

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2020-530455

(P2020-530455A)

(43) 公表日 令和2年10月22日(2020.10.22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C O 7 C 209/62</b> (2006.01)	C O 7 C 209/62	4 H O O 6
<b>C O 7 C 211/14</b> (2006.01)	C O 7 C 211/14	
<b>C O 7 D 233/36</b> (2006.01)	C O 7 D 233/36	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 33 頁)

(21) 出願番号 特願2020-506819 (P2020-506819) (86) (22) 出願日 平成30年8月7日 (2018.8.7) (85) 翻訳文提出日 令和2年3月12日 (2020.3.12) (86) 国際出願番号 PCT/EP2018/071319 (87) 国際公開番号 W02019/030190 (87) 国際公開日 平成31年2月14日 (2019.2.14) (31) 優先権主張番号 17185945.7 (32) 優先日 平成29年8月11日 (2017.8.11) (33) 優先権主張国・地域又は機関 欧州特許庁 (EP)	(71) 出願人 509131443 ヌーリオン ケミカルズ インターナショナル ベスローテン フェノーツハップ Nouryon Chemicals International B. V. オランダ国 6824 ペーエム アーネム, ヴェルパーヴェグ 76 Velperweg 76, 6824 BM Arnhem, the Netherlands (74) 代理人 100092783 弁理士 小林 浩 (74) 代理人 100095360 弁理士 片山 英二 最終頁に続く
--	---

(54) 【発明の名称】 環式アルキレン尿素をそれらの対応するアルキレンアミンに変換するマルチステップ方法

## (57) 【要約】

本発明は、環式アルキレン尿素を含む供給原料をそれらの対応するアルキレンアミンに変換する方法であって、液相中の環式アルキレン尿素を水と反応させつつ、 $\text{CO}_2$ を除去することによって、環式アルキレン尿素がそれらの対応するアルキレンアミンに変換される、 $\text{CO}_2$ 除去ステップと、本方法中に形成されるアルキレンアミンより高い沸点を有する第一級アミンまたは第二級アミンの群から選択されるアミン化合物と反応させることによって、環式アルキレン尿素が、反応分離方法においてそれらの対応するアルキレンアミンに変換される、アミン取り出しステップとを含む方法に関する。 $\text{CO}_2$ 除去ステップとアミン取り出しステップの組合せにより、アルキレン尿素を対応するアミンに効率的に高反応速度で変換することが可能になることが判明した。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

環式アルキレン尿素を含む供給原料をそれらの対応するアルキレンアミンに変換する方法であって、

液相中の環式アルキレン尿素を水と反応させつつ、 $\text{CO}_2$ を除去することによって、環式アルキレン尿素がそれらの対応するアルキレンアミンに変換される、 $\text{CO}_2$ 除去ステップと、

前記方法中に形成される前記アルキレンアミンより高い沸点を有する第一級アミンまたは第二級アミンの群から選択されるアミン化合物と反応させることによって、環式アルキレン尿素が、反応分離方法においてそれらの対応するアルキレンアミンに変換される、アミン取り出しステップとを含む方法。

10

**【請求項 2】**

前記 $\text{CO}_2$ 除去ステップにおいて、前記供給原料中に存在するアルキレン尿素部分の5%～95%がアミン部分に変換され、前記アミン取り出しステップにおいて、前記供給原料中に存在するアルキレン尿素部分の5%～95%がアミン部分に変換される、請求項1に記載の方法。

**【請求項 3】**

前記 $\text{CO}_2$ 除去ステップへの供給物が、少なくとも0.2、特に少なくとも0.4、さらに特に少なくとも0.6であり、かつ最大でも1の $\text{CO}_2$ ローディングを有する、請求項1または2に記載の方法。

20

**【請求項 4】**

前記アミン取り出しステップへの前記供給物が、最大でも0.8、さらに特に最大でも0.6であり、かつ少なくとも0.05、特に少なくとも0.1、さらに特に少なくとも0.2の $\text{CO}_2$ ローディングを有する、請求項1から3のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 5】**

少なくとも0.2の $\text{CO}_2$ ローディングを有する供給原料を $\text{CO}_2$ 除去ステップに提供し、前記 $\text{CO}_2$ 除去ステップでは、液相中の環式アルキレン尿素を水と反応させつつ、 $\text{CO}_2$ を除去することによって、環式アルキレン尿素がそれらの対応するアルキレンアミンに変換されるステップと、

30

前記 $\text{CO}_2$ 除去ステップの生成物の少なくとも一部分をアミン取り出しステップに提供し、前記アミン取り出しステップでは、前記方法中に形成される前記アルキレンアミンより高い沸点を有する第一級アミンまたは第二級アミンの群から選択されるアミン化合物と反応させることによって、環式アルキレン尿素が、反応分離方法においてそれらの対応するアルキレンアミンに変換されるステップと

を含む、請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 6】**

0.05～0.8の $\text{CO}_2$ ローディングを有する供給原料をアミン取り出しステップに提供し、前記アミン取り出しステップでは、前記方法中に形成される前記アルキレンアミンより高い沸点を有する第一級アミンまたは第二級アミンの群から選択されるアミン化合物と反応させることによって、環式アルキレン尿素が、反応分離方法においてそれらの対応するアルキレンアミンに変換されるステップと、

40

前記アミン取り出しステップの生成物の少なくとも一部分を $\text{CO}_2$ 除去ステップに提供し、前記 $\text{CO}_2$ 除去ステップでは、前記液相中の環式アルキレン尿素を水と反応させることによって、環式アルキレン尿素がそれらの対応するアルキレンアミンに変換されるステップと

を含む、請求項1から4のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 7】**

前記 $\text{CO}_2$ 除去ステップが、少なくとも150、特に少なくとも180、さらに特に少なくとも200、さらに特に少なくとも230、またはさらには少なくとも25

50

0 であり、かつ好ましくは最大でも 400 、特に最大でも 350 、さらに特に最大でも 320 の温度で実施される、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記  $\text{CO}_2$  除去ステップが、前記液相中の環式アルキレン尿素を、水と、尿素部分 1 モル当たり 0.1 ~ 20 モルの水の量で少なくとも 230 の温度で反応させることによって実施される、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

$\text{CO}_2$  変換ステップが、第一級アミン、環式第二級アミン、および二環式第三級アミンの群から選択されるアミン化合物の存在下で実施される、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の方法。

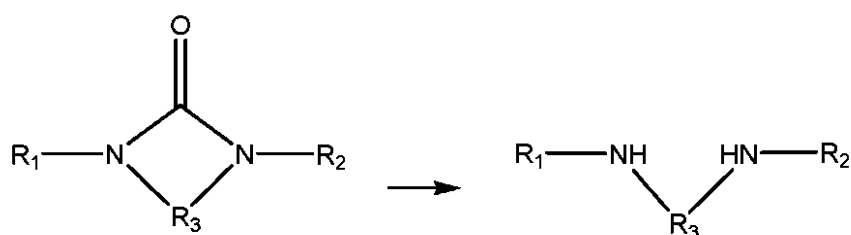
10

【請求項 10】

前記アミン取り出しステップが、反応蒸留ステップである、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

変換を受けて、対応するアルキレンアミンをもたらす前記環式アルキレン尿素が、  
【化 1】



20

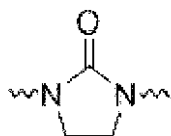
[ 式中、 $R_1$  は、水素、式  $X - R_3 - (NH - R_3 - )_p -$  のアルキレンアミン基、もしくは式  $X - R_3 - (O - R_3 - )_n -$  のアルコキシ基、またはそのようなアルキレンアミンおよびアルコキシ単位  $p$  および  $n$  を組み合わせた基の群から選択され、1 つまたは複数の単位  $\sim N - R_3 - N \sim$  は、下記環

【化 2】



30

および/または



40

のどちらか 1 つとして存在することができ、

$R_2$  は水素であり、 $X$  は、ヒドロキシル、アミン、直鎖状または分枝状の  $C_1 \sim C_{20}$  ヒドロキシアルキルまたは  $C_1 \sim C_{20}$  アミノアルキル基であり、( $n$  および  $p$  は独立して、少なくとも 1、好ましくは 2 ~ 20 であり)、1 つまたは複数のピペラジンまたはアルキレン尿素基を任意選択で含み、あるいは  $p$  または  $n$  が 0 であるとき、 $C_1 \sim C_{20}$  ヒドロキシアルキルまたは  $C_1 \sim C_{20}$  アミノアルキルとすることができ、 $R_3$  はそれぞれ独立して、アルキレンまたは置換アルキレンである]

である、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

前記アミン取り出しステップにおいて、前記環式アルキレン尿素および前記アミン化合物が、以下の組合せから選択される、請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の方法。

50

【表 1】

環式アルキレン尿素	アミン化合物
EU	DETA, TETA, TEPA, PEHA, AEEA, HE-DETA, HE-TETA, UTETA, UTEPA, UPEHA, HE-UTETA,
UDETA	TETA, TEPA, PEHA, AEEA, HE-DETA, HE-TETA, UTETA, UTEPA, UPEHA, HE-UTETA
UAEEA	TETA, TEPA, PEHA, HE-DETA, HE-TETA, UTETA, UTEPA, UPEHA, HE-UTETA,
UTETA, または DUTETA	TEPA, PEHA, HE-DETA, HE-TETA, UTETA, UTEPA, UPEHA, または HE-UTETA
HE-UDETA	TEPA, PEHA, HE-TETA, UTEPA, UPEHA, または HE-UTETA
UTEPA または DUTEPA	PEHA, , HE-TETA, UTEPA, UPEHA, または HE-UTETA
UPEHA, DUPEHA または TUPEHA	UPEHA, または HE-UTETA

10

20

## 【請求項 13】

アミン分離ステップへの前記供給物の含水率が、10重量%未満、特に7重量%未満、さらに特に5重量%未満である、請求項1から12のいずれか一項に記載の方法。

## 【請求項 14】

反応分離系における圧力が、最大でも127bara、より好ましくは最大でも50bara、さらにより好ましくは最大でも25bara、特に15bar未満であり、一部の実施形態において5bar未満である、請求項1から13のいずれか一項に記載の方法。

30

## 【請求項 15】

前記アミン取り出しステップが、少なくとも150、好ましくは少なくとも200、より好ましくは少なくとも230、最も好ましくは少なくとも250であり、好ましくは400を超えず、より好ましくは350の温度で実施される、請求項1から14のいずれか一項に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

40

## 【0001】

本発明は、環式アルキレン尿素をそれらの対応するアルキレンアミンに変換する方法、詳細にはマルチステップ方法に関する。

## 【背景技術】

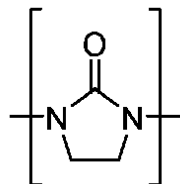
## 【0002】

環式アルキレン尿素は、カルボニル部分とアルキレン部分とによって連結された2個の窒素原子を含む化合物である。例えば、環式エチレン尿素は、次式によるカルボニル部分とエチレン部分とによって2個の窒素原子が連結されている環式エチレン尿素部分を含む化合物である。

## 【0003】

50

## 【化 1】



## 【 0 0 0 4 】

環式アルキレン尿素化合物は、C O 基の除去および 2 個の水素原子の付加によって、対応するアルキレンアミンに変換することができる。アルキレンアミン、特にエチレンアミン、具体的には特にジエチレントリアミン（D E T A）および（直鎖状）トリエチレンテトラミン（L - T E T A）やテトラエチレンペンタミン（L - T E P A）などの高級エチレンアミンは、商業的観点から魅力的な製品である。環式エチレン尿素はそれらと共に、エチレンジアミンおよび高級エチレンアミンの製造において魅力的な前駆体である。

10

## 【 0 0 0 5 】

しかし、環式アルキレン尿素は比較的安定であり、対応するアルキレンアミンに変換するのが困難であることが判明した。これは、大過剰の無機強塩基を用いて変換が実施される従来技術からもわかり得る。無機強塩基を使用して環式アルキレン尿素を対応するアルキレンアミンに変換する上での困難は、特に、アルキレン尿素部分が別のアルキレンアミン部分に窒素原子を介して連結されている化合物、特にアルキレン尿素部分が別の 2 つのアルキレンアミン部分の間に存在している化合物に当てはまる。

20

## 【 0 0 0 6 】

米国特許第 4 , 5 0 3 , 2 5 0 号は、直鎖状ポリアルキレンポリアミンを調製する方法であって、アンモニアもしくは 2 つの第一級アミノ基を有するアルキレンアミン化合物またはそれらの混合物と、アルコールまたは第一級アミノ基および第一級もしくは第二級ヒドロキシル基を有するアルカノールアミン化合物あるいはそれらの混合物を炭酸の誘導体の存在下で、反応混合物を液相中に実質的に維持するのに十分な加圧下で反応が進行する温度で反応させるステップを含む方法を記載している。この方法によって、ポリアルキレンポリアミンの尿素付加物が形成される。尿素付加物は、5 0 % 水性 K O H を用いて還流下に終夜反応させることによってポリエチレンポリアミンに変換される。二酸化炭素 1 モル当たり K O H 8 モルが使用される。

30

## 【 0 0 0 7 】

米国特許第 4 , 3 8 7 , 2 4 9 号は、エチレンジアミン（E D A）、エタノールアミン（M E A）および尿素を反応させて、アミノエチルエチレン尿素（U D E T A）およびエチレン尿素（E U）を得、加水分解して、D E T A および E D A が形成される方法を開示している。加水分解ステップは、不活性雰囲気中、プレnstetted 塩基の存在下で行われる。プレnstetted 塩基は、好ましくはアルカリ金属の水酸化物、より好ましくは N a O H の水性溶液である。例において、5 モル / リットルの N a O H 溶液を使用して、2 0 0 の温度で自生圧力下に加水分解が行われる。

40

## 【 0 0 0 8 】

これらの参考文献に記載されている方法は、かなり有効であるが、いくつかの不利な点を有する。苛性塩基の使用には、それによって所望の生成物が分解するために生成物選択性が低くなるという不利な点がある。さらに、（無機）塩基を使用すると、副生成物として塩が形成され、これによって以降の有機物の分離が複雑になり、標的生成物の収率が低下する。さらに、アミン、水、塩および高温の組合せによって、腐食、生成物の変色および貯蔵安定性の低下の問題を引き起こすおそれがある。さらに、大量の塩を処理するための出口が存在しなければならない。

## 【 0 0 0 9 】

米国特許第 2 , 8 1 2 , 3 3 3 号は、水の存在下で高温で加熱し、C O <sub>2</sub> を除去することによって、1 - （2 - ヒドロキシエチル）イミダゾリノン - 2 を対応するヒドロキシエ

50

チルエチレンジアミンに加水分解する方法を記載している。反応は、大過剰の水中で行われる。例において、12%の1-(2-ヒドロキシエチル)イミダゾリノン-2溶液が使用される。変換率は低い。試験条件下で、1時間当たり約5%の化合物が加水分解した。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

当技術分野において、従来技術方法の不利な点に対処しながら、環式アルキレン尿素の対応するアミンへの高変換を組み合わせた、環式アルキレン尿素をそれらの対応するアルキレンアミンに変換する方法が求められている。

【課題を解決するための手段】

10

【0011】

本発明は、そのような方法を提供する。

【0012】

本発明は、環式アルキレン尿素を含む供給原料をそれらの対応するアルキレンアミンに変換する方法であって、

液相中の環式アルキレン尿素を水と反応させつつ、 $\text{CO}_2$ を除去することによって、環式アルキレン尿素がそれらの対応するアルキレンアミンに変換される、 $\text{CO}_2$ 除去ステップと、

本方法中に形成されるアルキレンアミンより高い沸点を有する第一級アミンまたは第二級アミンの群から選択されるアミン化合物と反応させることによって、環式アルキレン尿素が、反応分離方法においてそれらの対応するアルキレンアミンに変換される、アミン取り出しステップと

20

を含む方法を提供する。

【0013】

一般に、 $\text{CO}_2$ 除去ステップにおいて、供給原料中に存在するアルキレン尿素部分の5%~95%がアミン部分に変換され、アミン取り出しステップにおいて、供給原料中に存在するアルキレン尿素部分の5%~95%がアミン部分に変換される。

【0014】

$\text{CO}_2$ 除去ステップとアミン取り出しステップの組合せにより、アルキレン尿素を対応するアミンに効率的に高反応速度で変換することが可能になることが判明した。本発明の別の利点およびそれらの具体的実施形態は、引き続きの明細書から明らかになる。

30

【0015】

本発明を以下にさらに詳細に述べる。

【0016】

以下の図面は、それらに限定することなく本発明を例示する。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】一部の環式アルキレン尿素の分子構造を示す図である。

【図2】本発明による方法の一実施形態を示す図である。

【発明を実施するための形態】

40

【0018】

本発明による方法は、2つのステップ、すなわち $\text{CO}_2$ 除去ステップおよびアミン取り出しステップを含む。 $\text{CO}_2$ 除去ステップにおいて、液相中の環式アルキレン尿素を水と反応させつつ、 $\text{CO}_2$ を除去することによって、環式アルキレン尿素がそれらの対応するアルキレンアミンに変換される。アミン取り出しステップにおいて、本方法中に形成されるアルキレンアミンより高い沸点を有する第一級アミンまたは第二級アミンの群から選択されるアミン化合物と反応させつつ、アルキレンアミンを取り出すことによって、環式アルキレン尿素が、反応分離方法においてそれらの対応するアルキレンアミンに変換される。

【0019】

50

したがって、両ステップは、環式アルキレン尿素を対応するアミンに変換するが、2つの機構は異なる。

【0020】

CO<sub>2</sub>除去ステップにおいては、アルキレン尿素が水と反応して加水分解され、アルキレンアミンおよびCO<sub>2</sub>が形成し、CO<sub>2</sub>が除去される。

【0021】

アミン取り出しステップにおいては、アルキレン尿素が第一級または第二級アミンと反応して、アルキレンアミンおよびアルキレン尿素が形成し、アルキレンアミンが取り出される。

【0022】

2つのステップは、最適条件が異なる。これは以下の通り説明できるであろう。

【0023】

アルキレンアミン化合物の尿素付加物から対応するアミンへの、CO<sub>2</sub>の除去による変換において、尿素付加物を高付加物濃度で変換することは比較的容易である。付加物濃度が低下すると、尿素付加物を変換することが漸次困難になる。したがって、CO<sub>2</sub>除去ステップは、系が比較的高量の環式アルキレン尿素および比較的少ない量の対応するアミンを含むとき最もよくはかどる。

【0024】

これは、系のCO<sub>2</sub>ローディングによって定量化することができる。系のCO<sub>2</sub>ローディングとは、系中に存在する尿素およびカルバメート部分の量を独立した尿素およびカルバメート部分ならびに-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-および-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH部分の量の合計で割った商として定義することができる。上記の定義において、例えばジエチレントリアミン(DETA)またはアミノエタノールエチレンアミン(AEEA)のような化合物のみ、中間のアミンが1つの部分の一部分にすぎないことがあり得るので1つの独立した-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-または-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH部分を有することに留意されたい。-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-および-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-OH部分の数は、すべての尿素およびカルバメートが加水分解によって除去されたと仮定して算出される。例えば、UDETAは、DETAと同数の-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-部分を有する。

【0025】

したがって、CO<sub>2</sub>ローディングは、系中に存在する尿素およびカルバメート部分の数とそのような付加物を潜在的に形成することができる基の全数とのモル比を表す。CO<sub>2</sub>ローディングは、系の組成から算出することができる。これは、所望の場合、強塩基を用いた滴定によっても決定することができる。

【0026】

CO<sub>2</sub>除去ステップへの供給物は、少なくとも0.2、特に少なくとも0.4、さらに特に少なくとも0.6のCO<sub>2</sub>ローディングを有することが好ましい。最大値は、好ましくは1である。

【0027】

他方では、アミン取り出しステップは、比較的低いCO<sub>2</sub>ローディングで最もよくはかどる。アミン取り出しステップにおいて、(尿素基中の)CO部分は、変換される尿素を含むアミンから、より高い沸点を有するアミンのアミン基に移される。これは、系中のアミン基の数が比較的高い場合最もよくはかどる。したがって、アミン取り出しステップに提供される供給物が、最大でも0.8、さらに特に最大でも0.6のCO<sub>2</sub>ローディングを有することが好ましい。方法を実施する価値があるものとするいくつかの尿素付加物が系中になければならないので、最小値として0.05の値を挙げることができる。CO<sub>2</sub>ローディングは、好ましくは少なくとも0.1、特に少なくとも0.2である。

【0028】

CO<sub>2</sub>除去ステップにおいて、系からCO<sub>2</sub>が除去されるため、系のCO<sub>2</sub>ローディングが低下する。他方では、アミン取り出しステップにおいて、系からアミン化合物が取り

10

20

30

40

50

出されるために、系の $\text{CO}_2$ ローディングが増加する。したがって、2つのステップが行われる順序は、処理される組成物の $\text{CO}_2$ ローディングに応じて異なってもよい。

【0029】

ある実施形態において、本発明は、環式アルキレン尿素を含む供給原料をそれらの対応するアルキレンアミンに変換する方法であって、

少なくとも0.2の $\text{CO}_2$ ローディングを有する供給原料を $\text{CO}_2$ 除去ステップに提供し、 $\text{CO}_2$ 除去ステップでは、液相中の環式アルキレン尿素を水と反応させつつ、 $\text{CO}_2$ を除去することによって、環式アルキレン尿素がそれらの対応するアルキレンアミンに変換されるステップと、

$\text{CO}_2$ 除去ステップの生成物の少なくとも一部分をアミン取り出しステップに提供し、アミン取り出しステップでは、本方法中に形成されるアルキレンアミンより高い沸点を有する第一級アミンまたは第二級アミンの群から選択されるアミン化合物と反応させつつ、アルキレンアミンを取り出すことによって、環式アルキレン尿素が、反応分離方法においてそれらの対応するアルキレンアミンに変換されるステップとを含む方法を提供する。

10

【0030】

当業者に明らかであるように、アミン取り出しステップに提供することができる $\text{CO}_2$ 除去ステップの生成物は、 $\text{CO}_2$ が除去された反応混合物である。

【0031】

アミン取り出しステップへの供給物より高い $\text{CO}_2$ ローディングを有するアミン取り出しステップの生成物（すなわち、アミンが取り出された後の生成物画分）は、所望に応じて別の $\text{CO}_2$ 除去ステップに提供する、または $\text{CO}_2$ 除去ステップにリサイクルさせることができる。これは、他の方法で処理することもできる。

20

【0032】

$\text{CO}_2$ 除去ステップからの生成物は、アミン取り出しステップに直接提供することができる。しかし、中間ステップを実施してもよい。特に、 $\text{CO}_2$ 除去ステップからの生成物を、水および他の軽質化合物が除去されるステップにかけることが魅力的であることがある。

【0033】

別の実施形態において、本発明は、環式アルキレン尿素を含む供給原料をそれらの対応するアルキレンアミンに変換する方法であって、

30

0.05～0.8の $\text{CO}_2$ ローディングを有する供給原料をアミン取り出しステップに提供し、アミン取り出しステップでは、本方法中に形成されるアルキレンアミンより高い沸点を有する第一級アミンまたは第二級アミンの群から選択されるアミン化合物と反応させつつ、アルキレンアミンを取り出すことによって、環式アルキレン尿素が、反応分離方法においてそれらの対応するアルキレンアミンに変換されるステップと、

アミン取り出しステップの生成物の少なくとも一部分を $\text{CO}_2$ 除去ステップに提供し、 $\text{CO}_2$ 除去ステップでは、液相中の環式アルキレン尿素を水と反応させつつ、 $\text{CO}_2$ を除去することによって、環式アルキレン尿素がそれらの対応するアルキレンアミンに変換されるステップとを含む方法を提供する。

40

【0034】

当業者に明らかであるように、 $\text{CO}_2$ 除去ステップに提供することができるアミン取り出しステップの生成物は、アミンが取り出された後の生成物の画分である。

【0035】

当業者に明らかであるように、 $\text{CO}_2$ 除去ステップへの供給物より低い $\text{CO}_2$ ローディングを有する $\text{CO}_2$ 除去ステップの生成物を、所望に応じて別のアミン取り出しステップに提供することができる。これは、その組成に応じて、他の方法で処理することもできる。

【0036】

50



アミン取り出しステップからの生成物を $\text{CO}_2$ 除去ステップに直接提供することができる。しかし、中間ステップを実施してもよい。特に、水を組成物に添加した後、 $\text{CO}_2$ 除去ステップに提供することが望ましいことがある。この水は、例えば部分的にまたは全体として、 $\text{CO}_2$ 除去ステップとアミン取り出しステップの間で実施される水蒸発から、および/または $\text{CO}_2$ 除去ステップにおいて回収された水もしくはアミン取り出しステップにおいて回収された水からのリサイクル流とすることができる。

#### 【0037】

一般に、本発明による方法において、 $\text{CO}_2$ 除去ステップからの生成物がアミン取り出しステップに提供されるとき、 $\text{CO}_2$ 除去ステップからの生成物のある一部分をアミン取り出しステップに提供し、別の一部分をパージで除去することが望ましいことがある。逆に、本発明による方法において、アミン取り出しステップからの生成物が $\text{CO}_2$ 除去ステップに提供されるとき、アミン取り出しステップからの生成物のある一部分を $\text{CO}_2$ 除去ステップに提供し、別の一部分をパージで除去することが望ましいことがある。

10

#### 【0038】

当業者に明らかであるように、本発明による方法において、 $\text{CO}_2$ 除去ステップからの生成物がアミン取り出しステップに提供されるとき、環式アルキレン尿素を含む他の組成物をアミン取り出しステップに提供し、したがって組み合わせられた組成物をアミン取り出しにかけるともできる。逆に、本発明による方法において、アミン取り出しステップからの生成物が $\text{CO}_2$ 除去ステップに提供されるとき、環式アルキレン尿素を含む他の組成物を $\text{CO}_2$ 除去ステップに提供し、したがって組み合わせられた組成物を $\text{CO}_2$ 除去にかけるともできる。

20

#### 【0039】

$\text{CO}_2$ 除去ステップから回収された $\text{CO}_2$ を他の方法に提供することができる。アミン取り出しステップから回収されたアルキレンアミンを、本方法の最終生成物とすることができる。それらを所望に応じて別の分別にかけることができ、異なる生成物が所望通りに処理される。

#### 【0040】

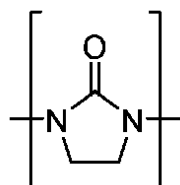
出発化合物

本発明において使用される出発物質は、環式アルキレン尿素を含む反応混合物である。環式アルキレン尿素は、カルボニル部分とアルキレン部分とによって連結された2個の窒素原子を含む化合物である。例えば、環式エチレン尿素において、次式のように、カルボニル部分とエチレン部分とを通じて2個の窒素原子が連結されている。

30

#### 【0041】

【化2】



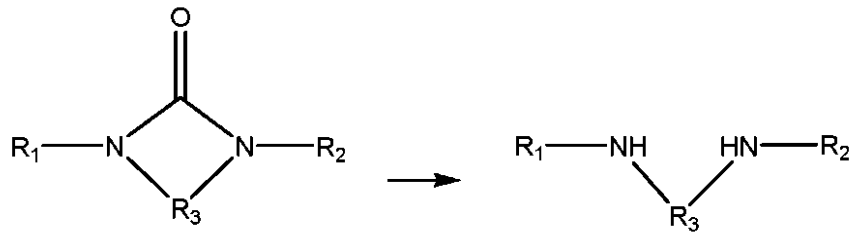
40

#### 【0042】

好ましい実施形態において、本発明の方法では、変換を受けて、対応するアルキレンアミンをもたらす環式アルキレン尿素は、

#### 【0043】

## 【化 3】



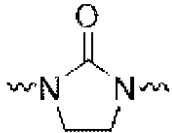
であり、式中、 $R_1$  および  $R_2$  はそれぞれ独立して、水素、式  $X - R_3 - (NH - R_3 - )_p -$  のアルキレンアミン基、もしくは式  $X - R_3 - (O - R_3 - )_n -$  のアルコキシ基、またはそのようなアルキレンアミンおよびアルコキシ単位  $p$  および  $n$  を組み合わせた基の群から選択され、1つまたは複数の単位  $\sim N - R_3 - N \sim$  は、下記環

## 【0044】

## 【化 4】



および/または



のどちらか1つとして存在することができ、

$R_3$  はそれぞれ独立して、以下に定義される通りであり、 $X$  は、ヒドロキシル、アミン、直鎖状または分枝状  $C1 \sim C20$  ヒドロキシアルキルまたは  $C1 \sim C20$  アミノアルキル基とすることができ、( $n$  および  $p$  は独立して、少なくとも0、好ましくは1～20、より好ましくは2～20であり)、1つまたは複数のピペラジンまたはアルキレン尿素基を任意選択で含み、あるいは  $p$  または  $n$  が0であるとき、 $C1 \sim C20$  ヒドロキシアルキルまたは  $C1 \sim C20$  アミノアルキルとすることができ、 $R_3$  は、アルキレンまたは置換アルキレンである。

## 【0045】

好ましい実施形態において、 $R_2$  は、水素原子であり、 $R_1$  は水素原子でない。

## 【0046】

より好ましい実施形態において、 $R_2$  は、水素原子であり、 $R_1$  は、反復アルキレンアミン基、さらにより好ましくは式  $X - (NH - C_2H_4)_n$  の反復エチレンアミン基を含むことができる基であり、任意選択で1つまたは複数の単位  $-NH - C_2H_4 - NH -$  は、下記環

## 【0047】

10

20

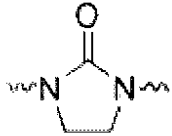
30

40

## 【化 5】



および/または



10

の 1 つとして存在することができ、

$n$  は、0 ~ 20 であり、 $X$  は、水素原子、アミノアルキル、ヒドロキシアルキル、 $N$ -イミダゾリジノアルキルまたはピペラジノアルキル基とすることができ、最も好ましくはアルキルがエチルである。

## 【0048】

$R_3$  は、好ましくはエチレンまたはプロピレンであり、 $C_1 \sim C_3$  アルキル置換基で任意選択で置換されている。より好ましくは、それは、非置換エチレン、非置換プロピレンまたはイソプロピレンであり、最も好ましくは非置換エチレンである。

## 【0049】

最も好ましい環式アルキレン尿素のいくつかの例は、EU (エチレン尿素)、UDETA (ジエチレントリアミンの尿素)、UETTA (トリエチレントトラミンの尿素、すなわちそれぞれ尿素が鎖中の 1 番目のアミンと 2 番目のアミンの間それとも 2 番目のアミンと 3 番目のアミンの間に存在するかに依存して U1ETTA または U2ETTA)、DUETTA (トリエチレントトラミンのジ尿素)、UTEP (テトラエチレンペンタミンの尿素、すなわち尿素単位が位置する場所に依存して U1TEPA、U2TEPA)、DUTEPA (DU1, 3TEPA、DU1, 4TEPA、テトラエチレンペンタミンのジ尿素)、UAEEA (アミノエチルエタノールアミンの尿素)、HE-UDETA (2 つの異性体 HE-U1DETA および HE-U2DETA として存在することができるヒドロキシエチルジエチレントリアミンの尿素)、HE-UETTA (3 つの異性体 HE-U1ETTA、HE-U2ETTA および HE-U3ETTA として存在することができるヒドロキシエチルトリエチレントトラミンの尿素)、HE-DUETTA (ヒドロキシエチルトリエチレントトラミンのジ尿素)、またはそれらのいずれかの混合物である。いくつかの上記環式アルキレン尿素の分子構造を図 1 に示す。いかなる混乱も避けるため、環式尿素単位 U が位置するアミン基の番号が与えられている場合、アミン基は、ヒドロキシエチル化エチレンアミンの場合には、ヒドロキシル基を含まない端部におけるアミン基である分子の末端アミン基から数えるものとする。

20

30

## 【0050】

本発明による方法は、混合物中に存在する環式尿素化合物の合計に対して算出して、少なくとも 10 モル%の、 $-NH-R_3-NH-R_3-NH-R_3-NH-$  部分を含むアルキレンアミン化合物の環式尿素誘導体を含むアルキレンアミンの混合物を変換するのに特に適している。この部分を有する化合物の環式尿素誘導体は、対応するアミンに変換するのは比較的困難であり、本発明の方法の特徴は、これらの化合物を含む混合物を、高収率を得ながら変換することができることである。出発物質が、混合物中に存在する環式尿素化合物の合計に対して算出して、少なくとも 15 モル%、特に少なくとも 20 モル%の、 $-NH-R_3-NH-R_3-NH-R_3-NH-$  部分を含むアルキレンアミン化合物の環式尿素誘導体を含むアルキレンアミンの混合物であることが好ましいことがある。

40

## 【0051】

CO<sub>2</sub> 除去ステップ

CO<sub>2</sub> 除去ステップにおいて、液相中の環式アルキレン尿素を水と反応させつつ、CO<sub>2</sub> を除去することによって、環式アルキレン尿素がそれらの対応するアルキレンアミンに

50

変換される。

【0052】

水との反応は、一般に少なくとも150の温度で行われる。反応温度が150未満である場合、環式アルキレン尿素は著しい程度まで反応しない。反応が少なくとも180、特に少なくとも200、さらに特に少なくとも230、またはさらには少なくとも250の温度で実施されることが好ましい。好ましくは、このステップ時における温度は、400、特に最大でも350、さらに特に最大でも320を超えない。

【0053】

本方法中の圧力は、反応媒体が液相である限りはクリティカルでない。一般的な範囲として、0.5~100barの値を所望の温度に応じて挙げることができる。CO<sub>2</sub>除去ステップを、少なくとも5bar、特に少なくとも10barの圧力で実施して、十分量のアミンおよび水を媒体中に維持することが好ましい。

10

【0054】

高圧装置に関連した高コストを考えると、圧力が最大でも50bar、特に最大でも40barであることが好ましいことがある。

【0055】

水の量は、所望の変換度およびプロセス条件に依存する。一般に、水の量は、供給原料中の尿素部分1モル当たり少なくとも0.1モルの水である。高量、例えば尿素部分1モル当たり少なくとも0.2モルの水、特に尿素部分1モル当たり少なくとも0.5モルの水が使用されることが多い。最大値は、本発明による方法にとってクリティカルでないが、多すぎる量の水は、不必要に大きい設備を必要とすることになる。一般的な最大値として、環式アルキレン尿素部分1モル当たり最大でも500モル、特に最大でも300モル、さらに特に最大でも200モルの量、一部の実施形態において最大でも100モル、または最大でも50モルの量の水を挙げることができる。

20

【0056】

水を使用したアルキレン尿素のエチレンアミン化合物への変換が完了したとき、CO<sub>2</sub>除去を実施することができる。しかし、変換反応中にCO<sub>2</sub>除去を実施することが好ましい。CO<sub>2</sub>除去は、当技術分野において公知であるように実施することができる。これを行う最も基本的な方式は、反応容器を排気することである。

【0057】

ストリップングガスを使用して、CO<sub>2</sub>除去を増加させることができる。CO<sub>2</sub>の除去を改善する他の措置は当業者に明らかであり、液相とガス/蒸気相の間の物質移動を増加させる措置、および反応混合物の攪拌、ストリップングガスのスパージング、薄膜蒸発、充填物またはトレイなどの使用のような措置が挙げられる。ストリップングガスが使用される場合、流速は、典型的には反応器の容積1m<sup>3</sup>当たり（反応温度および圧力において）1時間当たり少なくとも1m<sup>3</sup>、最大でも反応器の容積1m<sup>3</sup>当たり（反応温度および圧力において）1時間当たり100m<sup>3</sup>である。ストリップング流速は、反応容器の内側で液体の蒸発によって発生させることができ、ストリップングガスのその場発生が起こる。上記の範囲は、この実施形態にも適用される。当然、ストリップングガスの添加とストリップングガスのその場形成を組み合わせることも可能である。

30

40

【0058】

CO<sub>2</sub>除去ステップから除去されたCO<sub>2</sub>含有ストリップング流体は、例えば1~99mol.%のCO<sub>2</sub>を含み得る。他の実施形態において、ストリップング流体は、1~80mol.%のCO<sub>2</sub>、または1~60mol.%のCO<sub>2</sub>を含むことがある。一部の実施形態において、CO<sub>2</sub>除去ステップからの溶出液は、1~40mol.%のCO<sub>2</sub>または1~20mol.%のCO<sub>2</sub>を含むことがある。CO<sub>2</sub>含有量が低いほど、ストリップングの効率が高くなるが、ストリップングガスの使用も多くなる。これらのパラメータ間で適切なバランスを見出すことは当業者の範囲内である。

【0059】

反応温度および所望のCO<sub>2</sub>除去度に応じて、反応時間は、広範囲内、例えば少なくと

50

も 1 分、特に少なくとも 5 分、さらに特に 15 分～24 時間で変化することができる。一実施形態において、反応時間は、少なくとも 30 分、または少なくとも 1 時間とすることができる。反応時間が、1 時間～12 時間、特に 1 時間～6 時間で変化することが好ましいことがある。より低い温度を使用すると、所望の変換度を得るのに要する反応時間が長くなることがある。

#### 【0060】

水を用いた変換は、無機強塩基の使用に依拠しない。それにもかかわらず、所望に応じて、限定された量の無機強塩基が存在してもよい。本発明の文脈内において、無機強塩基は、炭素-炭素結合を含まず、1 未満の  $pK_b$  を有する材料である。一実施形態において、無機強塩基は使用される場合、金属水酸化物の群、特にアルカリ金属およびアルカリ土類金属の水酸化物の群、特に水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、および水酸化バリウムから選択される。一実施形態において、無機強塩基は、金属酸化物の群、特にアルカリ金属およびアルカリ土類金属の酸化物の群、特に酸化カルシウム、酸化マグネシウム、および酸化バリウムから選択される。無機強塩基を水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、(水)酸化マグネシウム、および(水)酸化カルシウムの群から選択することが好ましいことがある。水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムの使用が特に好ましいことがある。水酸化アンモニウムなど他の無機強塩基も使用することができる。当業者に明らかであるように、様々な無機強塩基の混合物を使用することができる。反応媒体中において無機強塩基に変換される化合物を使用することができるように、他の成分に加えて強塩基を含む化合物も使用することができる。無機強塩基は使用される場合、一般に環式アルキレン尿素部分 1 モル当たり無機塩基 0.5 モル未満、特に環式アルキレン尿素部分 1 モル当たり無機塩基 0.2 モル未満の量で

10

20

#### 【0061】

本発明の一実施形態において、 $CO_2$  除去ステップは、液相中の環式アルキレン尿素を、水と、尿素部分 1 モル当たり 0.1～20 モルの水の量で少なくとも 230 の温度で反応させつつ、 $CO_2$  を除去することによって実施される。少ない量の水を比較的高い温度および  $CO_2$  除去と組み合わせる使用することによって、変換が良好で副生成物の形成が少ない効率的な方法になることが判明した。

#### 【0062】

本発明による方法のこの実施形態において、尿素部分 1 モル当たり最大でも 20 モルの水という比較的限定された量の水で、良好な変換を得ることができることが判明した。はるかに少ない量の水、例えば尿素部分 1 モル当たり最大でも 15 モルの量の水、さらに特に尿素部分 1 モル当たり最大でも 10 モルの量の水、またはさらには尿素部分 1 モル当たり最大でも 5 モルの水で機能することができることが判明した。

30

#### 【0063】

尿素部分 1 モル当たり 0.1～20 モルの範囲の水は、反応の開始時において供給原料中の尿素部分の量に対して算出して、本方法中に添加された全水量を指す。完全な変換を得るためには、尿素部分 1 モルの変換当たり 1 モルの水が必要とされる。完全な変換が常に必要とは限らないので、水の減量が考えられ得る。したがって、尿素部分 1 モル当たり少なくとも 0.1 モルの量の水が使用される。高量、例えば尿素部分 1 モル当たり少なくとも 0.2 モルの水、特に尿素部分 1 モル当たり少なくとも 0.5 モルの水が使用されることが多い。

40

#### 【0064】

水は、本方法の初めに一括投入で添加することができる。しかし、水を本方法中に分割投入でまたは連続的に添加することが好ましい。連続操作において、複数の供給点を使用することができる。水の添加量を反応によって消費される水の量に一致させることによって、反応混合物中に過剰の水が存在することを制限することができる。これにより、副生成物の形成が制限されることが判明した。

#### 【0065】

50

水と尿素部分のモル比は、液体反応媒体中に存在する水で算出される。水を蒸気形で添加する場合、水添加と反応混合物への熱供与を組み合わせた魅力的な実施形態であり得るが、蒸気中の水の大部分は、液体反応媒体に吸収されない。反応媒体によって所望の水の量が吸収されるように、蒸気による水添加方法の条件を調節することは、当業者の範囲内である。水は、例えば供給原料が生成した本方法によって生成された結果として反応の最初から供給原料中に存在することもできる。水は液体として添加することもできる。

【0066】

本発明のこの実施形態において、反応は、少なくとも230の温度で行われる。この値を下回る温度では、反応速度が低すぎて、許容できる時間枠で有意義な変換を得ることができないことが判明した。反応を少なくとも240、特に少なくとも250の温度で実施することが好ましい。最大値として、400の値を上げることができる。反応を最大でも350、特に最大でも320の温度で実施することが好ましいことがある。

10

【0067】

本発明のこの実施形態において、圧力は、反応媒体が液相である限りはクリティカルでない。一般的な範囲として、0.5~100barの値を上げることができる。上記の好ましい圧力範囲は、この実施形態にも適用される。

【0068】

所望に応じて、CO<sub>2</sub>除去ステップは、水を用いて第一級アミン、環式第二級アミン、および二環式第三級アミンの群から選択されるアミン化合物の存在下で実施することができる。

20

【0069】

第一級アミンは、アミン基が式R<sub>4</sub>-NH<sub>2</sub>を有するアミン官能性化合物であり、式中、R<sub>4</sub>は、いずれかの有機基、好ましくは酸素および/または窒素などの任意選択のヘテロ原子を含む脂肪族炭化水素とすることができる。第二級環式アミンは、式R<sub>5</sub>-NH-R<sub>6</sub>のアミンであり、式中、R<sub>5</sub>とR<sub>6</sub>は一緒になって、酸素および/または窒素などのヘテロ原子を任意選択で含む炭化水素環、好ましくはピペラジン環を形成する。第三級二環式アミンは、式R<sub>7</sub>-N(-R<sub>9</sub>)-R<sub>8</sub>のアミンであり、式中、R<sub>7</sub>とR<sub>8</sub>は一緒になって、酸素および/または窒素などのヘテロ原子を任意選択で含む炭化水素環を形成し、R<sub>7</sub>とR<sub>9</sub>は一緒になって、酸素および/または窒素などのヘテロ原子を任意選択で含む別の炭化水素環を形成する。

30

【0070】

上記の基R<sub>4</sub>~R<sub>9</sub>すべてにおいて、アルキルまたはヒドロキシアルキル基のような置換基が存在することができる。第一級アミン、環式第二級アミンおよび二環式第三級アミンはすべて、比較的立体障害のないアミン基を含む。本文書において、化合物は、化合物中のアミン基の1つが第一級アミンまたは第二級環式アミンまたは第三級二環式アミン基である場合、この化合物が、性質の異なる可能性がある別のアミン基を含むかどうかに関係なく、第一級アミンまたは第二級環式アミンまたは第三級二環式アミンと定義される。化合物は、異なる2つ以上のアミン官能基、例えば第一級アミンおよび第二級環式アミン官能基、または第一級アミン、第二級環式アミンおよび第三級二環式アミン官能基を含むこともできる。

40

【0071】

第一級アミンの好ましい例は、アルキルアミン、直鎖状エチレンアミン、およびアルカノールアミンである。一部のアミン化合物の構造を図1に示す。

【0072】

環式第二級アミンの好ましい例は、末端のピペラジン環を含むアミンである。二環式第三級アミンの好ましい例は、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン-2-イル)メタノールおよび1-アザビシクロ[2.2.2]オクタン(キヌクリジン)である。

【0073】

## 【化 6】



## 【0074】

アミン化合物は、好ましくは1つより多いアミン基を含み、アミン基の少なくとも1つが第一級アミンである化合物であり、さらにより好ましくは2つのアミン基が第一級アミンである。アミン化合物は好ましくは、本発明の方法により得られる  $R_1 - NH - R_3 - NH - R_2$  とは異なる化合物である。

10

## 【0075】

別の好ましい実施形態において、アミン化合物は、環式エチレン尿素からのカルボニル基と結合することができる化合物である。好ましいアミン化合物としては、アルキレンアミンまたはアルカノールアミン化合物、さらにより好ましくは本発明の方法により形成されるものより小さいアルキレンアミン、エチレンアミン、またはアルカノールアミン、エタノールアミン、最も好ましくはエチレンジアミン(EDA)、ジエチレントリアミン(DETA)、モノエタノールアミン(MEA)、アミノエチルエタノールアミン(AEEA)、N-アミノエチルピペラジン(AEP)、N,N'-ジアミノエチルピペラジン(DAEP)、UDETA、N,N'-ジアミノエチル-2-イミダゾリジノン(U2TETA)、トリス-アミノエチルアミン(TAEA)が挙げられる。

20

## 【0076】

さらにもう1つの好ましい実施形態において、アミン化合物は、環式アルキレン尿素からのカルボニル基を結合させて、本発明の方法によって形成されるアルキレンアミンより大きくまたは低揮発性であるとりわけ別の直鎖状もしくは環式アルキレン尿素または直鎖状もしくは環式アルキレンカルバメートをもたらす化合物、さらにより好ましくは反応混合物を後処理するために使用される条件下で固体であるエチレンアミン、または固体担体に結合しているエチレンアミンである。それらの例は、DETA-PS(すなわち、固体ポリスチレンに連結しているジエチレントリアミン)または固体ポリエチレンイミン(PEI)である。

30

## 【0077】

本発明による方法のCO<sub>2</sub>除去ステップにおいて使用することができる好ましいアミン化合物としては、エチレンジアミン(EDA)、N-メチルエチレンジアミン(MeEDA)、ジエチレントリアミン(DETA)、エタノールアミン(MEA)、アミノエチルエタノールアミン(AEEA)、ピペラジン(PIP)、N-アミノエチルピペラジン(AEP)、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(DABCO)、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン-2-イル)メタノール、トリエチレンテトラミン(TETA)、N-ジエチルジアミン-2-イミダゾリジノン(U1TETA)、N,N'-ジアミノエチルピペラジン(DAEP)、N,N'-ジアミノエチル-2-イミダゾリジノン(U2TETA)、テトラエチレンペンタミン(TEPA)、ペンタエチレンヘキサミン(PEHA)、ならびにTEPAおよびPEHAの単環式尿素(すなわち、U1TEPA、U2TEPA、U1PEHA、U2PEHA、U3PEHA)とPEHAの二環式尿素異性体(すなわち、DUPEHA)、ポリエチレンイミン(PEI)または固体担体上のアルキレンアミンが挙げられる。

40

## 【0078】

アミン化合物は、好ましくは環式エチレン尿素の全モル量に対して0.001~100当量、より好ましくは0.01~50当量、さらにより好ましくは0.05~30当量、さらにより好ましくは0.15~25当量、最も好ましくは0.20~20当量のモル量で投入される。

## 【0079】

50

CO<sub>2</sub> 除去ステップにおいてアミンの存在下、水との反応は、好ましくは少なくとも 150、好ましくは少なくとも 200、より好ましくは少なくとも 230、最も好ましくは少なくとも 240、または少なくとも 250 の温度で実施される。好ましくは、本方法中の温度は、400、より好ましくは 350、さらにより好ましくは 320 を超えない。

#### 【0080】

本発明による方法の第 1 のステップの一実施形態において、水およびアミン化合物との反応は、一般に 1 分～12 時間行われる。好ましくは、反応は、10 時間未満、より好ましくは 8 時間未満、最も好ましくは 5 時間未満行われる。反応温度および所望の CO<sub>2</sub> 除去度に応じて、反応時間が少なくとも 5 分、さらに特に少なくとも 15 分、少なくとも 30 分、または少なくとも 1 時間であることが好ましいことがある。より低い温度を使用すると、所望の変換度を得るのに要する反応時間が長くなることがある。当業者が理解するように、この反応時間には、得られた化合物の分離など反応混合物のさらなる処理はいずれも含まれない。

#### 【0081】

好ましい実施形態において、本発明による方法の第 1 のステップで、直鎖状 TET A ジ尿素 (DUTET A) または直鎖状 TEPA ジ尿素 (DUTEP A) などの TET A または TEPA の環式エチレン尿素は、EDA、DETA、MEA、AEEA、N-メチル-EDA (MeEDA)、AEP、DAEP、U2TET A、および TAEA の群から選択されるアミンを使用することによって直鎖状 TET A (L-TET A) または直鎖状 TEPA (L-TEPA) に変換される。特に好ましいのは、アミン化合物 EDA、DETA、U2TET A、DAEP または AEP である。EDA および水を用いた DUTET A の変換は、好ましくは 150～350、好ましくは 200～300 で進行する。

#### 【0082】

CO<sub>2</sub> 除去ステップにおいて、CO<sub>2</sub> は系から除去される。系は、水、一部の実施形態においては低沸点アミンなどの他の揮発性化合物を含む。CO<sub>2</sub> 除去ステップは CO<sub>2</sub> の除去に注目しており、他の揮発性物質の蒸発が好ましくないことはないが、一般に制限される。この制限は、例えば凝縮器の使用によって行われる。

#### 【0083】

CO<sub>2</sub> 除去ステップに提供される組成物が、合計の少なくとも 70 重量%を水と、環式アルキレン尿素、特に以上に好ましいと指摘したものと、存在する場合、第一級アミン、環式第二級アミン、および二環式第三級アミンの群から選択されるアミン化合物、特に以上に好ましいと指摘したものとからなることが好ましい。第 1 のステップに提供される組成物が、合計の少なくとも 80 重量%、さらに特に少なくとも 90 重量%をこれらの化合物からなることが特に好ましい。

#### 【0084】

プロセス効率上の理由で、CO<sub>2</sub> 除去ステップ時に蒸発により系から除去されるアルキレンアミンの量が限定されることが好ましい。一実施形態において、CO<sub>2</sub> 除去ステップ時に、アルキレンアミンと環式アルキレン尿素の合計の少なくとも 80%、特に少なくとも 90%、さらに特に少なくとも 95% が系中に保持される。CO<sub>2</sub> 除去ステップにおいて、環式アルキレン尿素がアルキレンアミンに変換されるとき、この百分率は環式アルキレン尿素とアルキレンアミンの分子合計に対して算出されることになっている。CO<sub>2</sub> 除去ステップは、アルキレンアミンを系から実質的に除去することなく実施されることが好ましい。これは、温度、圧力、およびストリッピング剤が適用されているか否か、ならびに適用されている場合はストリッピング剤のタイプなどの適切なプロセス条件を選択することによって達成することができる。さらに、適した装置、例えば (部分) 凝縮器セクションを適用することができる。

#### 【0085】

#### アミン取り出しステップ

アミン取り出しステップにおいて、本方法中に形成されるアルキレンアミンより高い沸

10

20

30

40

50



点を有する第一級アミンまたは第二級アミンの群から選択されるアミン化合物と反応させることによって、環式アルキレン尿素が、反応分離方法においてそれらの対応するアルキレンアミンに変換される。

#### 【0086】

アルキレン尿素除去ステップの最重要点は、アルキレン尿素を、本方法中に形成されるアルキレンアミンより高い沸点を有する第一級アミンまたは第二級アミンの群から選択されるアミン化合物と反応させることである。本方法において、アルキレン尿素はアルキレンアミン化合物に変換され、これが系から取り出され、本方法中に形成されるアルキレンアミンより高い沸点を有する第一級アミンまたは第二級アミンの群から選択されるアミン化合物はアルキレン尿素またはアルキレンカルバメートに変換され、系中に残存する。

10

#### 【0087】

このステップにより、アルキレンアミン生成物を高効率で形成し、同時に比較的穏やかな条件を使用して、それを反応混合物から良好な収率で分離することが可能になる。形成されたアルキレンアミン、特に比較的揮発性のアルキレンアミンは、比較的低温で1画分として調製および単離することができる。アミンを使用して、環式アルキレン尿素をそれらの対応するアルキレンアミンに変換するので、アルキレンアミンの分解がかなりの程度まで避けられる。本発明の方法は、水またはいずれか他の助剤を添加する必要がなく、本方法において形成されたアルキレン尿素およびアルキレンカルバメートを生成物として回収することもできるという別の利点を有する。

20

#### 【0088】

反応分離方法の例は、例えば反応フラッシング、膜蒸留、膜蒸留ストリッピングまたは反応蒸留などの揮発性の差によって推進される方法であり、反応蒸留が好ましい。

#### 【0089】

アミン取り出しステップは、多くの実施形態では以下の反応によって表すことができる：  

$$UEA1 + EA2 \rightarrow EA1 + UEA2$$
 式中、UEA1は環式アルキレン尿素であり、EA2はアミン化合物であり、上向き矢印は、形成されたアルキレンアミンEA1が反応混合物から分離されることを示し、EA2はEA1より高い沸点を有する。

#### 【0090】

アミン取り出しステップに提供される反応混合物は水を含んでも含まなくてもよい。相当量の水がこの混合物中に存在する場合、まず、水を系から除去することが好ましいことがある。したがって、一実施形態において、水除去ステップは、アミン取り出しステップの前に実施される。そのようなステップは、水蒸発、フラッシング、ストリッピング、抽出、吸着または他の物理的ステップ、および当業者に公知である化学的水捕捉技法、好ましくは蒸留ステップを含むことができる。

30

#### 【0091】

アミン取り出しステップに提供される反応混合物の含水量は、10重量%未満であることが好ましい。本方法の好ましい実施形態において、反応混合物は、反応混合物の全重量を基準として7重量%未満、さらにより好ましい5重量%未満の水を含む。

#### 【0092】

本発明の一実施形態において、CO<sub>2</sub>除去ステップにかかる材料の水濃度は、アミン取り出しステップにかかる材料の水濃度より高い。これを確実にするために、CO<sub>2</sub>除去ステップとアミン取り出しステップの間で水除去ステップを行うことが必要であり得る。

40

#### 【0093】

アミン取り出しステップは、いずれか適当な圧力で実施することができる。反応中に、反応分離系における圧力は、好ましくは最大でも127 bar a、より好ましくは最大でも50 bar a、さらにより好ましくは最大でも25 bar aである。生成されるアルキレンアミンが大きいほど、さらに低い圧力が好ましくなる。例えば、変換されるアルキレン尿素がジエチレントリアミンの尿素誘導体である場合、圧力は好ましくは15 bar 未満である。変換されるアルキレン尿素がトリエチレントトラミンの尿素誘導体である場合

50

、圧力は、好ましくは5 bar未満である。したがって、本発明による方法の一部の実施形態において、本方法は15 bar未満などのさらに低い圧力、またはさらにより好ましくは5 bar未満などのより低い圧力で行われる。

【0094】

本方法は、700 mbara未満、より好ましくは100 mbara未満、さらにより好ましくは25 mbara未満、最も好ましくは5 mbara未満など大気圧を下回る圧力で実施することもできる。

【0095】

一般に、圧力は少なくとも0.1 mbaraである。

【0096】

アミン取り出しステップにおける圧力は、一般にCO<sub>2</sub>除去ステップにおける圧力より低い。

【0097】

アミン取り出しステップは、好ましくは少なくとも150、特に少なくとも180、一部の実施形態においては少なくとも200、または少なくとも230、時には少なくとも250の温度で実施される。好ましくは、本方法中の温度は、400、より好ましくは350を超えない。

【0098】

一実施形態において、アミン取り出しステップは、180~300の範囲の温度および最大でも2000 mbara、特に最大でも1000 mbara、さらに特に最大でも500 mbara、さらに特に最大でも200 mbaraの圧力で実施される。アミン取り出しステップを200~260の温度および最大でも50 mbaraの圧力で実施することが好ましいことがある。

【0099】

アミン取り出しステップは、一般に1分~12時間行われる。好ましくは、アミン取り出しステップは、10時間未満、より好ましくは8時間未満、最も好ましくは5時間未満行われる。

【0100】

アミン取り出しステップの最重要点は、アルキレン尿素を、本方法中に形成されるアルキレンアミンより高い沸点を有する第一級アミンまたは第二級アミンの群から選択されるアミン化合物と反応させることである。

【0101】

アミン化合物は、第一級アミンまたは第二級アミンとすることができる。第一級アミンは、アミン基が式R<sub>4</sub>-NH<sub>2</sub>を有するアミン官能性化合物であり、式中、R<sub>4</sub>は、いずれかの有機基、好ましくは酸素および/または窒素などの任意選択のヘテロ原子を含む脂肪族炭化水素とすることができる。第二級アミンは、式R<sub>5</sub>-NH-R<sub>6</sub>のアミンであり、式中、R<sub>5</sub>およびR<sub>6</sub>は、いずれかの有機基、好ましくは酸素および/または窒素などの任意選択のヘテロ原子を含む脂肪族炭化水素とすることができる。第二級アミンは、直鎖状または環式アミンとすることができる。上記の基R<sub>4</sub>~R<sub>6</sub>すべてにおいて、アルキル、アミノアルキル、またはヒドロキシアルキル基のような置換基が存在することができる。

【0102】

本文書において、化合物は、化合物中のアミン基の1つが第一級アミンまたは第二級アミンである場合、この化合物が性質の異なる可能性がある別のアミン基を含むかどうかに関係なく、第一級アミンまたは第二級アミンと定義される。化合物は、異なる2つ以上のアミン官能基、例えば第一級アミンおよび第二級アミン官能基を含むこともでき、それぞれの1つより多くを含むこともできる。

【0103】

第一級アミンの好ましい例は、アルキルアミン、直鎖状アルキレンアミン、およびアルカノールアミンである。

10

20

30

40

50

## 【0104】

アミン化合物は、好ましくは1つより多いアミン基を含み、アミン基の少なくとも1つが第一級アミンである化合物であり、さらにより好ましくは2つのアミン基が第一級アミンであるアミン、または1つのアミンが第一級アミン基であり、ヒドロキシル基をさらに含むアミンである。アミン化合物は好ましくは、本発明の方法により得られる  $R_1 - NH - R_3 - NH - R_2$  とは異なる化合物である。

## 【0105】

別の好ましい実施形態において、アミン化合物は、環式アルキレン尿素（UEA）からのカルボニル基と結合することができる化合物である。好ましいアミン化合物としては、構造中にピペラジン単位を任意選択で含むアルキレンアミン、または構造中にピペラジン単位を任意選択で含むアルカノールアミン化合物、さらにより好ましくは環式アルキレン尿素からのカルボニル基を結合させて、本発明の方法によって形成されるアルキレンアミンより大きくまたは低揮発性であるとりわけ別の直鎖状もしくは環式アルキレン尿素または直鎖状もしくは環式アルキレンカルバメートをもたらすアミン化合物が挙げられる。アルキレンアミンは、ことによるとそれらの環式アルキレン尿素対応物に部分変換されているが、アルカノールアミン（およびこれらのアルカノールアミンのカルバメートまたは尿素への変換が認められたアルカノールアミン対応物）より好ましい。

10

## 【0106】

好ましく使用されるアミン化合物は、実施形態においてエチレンジアミン（EDA）、N-メチルエチレンジアミン（MeEDA）、ジエチレントリアミン（DETA）、エタノールアミン（MEA）、アミノエチルエタノールアミン（AEEA）、HE-DETA、HE-TETA、HE-UTETA、直鎖状トリエチレンテトラミン（L-TETA）、N-ジエチルジアミン-2-イミダゾリジノン（U1TETA）、N,N'-ジアミノエチル-2-イミダゾリジノン（U2TETA）、直鎖状テトラエチレンペンタミン（L-TEPA）、ペンタエチレンヘキサミン（PEHA）、ならびにTEPAおよびPEHAの単環式尿素（すなわち、U1TEPA、U2TEPA、U1PEHA、U2PEHA、U3PEHA）、PEHAの二環式尿素異性体（すなわち、DUPEHA）、ならびにC1TETA（N1-（2-（ピペラジン-1-イル）エチル）エタン-1,2-ジアミン）、C1TEPA（N1-（2-アミノエチル）-N2-（2-（ピペラジン-1-イル）エチル）エタン-1,2-ジアミン）、C2TEPA（N1-（2-（4-（2-アミノエチル）ピペラジン-1-イル）エチル）エタン-1,2-ジアミン）、C1PEHA（N1-（2-アミノエチル）-N2-（2-（（2-（ピペラジン-1-イル）エチル）アミノ）エチル）エタン-1,2-ジアミン）、C2PEHA（N1-（2-アミノエチル）-N2-（2-（4-（2-アミノエチル）ピペラジン-1-イル）エチル）エタン-1,2-ジアミン）およびC3-PEHA（N1,N1'-（ピペラジン-1,4-ジイルビス（エタン-2,1-ジイル））ビス（エタン-1,2-ジアミン）などのアルキレンアミンのC1、C2、C3類似体である。

20

30

## 【0107】

環式アルキレン尿素とアミン化合物のより好ましい組合せを下記の表1に示す。

## 【0108】

40

【表 1】

表 1.

環式アルキレン尿素	アミン化合物
EU	DETA, TETA, TEPA, PEHA, AEEA, HE-DETA, HE-TETA, UTETA, UTEPA, UPEHA, HE-UTETA,
UDETA	TETA, TEPA, PEHA, AEEA, HE-DETA, HE-TETA, UTETA, UTEPA, UPEHA, HE-UTETA
UAEEA	TETA, TEPA, PEHA, HE-DETA, HE-TETA, UTETA, UTEPA, UPEHA, HE-UTETA,
UTETA, DUTETA	TEPA, PEHA, HE-DETA, HE-TETA, UTETA, UTEPA, UPEHA,
UTETA または DUTETA	TEPA, PEHA, HE-DETA, HE-TETA, UTETA, UTEPA, UPEHA, または HE-UTETA
HE-UDETA	TEPA, PEHA, HE-TETA, UTEPA, UPEHA, または HE-UTETA
UTEPA または DUTEPA	PEHA, , HE-TETA, UTEPA, UPEHA, または HE-UTETA
UPEHA, DUPEHA または TUPEHA	UPEHA, または HE-UTETA

- 上記の分子の一部では、U の位置は分子中のどの場所でもあり得るので記載されていない。すなわち、UTETA は U1TETA または U2TETA とすることができる。

## 【0109】

本発明の方法は、2 種以上のアミン化合物および / または環式尿素化合物を含む反応混合物のためにも使用できると理解されたい。

## 【0110】

一実施形態において、アミン化合物は、本方法中に環式アルキレン尿素の全モル量に対して 0.15 ~ 2.5 当量のモル量で存在する。

## 【0111】

アミン取り出しステップにおいて反応物として使用されるアミンは、上記の CO<sub>2</sub> 除去ステップで存在することができるアミンと同じでも異なってもよい。

## 【0112】

アミン取り出しステップを単一ステップで実施することができる。しかし、出発物質が、様々な沸点範囲を有する異なるいくつかの成分を含む場合、アミン取り出しステップを少なくとも 2 段階で実施し、取り出されるアルキレンアミンの沸点が段階とともに上昇することは魅力的であり得る。すなわち、第 1 段階で取り出されるアルキレンアミンは、第 2 段階で取り出されるアルキレンアミンの少なくとも一部の沸点を下回る沸点を有し、次に第 2 段階で取り出されるアルキレンアミンの少なくとも一部の沸点は、第 3 段階が存在する場合それで除去されるアルキレン尿素の沸点より低いなどである。

## 【0113】

例えば、第 1 のステップにおいて、EU は、より高い沸点のアミン化合物と反応して、EDA (これは蒸留により取り出される) および環式アルキレン尿素を形成することができ、第 2 のステップにおいて、UDETA は、より高い沸点のアミン化合物と反応して、

DETA（これは蒸留により取り出すことができる）および環式アルキレン尿素を形成することができる。

【0114】

所望に応じて、CO<sub>2</sub>は、アミン取り出しステップ時に除去することもできる。特に連続的除去は本方法を向上させる。二酸化炭素は、例えば脱着、例えば膜を用いたまたは用いない蒸留、ストリッピングまたはフラッシングによって、CO<sub>2</sub>を積極的に除去するためのセクションを含むまたはそれに連結している好適な反応器ユニット中で処理することによって除去することができる。

【0115】

アミン分離ステップは、バッチ式反応器、ことによると流加操作、または段階的な連続流式反応器などの連続操作システムで実施することができる。当業者は、正しい反応器一式を選択することができる。同じことが、CO<sub>2</sub>除去ステップにも当てはまる。

【0116】

化学品の大規模生産では、連続法を使用することが好ましい。連続法は、例えばシングルパス法またはリサイクル法とすることができる。シングルパス法では、試薬の1種または複数がプロセス機器を1回通過し、次いで反応器から得られた溶出液が精製または別の処理に送られる。

【0117】

そのようなスキームでは、環式アルキレン尿素、アミン化合物、およびことによると水を機器に、所望通りにプロセス機器全体にわたって一点または複数の点で供給することができる。プロセス機器としては、連続攪拌槽型反応器、チューブ、パイプ、反応蒸留カラム、反応ストリッピングユニットまたはそれらの組合せが挙げられる。

【0118】

反応蒸留装置が使用される実施形態においては、装置は、少なくとも1つのカラムインターナルを含む反応蒸留カラム（分離段階）を含むことができ、カラムの片側は冷却器ユニットに連結しており、反対側はリボイラーに連結している。また、装置には、アミン混合物を供給するための入口、および異なる留出液画分のための1つまたは複数の出口が設けられている。本方法は、バッチモードでまたは連続的に操作することができる。

【0119】

本発明の方法は、典型的にはカラム内の圧力、H<sub>2</sub>Oとアミンの質量比、CO / アミンの分数、反応蒸留カラムのトレイの数および / またはタイプ、冷却器ユニットおよび / またはリボイラーの温度、ならびに前記カラム中の液体滞留時間などのいくつかの反応パラメータに依存する。

【0120】

反応蒸留カラムは、少なくとも1つのカラムインターナルを含む。そのようなカラムインターナルの例は、トレイまたは充填物である。反応蒸留カラムのトレイは、反応と同時にカラム中で行われる反応物と生成物の分離プロセスの有効性を決定するので、これらトレイの数も重要な反応パラメータである。好ましくは、カラム中のトレイの数は、少なくとも1個、より好ましくは少なくとも2個、最も好ましくは少なくとも5個であり、かつ好ましくは最大でも80個、より好ましくは最大でも60個、最も好ましくは最大でも40個である。当業者であればさらに、トレイのサイズおよび各トレイに入ることができる液体の体積は異なることがあり、反応および / または分離有効性にも影響することを理解する。

【0121】

望ましくは、カラムにトレイが備わっているが、いずれかの気液接触デバイスが適していることがある。あるいは、トレイの代わりに、ラシヒリング、ポールリング、サドルまたはいかなる種類の構造化充填物など好適な従来の充填物を使用してもよい。カラム中のセクションごとに、異なるタイプの充填物および / またはトレイを装備してもよい。

【0122】

冷却器ユニットはリボイラーより温度が低く、冷却器ユニットの温度は、形成されたエ

10

20

30

40

50

チレンアミン化合物などの低沸点生成物がカラムから出ることができ、かつ反応物および高沸点生成物が系中に残存するように選択される。冷却器ユニットは、わずか一台の冷却器ユニットを含むことができ、または複数の冷却器サブユニットを含んでもよく、それにより各サブユニットは特定の温度を有する。そのような冷却器ユニットの好ましい実施形態は、第1および第2の冷却器サブユニットを含む。好ましい実施形態において、冷却器ユニットは凝縮器である。

#### 【0123】

当業者は、全収率、エネルギー消費および廃棄物産出を決定することによって、適切な反応器および分離ユニットスキームを選択することができる。

#### 【0124】

最も好ましい実施形態において、EU、UDETA、直鎖状TETAモノもしくはジ尿素(UTEAまたはDUTEA)または直鎖状TEPAモノもしくはジ尿素(UTEP AまたはDUTEP A)などEDA、DETA、TETAまたはTEPAの環式アルキレン尿素は、EDA、DETA、TETA、TEPA、またはより大きいエチレンアミンを使用することによってEDA、DETA、直鎖状TETA(L-TETA)または直鎖状TEPA(L-TEPA)に変換される。AEAの環式アルキレン尿素は、本発明による方法を用いてAEAに変換することができるのが好ましい。

#### 【0125】

当業者に明らかであるように、本明細書で述べた本発明の様々な実施形態と様々な採択は、相互に排他的でない限り組み合わせることができる。

#### 【0126】

図2は、本発明による方法の一実施形態を示す。

#### 【0127】

環式アルキレン尿素を含む供給物を、ライン(1)からCO<sub>2</sub>除去ユニット(2)に提供する。CO<sub>2</sub>除去ユニットにおいて、ライン(3)から水を提供する。図示していないラインから、ストリッピングガスを提供することができる。混合物を、以上で論じたCO<sub>2</sub>除去条件にかける。CO<sub>2</sub>がライン(4a)から除去される。所望に応じて、ライン(4a)は凝縮器を通過させてもよい。ここでは、蒸発したアミンが凝縮され、ライン(6)からCO<sub>2</sub>除去ユニット(2)に戻され、CO<sub>2</sub>がライン(4b)から除去される。

#### 【0128】

CO<sub>2</sub>除去ステップの生成物は、エチレンアミンと環式アルキレン尿素の混合物であり、ライン(7a)から引き抜かれる。所望に応じて、この混合物を中間分離ステップ(8)に提供することができる。ここで、軽質画分、特に水がライン(9)から除去される。軽質画分が任意選択で除去された生成物を、ライン(7b)からユニット(10)におけるアミン取り出しステップに提供し、ここで、反応分離ステップが行われる。ユニット(10)で、混合物を以上で論じたアミン取り出し条件にかける。環式アルキレン尿素は、(アミンとの反応により)対応するアルキレンアミンに変換され、これがライン(11)から取り出される。同時に、より高沸点のアルキレン尿素が形成され、反応ユニットに残存する。ライン(12)から、それを除去することができる。したがって、反応分離ステップの生成物は、反応分離ステップに提供された供給物より高いCO<sub>2</sub>ローディングを有する。他の箇所に記載されているように、アミン取り出しステップの生成物を、全体としてまたは一部分として、任意選択では他の画分と組み合わせた後に、別のCO<sub>2</sub>除去ステップ(図示せず)に提供することができる。

#### 【0129】

図には、各ステップが、別個のユニットで実施されているように示されている。しかし、当業者に明らかであるように、本方法を単一のユニットにおいて逐次ステップで実施することも可能である。

#### 【0130】

本発明は、以下の例により明らかにされるが、それらに限定されることもまたはそれらによって限定されることもない。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 3 1 】

## [ 比較の例 1 ]

CO<sub>2</sub> 除去ステップのみ

0.64 mol (93.6 g) の L-TETA および 0.63 mol (124.5 g) の DUTETA を含む供給物を反応容器に提供した。反応容器に攪拌機および窒素ガス容器に連結されたガススパージャを装備し、水で満たされているシリンジポンプに連結した。反応器は、圧力制御弁を使用して 35 bar の圧力および反応容器中の液体温度 265 で作動させた。CO<sub>2</sub> 除去ステップ時に蒸発する水を補償するために、水を本方法中に投入した。質量流量コントローラーを使用して、窒素ガス流速を 1 L / 分の流速で制御した。攪拌機を 2500 rpm で作動させた。動作温度に到達すると、ストリップングガスの提供を開始することによって、CO<sub>2</sub> 除去ステップを開始した。反応を 330 分間実施した。近赤外 CO<sub>2</sub> ガス分析装置を使用して、反応中に除去される CO<sub>2</sub> の量をモニターした。反応を停止したら、混合物を冷却し、GC-FID (水素炎イオン化検出器を使用したガスクロマトグラフィー) を使用して、反応生成物を分析した。出発物質および反応生成物の組成を表 1 に記載する。

10

## 【 0 1 3 2 】

## 【 表 2 】

表 1

成分	開始時に投入	CO <sub>2</sub> 除去後
L-TETA (mol)	0.64	0.45
DUTETA (mol)	0.63	0.034
U1TETA (mol)	0	0.25
U2TETA (mol)		0.28
U 合計(mol)	1.3	0.63
アミン合計(mol)	1.3	1.2*
液体から除去された CO <sub>2</sub> (mol)	N/A	0.672
平均 CO <sub>2</sub> 除去速度(mmol/分)		<b>2.28</b>
CO <sub>2</sub> ローディング	0.5	<b>0.29</b>

20

30

\*一部のアミンは蒸発のために失われた

## 【 0 1 3 3 】

表 1 から、本明細書で実施される CO<sub>2</sub> 除去ステップによって、CO<sub>2</sub> ローディングが 0.5 から 0.29 に減少することがわかる。

40

## 【 0 1 3 4 】

## [ 例 2 ]

アミン取り出し後に CO<sub>2</sub> 除去

この例では、比較の例 1 の供給原料を反応分離ステップにかけて、アミン取り出しを行った後に、CO<sub>2</sub> 除去ステップを行う。

## 【 0 1 3 5 】

アミン取り出しステップを以下の通り実施した。0.64 mol (93.6 g) の L-TETA および 0.63 mol (124.5 g) の DUTETA を攪拌反応容器に提供した。容器を 200 の開始温度に加熱し、真空ポンプを使用して 20 mbar の圧力にかけた。この圧力を本方法中に維持した。温度を反応中に 260 の最終値にゆっくり上

50

げた。反応を 33 分後に停止した。

【0136】

氷が入っている冷却トラップを冷却器と真空ポンプの間に配置して、反応器から回収された蒸気、すなわちエチレンアミンを冷却した。GC - FID を使用して、蒸発した生成物および反応器に残存している生成物を分析した。

【0137】

反応器に残存している生成物を、例 1 に記載された  $\text{CO}_2$  除去ステップにかけた。反応を 260 分後に停止した。表 2 は、出発物質、反応分離ステップ後の気体画分、反応分離ステップ後の液体画分、 $\text{CO}_2$  除去ステップからの生成物、およびアミン取り出しステップおよび  $\text{CO}_2$  除去ステップからの気体画分の合計の組成を示す。

10

【0138】

【表 3】

表 1.

成分	開始時に投入	アミン除去ステップからの気体画分	アミン除去ステップからの液体画分	$\text{CO}_2$ 除去ステップからの生成物	方法からの全結果
L-TETA (mol)	0.64	0.56	0.04	0.11	0.67
DUTETA (mol)	0.63		0.59	0.05	0.05
U1TETA (mol)			0.08	0.16	0.16
U2TETA (mol)				0.11	0.11
U 合計(mol)	1.27		1.27	0.40	0.40
アミン合計(mol)	1.27		0.71	0.48	1.04
液体から除去された U(mol)				0.87	
平均 $\text{CO}_2$ 除去速度 (mmol/分)				3.35	
$\text{CO}_2$ ローディング	0.5		0.89	0.45	0.20

20

30

【0139】

下記の表 3 は、比較の例 1 および本発明による例 2 の結果を並べて示す。

【0140】



【表 4】

表 2.例の主な数値比較

	例 1 比較	例 2 本発明
	CO <sub>2</sub> 除去単独	アミン除去後に CO <sub>2</sub> 除去
必要とされた反応時間(分)	330	293
U2TETA 副生成物(mol)	0.28	0.11
回収された全 L-TETA(mol)	0.45	0.67
平均除去速度(mmol/分)	2.28	3.35
開始時の CO <sub>2</sub> ローディング	0.5	0.5
反応蒸留後の CO <sub>2</sub> ローディング		0.89
最終時の CO <sub>2</sub> ローディング	0.29	0.2

10

20

## 【0141】

表 3 からわかるように、本発明による方法は、比較の方法より多くの L - T E T A を生じる。望ましくない U 2 T E T A 副生成物の形成が低減される。C O <sub>2</sub> 除去を行うのに要する時間が低減される。最終生成物の C O <sub>2</sub> ローディングも低減される。

## 【0142】

## [比較の例 3]

C O <sub>2</sub> 除去のみ

例 1 を繰り返したが、但し、0 . 2 7 m o l ( 3 8 . 9 g ) の L - T E T A、0 . 7 8 m o l ( 1 5 4 . 9 g ) の D U T E T A および 2 . 2 9 m o l ( 4 1 . 3 g ) の水を含む出発物質を使用した。出発物質は、0 . 7 5 の C O <sub>2</sub> ローディングを有した。2 9 0 分の反応時間を使用した。

30

## 【0143】

表 4 に、出発物質および生成物の組成を記載する。

## 【0144】

## 【表 5】

表 4

	開始時に投入	反応ストリッピング後
成分	mol	mol
L-TETA (mol)	0.27	0.32
DUTETA (mol)	0.78	0.074
U1TETA (mol)		0.307
U2TETA (mol)		0.276
U 合計(mol)	1.56	0.76
アミン合計(mol)	1.05	0.96*
液体から除去された U(mol)	N/A	0.87
反応時間(分)		290
平均 U 除去速度(mmol/分)		<b>2.98</b>
CO <sub>2</sub> ローディング	0.75	<b>0.40</b>

\* 一部のアミンは蒸発時に失われた。

## 【0145】

この表から、混合物の CO<sub>2</sub> ローディングが、2.98 mmol / 分の反応速度で 0.75 から 0.4 に低減されることがわかる。反応によって主に、ジ尿素化合物 DUTETA からモノ尿素化合物 U1TETA および U2TETA が形成される。

## 【0146】

## [例 4]

CO<sub>2</sub> 除去後に、アミン取り出し、次に CO<sub>2</sub> 除去

例 3 で使用される出発物質を、例 3 に記載の CO<sub>2</sub> 除去ステップにかけたが、但し、反応は 93 分間実施した。

## 【0147】

CO<sub>2</sub> 除去ステップからの液体生成物を、例 2 に記載されたアミン取り出しステップにかけた。反応蒸留ステップ時に、合計 0.27 mol (39.5 g) の L-TETA を除去した。

## 【0148】

アミン取り出しステップからの液体残渣を、別の CO<sub>2</sub> 除去ステップに 100 分間かけた。

## 【0149】

下記の表 5 は、

## 【0150】

10

20

30

【表 6】

	開始時に 投入	アミン除 去ステッ プからの 気体画分	第 1 の CO <sub>2</sub> 除去 ステップ、アミ ン除去ステッ プ、および第 2 の CO <sub>2</sub> 除去ステ ップ 2 後の液体 生成物	方法からの全結 果
L-TETA (mol)	0.27	0.27	0.20	0.47
DUTETA (mol)	0.78		0.11	0.11
U1TETA (mol)			0.33	0.33
U2TETA (mol)			0.19	0.19
U 合計(mol)	1.56		0.77	0.77
アミン合計(mol)	1.1		0.83	1.1
液体から除去された U(mol)			0.79	
反応時間(分)			193 分	
GC データに基づい た平均 U 除去速度 (mmol/分)			4.11	
CO <sub>2</sub> ローディング	0.75		0.45	0.31

10

20

を示す。

## 【 0 1 5 1 】

結論：表 3 は、例 3 および例 4 についていくつかのプロセス効率パラメータの比較を示す。すべてのパラメータについて、CO<sub>2</sub> 除去ステップ、アミン取り出しステップ、および別の CO<sub>2</sub> 除去ステップの組合せを使用した例 4 の成績は、CO<sub>2</sub> 除去ステップ単独より優れていた。反応蒸留を反応ストリッピングと組み合わせた場合は、L - T E T A の収率が上昇し、必要とされた水の添加量は減少した。CO<sub>2</sub> の平均除去速度は、例 4 が例 3 に対して 3 8 % 高かった。この例は、2 つの反応ストリッピングステップ間に反応蒸留ステップを行う有益な効果を明確に示す。

30

## 【 0 1 5 2 】

【表 7】

表 3.例の主な数値比較

	例 3 比較	例 4 本発明
	反応ストリッピング 単独	反応ストリッピング +反応蒸留+反応スト リッピング
必要とされた反応時間(分)	290	193
U2TETA 副生成物(mol)	0.276	0.20
回収された全 L-TETA(mol)	0.32	0.47
平均除去速度(mmol/分)	2.98	4.11
開始時の CO <sub>2</sub> ローディング	0.75	0.75
最終時の CO <sub>2</sub> ローディング(特許定 義による)	0.40	0.31

10

20

## 【0153】

したがって、本発明による方法により、より多くの L - T E T A を回収することが可能になり、U 2 T E T A の形成が低減される。さらに、C O<sub>2</sub> 除去を行うのに要する時間を低減することができる。

## 【0154】

## [例 5]

アミン取り出し後に C O<sub>2</sub> 除去

この例で、表 7 に記載されている供給原料（出発混合物）を反応分離ステップにかけて、アミン取り出しを行った後に、C O<sub>2</sub> 除去ステップを行う。E D A（200 g、3.32 mol）、E U（128 g、1.42 mol）および U A E E A（260 g、1.90 mol）を 2 L の圧力オートクレープ中、290 で 80 分間加熱することによって、出発混合物を調製した。混合物を放冷し、G C - F I D によって分析した。

30

## 【0155】

アミン取り出しステップを以下の通り実施した。混合物を減圧下（30～40 m b a r）に 120 を超える温度で 30 分間加熱し、揮発性物質を冷却トラップに回収した（130 g、約 16 g の水、約 114 g の E D A）。

## 【0156】

反応器に残存している生成物を C O<sub>2</sub> 除去ステップにかけ、以下の通り実施した。180 g の水を残存している混合物（429 g）に周囲温度で添加した。混合物を加熱し、圧力を 30 b a r g に設定し、温度が 220 に到達すると（t = 0 分）、ミクロンスパージャを介して、窒素流（平均して 3 N L / 分）を容器（15 に設定した凝縮器および凝縮器の上に圧力調整器を装備した）の底部に導入した。温度は、250 から設定値の 290 にゆっくり上がった。190 分後、反応器を放冷した。試料を G C - F I D によって分析し、残存重量は 386 g であった。

40

## 【0157】

【表 8】

	出発混合物	アミン除去後	CO <sub>2</sub> 除去後
	質量%	質量%	
EDA (重量%)	20.8%	2.3%	12.3%
AE EA (重量%)	2.9%	3.7%	6.6%
EU (重量%)	17.2%	23.8%	2.0%
L-TETA (重量%)	0.5%	0.6%	5.9%
E2U (重量%)	3.0%	3.7%	0.0%
UAEEA (重量%)	16.9%	23.3%	7.4%
U2-TETA (重量%)	2.0%	2.7%	10.4%
U1-TETA (重量%)	5.1%	6.9%	12.7%
DUTETA (重量%)	9.5%	13.0%	5.5%
U 合計(mol)	2.9	2.9	1.08
アミン合計(mol)	4.82	2.97	2.16
利用可能なアミン部分(mol)	5.45	3.61	2.94
U ローディング	0.53	0.81	0.37
必要とされた反応時間(分)			190
U2TETA 副生成物(mol)			0.23
回収された全 L-TETA(mol)			0.16
平均除去速度(mmol/分)			9.5
開始時の CO <sub>2</sub> ローディング			0.53
最終時の CO <sub>2</sub> ローディング(特許定義による)			0.37

10

20

## 【符号の説明】

## 【0158】

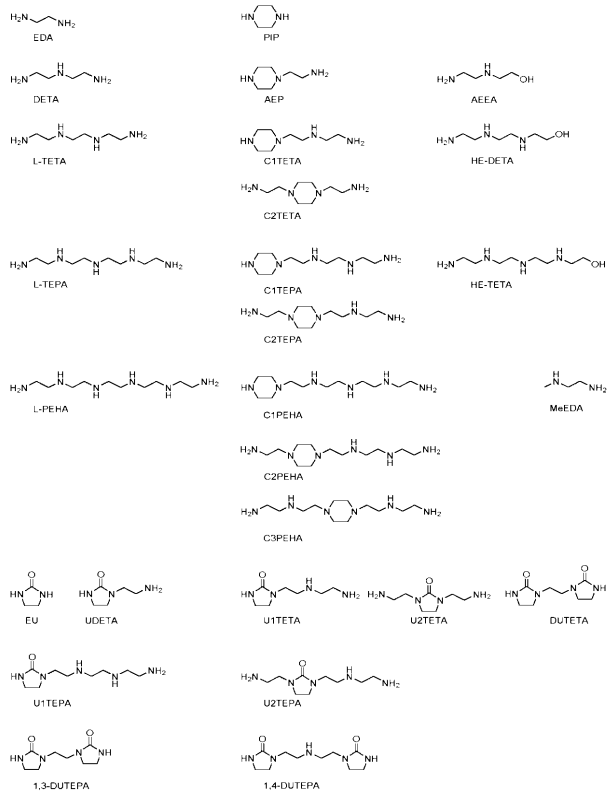
- 1 ライン
- 2 CO<sub>2</sub> 除去ユニット
- 3 ライン
- 4 a ライン
- 4 b ライン
- 5 凝縮器
- 6 ライン
- 7 a ライン
- 7 b ライン
- 8 中間分離ステップ
- 9 ライン
- 10 ユニット
- 11 ライン
- 12 ライン

30

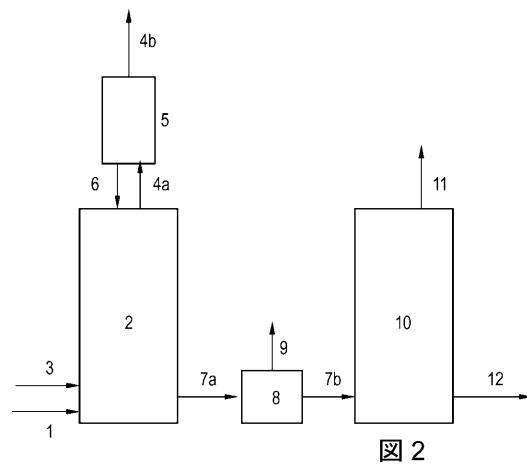
40

## 【 図 1 】

図 1 化学構造



## 【 図 2 】



## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2018/071319

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C209/62  
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, BIOSIS, CHEM ABS Data, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 812 333 A (STEELE ARTHUR B) 5 November 1957 (1957-11-05) example II -----	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents :

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier application or patent but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 September 2018

Date of mailing of the international search report

09/10/2018

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stroeter, Thomas

### Information on patent family members

PCT/EP2018/071319

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2812333	A	05-11-1957	NONE
-----			



## フロントページの続き

(81)指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT

(74)代理人 100120134

弁理士 大森 規雄

(74)代理人 100104282

弁理士 鈴木 康仁

(72)発明者 テン カテ, アントーン ヤコブ ベレンド

オランダ国 エヌエル - 6 8 1 4 エムティー アーネム, バケンベルクセウェハ 2 2 0

(72)発明者 ラーイマケルス, ミヒル ヨゼフ トーマス

オランダ国 エヌエル - 7 4 1 8 エージェイ デフェンター, チュトフェンセウェハ 1 0, アクゾ ノーベル ケミカルズ ベスローテン フェンノートシャップ ピーノエー

(72)発明者 ラケ, カール フレドリク

スウェーデン国 エスイー - 1 5 1 3 2 セーデルテリエ, グレーナ ガタン 1 2

(72)発明者 カンツァー, アイケ ニコラス

スウェーデン国 エスイー - 4 5 1 6 3 ウッデヴァッラ, デセンベルヴェーゲン 1 3

(72)発明者 ジョヴィック, スラヴィサ

オランダ国 エヌエル - 3 5 2 7 ジービー ユトレヒト, ベルナドッテラーン 3 0

(72)発明者 エドヴィンソン, ロルフ クリステル

スウェーデン国 エスイー - 4 3 3 3 1 パルティーユ, サンクト ペルス バッケ 4

(72)発明者 エーラス, イナ

スウェーデン国 エスイー - 4 4 4 5 4 ステヌングスンド, スコグスブライネット 1 1 エー

(72)発明者 ファン ダム, ヘンドリック

オランダ国 エヌエル - 6 8 2 8 エイチエル アーネム, カレル ファン ゲルダーストラート 1 9

(72)発明者 ヴェネマン, レンズ

オランダ国 エヌエル - 7 4 1 8 エージェイ, デフェンター, チュトフェンセウェハ 1 0, アクゾ ノーベル ケミカルズ ベスローテン フェンノートシャップ ピーノエー

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC52 AD11 BC10 BC11 BC31 BE60