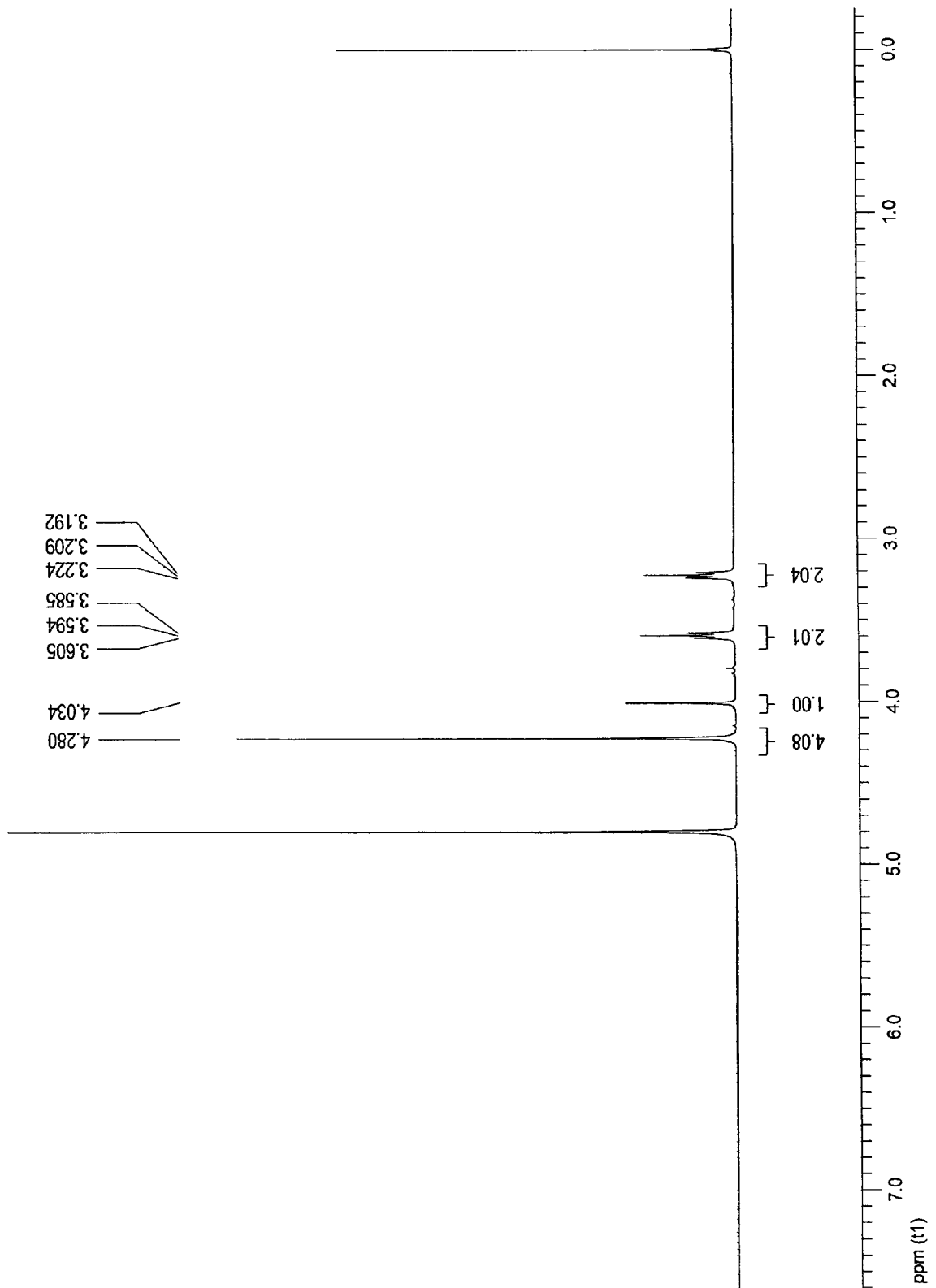


图 1

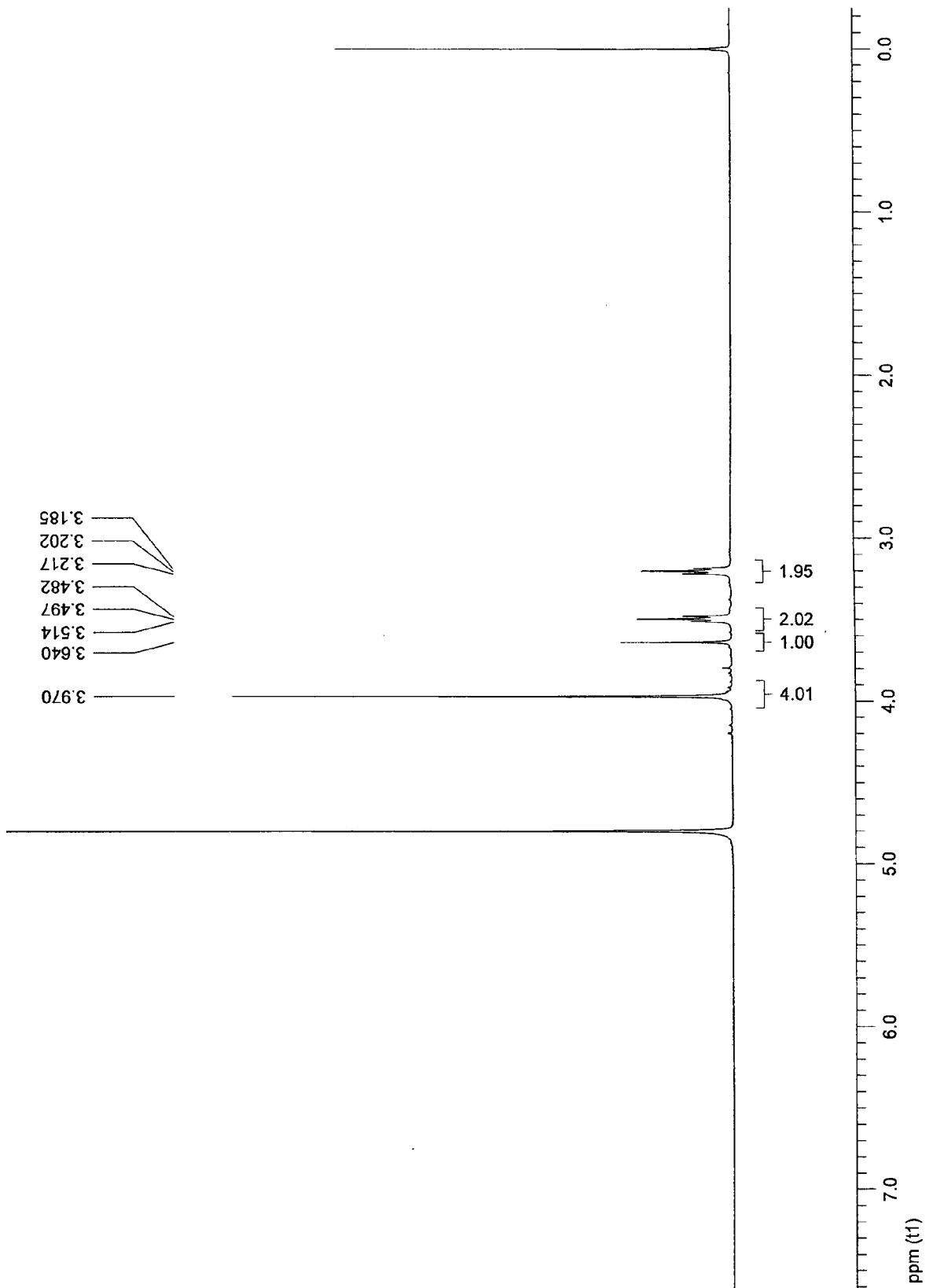


图 2