

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4740236号
(P4740236)

(45) 発行日 平成23年8月3日(2011.8.3)

(24) 登録日 平成23年5月13日(2011.5.13)

(51) Int.Cl.
C O 7 D 487/08 (2006.01)

F I
C O 7 D 487/08

請求項の数 23 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2007-512113 (P2007-512113)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成17年5月13日 (2005. 5. 13)		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2007-538012 (P2007-538012A)		B A S F S E
(43) 公表日	平成19年12月27日 (2007. 12. 27)		ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2005/005226		D - 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a f e n , G e r m a n y
(87) 国際公開番号	W02005/111043	(74) 代理人	100061815
(87) 国際公開日	平成17年11月24日 (2005. 11. 24)		弁理士 矢野 敏雄
審査請求日	平成18年12月14日 (2006. 12. 14)	(74) 代理人	100099483
(31) 優先権主張番号	102004024274.7		弁理士 久野 琢也
(32) 優先日	平成16年5月15日 (2004. 5. 15)	(74) 代理人	100114890
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		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】 純トリエチレンジアミン (T E D A) の溶液の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

T E D A を蒸発させ、蒸気状 T E D A を液状溶剤 1 中へ導入し (急冷)、かつ前記 T E D A を得られた溶液から晶出させ、かつ分離する (固液分離) ことによって純トリエチレンジアミン (T E D A) の溶液を製造する方法において、

前記の得られた結晶質 T E D A を溶剤 2 中に溶解させ、かつ生じた溶液にストリッピングガスを通し (ストリッピング)、その際に溶剤 1 が遊離し、かつ引き続いてガスを用いて T E D A 溶液からストリッピングにより追い出し、その際に

前記溶剤 1 が、炭素原子 5 ～ 8 個を有する飽和脂肪族炭化水素、ジクロロメタン、トリクロロメタン、ジクロロエタン、トリクロロエタン、ベンゼン、トルエン、キシレン類、クロロベンゼン、C₁₋₄-アルコール、C₃₋₆-ケトン、酢酸メチルエステル、酢酸エチルエステル、アセトニトリル、プロピオニトリル、ジオキサン、T H F、ジエチルエーテル、メチル - t - ブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、又はこれらの混合物から成る群から選択され、かつ

前記溶剤 2 が、ジプロピレングリコール (D P G)、モノエチレングリコール (M E G)、ジエチレングリコール (D E G)、トリエチレングリコール (T E G)、トリプロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール (B D O)、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサンジオール、1, 3 - プロパンジオール、1, 2 - プロパンジオール、又は 2, 2 - ジメチル - 1, 3 - プロパンジオール (ネオペンチルグリコール) であることを特徴とする、純トリエチレンジアミン (T E D A) の溶液の製造方法。

10

20

【請求項 2】

ストリッピングガスが窒素、希ガス、窒素含有ガス又は希ガス含有ガスである、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

溶剤 2 がジプロピレングリコール、モノエチレングリコール、ジエチレングリコール及び/又は 1, 4 - ブタンジオールである、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

ストリッピングを 20 ~ 100 の範囲内の温度で行う、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】

ストリッピングを 40 ~ 60 の範囲内の温度で行う、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

ストリッピングを 0.1 ~ 5 bar の範囲内の絶対圧で行う、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 7】

ストリッピングガスの導入をリングノズルを経て行う、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 8】

ストリッピングガス速度が 0.1 ~ 5 cm/s (自由容器断面積に対して) である、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 9】

ストリッピングの際に生じる排ガスが、溶剤 1 に関して 0.1 ~ 40 質量% の範囲内の濃度を有する、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 10】

ストリッピングの際に生じた排ガス中に含まれる T E D A を水での吸収により回収する、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 11】

ストリッピング後に生じる T E D A 溶液が 1 質量% 未満の溶剤 1 含量を有する、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 12】

ストリッピング後に生じる T E D A 溶液が 0.1 質量% 未満の溶剤 1 含量を有する、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 13】

蒸気状 T E D A が蒸留塔の頂部で又は側部取出し中で得られる、請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 14】

T E D A を溶剤又は希釈剤を含有している混合物から蒸発させ、その際に前記溶剤又は希釈剤は常圧で 175 ~ 250 の範囲内の沸点を有する、請求項 1 から 13 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 15】

使用される液状溶剤 1 が、炭素原子 5 ~ 8 個を有する飽和脂肪族炭化水素、C₁₋₄ - アルコール、及び/又は C₃₋₆ - ケトンである、請求項 1 から 14 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 16】

液状溶剤 1 (急冷溶剤) として n - ペンタン、イソペンタン、n - ヘキサン、シクロヘキサン、石油エーテル、エタノール、アセトン、トルエン、T H F 又はこれらの混合物を使用する、請求項 1 から 14 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 17】

液状溶剤 1 中への導入 (急冷) のための蒸気状 T E D A が、95 質量% を上回る純度を

10

20

30

40

50

有する、請求項 1 から 16 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 18】

蒸発すべき T E D A が、触媒上で 250 ~ 450 の範囲の温度でのモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、ピペラジン、N - (2 - ヒドロキシエチル) - ピペラジン、N , N' - ビス(2 - ヒドロキシエチル) - ピペラジン、N - (2 - アミノエチル) - ピペラジン、N , N' - ビス(2 - アミノエチル) - ピペラジン、モルホリン又はこれらの混合物の反応により得られたものである、請求項 1 から 17 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 19】

触媒が金属リン酸塩又はゼオライトであった、請求項 18 記載の方法。

【請求項 20】

反応を 250 ~ 450 の範囲内の温度で気相中で実施したものである、請求項 18 又は 19 記載の方法。

【請求項 21】

蒸発すべき T E D A を連続的に、エチレンジアミン(E D A)からゼオライト触媒の使用下に 310 ~ 370 の範囲内の反応温度で得て、その場合に出発物質流が、E D A 20 ~ 70 質量%を含有し、10 ~ 60 質量%の含水量を有し、かつゼオライトがペンタシル型であり、100 ~ 700 : 1 の Si : Al 原子比を有し、かつ少なくとも部分的に H^+ 及び / 又は NH_4^+ 型で存在する、請求項 1 から 17 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 22】

99.90 質量%を上回る T E D A 純度(溶剤なしで計算)を有する T E D A の溶液を製造する、請求項 1 から 21 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 23】

50 質量ppm未満(T E D A に対して)の溶剤 1 含量を有する T E D A の溶液を製造する、請求項 1 から 22 までのいずれか 1 項記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、T E D A を蒸発させ、蒸気状 T E D A を液状溶剤 1 中へ導入し(急冷; Quench)、かつ前記 T E D A を得られた溶液から晶出させ、かつ分離する(固液分離)ことによる、純トリエチレンジアミン(= T E D A = D A B C O (登録商標) = 1,4 - ジアザビスクロ - [2,2,2] - オクタン)の溶液の製造方法に関する。

【0002】

T E D A は化学工業における重要な中間生成物及び最終生成物であって、これは主にそれ自体としてポリウレタン製造の際に触媒として使用される。

【0003】

これらの及び他の使用分野のためには、できるだけ僅かな変色、例えばできるだけ小さな A P H A 色数(DIN-ISO 6271)を有し、またこれらの性質をより長い(例えば 6、12 ヶ月又はより多くの月の)貯蔵時間に亘っても保持する、できるだけおいのいない純 T E D A 溶液が望ましい。

【0004】

トリエチレンジアミン(T E D A)の製造のためには、主に出発物質及び利用される触媒の選択が相違する、多数の異なる合成が存在する。

【0005】

ゼオライト触媒された T E D A 合成の場合に、主に、N - (2 - アミノエチル)ピペラジン(Tosoh Corp.、特許(JP-B)第3 132 061号公報、特許(JP-B)第3 132 062号公報、特許(JP-B)第3 132 063号公報及び欧州特許出願公開(EP-A1)第1 192 993号明細書)、エチレンジアミン及び / 又はピペラジン(Air Products、欧州特許出願公開(EP-A1)第842 936号明細書; BASF AG、欧州特許出願公開(EP-A1)第382 055号明細書、国際公開(WO)第01/02404

10

20

30

40

50

号パンフレット、欧州特許出願公開(EP-A1)第1 215 211号明細書及び国際公開(WO)第03/004499号パンフレット)が出発物質として使用される。この操作法を用いて90%までのTEDA選択率が達成されることができる。

【0006】

TEDA製造の公知方法は、TEDAに加えてなお水、副生物、例えばピペラジン及び高分子量ポリマー、並びに場合により反応の際に使用された溶剤を含有しうる粗製反応生成物の形成をまねく。TEDAはこれらの混合物から通常、不連続又は連続的な蒸留又は精留により分離され、かつたいてい引き続く工程において晶析又は再結晶により精製される。

【0007】

TEDAは、その性質〔吸湿性、温度感受性、沸点(常圧で174)及び融点(158~160)がすぐ近くにある〕に基づいて困難にかつ相応する技術的労力を伴ってのみ、色、色安定性(貯蔵時間に亘り、例えばAPHA色数として測定される、色数の望ましくない増大)、におい(例えば環状の飽和5員-N-複素環式化合物又は他の環状の飽和6員-N-複素環式化合物及びノ又は芳香族5又は6員-N-複素環式化合物による望ましくないにおい)及び純度に関してTEDAの品質の劣悪化が生じることなく取り扱われることができる。相応することはTEDA溶液にも当てはまる。

【0008】

2003年1月30日出願の先の独国特許出願10303696.2号(BASF AG)は、多価アルコール及び多価アルコールのエーテルの群からの溶剤を含有しているTEDA溶液の製造方法に関するものであって、a)前記溶剤中へのガス状TEDAの導入及びb)1つ又はそれ以上の適した吸着剤での前記溶液の処理を特徴とする。

【0009】

欧州特許出願公開(EP-A1)第1 070 717号明細書(BASF AG)は、TEDAが蒸発され、かつ蒸気状TEDAが液状溶剤1中へ導入される(急冷)ことによる純TEDAの溶液の製造方法、並びに前記TEDAがこの溶液から晶出されることによる純TEDAの製造方法にも関する。

前記の結晶質TEDAは、固液分離において、負荷された溶剤1(母液)から分離され、例えば引き続いてTEDAのさらなる加工に適した第二溶剤(溶剤2)中に溶解される。

【0010】

欧州特許出願公開(EP-A)第1 223 172号明細書、欧州特許出願公開(EP-A)第1 258 485号明細書及び国際公開(WO-A)第03/022851号パンフレット(全てBASF AG)は、TEDA溶液もしくは純TEDAを製造するための前記の急冷法の別の態様に関する。

【0011】

これらの方法にとって不利であるのは、前記方法により得られた結晶質TEDAが依然として溶剤1及びその中に溶解された副成分で汚染されうることである。結晶質TEDAからの溶剤1のできるだけ完全な分離は、要求された仕様の遵守にとつて是非とも必要である。

【0012】

色、色安定性、におい及び純度に関して改善された品質を有する純TEDA溶液の改善され、効率的かつ経済的な製造方法を見つけ出すという課題が本発明の基礎となっていた。その場合にTEDAに関する収率も高められるべきであった。

【0013】

本発明によれば、晶析からの溶剤1と、溶剤1中に溶解されている副生物並びに分解生成物とがTEDAの品質低下をまねくことがわかった。前記TEDAの品質低下は、溶剤1の大部分、ひいては望ましくない副成分も分離されることによって防止されることができる。

【0014】

通常、依然として含まれる溶剤1は乾燥工程において(例えば乾燥器中で)TEDAから分離される。その場合にその著しい昇華傾向に基づいてかなりの生成物損失となる。使

10

20

30

40

50

用される溶剤 1 に依存して、温度の増大及び乾燥ガス量の上昇と共に T E D A 損失も増大する。溶剤 1 をほぼ完全に除去するために、乾燥段階において溶剤 1 に依存して高温に調節されなければならない。約 80 で、L T - (低温型) T E D A から、極めて著しいケーキング傾向のある H T - (高温型) T E D A への文献から公知の転移となるので、前記 T E D A のさらなる加工は極めて難しくなる。

そのうえ、晶析の際に T E D A 結晶中に閉じ込められた溶剤 1、ひいてはまた閉じ込められた望ましくない副成分は、常用の乾燥法により除去されることができない。

【0015】

それゆえ、T E D A を蒸発させ、蒸気状 T E D A を液状溶剤 1 中へ導入し (急冷)、かつ前記 T E D A を得られた溶液から晶出させ、かつ分離する (固液分離) ことによる純 T E D A の溶液の製造方法が見出され、前記方法は、得られた結晶質 T E D A を溶剤 2 中に溶解させ、かつ生じた溶液にストリッピングガスを通す (ストリッピング) ことにより特徴付けられる。

10

【0016】

本発明による方法によれば、T E D A 結晶の溶解により結晶中へ挿入された溶剤 1 も遊離され、かつ引き続いてガスを用いて T E D A 溶液からストリッピングにより追い出されることができる。

【0017】

固液分離後に、依然として含まれる溶剤 1 を有する T E D A は、混合装置 (例えば攪拌容器) 中でそれぞれ溶剤 2 と激しく接触され、かつ溶解される。

20

【0018】

好ましくは、この場合に、T E D A の溶解の際の温度は 100 / 100 未満、好ましくは 20 ~ 60 に調節される。この場合に絶対圧は好ましくは 0.1 ~ 5 bar、特に 0.5 ~ 1.5 bar である。

【0019】

溶剤 2 は好ましくは、アルコール、特に C₂₋₁₃ - アルコール、及び / 又はアルキルエーテル、特に C₂₋₁₇ - アルキルエーテルである。

【0020】

溶剤 2 は好ましくは C₂₋₉ - ジオール、C₂₋₉ - ジオール - モノ (C₁₋₄ - アルキル) エーテル、C₂₋₉ - ジオール - ジ (C₁₋₄ - アルキル) エーテル、C₃₋₈ - トリオール、C₂₋₈ - ジアルキルエーテル及び / 又は C₃₋₁₂ - 脂環式エーテル、特に C₂₋₆ - ジオール、C₂₋₆ - ジオール - モノ (C₁₋₄ - アルキル) エーテル、C₂₋₆ - ジオール - ジ (C₁₋₄ - アルキル) エーテル、C₃₋₆ - トリオール、C₂₋₆ - ジアルキルエーテル及び / 又は C₄₋₆ - 脂環式エーテルであり、ここで C₁₋₄ - アルキル = メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、t - ブチルである。

30

【0021】

極めて特に好ましい溶剤 2 は、ジプロピレングリコール (D P G) (例えば異性体混合物として)、モノエチレングリコール (M E G)、ジエチレングリコール (D E G)、トリエチレングリコール (T E G)、トリプロピレングリコール (例えば異性体混合物として)、1,4 - ブタンジオール (B D O)、1,5 - ペンタンジオール、1,6 - ヘキサジオール、1,3 - プロパンジオール、1,2 - プロパンジオール、2,2 - ジメチル - 1,3 - プロパンジオール (ネオペンチルグリコール)、ジプロピレングリコール - モノ - n - ブチルエーテル、ジプロピレングリコール - モノ - t - ブチルエーテル、ジプロピレングリコール - モノ - メチルエーテル、モノエチレングリコール - モノ - メチルエーテル、モノエチレングリコール - モノ - エチルエーテル、モノエチレングリコール - モノ - n - ブチルエーテル、ジエチレングリコール - モノ - メチルエーテル、トリプロピレングリコール - モノ - メチルエーテル、モノエチレングリコール - ジメチルエーテル、モノエチレングリコール - ジエチルエーテル、ジエチレングリコール - ジメチルエーテル、ジエチレングリコール - ジエチルエーテル、トリプロピレングリコール - ジメチルエーテル、

40

50

グリセリン、1, 3, 5 - ペンタントリオール、1, 1, 1 - トリメチロールプロパン (TMP)、1, 1, 1 - トリス - (ヒドロキシメチル) - プロパン)、ジエチルエーテル、ジ - n - ブチルエーテル、メチル - t - ブチルエーテル、テトラヒドロフラン (THF)、1, 4 - ジオキサンである。

【0022】

溶解過程中又は溶解過程後に、晶析に由来する溶剤 1 は、溶解の際に使用されるのと同じ装置又は他の適している装置（例えば：攪拌容器又は塔）中でガスを用いて、生じた溶液からストリッピングにより追い出される。その際に物質交換が行われる。溶剤 1 は、好ましくはストリッピングガスを用いて追い出される。

【0023】

意外なことに、TEDA の品質低下の原因となる副生物及び分解生成物が同様に好ましくは前記ガスを用いてストリッピングにより追い出されることが見出された。

【0024】

ストリッピング過程が行われた後に、前記 TEDA 溶液はさらなる使用のために、例えば市販品として、詰め替えられることができる。

【0025】

好ましくは、例えばジプロピレングリコール中の、例えば 33 質量%濃度の、本発明により得られる TEDA 溶液の色数は、50 未満の APHA、特に 30 未満の APHA である (DIN-ISO 6271)。その場合に、そのような溶液は好ましくは 0.35 質量%未満の含水量及び 99.90 質量%を上回り、特に 99.95 質量%を上回る TEDA 純度（溶剤なしで計算）を有する。

【0026】

本発明により得られる TEDA 溶液は、副成分、特に環状の飽和 5 員 - N - 複素環式化合物又はその他の環状の飽和 6 員 - N - 複素環式化合物及び / 又は芳香族 5 又は 6 員 - N - 複素環式化合物に起因するにおいを有しない。

【0027】

本発明により得られる TEDA 溶液は好ましくは 50 質量ppm未満、特に 20 質量ppm未満の溶剤 1 含量（TEDA に対して）を有する。

【0028】

溶剤 1 に加えて晶析段階からの依然として TEDA を含有する、ストリッピングの際に生じるストリッピングガスは、たいてい吸収（例えば水での）として構成された別の分離工程において、TEDA と溶剤 1 が負荷されたガスとへ分離されることができる。こうして回収された TEDA は再び前記プロセス中へ返送されることができる。

【0029】

ストリッピングガスを用いての、晶析に由来する溶剤 1 の本発明による分離は、当業者によく知られた方法及び条件に従い行われることができる。

【0030】

ストリッピング用の装置タイプは、有利さの見地に従い選択される。内部構造物を有するか又は有しない、容器、攪拌容器又は塔が好ましくは使用される。TEDA 溶液は連続的に又は不連続に装入されることができる。ストリッピングガスを用いる TEDA 溶液の通気（ストリッピング）は、溶剤 2 中の TEDA の溶解過程の間に又は前記溶解過程後に行われることができる。

【0031】

ガス導入は、好ましくは前記容器の底部に存在するリングノズルを経て好ましくは行われる。

そのようなリングノズルは、例えば Z. Gao 他, Chemical Engineering Research and Design: 4th International Symposium on Mixing in Industrial Processes (ISMIP-4), 2001 年 5 月 14-16 日, トウールーズ, 仏国 / Joel Bertrand, 編 (2001) 79(A8), 973-978, 及び Z.D. Chen 他, Chem. Eng. Res. Des. (1999) 77(A2), 104-109, 及び W.-M. Lu 他, Chem. Eng. J. (ローザンヌ) (1986) 33(2), 57-62 から、当業者に公知である。

10

20

30

40

50

【0032】

好ましくは、ガス速度は0.1～5 cm/s、特に0.2～1 cm/s（自由容器断面積に対して）の範囲内に調節される。

【0033】

使用されるストリッピングガスの量に関して、ストリッピング開始時のストリッピングガスの量の応じて、約0.1～40質量%、好ましくは1～10質量%の晶析に由来する溶剤1の濃度を有する排ガスが得られるようにして好ましくは行われる。

【0034】

ストリッピングガスとして、特に希ガス（ヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノン）、希ガス含有ガス、窒素、窒素含有ガス、特にN₂の主要割合を有する窒素含有ガス、例えば空気が適している。

10

【0035】

窒素、特に99体積%を上回り、極めて特に99.9体積%を上回る純度のN₂が極めて特に好ましい。

【0036】

ストリッピングは好ましくは0.1～5時間、特に1～3時間の期間に亘り行われる。

【0037】

ストリッピング後に生じるTEDA溶液は、本発明による方法において、晶析に由来する溶剤1を1質量%未満、好ましくは0.1質量%未満、極めて特に0.01質量%未満含有する。

20

【0038】

好ましくはストリッピングの際の温度は、100 / 100 未満、特に20～70、特に好ましくは40～60 に調節される。

この場合に絶対圧は好ましくは0.1～5 bar、特に0.5～1.5 barである。

【0039】

本発明による方法により、晶析由来の含まれる溶剤1の除去の結果、及び吸収段階におけるTEDAの回収により、TEDA損失が減少され、かつ前記課題に応じて改善された収率及び純度を有する純TEDAが得られる。

【0040】

本発明による方法において使用され、かつ蒸発すべきTEDAは、公知方法に従い、例えばモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン（EDA）、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、ピペラジン、N-（2-ヒドロキシエチル）-ピペラジン、N,N'-ビス（2-ヒドロキシエチル）-ピペラジン、N-（2-アミノエチル）-ピペラジン、N,N'-ビス（2-アミノエチル）-ピペラジン、モルホリン又はこれらの混合物を、触媒〔例えば金属ピロリン酸塩、金属リン酸塩（例えばアルカリ土類金属一水素リン酸塩）、ゼオライト、リン酸ジルコニウム類、Al₂O₃、SiO₂、リン含有のTiO₂又はZrO₂〕上で高められた温度（好ましくは250～450 ）での反応によって得られることができる。通常、この場合に絶対圧は0.1～50 bar、特に0.1～5 barである。場合により、前記反応は、不活性極性非プロトン性溶剤（例えばN-アルキルピロリドン（例えばN-メチルピロリドン）、ジオキサン、THF、ジアルキルホルムアミド（例えばジメチルホルムアミド）、ジアルキルアセトアミド（例えばジメチルアセトアミド））及び不活性キャリアーガス（例えばN₂又はAr）の存在で実施されることができる。

30

40

【0041】

そのような方法は、例えば冒頭に引用された刊行物に加えて、DT-A-24 42 929、米国特許(US-A)第3,297,701号明細書、独国特許出願公開(DE-A)第36 34 258号明細書、独国特許出願公開(DE-A)第1 745 627号明細書、独国特許出願公開(DE-A)第37 18 395号明細書、欧州特許出願公開(EP-A)第111 928号明細書、欧州特許出願公開(EP-A)第842 935号明細書、欧州特許出願公開(EP-A)第831 096号明細書、欧州特許出願公開(EP-A)第952 152号明細書及び米国特許(US-A)第5,741,906号明細書に記載されている。

50

【 0 0 4 2 】

好ましくは、蒸発すべき T E D A は連続的に、国際公開(WO-A)第01/02404号パンフレットによれば、E D A からゼオライト触媒の使用下に 3 1 0 ~ 3 7 0 の範囲内の反応温度で製造され、その場合に出発物質流は E D A を 5 ~ 8 0 質量%、特に 2 0 ~ 7 0 質量%、極めて特に 3 5 ~ 6 0 質量%含有し、2 ~ 6 0 質量%、特に 1 0 ~ 6 0 質量%の含水量を有し、かつゼオライトはペンタシル型であり、1 0 0 ~ 7 0 0 : 1 の S i : A l 原子比を有し、かつ少なくとも部分的に H⁺型及び/又は N H₄⁺型で存在する。極めて特に好ましくは出発物質流は付加的に P I P を 1 ~ 5 0 質量%、特に 1 0 ~ 3 0 質量%含有する。

【 0 0 4 3 】

好ましくは、本発明による方法において T E D A は、溶剤又は希釈剤を含有している混合物から蒸発され、かつ蒸気状 T E D A は液状溶剤 1 中へ導入され、その際に前記溶剤又は希釈剤は常圧 (= 1 . 0 1 3 2 5 bar) で 1 7 5 ~ 2 5 0 の範囲内の沸点を有する。

【 0 0 4 4 】

溶剤の存在で T E D A が蒸発される際のその溶剤及び蒸気状 T E D A が導入される溶剤は、同じ溶剤又はまた異なる溶剤であってもよい。

【 0 0 4 5 】

液状溶剤中への蒸気状 T E D A の導入 (T E D A 急冷) により、T E D A の品質低下をまねく望ましくない副生物及び分解生成物の形成は低下される。

蒸発装置、例えば精留装置又は蒸留装置の出口での T E D A の液体状態は回避され、蒸留の際に留出物の通常の液化は行われない。蒸気状 T E D A はその代わりに直接的に液状溶剤中へ導入される。

【 0 0 4 6 】

T E D A が蒸発される混合物が含有する溶剤又は希釈剤は好ましくは常圧で 1 7 5 ~ 2 5 0 の範囲内、特に 1 8 0 ~ 2 3 0 の範囲内、殊に 1 9 0 ~ 2 1 0 の範囲内の沸点を有する。

【 0 0 4 7 】

T E D A が蒸発される混合物が含有する溶剤又は希釈剤として、特に、不活性な極性非プロトン性溶剤 [例えばアルキル - 2 - ピロリドン (例えば N - メチル - 2 - ピロリドン (N M P) 、 1 - エチル - 2 - ピロリドン (N E P) 、 1 , 5 - ジメチル - 2 - ピロリドン、 1 - イソプロピル - 2 - ピロリドン) 、エーテル (例えばジエチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル) 、ケトン (例えばアセトフェノン、プロピオフェノン) 、ラクトン (例えば γ - ブチロラクトン) 、スルホキシド (例えばジメチルスルホキシド) 、カルボン酸エステル (例えばフマル酸ジメチルエステル) 、ニトリル (例えばベンゾニトリル) 及び尿素類 (例えば 1 , 3 - ジメチル - イミダゾリジン - 2 - オン (D M E U) 、テトラメチル尿素)] 、

環式又は非環式の炭化水素、特に環式又は非環式の飽和炭化水素 (例えばウンデカン、ドデカン、シス - デカリン、トランス - デカリン) 、

塩素化脂肪族炭化水素 (例えば 1 - クロロオクタン、 1 , 1 - ジクロロオクタン) 、芳香族炭化水素、ニトロ芳香族化合物及びフェノール (例えばナフタレン、n - ブチルベンゼン、フェノール、クレゾール、ニトロベンゼン、ニトロフェノール) 、

塩素化芳香族炭化水素 (例えば 1 , 2 - ジクロロベンゼン、塩化ベンジル、 1 , 2 , 3 , 4 - テトラメチルベンゼン、 1 , 2 , 3 , 5 - テトラメチルベンゼン) 、

アルコール (例えばベンジルアルコール、 2 - エチルヘキサノール、 1 - オクタノール、イソデカノール、 1 , 2 - プロパンジオール、 1 , 3 - プロパンジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、 1 , 2 - プロピレングリコール、 1 , 3 - プロピレングリコール、 1 , 2 - ブタンジオール、 1 , 3 - ブタンジオール、 2 , 3 - ブタンジオール、 1 , 4 - ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコール) 、

第一級、第二級及び第三級のアミン (例えばトリ - n - ブチルアミン、ベンジルアミン、

10

20

30

40

50

アニリン、N - エチルアニリン、N , N - ジメチルアニリン、N , N - ジエチルアニリン)、
N - アルキルアミド (例えばN - メチルホルムアミド、N - メチルアセトアミド)
及びそれらの混合物が適している。

【0048】

0.1 ~ 0.6、特に0.2 ~ 0.5、殊に0.3 ~ 0.45の E_{T}^{N} 値を有する極性非プロトン性の溶剤又は希釈剤が特に好ましい。

(E_{T}^{N} 値の定義については、Ch. Reichardt, Solvents and solvent effects in organic chemistry, 第2版, VCH 1988を参照)。

【0049】

ここでは極めて特に好ましい溶剤はNMP及びモノエチレングリコールである。

【0050】

TEDAが蒸発される混合物が含有する溶剤又は希釈剤は、好ましくはTEDAの合成後に粗TEDA又はなお汚染されたTEDAに添加される。TEDA蒸留の塔の底部への溶剤の添加が有利である。

【0051】

溶剤又は希釈剤は、単流操作で、又は高沸成分の分離後に循環溶液として、使用されることができる。

【0052】

溶剤又は希釈剤の種類に応じて、約1 ~ 90質量%、好ましくは40 ~ 70質量%のTEDA含量を有する溶液又は混合物が得られるように好ましくは行われる。

【0053】

場合により溶剤又は希釈剤を含有している混合物からの、TEDAの蒸発は、当業者によく知られた方法及び条件に従い、例えば粗TEDAからの単純蒸発(底部蒸発)によるか又は好ましくは蒸留装置又は精留装置中で、行われることができ、その場合にTEDA又はTEDAを含有している混合物(粗TEDA)は、場合により溶剤又は希釈剤と共に、装入される。

【0054】

好ましくは、蒸気状TEDAは蒸留塔の頂部で又は側部取出し中に得られる。蒸気状TEDAは好ましくは90質量%を上回り、特に95質量%を上回り、殊に97質量%を上回る純度を有する。

【0055】

有利には、TEDAの蒸留による後処理の際に、塔及び/又は蒸発器の構造上の措置(例えば:底部空間の最小化)により及び/又は熱的におだやかな蒸気導入法(例えば:流下薄膜型蒸発缶、薄膜型蒸発缶)の使用により、滞留時間及びそれにより熱負荷は僅かに保持される。

【0056】

好ましくは、TEDAと、TEDAが蒸発される溶剤又は希釈剤とを含有している混合物(例えば相応するTEDA蒸留塔の底部)の温度は、使用すべき溶剤又は希釈剤、混合物のTEDA含量及び/又は圧力の選択により、230、好ましくは190 ~ 210に調節される。この場合に絶対圧は好ましくは0.1 ~ 5 bar、特に0.5 ~ 1.5 barである。

【0057】

蒸気状TEDAの発生とTEDAの急冷との間の時間間隔は有利には10秒である。

【0058】

TEDA急冷用の溶剤1として、特に環式又は非環式の(=脂肪族の)炭化水素(特に分枝鎖状又は非分枝鎖状のアルカン又はアルカン混合物)、例えばn - ペンタン、イソペンタン、シクロペンタン、n - ヘキサン、シクロヘキサン、n - ヘプタン、n - オクタン、石油エーテル(PE)(例えばPE 30/60、35/60、40/60)、塩素化脂肪族炭化水素(特に塩素化アルカン、例えばジクロロメタン、トリクロロメタン

10

20

30

40

50

、ジクロロエタン、トリクロロエタン）、
 芳香族炭化水素（例えばベンゼン、トルエン、キシレン類）、塩素化芳香族炭化水素（例えばクロロベンゼン）、
 アルコール、特に C_{1-4} - アルコール（例えばメタノール、エタノール、 n - プロパノール）、
 ケトン、特に C_{3-6} - ケトン（特に脂肪族ケトン、例えばアセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン）、
 脂肪族カルボン酸エステル（例えば酢酸メチルエステル、酢酸エチルエステル）、
 脂肪族ニトリル（例えばアセトニトリル、プロピオニトリル）、
 エーテル（例えばジオキサン、THF、ジエチルエーテル、メチル - t - ブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル）
 及びそれらの混合物が適している。

10

【0059】

TEDA 急冷用の溶剤 1 として、好ましくは脂肪族炭化水素、特に炭素原子 5 ~ 8 個を有する飽和脂肪族炭化水素（例えば n - ペンタン、イソペンタン、シクロペンタン、 n - ヘキサン、シクロヘキサン、 n - ヘプタン又はそれらの混合物、例えば石油エーテル）、エタノール、トルエン及び / 又はアセトンが使用される。

【0060】

得られる TEDA 溶液からの純 TEDA の晶析は、当業者に公知の方法に従い行われることができる。次の多段階の、又は好ましくは一段階の、晶析により得られる TEDA 結晶は、高純度（好ましくは少なくとも 99.5 質量%、特に少なくとも 99.9 質量%の純度）であり、かつ例えばジプロピレングリコール中の、33 質量%濃度の溶液の色数は、好ましくは 50 未満、特に 30 未満の APHA (DIN-ISO 6271) である。

20

【0061】

液状溶剤中への蒸気状 TEDA の導入は、急冷装置中で、例えば好ましくは流下薄膜型凝縮器（薄膜型凝縮器、トリクルフィルム凝縮器又は下降流凝縮器）中で又はノズル装置中で行われる。その場合に、蒸気状 TEDA は液状溶剤と並流又は向流で導かれることができる。急冷装置中への上からの蒸気状 TEDA の導入が有利である。さらに、急冷装置の内壁の完全な湿潤を達成するために、流下薄膜型凝縮器の頂部での液状溶剤の接線供給又は 1 つ又はそれ以上のノズルを経ての液状溶剤の供給が有利である。

30

【0062】

TEDA 急冷用の溶剤は、単流操作で又は循環溶液として使用されることができる。

【0063】

TEDA 急冷において使用される溶剤 1 の量に関して、溶剤の種類に応じて、約 1 ~ 50 質量%、好ましくは 20 ~ 40 質量%の TEDA 含量を有する溶液が得られるように好ましくは行われる。

【0064】

好ましくは、TEDA 急冷における温度は、使用される溶剤及び / 又は急冷装置の温度調節により 20 ~ 100、好ましくは 30 ~ 60 に調節される。

【0065】

TEDA 急冷における絶対圧は好ましくは 0.5 ~ 1.5 bar である。

40

【0066】

蒸気状 TEDA の熱供給の結果としての TEDA 急冷において使用される溶剤の部分蒸発により、急冷装置中のガス室は溶剤蒸気で飽和されている。それにより、蒸気状 TEDA のデサブリメーション (Desublimation) 及びそれにより引き起こされる装置中及び / 又は排出管路中での固体析出による閉塞問題は明らかに減少されるか又は完全に防止される。

【0067】

好ましい一実施態様によれば、本発明による方法は次のように実施される：

例えば、連続法における反応排出物として、気相反応器中での 320 ~ 420 及び 0

50

、5 ~ 1.5 bar (絶対) で溶剤 (例えば水)、キャリアーガス (例えば N_2 又は Ar) 及びゼオライト触媒の存在でのエチレンジアミン及びピペラジンの反応により得られた (例えば国際公開 (WO-A) 第01/02404号パンフレットによる)、TEDAを含有している混合物は、例えば約15の理論段を有する蒸留塔を備えた蒸留装置中へ通される。ここでは、低沸成分 (例えばアンモニア、エチルアミン、水) は95 ~ 120 の頂部温度及び好ましくは500 mbar ~ 1.5 barの絶対圧で頂部を経て分離される。缶出液は、例えば約30の理論段を有する別の蒸留塔へポンプ輸送される。140 ~ 160 の頂部温度及び好ましくは500 mbar ~ 1.5 barの絶対圧で、この塔中でピペラジンは頂部を経て分離され、かつ場合により再び合成反応器に返送される。

【0068】

10

TEDA及び高沸成分を含有している缶出液は、例えば約25の理論段を有する別の蒸留塔中へポンプ輸送される。好ましくは500 mbar ~ 1.5 barの絶対圧で、この塔中で高沸成分は底部を経て排出される。塔の頂部で、95質量%を上回り、特に97質量%を上回る純度を有するTEDAは、部分凝縮器を経て蒸気状で取り出され、かつ流下薄膜型凝縮器中で溶剤1 (例えばペンタン、シクロヘキサン) 中で、好ましくは30 ~ 100、特に30 ~ 60 の温度で、直接的に急激に冷却され、かつ同時に溶解される (TEDA急冷)。

【0069】

TEDA急冷後に、TEDAは溶液から晶析段階において、好ましくは10 ~ 100、特に20 ~ 40 の温度で、及び好ましくは0.1 ~ 5 bar、特に0.5 ~ 1.5 barの圧力での溶剤の蒸発によるか、又は好ましくは-10 ~ 40、特に0 ~ 10 の温度での冷却により、晶出される。

20

【0070】

晶出装置から除去された懸濁液は固液分離において、例えば遠心機中で、TEDAと母液とへ分離される。有用生成物の残留物を依然として含有する母液は、目下、抽出段階 (例えば抽出塔) 中で好ましくは10 ~ 100、特に20 ~ 40 の温度で、及び好ましくは0.1 ~ 5 bar、特に0.5 ~ 1.5 barの絶対圧で、抽剤 (例えば水) と激しく接触される。

【0071】

TEDAの主要割合と、TEDAの品質低下をまねく望ましくない副生物及び分解生成物とを含有する、物質交換及び相分離後に抽出段階から出てくるエキストラクト相は、反応器に又は蒸留へ返送される。わずかにのみTEDAの痕跡を含有するラフィネート相は、TEDA急冷へ返送される。

30

【0072】

晶析の際に使用された溶剤1 (例えばペンタン、シクロヘキサン) の残留物並びにTEDAの品質低下の原因となる副生物及び分解生成物を依然として含有する、固液分離から得られたTEDAは混合装置 (例えば攪拌容器) 中で、溶剤2 (例えばジプロピレングリコール、モノエチレングリコール又は1,4-ブタンジオール) 中に溶解される。好ましくは、TEDAの溶解の際の温度は100 / 100 未満、特に20 ~ 60 に調節される。この場合に絶対圧は好ましくは0.1 ~ 5 bar、特に0.5 ~ 1.5 barである。

40

【0073】

ストリッピングガスを用いる溶剤1の分離のためには、好ましくは10 ~ 100、特に20 ~ 70、殊に40 ~ 60 の範囲内の温度で、及び好ましくは0.1 ~ 5 bar、特に0.5 ~ 1.5 barの絶対圧で、ガス (例えば窒素) と激しく接触される (ストリッピング)。その際に溶剤1並びに望ましくない副成分は好ましくはストリッピングガスにより吸収され、かつTEDA溶液から分離される。

【0074】

実施例

例1 (比較例) :

約2000質量ppmのペンタン含量 (溶剤1) を有し、固液分離から得られるTEDA

50

を、ロータリーエバポレーター(Rotavapor)中で45 / 1 bar_{絶対}で約2時間乾燥させた。その場合にペンタン含量は約400質量ppmに減少されることができに過ぎなかった。TEDA損失はその場合に約10質量%であった。乾燥時間の延長及び/又は温度の増大は、ペンタン含量の顕著な減少をもたらさなかったが、しかし明らかに高いTEDA損失をまねいた。

【0075】

例2(本発明による)：

試験の実施を、例1に記載されたように行ったが、しかしながら固液分離後に、得られたTEDAを、攪拌容器中でジブロピレングリコール(=溶剤2)中に50で溶解させ、引き続いて窒素(700 l/h)で50でストリッピングした。ガス導入を、容器の底部でリングノズルを経て0.6 cm/sのガス速度(自由容器断面積に対して)で行った。2時間のストリッピング期間後に、ペンタン含量(=溶剤1)は10質量ppm未満であった(TEDAに対して)。TEDA損失は<1質量%であった。

フロントページの続き

(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 ドウンゲン 17

(72)発明者 マティアス フ라우エンクロン

ドイツ連邦共和国 フラインスハイム ドクトル - カウシュ - シュトラーセ 3

審査官 淵野 留香

(56)参考文献 特開2001-064281(JP, A)

特開昭51-029445(JP, A)

特開平06-016630(JP, A)

特開昭63-032342(JP, A)

特開昭60-187318(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07D 487/08

CA(STN)