

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410069103. X

[51] Int. Cl.

C07C 255/24 (2006.01)

C07C 253/30 (2006.01)

C07C 229/16 (2006.01)

C07C 227/26 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1317261C

[22] 申请日 2004.7.5

[21] 申请号 200410069103. X

[73] 专利权人 西南师范大学

地址 400715 重庆市北碚区天生路二号西南师范大学化学化工学院

共同专利权人 北京清华紫光英力化工技术有限责任公司

[72] 发明人 彭云贵 田金平 孟祥林 吉昌云
郑长春 李 星 尹应武

[56] 参考文献

JP 54 - 059228 A 1979.5.12

JP 54 - 059224 A 1979.5.12

审查员 陈 矛

权利要求书 1 页 说明书 3 页

[54] 发明名称

以羟基乙腈为原料制备乙二胺四乙腈以及乙二胺四乙酸的方法

[57] 摘要

本发明提供了一种用羟基乙腈为原料生产乙二胺四乙腈及乙二胺四乙酸的方法，它包括如下步骤：1) 将乙二胺溶液的 pH 用酸调至 6 - 8，加入羟基乙腈，在 20 - 60℃ 反应，生成中间产物乙二胺二乙腈；2) 升温到 60 - 100℃，再加入羟基乙腈，反应保持在 pH 为 6，生成乙二胺四乙腈，冷却，抽滤；3) 将乙二胺四乙腈用碱性水溶液进行水解，得乙二胺四乙酸盐，加酸，酸化调 pH = 1 - 3，得乙二胺四乙酸。

1. 一种以羟基乙腈为原料生产乙二胺四乙腈的方法，其特征在于它包括如下步骤：
 - 1)、将乙二胺溶液的 pH 用浓盐酸或浓硫酸调至 6-8，加入羟基乙腈，在 20-60℃ 反应 20 分钟至 1 小时，生成中间产物乙二胺二乙腈；
 - 2)、升温到 60-100℃，再加入羟基乙腈，保持 pH 为约 6，反应时间为 3-8 小时。
2. 根据权利要求 1 的方法，其中，步骤 1) 中乙二胺与羟基乙腈的摩尔比为 1: 2-2.5；步骤 2) 中乙二胺二乙腈与羟基乙腈的摩尔比为 1: 2-3。
3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中，所述的羟基乙腈浓度为 0.2-0.7g/ml。
4. 一种以羟基乙腈为原料生产乙二胺四乙酸的方法，其特征在于它包括如下步骤：
 - 1)、将乙二胺溶液的 pH 用浓盐酸或浓硫酸调至 6-8，加入羟基乙腈，在 20-60℃ 反应 20 分钟至 1 小时，生成中间产物乙二胺二乙腈；
 - 2)、升温到 60-100℃，再加入羟基乙腈，保持 pH 为约 6，反应时间为 3-8 小时；
 - 3)、乙二胺四乙腈用碱溶液水解，反应温度控制在 40℃-105℃，反应时间控制在 2-6 小时，得到乙二胺四乙酸盐；用酸酸化，控制 pH = 1-3；过滤得乙二胺四乙酸；
或者，乙二胺四乙腈用酸水解，控制 pH = 1-3，反应温度控制在 80℃-105℃，反应时间控制在 2-6 小时，过滤得乙二胺四乙酸。
5. 根据权利要求 4 的方法，其中，步骤 1) 中乙二胺与羟基乙腈的摩尔比为 1: 2-2.5；步骤 2) 中乙二胺二乙腈与羟基乙腈的摩尔比为 1: 2-3。
6. 根据权利要求 4 或 5 的方法，其中，所述的羟基乙腈浓度为 0.2-0.7g/ml。

以羟基乙腈为原料制备乙二胺四乙腈以及乙二胺四乙酸的方法

技术领域

本发明涉及一种以羟基乙腈为原料制备乙二胺四乙腈(EDTN)以及乙二胺四乙酸(EDTA)及盐的方法。

背景技术

乙二胺四乙腈是乙二胺四乙酸(EDTA)的前体,经酸水解或碱水解酸化后即可得EDTA。EDTA用途很广,常用作彩色感光材料冲洗加工中的漂色定影剂,还用作染色助剂、纤维处理助剂、化妆品添加剂、金属离子络合和分离的掩蔽剂、洗涤剂、稳定剂、合成橡胶聚合引发剂等。EDTA是螯合剂的代表性物质,能和碱金属、稀土元素和过渡金属等形成极稳定的水溶性络合物。除钠盐外,还有胺盐及铁、镁、钙、铜、锰、锌、钴、铝等各种盐,这些盐各有不同的用途。

CN 02133458.7 及 US 5208363 介绍了以氢氰酸、乙二胺、甲醛为原料,在酸性介质中(pH=2~5.4)生产乙二胺四乙腈,由于使用气体氢氰酸进行气液反应,存在安全环保隐患,设备要求高。

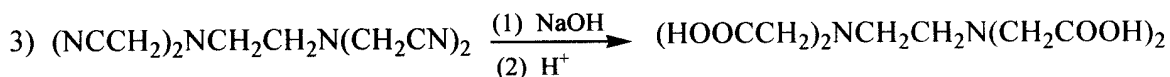
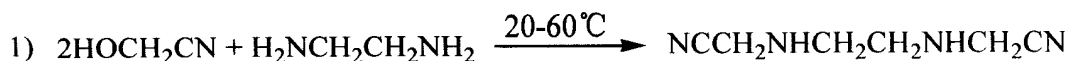
CN98811975.7 和 US6297397 介绍了在碱性条件下用乙二胺、NaCN、甲醛为原料生成EDTA-Na初品,经甲醇和其它醇混合溶剂结晶获得高纯EDTA-Na的方法。

GB871380, JP55151537 等介绍了用高纯液体氢氰酸、乙二胺、甲醛为原料合成EDTA,高纯液体氢氰酸也存在成本高,安全性差等。《山东化工》1994(4),第24~25页;《浙江化工》1988(6),第25~26页及《广州食品工业科技》15(1),第15~46页,1999,介绍了乙二胺、氯乙酸、碳酸钠等为原料制备EDTA,由于氯乙酸价格不具竞争力、成本较高。

发明内容

本发明的目的是提供了一种用羟基乙腈为原料,一锅法生产乙二胺四乙腈(EDTN)以及乙二胺四乙酸(EDTA)的方法。该方法简化了生产工艺、提高生产操作的安全性,降低能耗、设备要求、原材料消耗等生产成本。

本发明方法的反应式为：



在具体实施方案中，例如，本发明制备 EDTN 的方法包括如下步骤：

- 1) 将乙二胺溶液的 pH 用浓盐酸或浓硫酸调至 6-8，加入羟基乙腈，乙二胺与羟基乙腈的摩尔比为 1: 2-2.5，优选为约 1: 2，在 20-60℃ 反应，例如反应 20 分钟至 1 小时，生成中间产物乙二胺二乙腈；
- 2) 升温到 60-100℃，再加入羟基乙腈，乙二胺二乙腈与羟基乙腈的摩尔比为 1: 2-3，优选为约 1: 2.5，保持 pH 为约 6，反应时间为 3-8 小时，生成乙二胺四乙腈。

在另一具体实施方案中，例如，本发明制备 EDTA 的方法包括如下步骤：

- 1) 将乙二胺溶液的 pH 用浓盐酸或浓硫酸调至 6-8，加入羟基乙腈，乙二胺与羟基乙腈的摩尔比为 1: 2-2.5，优选为约 1: 2，在 20-60℃ 反应，例如反应 20 分钟至 1 小时，生成中间产物乙二胺二乙腈；
- 2) 升温到 60-100℃，再加入羟基乙腈，乙二胺二乙腈与羟基乙腈的摩尔比为 1: 2-3，优选为约 1: 2.5，保持 pH 为约 6，反应时间为 3-8 小时，生成乙二胺四乙腈，冷却，抽滤；
- 3) 乙二胺四乙腈用碱溶液水解，反应温度控制在 40℃-105℃，反应时间控制在 2-6 小时，得到乙二胺四乙酸盐；用酸酸化，控制 pH = 1-3；过滤得乙二胺四乙酸。其中，所述的碱选自氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、碳酸钾及其混合物，优选的是，浓度为 25-50% 的氢氧化钠或氢氧化钾；酸选自硫酸、盐酸、磷酸及其混合物，优选为硫酸或盐酸，更优选的是浓度为 40-60% 的硫酸。

或者，乙二胺四乙腈用酸水解，控制 pH = 1-3，反应温度控制在 80℃-105℃，反应时间控制在 2-6 小时，过滤得乙二胺四乙酸。酸为硫酸、盐酸、磷酸及其混合酸，优

选为硫酸或盐酸，更优选的是浓度为 40-60%的硫酸。

上述二种本发明方法的步骤 2) 中，pH 调节可以采用常规方法，例如采用饱和 NaHCO_3 或 NaCO_3 溶液。pH 调节可以在羟基乙腈与乙二胺二乙腈反应了一段时间之后进行，优选的是，在 pH 调节至约 6 之后，保持在此 pH 下反应 2-4 小时。

本发明方法中所采用羟基乙腈可以是工业甲醛直接吸收氰化氢所得，未经纯化的羟基乙腈，其浓度为 0.2~0.7g/ml。由于羟基乙腈在高温和强碱性介质中都容易聚合，而酸性太强又会使羟基乙腈与乙二胺的反应速度减慢，进一步增加羟基乙腈聚合的副反应程度，因此，选择适当的温度和酸碱度是成功的关键。经过对本发明方法温度和酸碱度的系列研究发现，本发明方法中，步骤 2) 的由乙二胺二乙腈生成乙二胺四乙腈的反应，最适宜的温度是 60°C - 100°C ，最适宜的 pH 值为 6 左右。该步骤的收率达 78.5%~85%。

具体实施方式

实施例 1

在装有温度计、回流冷凝管、衡压滴液漏斗的三颈圆底烧瓶中，将 6.7 ml (6g, 0.1mol) 乙二胺溶液用浓盐酸调 pH 至 6-8，于室温逐滴加入 30 ml (0.2 mol) 羟基乙腈，温度升至 40°C - 50°C ，并将温度保持在 20°C - 60°C 反应 30 min 以上(滴加和反应共 1 小时)。升温至 60°C - 100°C ，逐滴加入羟基乙腈 34 ml (0.24 mol)，在 60°C - 100°C 反应 3 小时后，加入饱和 NaHCO_3 调 pH 至约 6，继续反应 3 小时。冷却，抽滤，洗涤，干燥后得 EDTN，18.4g (收率为 85%)，熔点为 132 - 134°C ，产品经核磁和红外证实。

将上面所得 EDTN 5.4g (25mmol) 溶于 10.3 ml 30% NaOH 溶液中，于 40°C 搅拌 30 min，加热至微沸，约 4~5 小时，将大部分氨赶出，加入 5% 的活性炭脱色，抽滤，浓盐酸酸化至 pH=1.5 后抽滤，洗涤干燥，得产品 EDTA 7g (收率为 96%)。

总收率为 81.6%。