

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5073914号
(P5073914)

(45) 発行日 平成24年11月14日(2012.11.14)

(24) 登録日 平成24年8月31日(2012.8.31)

(51) Int.Cl. F I
C O 7 D 487/08 (2006.01) C O 7 D 487/08
C O 7 B 61/00 (2006.01) C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 10 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2003-510666 (P2003-510666)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成14年7月4日(2002.7.4)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2005-500324 (P2005-500324A)		ア
(43) 公表日	平成17年1月6日(2005.1.6)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/007430		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(87) 国際公開番号	W02003/004499		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(87) 国際公開日	平成15年1月16日(2003.1.16)	(74) 代理人	100061815
審査請求日	平成17年3月14日(2005.3.14)		弁理士 矢野 敏雄
審判番号	不服2009-19531 (P2009-19531/J1)	(74) 代理人	100099483
審判請求日	平成21年10月13日(2009.10.13)		弁理士 久野 琢也
(31) 優先権主張番号	10132499.5	(74) 代理人	100128679
(32) 優先日	平成13年7月5日(2001.7.5)		弁理士 星 公弘
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トリエチレンジアミンを選択的に合成するための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ゼオライト触媒の骨格が SiO_2 と Al_2O_3 からなるゼオライト触媒上で、ピペラジンのみを原料としてトリエチレンジアミンを製造するための方法において、ゼオライトが $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ モル比 400 ~ 5000 を有することを特徴とする、トリエチレンジアミンを製造するための方法。

【請求項 2】

特にペンタシル型のゼオライトを使用する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

ゼオライトが、ZSM-5 型または ZSM-11 型であるか、あるいはこれらの混合された構造である、請求項 2 に記載の方法。

10

【請求項 4】

触媒が、少なくとも部分的に H-形で使用される、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

250 ~ 500 で実施する、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

ピペラジンを、水および/または有機性希釈剤との混合物として使用する、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

20

ピペラジン変換率が80%を上回る、請求項1から6までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】

回分的にかまたは連続的に実施する、請求項1から7までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項9】

気相中で実施する、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

流動触媒床または固定触媒床上で実施する、請求項8に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は、触媒として特定の組成のゼオライトを使用することによって、ピペラジン（PIP）から、トリエチレンジアミン（TEDA）を製造するための選択的方法に関する。

【0002】

TEDA（IUPAC名称：1,4-ジアザビシクロ（2,2,2）-オクタン）は、化学工業における重要な中間生成物および最終生成物であり、この場合、これは主に、ポリウレタン製造の際の触媒として使用される。TEDAの製造に関しては、出発材料および使用する触媒において主に異なる、多くの種々の合成方法が存在する。

20

【0003】

一方で、C2-構成単位および/または窒素構成単位を含有し、かつ環式または非環式であってもよい種々の出発材料の群を使用することが可能である。適した出発材料の例はエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、エタノールアミン、アミノエチルエタノールアミン、ピペラジン、アミノエチルピペラジンおよびヒドロキシエチルピペラジンを含む。単一の出発材料がしばしば使用されるが、しかしながら、2個またはそれ以上の適した出発材料の混合物はさらに有利である。通常は、反応混合物にさらに水を添加する。生成物混合物の組成は、出発材料の選択によって決定的に影響され、その際、特に、出发生成物の入手可能性に加えて、副生成物の形成を回避することは、後処理において達成すべき重要な点である。多くの場合において、好ましい生成物であるTEDAに対する選択性を高めるために、その合成は、使用された1個または複数個の出発材料の部分的変換のみが生じる程度におこなわれる。少量の望ましくない副生成物が達成されうる理由から、低収率といった欠点は許容される。

30

【0004】

他方では、種々の触媒を使用することができ、この場合、これは、たとえば、非晶質ホスフェートおよび起源の異なるシリケートであるが、特にゼオライトである。さらに、ゼオライトの場合には、特徴的パラメータ、たとえば、組成、前処理、酸度または孔径に關しての広範囲の多様性が可能である。したがって、SiO₂およびAl₂O₃から成る古典的ゼオライトの他に、たとえば、B、Ti、Gaまたは他の元素の酸化物を含むゼオライトが使用されてもよい。さらに、ゼオライト触媒の場合には、原則的にその使用は、それによって達成することができる選択率に依存する。

40

【0005】

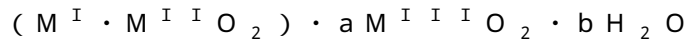
TEDAを製造するための有利な出発材料は、エチレンジアミン-合成中に形成されることによりピペラジン（PIP）であり、この場合、TEDAを得るためには、これにさらにエチレン基を結合させなければならない。これらの構成単位を提供するために、PIPはしばしば、TEDA合成中において、構成単位を包含する他の出発材料との混合物の形で反応される。これらの他の出発材料は、たとえば、エタノールアミン、エチレンジアミンまたはモノエチレングリコールであってもよい。二者択一的に、置換基中にC2-構成単位を含有する置換されたピペラジン、たとえば、アミノエチルピペラジンまたはヒドロキシエチルピペラジンがしばしば使用され、その際、一つの変法においてはさらに、こ

50

のような置換ピペラジンと非置換ピペラジンとの混合物を使用することもできる。

【0006】

しかしながら、一方では、種々の出発材料の混合物の使用は、それから得られる生成物混合物が、別個の出発材料を用いた場合よりも複雑な組成を有し、かつしばしばコストのかかる手段を用いての分離をおこなわなければならないといった技術的理由から不利である。他方では、一般に、置換されたピペラジンは、非置換のピペラジンから製造されるために、単一の出発材料としてピペラジンを使用可能であることは好ましい。これは原則として可能でありかつ公知であるが、種々の出発材料の混合物を使用した場合よりも原則として変換率および選択率は低い値を示す。これらの問題を解決するために、たとえば、EP-A312734では、TEDAの製造方法を開示しており、その際、唯一の出発材料としてPIPを使用し、かつ使用されるゼオライト触媒は、一般式



[式中、 M^I は、1価のアルカリ金属イオンの1当量、プロトン、アンモニウム基であるか、あるいは2価のアルカル土類金属イオンの半当量であり、

M^{II} は、 Al^{3+} 、 B^{3+} 、 Sb^{3+} 、 As^{3+} 、 Cr^{3+} 、 V^{3+} 、 Ga^{3+} または Fe^{3+} の1当量であり、

M^{III} は、 Si^{4+} 、 Ge^{4+} 、 Ti^{4+} または Zr^{4+} の1当量であり、

aは15～200であり、かつ、

bは0～8である]を示す。

【0007】

使用された触媒は、好ましくはペンタシル構造、特に、ZSM-5-構造を示す。このようなゼオライトの組成に関しては、 M^I がプロトンであり、 M^{II} が B^{3+} または好ましくは Al^{3+} であり、かつ M^{III} が Ge^{4+} または好ましくは Si^{4+} であるものが望ましい。

【0008】

EP-A-312734で開示された方法が、実施例で証明されているように、TEDAに対して約90%までの高い選択率が可能であることは確かである。しかしながら、通常、一定量の2-エチルピペラジン(EtPIP)が副生成物として形成され、この場合、これは、TEDAからの除去が極めて困難なものである。低い反応温度を使用することで、EtPIPの形成は極めて低い値に減少しうるものの、この場合、これは、極めて低い選択率によってのみ得られる。このように、実施例3によれば、0.21%のみのEtPIPが形成される程度(選択率0.21%に相当する)で方法を実施することは可能である。このような選択率は、工業的規模での工程で認容される範囲である。しかしながら、PIPの変換率は18%にすぎず、したがって本質的に極めて低い。

【0009】

本発明の目的は、TEDAに対する高い変換率および高い選択率で、かつ、わずかにのみEtPIPを形成する、PIPからTEDAを製造する方法を提供することである。

【0010】

本発明の目的は、ゼオライト上でPIPを反応させることによってTEDAを製造する方法によって達成され、この場合、ゼオライトは SiO_2 に加えて、少なくとも1個の他の2価、3価または4価の金属Mの酸化物を含有し、その際、ゼオライトが、モル比 $Si/M > 100$ を有することを特徴とする。

【0011】

PIPからのTEDAの合成の際に、EtPIPの形成が、前記ゼオライトの使用によって抑制されることが見出された。ゼオライトの使用は、EP-A312734によって使用された温度を上回る温度での方法の実施を可能にし、その際、PIP-変換が、好ましくない多量のEtPIP形成なく増加するといった結果が得られている。

【0012】

本発明によって使用されるゼオライトは、その骨格中に SiO_2 に加えて、金属Mの1個または複数個の酸化物を、II、IIIまたはIVの酸化状態で含有し、すなわち、組

10

20

30

40

50

成 $M^{I}IO$ 、 $M^{III}O_3$ および / または $M^{IV}O_2$ を含有する。本発明によって使用されるゼオライトの重要な特徴は、 Si と金属 M とのモル比であり、すなわち、 > 100 、好ましくは > 200 、さらに好ましくは > 300 から 40000 まで、特に $400 \sim 5000$ の係数 (modulus) である。

【0013】

係数の上限 (40000) は、出発材料の純度 (M または M 化合物の痕跡量の残留) およびゼオライト合成に使用された装置の清浄度および化学的安定性によって定められる。

【0014】

定められた範囲を下回る係数である場合には、ゼオライトのブレンステッド酸またはルイス酸の酸性密度 (酸性密度: 酸中心 / 触媒全表面) は本質的に増加し、達成可能な $TEDA$ - 収率および選択率および触媒寿命は明らかに減少し、かつ、 $TEDA$ の精製コストは本質的に増加する。

10

【0015】

驚くべきことに、本発明による利点、たとえば、 $TEDA$ に対する本質的な改善は、新規方法中のゼオライト結晶中の酸性度を著しく減少させることによって達成され、この場合、これは、通常、熱水合成中で、金属酸化物の形で 2 価および / または 3 価の金属を格子中に導入することによって製造される。本発明によれば、ゼオライト格子中で、金属酸化物の形で 4 価の金属を有するゼオライトは、 $TEDA$ に対する改善された選択率を達成する。

【0016】

20

前記に示したような係数を有するゼオライト触媒、好ましくは、ペンタシル型のゼオライト触媒に関しては、ゼオライト材料自体またはこのようなゼオライト触媒が得られる方法のいずれに関しても付加的な要求が存在しない。

【0017】

本発明による方法で使用され、かつ SiO_2 に加えて 1 個または複数個の金属 M を酸化状態 II 、 III または IV で含有するゼオライト触媒において、酸化状態 II 中の金属 M は好ましくは、 Zn 、 Sn および Be から成る群またはこれらの混合物から選択され、酸化状態 III 中の金属 M は、好ましくは、 Al 、 B 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 V 、 Mo 、 Mn 、 As 、 Sb 、 Bi 、 La 、 Ga 、 In 、 Y 、 Sc および Cr から成る群またはこれらの混合物から選択され、かつ、酸化状態 IV 中の金属 M は、好ましくは、 Ti 、 Zr 、 Ge 、 Hf および Sn から成る群またはこれらの混合物から選択される。

30

【0018】

好ましいゼオライトは、 M がアルミニウム、ガリウム、チタン、ジルコニウム、ゲルマニウム、鉄またはホウ素を示すものである。特に好ましいゼオライトは、 M がアルミニウム、チタン、鉄およびホウ素を示すものである。

【0019】

本発明によって使用されるペンタシル型ゼオライト触媒としては、たとえば、以下の型が適している: $ZSM-5$ ($US-A-3702886$ に開示されている)、 $ZSM-11$ (たとえば、 $US-A-3709979$ に開示されている)、 $ZSM-23$ 、 $ZSM-53$ 、 $NU-87$ 、 $ZSM-35$ 、 $ZSM-48$ および前記ゼオライト少なくとも 2 個を含有する混合物、特に $ZSM-5$ および $ZSM-11$ ならびにこれらの混合構造である。

40

【0020】

本発明による方法で特に好ましいのは、 MFI -、 MEL - 構造、 MEL/MFI - または MFI/MEL - 混合構造を有するゼオライトである。

【0021】

本発明によって使用されるゼオライトは、配列されたチャネル形およびかご形構造を有し、かつミクロ細孔を有する結晶質金属シリケートである。このようなゼオライトの網状構造は、 SiO_4 - および M_z/zO ($z = 2, 3$ または 4) - 四面体から構成され、この場合、これらは、共通の酸素架橋を介して結合されている。公知の構造の概要については、たとえば、 $W.M.Meier$ 、 $D.H.Olsen$ und $Ch.Baerlo$

50

cher in "Atlas of Zeplite Structure Types", Elsevier, 4. Auflage, London 1996で開示されている。

【0022】

さらに、本発明によるゼオライトは、アルミニウム ($M = Al$) を含有しないものを使用可能であり、かつその際、ゼオライト格子中の $Si(IV)$ のいくつかは金属 $M(IV)$ 、たとえば Ti 、 Zr 、 Ge 、 Hf および / または Sn によって、かついくつかは金属 $M(II)$ 、たとえば、 Zn 、 Sn および / または Be によってか、および / またはいくつかは金属 $M(III)$ 、たとえば、 B 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 V 、 Mo 、 Mn 、 As 、 Sb 、 Bi 、 La 、 Ga 、 In 、 Y 、 Sc および / または Cr によって部分的に置換されている。

10

($II =$ 酸化状態 2、 $III =$ 酸化状態 3、 $IV =$ 酸化状態 4)

通常、前記ゼオライトは、 SiO_2 - 源と金属 - 源 (たとえば、 $M = Al$ 、 Zn 、 Be 、 B 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 V 、 Mo 、 Mn 、 As 、 Sb 、 Bi 、 La 、 Ga 、 In 、 Y 、 Sc 、 Cr 、 Ti 、 Zr 、 Ge 、 Hf および / または Sn であり、前記に示したような酸化状態である) との混合物を、テンプレートとしての窒素含有塩基、たとえば、テトラアルキルアンモニウム塩中で、必要である場合にはさらに、塩基性化合物 (たとえばアルカリ) を添加して、耐圧容器中で、高い温度で、数時間または数日に亘って反応させることによって製造され、その際、結晶質の生成物が形成される。これは分離 (たとえば、濾別、噴霧乾燥または沈殿によって) し、洗浄し、乾燥し、かつ高温で焼かれ、有機性窒素塩基を除去する (以下参照)。二者択一的に、ゼオライトの形成が保証される場合には、テンプレートを用いずに合成することも可能である。このようにして得られた粉末中において、金属 (たとえば、 $M = Al$ 、 Zn 、 Be 、 B 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 V 、 Mo 、 Mn 、 As 、 Sb 、 Bi 、 La 、 Ga 、 In 、 Y 、 Sc 、 Cr 、 Ti 、 Zr 、 Ge 、 Hf および / または Sn であり、前記に示したような酸化状態である) は、少なくとも部分的に、ゼオライト格子の範囲内で、4 - , 5 - または 6 - 倍の配位結合を有する種々の量で存在する。

20

【0023】

本発明によって使用されるゼオライトは、記載された方法によって製造可能であるか、および / または商業的に入手可能である。

30

【0024】

本発明によって使用されるゼオライト触媒、特に、ペンタシル型ゼオライト触媒は、製造技術に基づいて、少なくとも部分的に好ましい酸性 H^+ - 形および / または NH_4^+ - 形では存在しないが、たとえば、技術水準によって、たとえばアンモニウムイオンでのイオン交換およびその後の焼 (下記参照) によって、少なくとも部分的に好ましい H^+ - 形および / または NH_4^+ 形に変換されうる Na^+ - 形 (または他の任意の金属塩の形) で存在する。同様に、ゼオライトを少なくとも部分的に H^+ - 形に変換するための、希釈されたプロトン酸、たとえば無機酸で処理することは文献から公知であり、したがって実施可能である。これに関して、すべてのプロトン酸、たとえば塩酸または硫酸 (下記参照) が適している。

40

【0025】

引き続きこの方法で、ゼオライト触媒を、相当する金属塩溶液 (金属 $Me =$ アルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属) でイオン交換することによって、好ましい Me^+ - 形に変換することが可能であり、この場合、これらはさらに H^+ および / または NH_4^+ を含む。

【0026】

可能な限り高い選択率、高い変換率ならびに特に長い触媒寿命を達成するために、請求の範囲において請求されたようにゼオライト触媒を修飾することは有利であってもよい。

【0027】

ゼオライト触媒の適した修飾方法は、たとえば、J. Weitzkampら, Catal

50

ysis and Zeolites, Chapter 3: Modification of Zeolites, Springer Verlag, 1999に記載されているように、ゼオライト材料を、成形されたかまた未成形の形で、公知の技術（EP-A-382055、第4頁、第2行～第20行；DE-C2-2434913、第3頁、第23行；US-A-5041548、第4頁、第27行）により、濃縮されたかまたは希釈されたプロトン酸、たとえば塩酸、硫酸、フッ化水素酸、リン酸、カルボン酸、ジカルボン酸またはポリカルボン酸、および／または錯化剤、たとえば、アセチルアセトネート（acac）、ニトリロ三酢酸、スルホサリチル酸、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）を用いて、たとえば、EP-A-842936およびRu-C1-2114849に記載のようにか、および／または水蒸気を用いて処理する。

10

【0028】

特別な実施態様において、本発明による方法で使用されるゼオライトは、I～VIIの副族、好ましくは、I、II、IVおよびVIIの副族の遷移金属、特に好ましくはZn、Ti、Zr、Fe、Co、Ni、CrまたはVを適用させることによってドーブすることができる。

【0029】

適用は、本発明による方法で使用されるゼオライトを、水性金属塩溶液中に含浸するか、相当する金属塩溶液をゼオライト上に噴霧するか、あるいは技術水準から公知の他の適した方法によって達成することができる。金属塩溶液を製造するための適した金属塩は、ニトレート、ニトロシリルニトレート、ハリド、カルボネート、カルボキシレート、アセチルアセトネート、相当する金属のクロロ錯体、ニトロ錯体またはアミン錯体であり、その際、ニトレートおよびニトロシリルニトレートが好ましい。複数の金属でゼオライトがドーブされる場合には、金属塩または金属溶液が、同時にかまたは連続的に適用されてもよい。

20

【0030】

金属塩溶液で被覆またはドーブされたゼオライトは、その後に好ましくは60～150で乾燥され、好ましい場合には200～950の温度で、好ましくは400～750で焼かれてもよい。含浸による別個の適用の場合には、触媒は含浸工程毎に乾燥され、かつ好ましい場合には、前記に示したようにか焼される。遷移金属が含浸によって適用される順序は、自由に選択可能である。二者択一的に、被覆され、かつ乾燥され、かつ、好ましい場合には焼かれたゼオライトは、その後に遊離した水素を含有するガス流中で、30～約600、好ましくは150～約450の温度で活性化される。好ましい場合には、ガス流は50～100体積%の水素および0～50体積%の窒素から構成される。

30

【0031】

遷移金属溶液は、ゼオライト上に、それぞれ触媒の全質量に対して、約0.01～約10質量%、好ましくは約0.01～約5質量%、さらに好ましくは約0.01～約2質量%、および特に約0.01～約1質量%の量で適用される。

【0032】

触媒上の遷移金属表面積は、全部一緒にして、好ましくは約0.01～約10m²/g、さらに好ましくは約0.05～5m²/gおよび特に約0.05～3m²/g（触媒gに対してm²）である。金属表面は、J. LeMaitreら、Characterization of Heterogeneous Catalysts、編者Francis Delanny, Marcel Dekker, New York 1984, S. 310-324に記載の化学吸着法によって測定される。

40

【0033】

機械的安定性を増加させるために、本発明によって使用されるべきゼオライトは、たとえば、セルロース材料、粘土、ポリマー、金属、グラファイト、バインダまたは金属酸化物、たとえば粘土、アルミナ、シリカ上で担持されていてもよい。さらに、これらは、粒体の形で、球状で使用するか、あるいはガラス成形体または他の成形体、たとえば、任意

50

の種の繊維（特に金属繊維）に適用することができる。

【0034】

相当する形状を得るためのすべての方法は、原則として、本発明で使用されるべきゼオライトのために耐久性を付与するための付形工程として使用することができる。付形を、タブレット成形または押出成形によっておこなう方法が好ましい。特に好ましくは、通常1～10mm、好ましくは2～5mmの直径を有する押出物に、通常の押出機での押出成形によって付形する方法である。バインダおよび/または助剤を必要とする場合には、押出成形またはタブレット成形は、有利に予め混合または混練工程をおこなってもよい。場合によっては、押出/タブレット成形の後にか焼工程をおこなう。得られる成形体は、好ましい場合には粉碎され、好ましくは、0.5～5mm、特に0.5～2mmの粒子直径を有する粒体または細片になる。これらの粒体または細片、さらに他の方法で製造された触媒成形体は、0.5mmの最少粒子直径を有する粒子よりも細かい粒子画分を実際には含まない。

10

【0035】

好ましい実施態様においては、本発明によって使用される付形されたゼオライトは、触媒の全量に対して80質量%までのバインダを含有する。特に好ましいバインダ含量は1～60質量%、特に20～45質量%である。適したバインダは、原則として、このような目的のために使用されるすべての化合物、特にケイ素、アルミニウム、ホウ素、リン、ジルコニウムおよび/またはチタンの酸化物が好ましい。バインダとして特に重要であるのはシリカであり、その際、 SiO_2 をさらにシリカゾルとしてかまたはテトラアルコキシシランの形で、付形工程に導入することができる。さらにマグネシウムおよびベリリウムの酸化物、および粘土、たとえば、モントモリロナイト、カオリン、ベントナイト、ハロイサイト、ジッカサイト、ナクライトおよびアウキサイトを使用することができる。

20

【0036】

耐久性を付与する付形工程のための助剤の例は、たとえば、押出のための押出助剤と称されるものであり、その際、通常の押出助剤はメチルセルロースである。このような薬剤は、一般にその後のか焼工程で完全に燃焼される。

【0037】

本発明によって使用されるゼオライト触媒のか焼は、250～950の温度で、好ましくは400～750の温度で、特に好ましくは450～600の温度で、一般には、少なくとも1時間、好ましくは2～5時間に亘っておこなわれる。か焼は、ガス雰囲気、たとえば、窒素、空気、希ガス雰囲気中でおこなわれる。一般に、か焼は、酸素含有雰囲気中でおこなわれ、その際、酸素含量は0.1～90体積%、好ましくは0.2～22体積%、特に好ましくは10～22体積%である。さらに、他の酸素供与物質の使用が可能である。前記用語“酸素供与物質”は、示されたか焼条件下で酸素を放出する能力を有するすべての物質を含む。特別な例は、式 N_xO_y [xおよびyは中性の窒素酸化物が生じる程度に選択される]の窒素酸化物、アジピン酸部分からの N_2O または N_2O 含有流出ガス流、 NO 、 NO_2 、オゾンまたはこれら2個または複数個の混合物である。酸素供与物質として CO_2 を使用する場合には、好ましくは500～800の温度が、か焼において好ましいことが立証されている。蒸気雰囲気下でのか焼も同様に可能である。

30

40

【0038】

本発明によれば、本発明によって使用されるゼオライト触媒の使用後に、前記触媒を、その形とは独立して、たとえば、活性および/または選択率が減少した後に、不活性化の原因となる被覆を特異的に燃焼することによる再生方法によって再生される。この場合、正確に定められた量の酸素供与物質を含有する不活性ガス雰囲気中でおこなわれることが好ましい。このような再生工程は、たとえば、WO 98/55228およびDE-A1-19723949において記載されている（これらは、本明細書中においては参考のためにのみ記載されている）。

【0039】

再生後の触媒の活性および/または選択率は、再生直前の状態と比較して増加している

50

。

【 0 0 4 0 】

再生され、かつ本発明によって使用されたゼオライト触媒は、反応装置（反応器）中でかまたは外部炉中で、0.1～約20体積部の酸素供与物質、特に好ましくは0.1～約20体積部の酸素を含有する雰囲気中で、約250～800、好ましくは約400～550、特に好ましくは約450～500の範囲の温度で加熱する。その際、加熱は、好ましくは約0.1/分～約20/分、好ましくは約0.3/分～約15/分、および特に好ましくは約0.5/分～約10/分の加熱速度で実施された。

【 0 0 4 1 】

加熱段階において、触媒を、存在する有機性被覆が分解し始める温度まで加熱し、その一方で同時に温度を、酸素含量によって調整することで、触媒構造がダメージを受ける温度まで上昇することはない。相当する酸素含量および相当する熱量を確立することによる、温度のゆっくりとした上昇または低温の維持は、再生すべき触媒に高い有機物装填がみられる場合の、触媒の局所的過熱を防止するための本質的な工程である。

10

【 0 0 4 2 】

ガス流中の増加した酸素供与物質の量にもかかわらず、反応器出口で流出ガス流の温度が低下する場合に、有機性被覆の焼却除去が完了している。処理のための所要時間は、それぞれの場合において一般には約1～30時間、好ましくは約2～約20時間、および特に約3～10時間である。

【 0 0 4 3 】

20

このようにして再生された触媒を引き続き冷却する場合には、冷却があまりにも急速におこなわれないこと（急冷）に留意すべきであり、それというのも触媒の機械的安定性に対して、悪影響を及ぼしうるためである。

【 0 0 4 4 】

か焼による再生がおこなわれた後に、触媒を前記に示したように、水および/または希釈された酸、たとえば塩酸で洗浄し、出発材料の汚染により残存する任意の触媒の装填物（痕跡量のアルカリ等）を取り除くことは必要不可欠であってもよい。その後に、触媒のさらなる乾燥および/またはか焼がおこなわれてもよい。

【 0 0 4 5 】

本発明による方法の他の実施態様において、再生工程によって、かつ加熱前に、少なくとも部分的に不活性化された触媒を、反応装置または外部反応器中で溶剤を用いて洗浄し、なおも付着している好ましい生成物を取り除く。洗浄は、それぞれの場合において、触媒に付着している好ましい生成物を取り除くことができる程度に実施するが、同様に有機性被覆を除去するような高い温度および圧力を選択することはない。好ましくは、触媒は、適した溶剤で専ら洗浄される。したがって、これらの洗浄工程に関しては、それぞれの反応生成物が良好に溶解するすべての溶剤が適している。使用される溶剂量ならびに洗浄工程の所要時間はさほど重要ではない。洗浄工程は何度も繰り返されてもよく、かつ高い温度でおこなってもよい。溶剤としてCO₂を使用する場合には、超臨界圧が好ましいが、そうでない場合には、洗浄工程は、大気圧または超大気圧（superatmospheric）または超臨界圧で実施することができる。洗浄工程の終了後に、一般的には触媒を乾燥させる。乾燥工程は、一般にはさほど厳密ではないが、乾燥温度を、細孔、特にミクロ細孔中での溶剤の急激な蒸発を回避するために、洗浄に使用される溶剤の沸点を著しく上廻ることがないようにすべきであり、それというのもまた、触媒にダメージを与えないようにするためである。

30

40

【 0 0 4 6 】

製造方法のための可能な好ましい実施態様において、TEDA合成のための本発明による新規かつ連続的な方法は、触媒の再生中に中断する必要がなく、方法の流量を増加させることができる。これは、少なくとも2個の平行に並べられ、かつ代替で運転することができる反応器を使用することによって達成することができる。

【 0 0 4 7 】

50

触媒の再生は、平行に連結された反応器の少なくとも1個をそれぞれの反応工程から切り離し、かつ、これらの反応器に包含される触媒を再生することによって行われてもよく、その際、PIPの反応のための少なくとも1個の反応器は、通常、連続工程の過程におけるそれぞれの段階で使用可能である。

【0048】

本発明によって得られたTEDAは、適切な溶剤（たとえば、ペンタンまたはヘキサン）から、純度を改善するために再晶出することができる。しかしながら、これは、一般的には必要とされず、それというのも本発明の方法によれば、TEDAは95質量%を上廻って、たとえば、97質量%を上廻る純度で製造することができるためである。

【0049】

特別な実施態様において、請求の範囲において請求されているTEDAの製造方法は、引き続いてのTEDA方法（この場合、この方法は、先のEP出願0114475.7（06.07.00 BASF AG）による）と一緒に組み合わせる。

【0050】

これらの組合せにしたがって、最初にTEDAを本明細書の請求の範囲に記載のようにして製造する。TEDAのその後の後処理（たとえば蒸留によるもの）においては、複数の工程が可能であり、TEDAを、好ましくは最終的な後処理工程（特に蒸留または精留）で蒸発させ、かつ、たとえば、蒸留塔の頂部かまたは側面引抜き（side take-off）で得て、好ましくは95質量%を上廻る、特に97質量%を上廻る純度のTEDA蒸気を、液体溶剤中に通す。直接的な液体溶剤中へのこれらのTEDA蒸気の通過は、以下TEDA - 急冷とする。

【0051】

このようにして得られた溶剤からの、引き続いてのTEDAの晶出によって、高い質で純粋なTEDAが得られる。

【0052】

液体溶剤は、一般には、環式または非環式炭化水素、塩化脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、アルコール、ケトン、脂肪族カルボン酸エステル、脂肪族ニトリルおよびエーテルから選択される。

【0053】

たとえば、ポリウレタンフォームの製造の際の触媒として使用することができる純粋なTEDA溶液を、前記方法の組合せによって製造するために、TEDA - 急冷に使用される溶剤は、好ましくはアルコール、たとえばエチレングリコール、1,4-ブタンジオールまたは好ましくはジプロピレングリコールである。ジプロピレングリコール中で得られる33%濃度のTEDA溶液の色数は、150APHAを下廻り、殊に100APHAを下回り、特に50APHAを下廻る。

【0054】

前記方法の組合せによる、純粋な（結晶質の）TEDAの製造のために、好ましくは、脂肪族炭化水素、特に5～8個の炭素原子を有する飽和脂肪族炭化水素（たとえば、ヘキサン、ヘプタン、好ましくはペンタン）を、TEDA急冷のための溶剤として使用する。本発明によって製造されたTEDA溶液からの純粋なTEDAの晶出は、当業者に公知の方法によっておこなうことができる。後続の多段階または好ましくは単段階の晶出によって得られるTEDA結晶は、高い純度（一般には、少なくとも99.5質量%、特に少なくとも99.8質量%の純度であり、PIP含有率 0.1質量%を下廻り、特に0.05質量%を下廻り、N-エチルピペラジン含有率 0.02質量%を下廻り、特に0.01質量%を下廻る）を有し、かつ、ジプロピレングリコール中の33%濃度溶液の色数は50APHAを下廻り、特に30APHAを下廻る。

（すべてのAHDA数はDIN ISO 6271による）

液体溶剤中へのTEDA蒸気の通過は、急冷装置、たとえば、好ましくは流下薄膜型凝縮器（fall-film condenser）（薄膜型凝縮器（thin-film condenser）、散布型凝縮器（spray condenser）または流下型凝縮器（down-flow condenser））中でか、あるいはノズ

10

20

30

40

50

ル装置中でおこなわれる。その際、T E D A 蒸気は、液体溶剤に並流または向流で、T E D A 蒸気に供給することができる。前記のように、T E D A 蒸気を急冷装置中へ通過させることは有利である。フォールフィルム型凝縮器の頂部での液体溶剤を接線的供給、または1個または複数個のノズルを介しての液体供給は、急冷装置内壁の完全な湿潤を達成するために、さらに有利である。

【0055】

一般に、T E D A 急冷中での温度は、使用された溶剤および/または急冷装置を加熱することによって、20 ~ 100、好ましくは30 ~ 60 に調整する。T E D A - 急冷中での絶対圧は、一般には、0.5 ~ 1.5 パールである。

【0056】

一般に、溶剤の型に依存して、約1 ~ 50 質量%、好ましくは20 ~ 40 質量%のT E D A - 含量を有する溶剤が、T E D A 急冷中で得られた。

【0057】

本発明による新規方法は、250 ~ 500、好ましくは300 ~ 400、特に330 ~ 400 の反応温度で実施する。使用される圧力は、0.01 ~ 50 パール、好ましくは0.5 ~ 20 パール、特に大気圧である。触媒床を通過させることによって生じる圧力の損失は、これらの値に含まれていない。一般的に、P I P は水との混合物として使用され、その際、好ましくは、混合物中で、少なくとも10 質量%の水、特に20 ~ 60 質量%の水が含まれる。

【0058】

本発明による新規方法は、回分的または好ましくは連続的におこなうことができる。

【0059】

本発明による新規方法は、液相中であるか、あるいは好ましくは気相中で実施することができる。

【0060】

好ましくは、反応は溶剤または希釈剤の存在下で実施する。

【0061】

適した溶剤または希釈剤の例は、炭素原子2 ~ 12 個を有する非環式または環式のエーテル、たとえば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジ-n-プロピルエーテルまたはこれらの異性体、M T B E、T H F、ピランまたはラクトン、たとえば、 γ -ブチロラクトン、ポリエーテル、たとえばモノグリム、ジグリム等、芳香族または脂肪族炭化水素、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン、ペンタン、シクロペンタン、ヘキサンおよび石油エーテル、またはこれらの混合物および特にさらにはN-メチルピロリドン(N M P)または水、または前記の型の水性有機溶剤または希釈剤である。さらに、アンモニアが溶剤または希釈剤として適している。

【0062】

特に好ましい溶剤または希釈剤、殊に溶剤は水である。

【0063】

気相で反応を実施するための他の希釈剤は、不活性ガス、たとえば窒素(たとえば、反応器供給物の飽和に加えて)またはアルゴンが適している。好ましくは、反応は、アンモニアの存在下で気相中で実施する。

【0064】

本発明による方法を用いて達成することができるT E D A - 選択率は、> 90 %である。

【0065】

出発材料または反応器供給物は好ましくは予め加熱する。

【0066】

さらに、本発明による新規方法を実施するために、以下の反応条件が有利であると証明された：

反応に使用されたアミンに対するW H S V (重量空間速度)は0.01 ~ 6 h⁻¹、好ま

10

20

30

40

50

しくは $0.05 \sim 1 \text{ h}^{-1}$ 、特に好ましくは $0.1 \sim 1 \text{ h}^{-1}$ である。

【0067】

本発明による方法に適した反応器は、攪拌槽反応器、特に管型反応器および管巢反応器である。

【0068】

ゼオライト触媒は、反応器中に好ましくは固定床として配置される。

【0069】

液相中の反応は、たとえば懸濁法、トリクル床 (trickle-bed) 法または液相法で実施することができる。

【0070】

気相中での好ましい反応は、流動触媒床または好ましくは固定触媒床上で実施することができる。

【0071】

以下は、新規方法を実施することができる方法の例を付加的に記載したものである：

反応器供給物 (前記に示した組成のもの) を、蒸発器中で $250 \sim 500$ の温度で、気相に変換し、この場合は、蒸発器は、実際の反応器の一部分であってもよく、かつ触媒上を通過させる。反応器出口で、ガス状で得られる反応器搬出物は、ポンプによって循環される液体の反応器搬出物によって、 $20 \sim 100$ の温度で、好ましくは 80 で急冷される。これらの液体反応器搬出物は、以下のようにして後処理された：第1蒸留工程において、低沸点成分、たとえばアセトアルデヒド、エチルアミン、アンモニアおよび水、ならびに合成中において副生成物として形成されるヘテロ環式化合物を分離除去する。第2蒸留工程において、反応器搬出物からピペラジンを放出させ、この場合、これは、再度、反応器供給物に再循環させる。分離除去されたピペラジン流は、 20 質量%のTEDAを含有していてもよい (二者択一的に、水およびピペラジンの同時の除去が可能であり、この場合、これらは一緒になって反応器供給物中に再循環することができる)。第3蒸留工程において、重要な生成物であるTEDAが反応器搬出物から蒸留され、かつ、必要である場合には、たとえば、下流の晶出工程で (たとえば、以下に記載されている)、さらに後処理される。

【0072】

特に、本発明による方法を用いた場合に、以下の利点が達成された：単一の出発材料 (PIP) のみの使用、供給物中の水のわずかな過剰量 (< 60 質量%)、高いPIP変換率 (> 80 質量%)、高いTEDA選択率 (> 90 %)、EtPIP形成がわずかであることからTEDAの簡単な後処理、長い触媒寿命 ($> 1000 \text{ h}$) を有し、かつ再生可能な触媒。

【0073】

さらに本発明による新規方法は、置換されたピペラジン、たとえばアミノエチルピペラジン、ビス (アミノエチル) ピペラジン、ヒドロキシエチルピペラジン、またはビス (ヒドロキシエチル) ピペラジンをを用いて実施することができる。しかしながら、置換されたピペラジンの合成は不必要となることによる本発明の利点はなくなる。

【0074】

好ましくない副生成物 EtPIP の形成は、前記の触媒を使用することによって最小限の範囲となることから、PIPからのTEDA合成は、高い変換率が得られる条件下で実施することができる。特に、変換率は、高い反応温度によって増加させることができる。高い変換率により、PIPの循環流がより少なくなり、さらに、最終生成物TEDAの精製コストが短縮された。本発明による方法によって達成可能なPIP変換率は、 80 %を上廻り、好ましくは $60 \sim 75$ % である。

【0075】

本発明を、以下の実施例によってさらに説明する。

実施例

A 触媒の製造

ゼオライト粉末 (ALISIPENTA, Na-ZSM-5 の型のアルモシリケート、モジュール 1000) を、20% NH_4Cl 溶液で 3 回に亘って交換し、洗浄し、かつ 500 で 5 時間に亘ってか焼した。その後に粉末を、3 回、8 時間に亘って酸処理 (5% 濃度の HCl 、室温) し、毎回水で洗浄することで中性にし、かつ 500 で 3 時間に亘ってか焼した。最終的に、ゼオライト粉末を、20 質量%の SiO_2 (製造された 2 mm の押出物の全質量に対して) で押出し、かつ 500 で 5 時間に亘ってか焼した。

B 方法の実施

触媒を気相装置中で使用した (加熱された管型反応器; 長さ: 1000 mm、直径 6 mm)。出発材料混合物: 50% PIP、50.0% 水 (すべて質量%)。出発材料の水性混合物を、直接的に反応器中に汲み上げ、かつ、触媒上に大気圧下で通過させる前に、上に、反応温度 350 ~ 370 で蒸発させた。空間速度: 0.2 kg 出発材料混合物 / 触媒 kg / h。反応生成物を、反応器出口でコンデンサ中で凝縮させ、捕集し、かつアリコートを経過クロマトグラフィーにより分析した。

GC - 分析:

カラム: RTX - 5、30 m; 温度プログラム: 80 - 5 / 分 - 280、検出器: FID

第 1 表:

ピペラジン (PIP) からのトリエチレンジアミン (TEDA) の合成

【0076】

【表 1】

例	触媒	係数 [$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$]	WHSV [h^{-1}]	温度 [°C]	変換率 PIP [%]	選択率 TEDA [%]	選択率 Et-PP [%]
1	A (SKO 325)	1000	0.1	370	71	88	0.3
2	A (SKO 325)	1000	0.1	350	60	88	0.2
3*)	H-ZSM 5	90	~0.5	340	43	91	0.80
4*)	H-ZSM 5	31	~0.5	310	18	92	0.21
5*)	H-ZSM 5	31	~0.5	340	66	88	0.91

*) 比較例: EP 3 1 2 7 3 4、第 6 頁の表、番号 5、3 および 6; 3 パール、
PIP: H_2O = 40 : 60 質量%

フロントページの続き

- (74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (74)復代理人 100156812
弁理士 篠 良一
- (74)復代理人 100143959
弁理士 住吉 秀一
- (74)復代理人 100167852
弁理士 宮城 康史
- (74)復代理人 100114292
弁理士 来間 清志
- (74)復代理人 100182545
弁理士 神谷 雪恵
- (72)発明者 マティアス フ라우エンクロン
ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハーフェン ザールラントシュトラッセ 127
- (72)発明者 ベルント シュタイン
ドイツ連邦共和国 アルスパッハ - ヘーンライン イム キルシェンザント 40
- (72)発明者 オルトムント ラング
ドイツ連邦共和国 クヴィルンバッハ アウフ ドゥンゲン 17

合議体

審判長 柳 和子
審判官 齋藤 恵
審判官 村守 宏文

- (56)参考文献 特開平10-195029(JP,A)
特開昭62-228079(JP,A)
特開昭63-122654(JP,A)
特開平1-132587(JP,A)
特開2002-284784(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07D487/00-08