

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4996031号
(P4996031)

(45) 発行日 平成24年8月8日(2012.8.8)

(24) 登録日 平成24年5月18日(2012.5.18)

(51) Int.Cl.

F 1

C07C 213/04 (2006.01) C07C 213/04

C07C 215/08 (2006.01) C07C 215/08

C07B 61/00 (2006.01) C07B 61/00 300

請求項の数 6 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2002-501807 (P2002-501807)
 (86) (22) 出願日 平成13年6月7日 (2001.6.7)
 (65) 公表番号 特表2003-535838 (P2003-535838A)
 (43) 公表日 平成15年12月2日 (2003.12.2)
 (86) 國際出願番号 PCT/EP2001/006481
 (87) 國際公開番号 WO2001/094290
 (87) 國際公開日 平成13年12月13日 (2001.12.13)
 審査請求日 平成20年5月15日 (2008.5.15)
 (31) 優先権主張番号 100 28 636.4
 (32) 優先日 平成12年6月9日 (2000.6.9)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 508020155
 ピーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピ
 ア
 B A S F S E
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ
 エン (番地なし)
 D-67056 Ludwigshaf
 e n, Germany
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄
 (74) 代理人 10009483
 弁理士 久野 琢也
 (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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】アルカノールアミンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

反応室内で触媒の存在でアンモニアとエチレンオキシドとの反応によるエタノールアミンの製造方法であって、

(i) 第1の方法段階で > 65 質量 % の選択性でモノエタノールアミンを製造し、及び
 (ii) 更なる方法段階で、 > 35 質量 % の選択性でジエタノールアミンを製造するか
 又は > 35 質量 % の選択性でトリエタノールアミンを製造し、

前記方法段階 (i) 及び (ii) を、同じ反応室中でかつ同じ触媒の存在で、 20 ~ 25
 0 bar の圧力でかつ 2 ~ 60 分の滞留時間で実施し、

第1の方法段階 (i) を、 20 ~ 180 の反応室中での最高温度で実施し、この場合、
 最高温度と混合されていない出発材料の温度との温度差は、 0 ~ 100 であり、

及び

更なる方法段階 (ii) を、ジエタノールアミンを > 35 質量 % の選択性で製造する際に、
 70 ~ 200 の最高温度で実施し、この場合、最高温度と混合されていない出発材料
 の温度との温度差は、 50 ~ 120 であり、又は

トリエタノールアミンを > 35 質量 % の選択性で製造する際に、 75 ~ 400 の反応
 室中での最高温度で実施し、この場合、最高温度と混合されていない出発材料の温度との
 温度差は、 70 ~ 300 であり、

前記方法段階 (ii) は、前記方法段階 (i) の前で実施することもできる、エタノール
 アミンの製造方法。

10

20

【請求項 2】

アンモニアのエチレンオキシドに対するモル比は 5 ~ 100 であることを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

第 1 の方法段階 (i) での最高温度と混合されていない出発材料の温度との温度差は、0 ~ 30 であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 記載の方法。

【請求項 4】

更なる方法段階 (ii) での最高温度と混合されていない出発材料の温度との温度差は、ジエタノールアミンを > 35 質量 % の選択性で製造する際に、60 ~ 100 であることを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 5】

前記触媒はゼオライト触媒である、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

前記触媒は水である、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

本発明は、アルキレンオキシドとアンモニアとからアルカノールアミンを製造する方法に関するもので、本発明による方法は、反応室の温度を適切に制御することにより反応の選択性に影響を及ぼし、この制御を反応室内の温度分布の調整により行うことを特徴とする。特に有利な実施態様の場合には、本発明はアルカノールアミンの製造におけるフレキシブルな反応操作方法に関するもので、この反応操作方法は同じ触媒の存在で反応室内で適切に温度調整する前記の手段によってアルカノールアミン合成の生成物選択性を調整することを特徴とする。同様に有利な実施態様の場合には、本発明はジアルカノールアミンの製造方法に関するもので、この場合、第 1 の方法段階で選択的にモノアルカノールアミンを製造し、第 2 の方法段階で前記のモノアルカノールアミンから選択的にジアルカノールアミンを製造する。

【0002】

E P - A 1941859.8 は、アルキレンオキシドとアンモニアとから、カチオン交換樹脂の存在でモノアルカノールアミンを選択的に合成する方法を記載している。装置の最適な利用のために、この場合、触媒の反応容量の温度及び反応混合物が触媒を通過する流速を、時間単位当たりモノアルカノールアミンの最高収率を達成できるように調整している。

【0003】

E P - A 0652207 は、液相中でアルキレンオキシドとアンモニアとからのモノアルカノールアミンの製造方法を開示しており、この場合、耐熱性の担体上に設置されている希土類元素を有する触媒を使用する。詳細には、たとえばモノエタノールアミンの製造を記載している。反応を実施する温度は、この場合たとえば実施例から見られるように、単に油浴の温度によって決定されている。

【0004】

E P - A 0941986 は、アルキレンオキシドとアンモニアとから出発し、ゼオライト触媒を使用して、ジアルカノールアミンを製造する方法を記載している。この明細書では反応を実施する温度を、油浴の温度を介して単におおざっぱに決定している。

【0005】

D D 298636 は、気相中でアンモニアとエチレンオキシドとを反応させることによりジエタノールアミンを製造する方法を記載しており、この場合、触媒としてペントシル型結晶性シリケートの不均一系触媒を使用している。

【0006】

D E - A 2547328 は、第 1 の反応区域でオレフィンオキシドをアンモニアと接触させ、この場合に生成されたモノアルカノールアミンを第 1 の反応区域から留出する材料から分離し、この分離されたモノアルカノールアミンを第 2 の反応区域でオレフィンオキシ

ドと接触させることにより、ジアルカノールアミンの連続的製造方法を記載している。この場合、トリアルカノールアミン製造の制御はモノアルカノールアミン対オレフィンオキシドのモル比の調整により行い、反応は触媒なしで水の遮断下で行う。

【0007】

本発明の課題は、生成物選択性をできる限り正確に調整可能で、かつ制御可能で、ひいては所定の生成物需要にフレキシブルにかつ迅速に適応可能でかつ／又は高い生成物選択性を達成可能な方法を提供できるような方法を提供することであった。

【0008】

従って、本発明は、反応室内で、触媒の存在でアンモニアとアルキレンオキシドとを反応させることにより、モノアルカノールアミン又はジアルカノールアミン又はトリアルカノールアミン又はこれらの化合物の2種又は3種からなる混合物を生成させて、少なくとも1種のアルカノールアミンを製造するにあたり、生成物スペクトル内の前記の多様なアルカノールアミンの分布を反応室内の温度によって制御する方法において、この温度を反応室内の温度分布の制御によって調整することを特徴とするアルカノールアミンの製造方法に関する。

10

【0009】

「反応室」の概念は、本発明の範囲内で反応器並びに反応器区画並びに反応器区分を表す。従って、唯一の反応器並びに複数の反応室であることもでき、この唯一の反応器がプロセス工学的理由から2つ以上の区分に、場合により物理的に相互に隔てられた区分又は区画に別れている場合には2つ以上の異なる反応室であることもできる。同様に「反応室」の概念は、2以上のたとえば並列もしくは直列に配置された反応器が唯一の反応室であるような実施態様も含める。

20

【0010】

反応室内の温度分布の制御は適當な全ての方法により実施可能である。たとえば、温度分布の所定の基準値から出発することができ、その際、適當な方法を用いて決定された実測値をこの基準値と比較し、適當な方法によりこの実測値をこの基準値に繰り返し又は直接的に、不連続又は連続的に適合させる。同様に、たとえば得られた生成物スペクトルを考慮しながら温度分布の基準値を変更し、かつ実測値をそれぞれ異なる基準値に適合させ、ひいては可変の実測値に適合させることも可能である。「基準値」の概念は本願発明の範囲内で、生成物スペクトルにおいてアルカノールアミンの所定の望ましい分布が得られる温度分布の値を表す。「実測値」の概念は本願発明の範囲内で、適當な方法により検出されかつ基準値に適合させる温度分布の値を表す。「温度分布の値」の概念は、本願発明の範囲内で、反応室内の温度分布を規定する、適當な方法で測定された測定値を表す。

30

【0011】

温度もしくは温度分布の制御は、主に反応室を取り囲む断熱装置内で、たとえば反応室を取り囲むダブルジャケット冷却管内で反応室からの熱流を適合させることにより行う。この実施例の場合には、次に記載するように、さらに有利に反応室、たとえば管状反応器に沿って連続する複数のダブルジャケット冷却管が用いられる。これには相互に無関係に冷却液が供給される。この装置により、温度分布のフレキシブルな制御が達成される。制御値は、設定された反応器デザイン及び規定された成分を有する反応体の流れにおいて、冷媒の体積流及び断熱装置中への、つまりたとえばダブルジャケット中へのもしくは反応器を取り囲む相互に連続するダブルジャケット中への冷媒の導入温度である。

40

【0012】

冷媒の可変体積流は、たとえば相応する循環ポンプの制御によって実現される。断熱装置内への冷媒の多様な導入温度は、熱交換器を備えた1つ以上の第2の循環路によって広範囲に変更可能である。

【0013】

反応室内での温度分布は一般に適當な全ての方法によって行うことができる。特に、温度を測定する測定点の数及び位置を反応室の形状及び大きさに適合させることができる。これに関連して、つまり温度分布は反応室内で任意の及び必要に応じた精度で測定できる。

50

【 0 0 1 4 】

温度測定自体はこの場合に適當な全ての方法により実施できる。

【 0 0 1 5 】

温度測定のために、反応室の内部で通常の全ての温度センサを使用することができ、この場合、保護管を備えた又は備えていない熱電素子又は抵抗温度計を使用することができる。

【 0 0 1 6 】

断熱装置への冷媒の導入時及び搬出時の温度測定のために、同様のセンサを使用するのが有利である。さらに、断熱装置の外部境界部に、温度測定用の熱放射線の測定のための光学的な無接触の手段を用いるかもしくは断熱装置の外部境界部との接触測定による熱電素子もしくは抵抗温度計により測定を行う。熱保護管の形で反応室の内部の温度測定を行うのが有利である。センサとしてプロセス管理システムに応じて熱電素子又は抵抗温度計が使用される。

10

【 0 0 1 7 】

温度制御のための特に有利な測定値として本発明による方法の範囲内で特に温度勾配及び反応室内での最高温度を達成する位置が挙げられる。「温度勾配」の概念は、本願発明の範囲内で、反応器内の最高温度と1種又は複数種の出発材料流の温度との間の温度差であると解釈される。従って異なる温度の2種以上の出発材料流を反応室内へ供給する場合には、最高温度に関して2種以上の異なる温度勾配を温度制御のために配慮することも考えられる。同様に、反応室の形状及び/又は寸法に応じて、測定精度又は/及び方法操作の精度要求の範囲内で同じ最高温度が生じる2以上の箇所が反応室内に存在することが考えられる。

20

【 0 0 1 8 】

反応器の材料要求に対して、特に有利に位置的に明確に限定された特に熱い反応区域を用いるのではなく、反応管の長さにわたり調和のとれた温度勾配を用いる。付加的に生成物の所望の割合に応じてホットスポット温度及びホットスポット箇所を選択するのが有利である。これは反応器内での容量流(滞留時間)の選択及びそれにより調整された温度水準から生じる。

【 0 0 1 9 】

従って、本発明は上記したように、反応室の温度分布の制御を反応室の温度勾配の適切な規定によるか又は反応室の最高温度の位置の適切な規定によるか又は両方のパラメータの適切な規定によって行うことを特徴とする方法にも関する。

30

【 0 0 2 0 】

この温度勾配は、反応区域に沿った温度の位置的变化を記載している。このために複数の温度センサが反応室内でこの反応室の延在方向に沿って分布している。この温度センサを用いて、温度及びその最高値、ホットスポットの位置的变化を測定でき、この場合、この制御は前記したように行う。

【 0 0 2 1 】

本発明による方法の範囲内で反応室内で生じかつ調整される温度分布には、適當な全ての方法によって影響を及ぼすことができる。

40

【 0 0 2 2 】

温度低下のために、たとえば反応の進行において生じる熱は全ての適當な方法によって搬出することができる。特にたとえば反応室を取り囲む1つ以上の冷却ジャケットによる外部冷却が考えられる。さらに、1以上の適當な不活性ガスを反応室内へ導通させることにより、放出された反応熱を排出することも可能である。同様に、反応熱はたとえば反応室内に存在するアンモニアの一部を蒸発させることにより除去することもできる。反応室内での温度上昇のために、同様に全ての適當な方法を行なうことができる。これには、直接的的方法、たとえば外部からの反応室の加熱並びに間接的的方法も挙げられる。間接的的方法として、特に上記した温度低下の手段を完全に又は部分的に縮小することにより温度上昇を達成するような手法である。

50

【 0 0 2 3 】

本発明による方法の範囲内で、温度分布の制御のために必要である場合には、反応室の形状に依存して、1以上の区画において温度を上昇させ、同時に1つ以上の区画において温度を低下させることができる。

【 0 0 2 4 】

反応室内で温度に影響を及ぼす他の可能な手段は、反応室内の反応体の滞留時間、連続的な方法の実施の際の反応混合物が反応室を通過する貫流速度又は反応室内へ供給される1種以上の出発物質流の温度である。

【 0 0 2 5 】

この温度分布は放出された化学エネルギーにより反応体流の対応する加熱によって測定され、かつ放射に基づく物理的排熱によって又は冷媒を用いた排熱によって効果的に調整するのが有利である。これについては、熱の排出を広範囲に制御できる冷却装置を用いる排熱の前記の制御に関する上記の詳細な記載を参照する。 10

【 0 0 2 6 】

上記で使用されたような「反応体」の概念は、本発明による方法の進行において相互に反応する全ての化合物である。特に、アルキレンオキシド、アンモニア並びにアルカノールアミンである。さらに、たとえばアルキレンオキシドと反応してジアルカノールアミンになることができるモノアルカノールアミン、並びにアルキレンオキシドと反応してトリアルカノールアミンになることができるジアルカノールアミンが挙げられる。

【 0 0 2 7 】

もちろん、この全ての手段を相互に適当に組み合わせることも可能である。同様に前記の手段と組み合わせることができる他の手段としては出発物質のアンモニア及びアルキレンオキシドのモル比が挙げられる。本発明による方法の特に有利な実施態様の場合には、従って、反応室内へ供給される反応の出発物質のモル比により生成物スペクトル中の多様なアルカノールアミンの分布が制御される。 20

【 0 0 2 8 】

従って、本発明は、上記したように、生成物スペクトル内の多様なアルカノールアミンの分布を、アンモニアとアルキレンオキシドとのモル比により付加的に制御することを特徴とする方法にも関する。

【 0 0 2 9 】

さらに、原理的には、反応を実施する圧力により生成物スペクトル内の多様なアルカノールアミンの分布に付加的に影響を及ぼすことも可能である。 30

【 0 0 3 0 】

一般に、反応室の形状及びサイズに関しては制限はない。特に、たとえば攪拌釜、攪拌釜カスケード、管状反応器、管状反応器カスケード又は反応蒸留塔を適当な反応室として使用することができる。同様に、バッチ法並びに連続的は方法の実施も可能である。バッチ法と連続的方法実施との組合せも、並びに直列接続又は並列接続することができる多様な形状の反応器の組合せも同様に考えられる。

【 0 0 3 1 】

本発明による方法の特に有利な実施態様の場合には、アルキレンオキシドとアンモニアとの反応のために管状反応器を使用する。これに関して、2以上の管状反応器を直列に接続するか又は2以上の管状反応器を並列に接続するか又は直列接続と並列接続とからなる組合せも考慮される。 40

【 0 0 3 2 】

従って、本発明は、上記したように、反応を管状反応器中で実施することを特徴とする方法にも関する。

【 0 0 3 3 】

本発明により使用された管状反応器は、たとえば耐圧性の管状反応器であり、これは個々の区画に論理的に又は物理的に区分可能である。この区画は全体的に又は個々に相互に独立して、たとえばこの区画を取り囲む冷媒循環路によって、並びに二重ジャケット管又は 50

熱流を決定する構造的手段によって温度調整される。この個々の区画において温度は複数の、つまり少なくとも2つの温度センサによって決定される。

【0034】

この区画の構造的配置は、複数の相互に集中的に配置された反応管が相互に連続して反応混合物によって、排熱が取り囲むダブルジャケット管内への冷媒に伝達されるのではなく、同様に又はその代わりに反応混合物の加熱自体に用いられるように貫流させることにより実現される。

【0035】

この反応は、一般に触媒の存在で実施される。

【0036】

一般に、均一系触媒、たとえば水又はアルカノールアミンの使用が考えられる。特にこの場合に適当な無機酸又は有機酸又はアンモニウム塩が挙げられる。

10

【0037】

本発明による方法の範囲内で、不均一系触媒を使用するのが特に有利である。もちろん、2種以上の適当な不均一系触媒を使用することもできる。さらに、ゼオライト類似の材料、たとえばアルミノリン酸塩及びシリコアルミノリン酸塩、並びに有機イオン交換体、たとえばDE-A 1941859.8に記載されたような有機イオン交換体を使用することができる。

【0038】

特に有利な実施態様の場合には、少なくとも1種の不均一系触媒としてゼオライト触媒が使用される。「ゼオライト触媒」の概念は本発明の範囲内で、ゼオライト構造又はゼオライト類次構造を有する触媒として適した全ての酸化物が表す。

20

【0039】

従って、本発明は、上記したように、不均一系触媒、有利に不均一系ゼオライト触媒の存在で反応を実施することを特徴とする方法にも関する。

【0040】

本発明により有利に使用される触媒は、有利に、少なくとも元素Si及びTi、非晶質の二酸化ケイ素相及び少なくとも1種のゼオライト構造を有する少なくとも1種の結晶性のシリケート相を有する酸化物から構成されており、この酸化物はケイ素-炭素結合を有していないことを特徴とする。

30

【0041】

ゼオライト自体は、ミクロ孔を有する整列した孔路構造及び籠状構造を備えた公知の結晶性のアルミノケイ酸塩である。本発明の範囲内で使用される「ミクロ孔」の概念は、"Pure Appl. Chem." 57 (1985) p. 603-619の定義に一致し、2nm未満の孔径を有する孔を表す。このようなゼオライトのネットワークはSiO₄四面体AlO₄四面体から構成され、これらは共通の酸素架橋を介して結合している。公知の構造に関する概観は、たとえばW.M. Meier, D.H. Olson and Ch. Baerlocher著"Atlas of Zeolite Structure Types", Elsevier, 第4版, London 1996に記載されている。

【0042】

特別に、アルミニウムを含まず、シリケート格子内にSi(IV)の代わりにチタンTi(IV)として部分的にチタンが存在するゼオライトが存在する。このチタンゼオライト、特にMFI型の結晶構造を有するチタンゼオライト、並びにその製造方法は、EP-A 0311983又はEP-A 0405978に記載されている。

40

【0043】

このためにMFI構造を有するチタンゼオライトは、そのX線回折図の測定において特定のパターンによって並びに付加的に約960cm⁻¹での赤外線領域(IR)での骨格振動バンドによって同定することができ、それによりアルカリ金属チタン酸塩か又は結晶性又は無定形TiO₂-相かが区別されることは公知である。

【0044】

詳細には、本発明による方法において有利に使用される触媒は、ペンタシリ-構造を有す

50

るゼオライト、特に構造 A B W 、 A C O 、 A E I 、 A E L 、 A E N 、 A E T 、 A F G 、 A F I 、 A F N 、 A F O 、 A F R 、 A F S 、 A F T 、 A F X 、 A F Y 、 A H T 、 A N A 、 A P C 、 A P D 、 A S T 、 A T N 、 A T O 、 A T S 、 A T T 、 A T V 、 A W O 、 A W W 、 B E A 、 B I K 、 B O G 、 B P H 、 B R E 、 C A N 、 C A S 、 C F I 、 C G F 、 C G S 、 C H A 、 C H I 、 C L O 、 C O N 、 C Z P 、 D A C 、 D D R 、 D F O 、 D F T 、 D O H 、 D O N 、 E A B 、 E D I 、 E M T 、 E P I 、 E R I 、 E S V 、 E U O 、 F A U 、 F E R 、 G I S 、 G M E 、 G O O 、 H E U 、 I F R 、 I S V 、 I T E 、 J B W 、 K F I 、 L A U 、 L E V 、 L I O 、 L O S 、 L O V 、 L T A 、 L T L 、 L T N 、 M A Z 、 M E I 、 M E L 、 M E P 、 M E R 、 M F I 、 M F S 、 M O N 、 M O R 、 M S O 、 M T F 、 M T N 、 M T T 、 M T W 、 M W W 、 N A T 、 N E S 、 N O N 、 O F F 、 O S I 、 P A R 、 P A U 、 P H I 、 R H O 、 R O N 、 R S N 、 R T E 、 R T H 、 R U T 、 S A O 、 S A T 、 S B E 、 S B S 、 S B T 、 S F F 、 S G T 、 S O D 、 S T F 、 S T I 、 S T T 、 T E R 、 T H O 、 T O N 、 T S C 、 V E T 、 V F I 、 V N I 、 V S V 、 W E I 、 W E N 、 Y U G 、 Z O N 又はこれらの 2 種以上の構造の混合構造並びに I T Q - 4 、 I T Q - 6 、 I T Q - 7 及び C I T - 6 の構造を有するゼオライトが挙げられる。このタイプの多数のゼオライトはたとえば Meier et al. 著の上記文献に記載されている。

【 0 0 4 5 】

触媒として使用される本発明による酸化物は、さらに U T D - 1 、 C I T - 1 、 C I T - 5 、 M C M - 2 2 又は M C M - 6 1 の構造を有するチタン含有ゼオライトを含めることができる。他のチタン含有ゼオライトとして、 Z S M - 4 8 又は Z S M - 1 2 の構造を有するようなものが挙げられる。この種のゼオライトは特に U S - A 5 4 3 0 0 0 0 及び W O 9 4 / 2 9 4 0 8 に記載されており、これらの明細書に関する内容は本願明細書に完全に引用される。本発明の範囲内で M F I - 、 M E L - 又は M F I / M E L - 混合構造を有する T i - ゼオライトが特に有利であるとみなされる。 - ゼオライトと同形の骨格構造を有する T i - ゼオライトも同様に有利であるとみなされる。

【 0 0 4 6 】

ケイ素及びチタンの他に、少なくとも 1 種のゼオライト構造を有する少なくとも 1 種の結晶性シリケート相は、付加的な元素、たとえばアルミニウム、ジルコニウム、バナジウム、スズ、亜鉛、鉄、テルル、ニオブ、タンタル、クロム、コバルト、ニッケル、ガリウム、ゲルマニウム、ホウ素又は少量のフッ素を含有することができる。

【 0 0 4 7 】

本発明による酸化物はチタンゼオライト、バナジウムゼオライト、クロムゼオライト、ニオブゼオライト、ジルコニウムゼオライト、さらに有利にチタンゼオライト、特にチタンシリカライトが有利である。

【 0 0 4 8 】

ゼオライト構造を有する少なくとも 1 種のシリケート相の細孔構造に関しては、特別な制限は存在しない。ミクロ孔を有するか、メソ孔を有するか又はマクロ孔を有するかミクロ孔とメソ孔とを有するか又はミクロ孔とマクロ孔とを有するか又はミクロ孔とメソ孔とマクロ孔とを有する構造体が考えられ、この場合、孔の定義は本発明の範囲内で "Pure. App. I. Chem. " 45, p.71 ff の定義に一致し、ミクロ孔は 2 n m 以下の直径を有し、メソ孔は 2 n m より大きく約 5 0 n m までの直径を有し、マクロ孔は 5 0 n m より大きな直径を有することを特徴とする。

【 0 0 4 9 】

本発明による酸化物の製造方法に関しては、この方法から本発明による酸化物が得られる限り、主に制限は存在しない。この酸化物は、ゼオライト構造を有する少なくとも結晶性のシリケート相を有する適当な酸化物の材料を適当なシラン又はシラン誘導体で処理する方法で製造されるのが有利である。

【 0 0 5 0 】

従って、本発明は、上記したように、触媒がシリル化されたゼオライト触媒であることを特徴とする方法にも関する。

10

20

30

40

50

【0051】

この触媒は、

(a) 少なくとも元素Si及びTiと、少なくともゼオライト構造を示す少なくとも1種の結晶性シリケート相を有する酸化物材料を製造し、

(b) (a)得られた酸化物材料を、

(i) 少なくとも1種の溶剤中で、少なくとも1種のシラン又は少なくとも1種のシラン誘導体又はこれらの2つ以上の混合物と反応させて、少なくとも1種の酸化物の反応生成物と少なくとも1種の溶剤とを有する混合物を生成させ、

この混合物から、この反応に引き続き直接、少なくとも1種の溶剤を除去して少なくとも1種の酸化物の反応生成物を生成させ、及び

少なくとも1種の溶剤の除去に引き続き直接、少なくとも1種の反応生成物をか焼して酸化物を生成させるか、又は

(ii) 気相中で、少なくとも1種のシラン又は少なくとも1種のシラン誘導体又はこれらの2つ以上の混合物と反応させて少なくとも1種の酸化物の反応生成物を生成させて、この反応に引き続き直接、少なくとも1種の反応生成物をか焼して酸化物を生成させることにより、少なくとも元素Si及びTiを有し、少なくとも非晶質の二酸化ケイ素を有しかつ少なくとも結晶性のシリケート相を有する酸化物の製造方法によって製造するのが有利である。

【0052】

この方法の詳細は、DE-A 19954322.4に記載されており、これは本発明の明細書の文脈に引用される。

【0053】

有利な実施態様において、少なくとも1種のシラン又は少なくとも1種のシラン誘導体は、トリクロロシラン、四塩化ケイ素、メチルヒドロゲンジクロロシラン、モノ-、ジ-及びトリメチルクロロシラン、2個より多くのC原子を有する同じ又は相互に異なるアルキル基を有するテトラアルキルオルトリシリケート、このテトラアルキルオルトリシリケートの水解物、同じ又は相互に異なるアルキル基及びアルコキシ基を有するアルキルアルコキシラン、及びヒドロキシル基、カルボキシル基、ビニル基、グリシジル基、アミノ基及びアミノアルキル基からなるグループから選択される1個以上の官能基を付加的に有する前記のシラン又はシラン誘導体のグループから選択される。

【0054】

本発明の範囲内で、少なくとも1個のケイ素-炭素-結合を有するシラン又はシラン誘導体が特に有利である。従って、メチルヒドロゲンジクロロシラン、モノ-、ジ-及びトリメチルクロロシラン、2個よりも多いC原子を有する同じ又は相互に異なるアルキル基を有するテトラアルキルオルトリシリケート、このテトラアルキルオルトリシリケートの水解物、同じ又は相互に異なるアルキル基及びアルコキシ基を有するアルキルアルコキシランからなるグループから選択される少なくとも1種のシラン又は少なくとも1種のシラン誘導体、及びヒドロキシル基、カルボキシル基、ビニル基、グリシジル基、アミノ基及びアミノアルキル基からなるグループから選択される1以上の官能基をさらに有する前記のシラン又はシラン誘導体が有利である。

【0055】

さらに、TS-1構造のチタンシリカライト及び二酸化ケイ素結合剤から、適当な無水溶剤中に溶かした3-アミノプロピルトリエトキシシランとの反応から製造した固体の形の酸化物材料が特に有利である。

【0056】

本発明による触媒は固相で使用するのが有利である。使用形態として、階段付けされた又は構造化された充填物並びに薄層触媒も挙げられる。

【0057】

本発明の特に有利なこの不均一系ゼオライト触媒は、本発明による方法の範囲内で、一般に全ての適当な方法で再生することができる。このような方法は、たとえばDE-A 10

10

20

30

40

50

0 1 5 2 4 6 . 5 に記載されており、この文献は本願明細書の文脈に引用することにより組み込まれる。

【 0 0 5 8 】

アルキレンオキシドとして、本発明による方法の範囲内で、一般に適當な全てのものが使用でき、この場合、特に構造 $R_1 R_2 COCR_3 R_4$ で示されるようなものが有利である。この場合、 $R_1 \sim R_4$ は同じ又は相互に異なり、水素、メチル基又はエチル基を表す。2 ~ 4 個の炭素原子を有するアルキレンオキシドを使用するのが特に有利であり、その際にエチレンオキシドを使用するのが有利である。

【 0 0 5 9 】

従って、本発明は、上記したように、アルキレンオキシドとしてエチレンオキシドを使用することを特徴とする方法にも関する。 10

【 0 0 6 0 】

この場合、アルキレンオキシドは原則としてそれぞれ適切な方法により製造することができ、かつ本発明による方法において使用される。この種の方法は先行技術であり、特に Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie (第 5 版) に詳細に記載されている。さらに、特に PCT / EP 99 / 05740 及び DE - A 10015246 . 5 に記載されているようなアルキレンオキシド、特にプロピレンオキシドの製造方法が引用され、これらの明細書の関連箇所は、本願発明の文脈に引用することにより広範囲に組み込まれる。

【 0 0 6 1 】

有利な実施態様において、本発明により出発材料として使用されるアルキレンオキシドは、相応するアルケンとヒドロペルオキシド、酸素含有ガス又は純水酸素との反応により製造される。 20

【 0 0 6 2 】

従って、本発明は、上記したように、アルケンとヒドロペルオキシドとの反応によりアルキレンオキシドを製造することを特徴とする方法にも関する。

【 0 0 6 3 】

出発材料としてたとえばプロピレンオキシドを使用する場合、これは有利にプロピレンと過酸化水素との反応により製造される。過酸化水素との反応は、有利に触媒の存在で、有利に不均一系触媒の存在で、さらに有利にゼオライト構造を有する触媒の存在で行われる。可能なゼオライト構造に関して、上記したような構造を挙げることができる。構造 TS - 1 の触媒が特に有利である。これについてすでに上記した刊行物 PCT / EP 99 / 05740 及び DE - A 10015246 . 5 が参照される。 30

【 0 0 6 4 】

有利に使用されるエチレンオキシドの製造に関して、Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie の上記に引用された箇所が参照される。

【 0 0 6 5 】

本発明による方法において有利にモノアルカノールアミンを製造する場合には、モノアルカノールアミンの他に、場合によりジアルカノールアミン及び / 又はトリアルカノールアミン並びにアンモニア及び水を含有する反応室からの生成物流を、1 以上の分離段階に供給し、この分離段階で前記の混合物を分離する。有利な実施態様において、まず低沸点の成分、たとえばアンモニア及び水を最初に分離し、引き続き、必要な場合にモノアルカノールアミンをジアルカノールアミン及び / 又はトリアルカノールアミンから有利に蒸留により分離する。この場合、蒸留は全ての適當な方法により行うことができる。 40

【 0 0 6 6 】

モノエタノールアミン、ジエタノールアミン及びトリエタノールアミンの分離は、慣用の方法により行うことができる。蒸留が有利であるが、この場合、液 / 液抽出又は膜分離も使用される。

【 0 0 6 7 】

分離された成分、たとえばアンモニア又は水は、引き続き有利にモノアルカノールアミンを製造する方法に返送することができる。分離されたモノアルカノールアミンは有用生成 50

物として得られるか又は完全に又は部分的に、モノアルカノールアミンを出発材料として使用して、有利にジアルカノールアミン又はトリアルカノールアミンを製造する方法に供給することができる。

【0068】

本発明による方法において有利にジアルカノールアミンを製造する場合には、ジアルカノールアミンの他に場合によりモノアルカノールアミン及び／又はトリアルカノールアミン並びにアンモニア及び水を含有する反応室からの生成物流から、この混合物を分離する1以上の分離段階に供給する。有利な実施態様において、まず低沸点の成分、たとえばアンモニア及び水を分離し、引き続き必要な場合にジアルカノールアミンをモノアルカノールアミン及び／又はトリアルカノールアミンから有利に蒸留により分離する。この場合、蒸留は全ての適当な方法により行うことができる。 10

【0069】

分離された成分、たとえばモノアルカノールアミン、アンモニア又は水は、引き続き有利にジアルカノールアミンを製造する方法に返送することができる。分離されたジアルカノールアミンは有用生成物として得られるか又は完全に又は部分的に有利にジアルカノールアミンを出発物質として用いてトリアルカノールアミンを製造する方法に供給することができる。

【0070】

本発明による方法において有利にトリアルカノールアミンを製造する場合には、トリアルカノールアミンの他に場合によりモノアルカノールアミン及び／又はジアルカノールアミン並びにアンモニア及び水を含有する反応室からの生成物流を、この混合物を分離する1以上の分離段階に供給する。有利な実施態様において、まず低沸点の成分、たとえばアンモニア及び水を分離し、引き続き必要な場合に、トリアルカノールアミンをモノアルカノールアミン及び／又はジアルカノールアミンから有利に蒸留により分離する。この場合、蒸留は全ての適当な方法により行うことができる。 20

【0071】

分離された成分、例えばモノアルカノールアミン、ジアルカノールアミン、アンモニア又は水は、引き続き有利にトリアルカノールアミンを製造する方法に返送することができる。分離されたモノアルカノールアミンは、モノアルカノールアミンを出発物質として用いて有利にジアルカノールアミンを製造する他の方法に供給することもできる。 30

【0072】

モノエタノールアミン、ジエタノールアミン及びトリエタノールアミンの分離は、慣用の方法により行うことができる。蒸留が有利であるが、この場合、液／液抽出又は膜分離を用いることもできる。

【0073】

本発明により、反応室内の温度分布の制御によって、生成物スペクトル中の多様なアルカノールアミンの分布を制御する利点は、特に、この方法は先行技術に記載されている方法と比較して著しくフレキシブルに実施することができる点にある。先行技術においてこの方法又はこれに関して記載された触媒は、モノアルカノールアミン又はジアルカノールアミン又はトリアルカノールアミンが所定の収率で製造可能なように最適化されていたが、本発明による方法は特別な温度調整によって特に、有利に出発材料のアンモニア及びアルキレンオキシドのモル比の調整と組み合わせて、唯一の反応室内で同じ触媒の存在で第1の方法段階でまず有利にモノアルカノールアミン又はジアルカノールアミン又はトリアルカノールアミンを製造しつつ第2の方法段階で本発明による制御によって有利に、第1の方法段階において有利に製造されたアルカノールアミンとは異なっているアルカノールアミンを製造する方法操作が可能である。 40

【0074】

このフレキシブルな方法操作によって、たとえば顧客の希望に柔軟に対応可能であるか又はこの方法を多大なコストをかけずに変化する市場の状況に適合させることができる。

【0075】

従って、本発明は、上記したように、

(i) 第1の方法段階でモノエタノールアミン又はジアルカノールアミン又はトリアルカノールアミンを製造し、かつ

(ii) 第2の方法段階で、同じ反応室内でかつ同じ触媒の存在で、反応室内の温度分布の制御により、及び場合により付加的にアンモニアとアルキレンオキシドとのモル比によって、第1の方法段階と比較して第2の方法段階の生成物選択性を変更することを特徴とする方法にも関する。

【0076】

もちろん、本発明のこの実施態様は、少なくとも1つの付加的な方法段階において同様に同じ反応室内でかつ同様に同じ触媒の存在で反応室内の温度分布を制御することにより及び場合により付加的にアンモニア対アルキレンオキシドのモル比によって、第2の又は一般にそれぞれの先行する方法段階と比較してこの少なくとも1つの付加的な方法段階の生成物選択性を変更する方法の実施をも含む。

10

【0077】

付加的な方法により同様に生成物スペクトル内の多様なアルカノールアミンの分布に影響を与える他の方法は、上記されており、本願明細書に記載されたフレキシブルな方法の場合にも使用可能である。

【0078】

モノアルカノールアミンは本発明による方法の範囲内で、一般に20～250barの範囲内の、有利に40～230barの範囲内の、特に有利に70～160barの範囲内の圧力で製造される。反応室内へ導入されるアンモニア流の温度並びにアルキレンオキシド流の温度は、一般に20～200の範囲内、有利に50～150の範囲内、特に有利に60～140の範囲内である。アンモニア対アルキレンオキシドのモル比はこの場合一般に100～7の範囲内、有利に40～7の範囲内、特に有利に20～7の範囲内にある。反応室内の最高温度は一般に200より低い範囲内、さらに有利に20～180の範囲内、さらに有利に50～150の範囲内、特に有利に60～130の範囲内にある。

20

【0079】

ジアルカノールアミンは本発明による方法の範囲内で、一般に20～250barの範囲内の、有利に40～230barの範囲内の、特に有利に70～160barの範囲内の圧力で製造される。反応室内へ導入されるアンモニア流の温度並びにアルキレンオキシド流の温度は、一般に20～180の範囲内、有利に40～150の範囲内、特に有利に60～140の範囲内である。アンモニア対アルキレンオキシドのモル比はこの場合一般に10～2の範囲内、有利に8～2の範囲内、特に有利に7～2の範囲内にある。反応室内の最高温度は一般に70～200の範囲内、さらに有利に75～150の範囲内、特に有利に80～140の範囲内にある。

30

【0080】

トリアルカノールアミンは本発明による方法の範囲内で、一般に5～250barの範囲内の、有利に30～230barの範囲内の、特に有利に40～160barの範囲内の圧力で製造される。反応室内へ導入されるアンモニア流の温度並びにアルキレンオキシド流の温度は、一般に20～180の範囲内、有利に40～150の範囲内、特に有利に60～140の範囲内である。アンモニア対アルキレンオキシドのモル比はこの場合一般に10～0.3の範囲内、有利に8～0.3の範囲内、特に有利に6～0.3の範囲内にある。反応室内の最高温度は一般に400より低い範囲内、さらに有利に75～400の範囲内、さらに有利に90～400の範囲内、特に有利に100～140の範囲内にある。

40

【0081】

この反応操作は主に上記した全ての、出発物質として使用可能なアルキレンオキシドに対して実施可能である。本発明の範囲内で出発物質としてエチレンオキシドを使用するのが有利である。

50

【0082】

従って、本発明は、上記したような、

(i) 第1の方法段階でモノエタノールアミン又はジエタノールアミン又はトリエタノールアミンを選択的に製造し、かつ

(ii) 第2の方法段階で、同じ反応室内でかつ同じ触媒の存在で、反応室内の温度分布の制御により、及び場合により付加的にアンモニアとエチレンオキシドとのモル比によって、第1の方法段階と比較して第2の方法段階の生成物選択性を変更することを特徴とする方法にも関する。

【0083】

第1の方法段階でモノエタノールアミン又はジエタノールアミン又はトリエタノールアミンを選択的に製造し、第2の方法段階で同じ反応室内でかつ同じ触媒の存在で反応室内の温度分布を制御することにより及び場合により付加的にアンモニアとエチレンオキシドとのモル比により、第1の方法段階と比較して第2の方法段階における生成物選択性を変更する本発明による方法のこの有利な実施態様との関連で、「選択性」の概念は次のものを使用する：

- 有用生成物のモノエタノールアミンは、生成物スペクトル中で65質量%より多くのモノエタノールアミンが存在している場合に、選択的に製造されているとする。

【0084】

- 有用生成物のジエタノールアミンは、生成物スペクトル中で35質量%より多くのジエタノールアミンが存在している場合に、選択的に製造されているとする。

【0085】

- 有用生成物のトリエタノールアミンは、生成物スペクトル中で35質量%より多くのトリエタノールアミンが存在している場合に、選択的に製造されているとする。

【0086】

この質量%の記載は、それぞれ製造されたエタノールアミンの総量に対する。

【0087】

従って、本発明は、上記したように、それぞれモノエタノールアミン、ジエタノールアミン及びトリエタノールアミンからの総量に対して、

(a) (i)においてモノエタノールアミンを65質量%より多く、及び(ii)においてジエタノールアミン又はトリエタノールアミンを35質量%より多く生成させるか、又は

(b) (i)においてジエタノールアミン又はトリエタノールアミンを35質量%より多く、及び(ii)においてモノエタノールアミンを65質量%より多く生成させることを特徴とする方法にも関する。

【0088】

本発明による方法操作に関して、圧力は少なくとも流体の反応混合物が単相で存在し気相として存在しないように選択することが考慮される。この場合に、最低圧力は熱力学に基づいて相応する温度での反応混合物の蒸気圧として生じ、つまり成分の濃度及び個々の反応段階中の温度により決定される。

【0089】

この場合、反応器を全体の容量において唯一の圧力で運転するのが有利であるが、必須ではない。その他の場合では、低下するシステム圧力を有する区画は可能でありかつ容易に実現でき、その際、たとえば最低圧力は、たとえばホットスポットの温度で反応混合物中で最も低沸点の成分の濃度により熱力学的に決定される。

【0090】

本発明による方法において、たとえば第1の方法段階でモノエタノールアミンを製造する場合、一般に20~250bar、有利に40~230bar、特に有利に70~160barの圧力範囲内で運転される。反応器中の反応体の滞留時間は一般に2~60分の範囲内、有利に5~20分の範囲内にある。アンモニアとエチレンオキシドとのモル比は一般に5~100の範囲内、有利に5~40の範囲内、さらに有利に5~20molの範

10

20

30

40

50

圏内にある。この場合、温度勾配で、たとえば反応室内の最高温度と混合されない出発物質の温度との間の温度差で運転され、これは一般に0～100、有利に0～80、0～30の範囲内にある。

【0091】

第2の方法段階において同じ反応室内で同じ触媒の存在で、ジエタノールアミンを選択的に製造する場合、モノエタノールアミンを製造する際に選択される圧力範囲及び滞留時間範囲で、一般に50～120、有利に60～100の範囲内にある温度勾配で運転される。

【0092】

第2の方法段階において同じ反応器中で同じ触媒の存在で、トリエタノールアミンを選択的に製造する場合、モノエタノールアミン及び/又はジエタノールアミンの製造の際に選択された圧力範囲及び滞留時間範囲で、一般に70～300の範囲内にある温度勾配で運転される。

10

【0093】

本願明細書に記載された反応パラメータでの反応は、本発明の場合にバックミキシングする管状反応器を有利には使用しないが、同様に使用可能な攪拌釜、攪拌釜カスケードを構成する攪拌釜の装置に適用及び応用可能である。

【0094】

もちろん、本発明による方法は、唯一の反応室内で反応を実施する実施態様に限定されない。反応室内の温度分布の制御によって生成物スペクトル内の多様なアルカノールアミンの分布を制御することは、むしろ考えられる全ての方法操作に使用することができる。これには特に、第1の反応段階で第1の反応室内で第1の触媒の存在でアルキレンオキシドとアンモニアとの反応によりアルカノールアミンを製造し、得られたアルカノールアミンを第2の反応段階で第2の反応室内でさらに反応させる方法も属している。さらに、第3の及び全く一般的に任意な多くの他の方法操作を第2の方法段階に後続させることもできる。

20

【0095】

第1の方法段階において本発明により製造されたアルカノールアミンが第2の反応段階又はさらなる反応段階でさらに反応させることに関しては、アルカノールアミンを反応させることができる一般に全ての反応が考えられる。

30

【0096】

特に、本発明による方法において、第1の方法段階で第1の反応室内で第1の触媒の存在でアルキレンオキシドをアンモニアと反応させてモノアルカノールアミンにし、第2の方法段階において第2の反応室内で第1の反応段階から得られたモノアルカノールアミンをアルキレンオキシドと反応させてジアルカノールアミンにするか又は/及びトリアルカノールアミンにするような方法操作が有利である。この場合、モノアルカノールアミンは第2の方法段階において、第1の反応段階において使用しされた同じアルキレンオキシドと反応させることができる。このような方法で、対称のジアルカノールアミン又はトリアルカノールアミンを製造することも可能である。同様に、モノアルカノールアミンを第2の方法段階において、第1の方法段階で使用したアルキレンオキシドとは異なるアルキレンオキシドと反応させることができる。従って、第2の方法段階において、たとえば非対称のジアルカノールアミンが製造される場合、これは第3の方法段階で再び、第1及び/又は第2の方法段階において使用されたアルキレンオキシドと同じか又は異なるアルキレンオキシドと反応させることができる。同様に第1の方法段階においてたとえば対称のジアルカノールアミンが製造できる、これを第2の方法段階でアルキレンオキシドと反応させ、その際、第2の方法段階において使用されたアルキレンオキシドは第1の方法段階で使用されたアルキレンオキシドと同じか又は異なる。第2の方法段階において触媒なしで運転することも原則的に可能であるが、第2の触媒の存在で反応を実施するのが特に有利であり、この触媒は第1の方法段階において使用された触媒と同じ又は異なる。

40

【0097】

50

本発明による方法の特に有利な実施態様において、第1の方法段階で第1の反応器中で第1の触媒の存在で、アルキレンオキシドとアンモニアとの反応によりモノアルカノールアミンが製造される。こうして得られたモノアルカノールアミンを、生成物混合物から分離し、第2の方法段階において第1の方法段階で使用されたアルキレンオキシドと反応させてジアルカノールアミンにする。

【0098】

従って、本発明は、上記したように、以後方法IIと表す方法に関しており、この方法は

(I) 第1の方法段階で、第1の反応室内で第1の触媒の存在でアンモニアをアルキレンオキシドと反応させることで、モノアルカノールアミンを含む混合物を生成させて、選択的にモノアルカノールアミンを製造し、

(II) 1つの分離段階で(I)から得られた混合物からモノアルカノールアミンを分離し、かつ

(III) 第2の方法段階で(II)から得られたモノアルカノールアミンを第2の反応室内で第2の触媒の存在でエチレンオキシドと反応させジアルカノールアミンを選択的に製造することを特徴とする。

【0099】

反応室内の温度分布を本発明により制御することで生成物スペクトル内の多様なアルカノールアミンの分布を制御することは、この場合、(I)又は(III)において、又は(I)及び(III)において行うことができる。本発明によるこの制御は方法段階(I)でも方法段階(III)でも行うのが有利である。

【0100】

もちろん、方法IIのこの実施態様は、少なくとも1つの付加的な反応段階において他の反応室内で、(I)及び(III)で使用した触媒と同じか又は異なることができる他の触媒の存在で、反応室内の温度分布の制御により及び場合により付加的にアンモニア対アルキレンオキシドのモル比により少なくとも1つの付加的な方法段階において、第2の方法段階又は一般的にそれぞれ先行する方法段階と比較して生成物選択性を変更するような方法操作も含んでいる。

【0101】

本発明による温度分布の制御の他に、付加的な手段、たとえば個々の方法段階の出発物質のモル比、圧力及び反応室内での反応体の滞留時間により同様に生成物スペクトル内のアルカノールアミンの分布に影響を及ぼすような他の方法は、前記されておりかつ記載されたこの方法IIの場合にも使用することができる。

【0102】

この方法操作は、主に上記したような出発物質として使用可能な全てのアルキレンオキシドのために実施することができる。本発明の範囲内で出発物質はエチレンオキシドを使用するのが有利である。

【0103】

従って、本発明は、上記したように、

(I) 第1の方法段階において、第1の反応室内で第1の触媒の存在でアンモニアをエチレンオキシドと反応させることにより、モノエタノールアミンを含む混合物を生成させて選択的にモノエタノールアミンを製造し、

(II) 分離段階において(I)から得られた混合物からモノエタノールアミンを分離し、かつ

(III) 第2の方法段階において、第2の反応室内で(II)から得られたモノエタノールアミンを、第2の触媒の存在でエチレンオキシドと反応させることによりジエタノールアミンを選択的に得ることを特徴とする方法IIにも関する。

【0104】

(I)及び(III)に使用された触媒に関して、この触媒は相互に同じ又は異なることもできる。原則的に及び有利に使用可能な触媒に関しては上記の記載を参照することができる。

10

20

30

40

50

きる。

【0105】

一般に、本発明による方法IIの実施態様の範囲内でモノアルカノールアミンは、20～250barの範囲内、有利に40～230barの範囲内及び70～160barの範囲内の圧力で製造される。反応室内に供給されるアンモニア流の温度及びアルキレンオキシド流の温度は、一般に20～200の範囲内、有利に50～150の範囲内、特に有利に60～140の範囲内にある。アンモニア対アルキレンオキシドのモル比はこの場合に一般に100～7の範囲内、有利に40～7の範囲内、特に有利に20～7の範囲内にある。反応室内の最高温度は、さらに一般に200より低い範囲内で、さらに有利に20～180の範囲内で、さらに有利に50～150の範囲内で、特に有利に60～130の範囲内にある。10

【0106】

(II)によるモノアルカノールアミンの分離は、全ての適当な方法IIによって実施することができる。まずモノアルカノールアミンと比較して、(I)から得られた混合物の低沸点の成分を分離し、引き続きモノアルカノールアミンを分離する。この場合、全ての分離は有利に蒸留により行う。分離された低沸点成分、たとえばアンモニア又は水は分離後に(I)に返送することができる。20

【0107】

特に有利なモノエタノールアミンの場合には、このモノエタノールアミンは(I)から得られた混合物から蒸留法又は精留法により分離される。20

【0108】

第2の反応段階(III)において、(II)から得られたモノアルカノールアミンをアルキレンオキシドと反応させる。この反応は本発明による方法において、一般に20～250barの範囲内、有利に40～230barの範囲内、特に有利に70～160barの範囲内の圧力で行う。第2の反応室内へ導入されるモノアルカノールアミン流の温度及びアルキレンオキシド流の温度は、一般に20～180の範囲内、有利に40～150の範囲内、特に有利に60～140の範囲内である。モノアルカノールアミン対アルキレンオキシドのモル比は、一般に10～2の範囲内、有利に8～2の範囲内、特に有利に7～2の範囲内である。反応室内の最高温度はさらに一般に70～200の範囲内、さらに有利に75～150の範囲内、特に有利に80～140の範囲内である。30

有利な実施態様の場合に、(I)においてモノアルカノールアミンを選択的に製造し、(III)においてジアルカノールアミンを選択的に製造する。本発明による方法IIのこの有利な実施態様において、この「選択性」の概念は次のものを使用する：

- 有用生成物のモノアルカノールアミンは、生成物スペクトルにおいてモノアルカノールアミンが70質量%より多く存在する場合に、(I)において選択的に製造されているとする、及び
 - 有用生成物のジアルカノールアミンは、ジエタノールアミンとトリエタノールアミンとの質量比が2.5である場合に、(III)において選択的に製造されているとする。
- 40

【0109】

この質量%の表示は、この場合、それぞれ(I)もしくは(III)において製造されたアルカノールアミンの総重量に対する。

【0110】

従って、本発明は、上記したように、それぞれの方法段階の生成物スペクトル中のモノエタノールアミン、ジエタノールアミン及びトリエタノールアミンからなる総量に対して、(A) (I)においてモノエタノールアミンが70質量%より多く生成され、かつ(B) (III)においてジエタノールアミンとトリエタノールアミンとの質量比が2.5であることを特徴とする方法IIにも関する。

【0111】

本発明による方法IIの場合には、第1の方法段階においてモノエタノールアミンを選択

50

的に（その際、選択性（的）とは（A）に定義されたものであると解釈される）製造する場合に、一般に20～250bar、有利に40～230bar、特に有利に70～160barの圧力範囲で運転される。反応器中の反応体の滞留時間は一般に2～60分の範囲内、有利に5～20分の範囲内である。アンモニアとエチレンオキシドとのモル比は、一般に5～100の範囲内、有利に5～40の範囲内、さらに有利に5～20molの範囲内にある。この場合、温度勾配で、つまり反応室の最高温度と混合していない出発物質の温度との温度差で運転し、この温度は0～100、有利に0～80、及びさらに有利に0～30の範囲内にある。

【0112】

第2の方法段階において、第2の反応室内で第2の触媒の存在でジエタノールアミンを選択的に（その際、選択性（的）とは（B）に定義されたものであると解釈される）製造する場合には、一般に20～150bar、特に有利に30～80barの圧力範囲で運転される。反応器中の反応体の滞留時間は、一般に1～60分の範囲内、特に有利に1～30分の範囲内、特に2～10分の範囲内にある。アンモニアとエチレンオキシドとのモル比は一般に20～3の範囲内、有利に16～4の範囲内、特に10～4の範囲内にある。

【0113】

この場合、温度勾配、つまり反応室の最高温度と混合していない出発物質の温度との温度差で運転し、この温度は一般に0～150の範囲内、有利に0～70の範囲内、さらに有利に0～40の範囲内にある。

【0114】

圧力、温度及び滞留時間に関する上記の数値は、本発明による方法IIの実施態様に関するもので、この方法は管状反応器又は連続的に貫流される攪拌容器のカスケード中で実施され、その際、このパラメータは他の反応器を使用する場合に当業者によって通常の試験の形で適合させることができる。

【0115】

（III）において得られたジアルカノールアミンは、全ての適当な方法により、（II）から得られた生成物混合物から分離される。この分離は蒸留によるり行うのが有利である。

【0116】

（III）からの生成物スペクトル中にモノアルカノールアミンが存在する場合には、これは有利な実施態様において出発物質として（II）に返送される。

【0117】

次の実施例において本発明をさらに詳説する。

【0118】

実施例

例1：触媒1の製造

構造ZBM-10のペンタシルゼオライト（DE-A 4323774.6により製造）400gを、メッシュ幅1mmのアレキサンダー装置（Alexanderwerk）を用いて粉碎した。

【0119】

引き続き、粉碎された触媒をCondea社のPlural（®）100g及びギ酸10gと一緒に混練し、その際、水400mlを添加した。60分の混練時間の後に、再度水100mlを添加した。

【0120】

全体で75分間の混練時間の後に、この混練物を押出機中で50barの圧力で3mmのストランドに加工した。

【0121】

引き続き得られた材料を120で16時間乾燥させ、空气中で500で5時間熱処理した。

10

20

30

40

50

【0122】

例2：触媒2の製造

3の分子ふるいによって予め乾燥させた無水エタノール1000m1中に、3-アミノプロピルトリエトキシシラン16gを溶かし、例1による触媒100gをフラスコ中に添加した。

【0123】

10時間の間にこのバッチを回転蒸発器で僅かな回転数で混合した。引き続き溶剤を蒸発により除去した。

【0124】

得られた材料を2/分の加熱速度で550の温度に加熱し、空気中で550で3時間熱処理した。

【0125】

例3：触媒3の製造

この例は、EP-A 0941986（この明細書は本願明細書の文脈において引用される）の参考例3に相当する。

【0126】

例4：触媒4の製造（La/モンモリロナイト）

この例は、EP-A 0652207（この明細書は本願明細書の文脈において引用される）の触媒Eに相当する。

【0127】

例5～7：エタノールアミンの製造

アンモニア流の供給温度は70であった。エチレンオキシド流の温度は25であった。この温度勾配は、反応区間の5%の第1の反応器区画（反応容量の5%に相当）中で最も急傾斜の温度上昇が生じるように選択した。後続する2～7の独立して温度調整された管状区画からなる管状反応器システム中の温度は、意図的に個々の試験において90～160の一体的な温度で一定に保持した。

【0128】

この温度調整は、上記のように、個々の冷媒流の導入温度を適合させることにより行った。この温度を混合箇所で及び各管状区画中で2つの熱電素子を用いて反応間の内部で測定し、さらに付加的に反応区画のダブルジャケット内への冷媒の導入温度及び搬出温度を測定した。

【0129】

内径4mm及び長さ3mの管状反応器を通して、110～120barの範囲内の圧力でエチレンオキシド及びアンモニアを約3.3分の滞留時間で導通させた。この滞留時間は、反応条件下でのエチレンオキシドとアンモニアとの純粹材料密度をベースとして計算しつつ空の管の容量に関している。

【0130】

この管状反応器には、この場合、それぞれ表1に記載した触媒15gを充填した。

【0131】

この反応器の温度は反応管を取り囲むダブルジャケットを通過する温度調節されたオイル循環を用いて調整した。

【0132】

この反応の実施はガスクロマトグラフィーにより分析され、その際、表1中に記載された組成が測定された。

【0133】

【表1】

10

20

30

40

例	触媒	モル比 NH ₃ /EO	温度 / °C	選択性 / 質量%		
				MEA	DEA	TEA
5	1	10	90	71	28	1
6	1	4	90	42	40	17
7	1	10	160	26	28	46

10

【0134】

省略形の EO、MEA、DEA 及び TEA は、この場合、それぞれエチレンオキシド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン及びトリエタノールアミンを表す。この場合、選択性はアルカノールアミンの質量 % / 合計で生成されたエタノールアミンの質量 % として定義する。

【0135】

例 8 : エタノールアミンのフレキシブルな製造

この実施例は例 5 ~ 7 と同様に実施するが、その際、触媒の代わりに水とアンモニア 15 %との混合物を使用した。

20

【0136】

【表 2】

例	触媒	モル比 NH ₃ /EO	温度 / °C	選択性 / 質量%		
				MEA	DEA	TEA
11	水、 15 %	6	90	70	23	7
12	水、 15 %	6	130	38	37	25
13	水、 15 %	6	170	17	28	55

30

【0137】

例 9 ~ 13 : ジエタノールアミンの選択性的な製造

(a) モノエタノールアミンの選択性的な製造

内径 4 mm 及び長さ 3 m の管状反応器を通して、110 ~ 120 bar の範囲内の圧力でエチレンオキシド及びアンモニアを約 3.3 分の滞留時間で導通させた。この滞留時間は、反応条件下でのエチレンオキシドとアンモニアとの純粋材料密度をベースとして計算しつつ空の管の容量に関するもの。

40

【0138】

この管状反応器には、この場合、それぞれ表 2 に記載した触媒 15 g を充填した。

【0139】

この反応器の温度は反応管を取り囲むダブルジャケットを通過する温度調節されたオイル循環を用いて調整し、その際、供給温度は 70 であった。

【0140】

この反応の実施はガスクロマトグラフィーにより分析され、その際、表 3 中に記載された組成が測定された。

【0141】

【表 3】

50

例	触媒	モル比 NH ₃ /EO	温度 / °C	選択性 / %		
				MEA	DEA	TEA
9	Dowex® 50X8	60	100	92	8	0
10	4	25	95	90	10	0
V1	15 質量% 水	10	100	60	30	10

10

【0142】

アンモニア流に水を、水含有アンモニア流の中で15質量%の水濃度が生じるように添加した。他の例において供給流中の水の存在に関して詳細には示唆されていないが、水不含のアンモニアを使用した。

【0143】

省略形のEO、MEA、DEA及びTEAは、この場合、それぞれエチレンオキシド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン及びトリエタノールアミンを表す。この場合、選択性はアルカノールアミンの質量% / 合計で生成されたエタノールアミンの質量%として定義する。

【0144】

20

(b) ジエタノールアミンの選択性的製造

モノエタノールアミンを管状反応器中でエチレンオキシドと固定相で反応させた。この反応の実施はガスクロマトグラフィーにより分析され、その際表4中に記載された組成が測定された。

【0145】

【表4】

例	触媒	モル比 NH ₃ /EO	温度 / °C	選択性 / %	
				DEA	TEA
11	3	4	110	90	10
V2	自触媒作用	4	110	86	14

30

【0146】

V2で表された比較例は、触媒の添加なしで実施した。

【0147】

(c) (a)による選択性的MEA-合成法と(b)によるジエタノールアミンの選択性的製造法との組合せ

表5中に、2つの反応器を使用した組合せ法で達成された試験結果を記載した。

40

【0148】

【表5】

例	触媒 I	触媒 II	温度 / °C	選択性	
				反応器 1/2	DEA
12	Dowex® 50X8	3	100/110	91	9
13	4	3	95/110	91	9
V3	Dowex® 50X8	自触媒作用	110/110	87	13

フロントページの続き

(72)発明者 マティアス フラウエンクローン
　　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ーセ 127

(72)発明者 ウルリッヒ ミュラー
　　ドイツ連邦共和国 ノイシュタット アム シュテッケン 14ア-

(72)発明者 ヴォルフガング ハーダー
　　ドイツ連邦共和国 ヴァインハイム ベルクヴァルトシュトラーセ 16

(72)発明者 イエルク ウンガー
　　ドイツ連邦共和国 ベール-イッゲルハイム イム グローセン ガルテン 5ア-

(72)発明者 ヨハン・ペーター メルダー
　　ドイツ連邦共和国 ベール-イッゲルハイム フィヒテンシュトラーセ 2

(72)発明者 アントン マイアー
　　ドイツ連邦共和国 ビルケンハイデ ペーター-パウル-ルーベンス-シュトラーセ 8ア-

(72)発明者 ヴァルター ヒンメル
　　ドイツ連邦共和国 グリュンシュタット テオドール-シュトルム-シュトラーセ 12

審査官 小久保 敦規

(56)参考文献 特公昭49-047728(JP, B1)
　　特開平09-052869(JP, A)
　　特開平07-173114(JP, A)
　　特開平11-322681(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 213/04
C07C 215/08
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)