

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3943164号

(P3943164)

(45) 発行日 平成19年7月11日(2007.7.11)

(24) 登録日 平成19年4月13日(2007.4.13)

(51) Int. Cl.		F I	
CO7C 211/01	(2006.01)	CO7C 211/01	
BO1J 29/04	(2006.01)	BO1J 29/04	X
CO7C 209/60	(2006.01)	CO7C 209/60	
CO7C 211/33	(2006.01)	CO7C 211/33	
CO7B 61/00	(2006.01)	CO7B 61/00	300

請求項の数 5 外国語出願 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平8-173996	(73) 特許権者	595123069
(22) 出願日	平成8年7月3日(1996.7.3)		ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト
(65) 公開番号	特開平9-104659		BASF Aktiengesellschaft
(43) 公開日	平成9年4月22日(1997.4.22)		ドイツ連邦共和国 デー-67056 ルートビヒシャフェン(番地なし)
審査請求日	平成15年6月24日(2003.6.24)		D-67056 Ludwigshafen, Germany
(31) 優先権主張番号	19524240.8	(74) 代理人	100061815
(32) 優先日	平成7年7月4日(1995.7.4)		弁理士 矢野 敏雄
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)	(74) 代理人	100094798
			弁理士 山崎 利臣
		(74) 代理人	230100044
			弁護士 ラインハルト・アインゼル
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アミンの製法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

鉱油留分のクラッキングにおいて得られる混合物を、アンモニアまたは式I

【化1】



[式中

R¹ および R² は、それぞれ水素、C₁ ~ C₂₀ アルキル、C₂ ~ C₂₀ アルケニル、C₂ ~ C₂₀ アルキニル、C₃ ~ C₂₀ シクロアルキル、C₄ ~ C₂₀ アルキルシクロアルキル、C₄ ~ C₂₀ シクロアルキルアルキル、アリール、C₇ ~ C₂₀ アルキルアリールまたは C₇ ~ C₂₀ アラルキル、または一緒になって飽和または不飽和の C₂ ~ C₁₂ アルキレン鎖である] の第一アミンまたは第二アミンと、不均一触媒の存在で 200 ~ 350 および 100 ~ 300 bar で反応させることによるアミンの製造方法において、鉱油留分のクラッキングにおいて得られ、かつイソブテン、シス-2-ブテン、トランス-2-ブテン、1-ブテン、イソブタンおよび n-ブタンを含有する C₄ 留分混合物を使用し、かつ不均一触媒としてゼオライトの部類の1種または数種を使用する、アミンの製造方法。

10

20

【請求項 2】

不均一触媒として、ペンタシル、ホージャサイト、E M TまたはB E T A型のアルミニウム、ホウ素、ガリウムまたはチタンのゼオライトを使用する、請求項 1 記載のアミンの製造方法。

【請求項 3】

C₄炭化水素の混合物が、ブタジエンを抽出または選択的水素化により除去したC₄炭化水素混合物である、請求項 1 から 2 までのいずれか 1 項記載のアミンの製造方法。

【請求項 4】

ゼオライトをH形で使用する、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載のアミンの製造方法。

【請求項 5】

結合剤を用いて成形し、300～600 でか焼したゼオライトを使用する、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載のアミンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、鉱油留分のクラッキングにおいて得られる混合物を、アンモニアまたは第一級アミンまたは第二級アミンと、ゼオライト、アルミノ珪酸塩、水熱処理で製造されたリン酸塩、大きい表面積を有する酸化物、ピラード粘土ないしはピラー挿入粘土 (pillared clay) または酸処理した板状珪酸塩の存在で、高めた温度および圧力で反応させることによりアミンを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

オレフィンのアミノ化法の概観は、論文アルケンの官能化：モノオレフィンの接触的アミノ化 (J. J. Brunet等、“J. Mol. Catal.”, 49 (1989), 235～259) に記載されている。

【0003】

原則として、2つの触媒作用機構が存在する。オレフィンに金属錯体を介して配位される。この活性化されたものは、求核性アミンにより攻撃され、より高度にアミノ化された生成物を形成することができる。このアミンは、酸中心または金属中心 (金属アミドを介して) に化学吸着することができ、この活性化された形でオレフィンと反応することができる。

【0004】

適当な触媒はゼオライトである。これらは大きい表面積と結合して多数の触媒活性中心を有する。記載されたゼオライトは、型および後処理 (たとえば熱処理、脱アルミニウム、酸処理、金属イオン交換等) が異なる。この例は、米国特許 (US - A) 4375002号、米国特許 (US - A) 4536602号、ヨーロッパ特許 (EP - A) 305564号、ヨーロッパ特許 (EP - A) 101921号およびドイツ国特許 (DE - A) 4206992号に見える。

【0005】

ヨーロッパ特許 (EP - A) 133938号、ヨーロッパ特許 (EP - A) 431451号およびヨーロッパ特許 (EP - A) 132736号は、オレフィンからアミンを製造するためにホウ珪酸塩、ガロ珪酸塩、アルミノ珪酸塩およびフェロ珪酸塩を使用し、これらのゼオライトをアルカリ金属、アルカリ土類金属および遷移金属でドーピングする可能性を指示する方法を記載する。

【0006】

カナダ国特許 (CA - A) 2092964号は、5 より大きい孔径を有する、特定組成の結晶性アルミノ珪酸塩と定義されるB E T Aゼオライトを使用する、オレフィンからのアミンの製造方法を記載する。金属変性またはハロゲン変性 - ゼオライトが有利に使用される。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 7 】

上記方法の欠点は、オレフィンを純粋な形でまたは予備精製したかまたは簡単な混合物で使用することである。

【 0 0 0 8 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明の1つの目的は、これらの欠点を除去することである。

【 0 0 0 9 】

【 課題を解決するための手段 】

この目的は、鉱油留分のクラッキングにおいて得られる混合物を、アンモニアまたは一般式

【 0 0 1 0 】

【 化 2 】



【 0 0 1 1 】

[式中

R¹ および R² はそれぞれ水素、C₁ ~ C₂₀ アルキル、C₂ ~ C₂₀ アルケニル、C₂ ~ C₂₀ アルキニル、C₃ ~ C₂₀ シクロアルキル、C₄ ~ C₂₀ アルキルシクロアルキル、C₄ ~ C₂₀ シクロアルキルアルキル、アリール、C₇ ~ C₂₀ アルキルアリールまたは C₇ ~ C₂₀ アラルキルであるか、または一緒になって飽和または不飽和の C₂ ~ C₁₂ アルキレン鎖である] の第一級アミンまたは第二級アミンと、不均一触媒の存在で 200 ~ 350 および 100 ~ 300 bar で反応させることによりアミンを製造するため、不均一触媒として下記部類：

- a) ゼオライト
- b) アルミノ珪酸塩
- c) 水熱処理により製造されたリン酸塩
- d) 大きい表面積を有する中間細孔性酸化物
- e) 中間層ピラード粘土 (P I L C s)
- f) ゼル - ゲル法により製造された無定形酸化物
- g) 酸処理した板状珪酸塩

の1種または数種の物質を使用する、新規で改善された方法によって達成されることが判明した。

【 0 0 1 2 】

【 発明の実施の形態 】

新規方法は次のように実施することができる：

鉱油留分のクラッキングにおいて得られる混合物、たとえば大工業的規模で、たとえばナフサの熱または触媒によるクラッキングにおいて得られる C₄ 留分およびアンモニアまたは第一級アミンまたは第二級アミン I を、たとえば耐圧性反応器中で、不均一触媒としてゼオライト、アルミノ珪酸塩、水熱処理により製造されたリン酸塩、大きい表面積を有する酸化物、ピラード粘土または酸処理した板状珪酸塩の存在で、200 ~ 350、好ましくは 220 ~ 330、とくに好ましくは 230 ~ 320 および 100 ~ 300 bar、好ましくは 120 から 300 bar、とくに好ましくは 140 ~ 290 bar で反応させることができ、得られたアミンは単離し、未変換の出発原料は再循環させることができる。

【 0 0 1 3 】

ブタジエンを抽出または選択的水素化により除去した C₄ 炭化水素混合物の使用も、とくに重要である。かかる混合物は、たとえば精製した生成物 I として大量に利用できる。

10

20

30

40

50

精製された生成物 I に含まれているイソブテンを、適当な条件下でアンモニアまたはアミンと選択的に反応させて、tert-ブチルアミンまたは他のアミンを得ることができ、その際精製された生成物 I に含まれている他の炭化水素が顕著な変換を示すこともない。こうして、精製された生成物 I からのイソブテンの費用のかかる除去（この除去は T B A の製造のために今まで必要であった）を省略することができ、かなりの経済的利点が存在する。

【0014】

本方法は、高い選択率と結合して非常に良好な収率および高い空時収量を有する。さらに、触媒の失活は観察されなかった。

【0015】

新規方法は、小過剰量のアンモニアまたはアミンでさえ所望の反応生成物に関し高い選択率が達成されかつ使用したオレフィンの二量体化および/またはオリゴマー化は避けられるという事実により識別される。

【0016】

この方法の1実施態様においては、アンモニアおよび/またはアミン I を、1 : 1 ~ 5 : 1 のモル比で炭化水素混合物と一緒に混合して、固定層反応器に供給し、ガス相または超臨界状態で、100 ~ 300 bar および 200 ~ 350 で反応させる。

【0017】

所望の生成物は、反応混合物から公知方法、たとえば蒸留または抽出により得、必要な場合にはさらに分離作業により所望純度にもたすことができる。未変換出発原料は、一般に、好ましくは反応器に再循環させ、未反応の飽和炭化水素はこの点で容易に除去することができる。

【0018】

平衡位置、従って所望アミンへの変換位置は、選択した反応圧力に大きく依存する。高い圧力は付加物に有利であるが、300 bar までの圧力が一般に工業的および経済的理由で最適である。反応の選択率は、アンモニア/アミン過剰量および触媒のようなパラメータに加え、温度により高度に影響される。付加反応の速度は、温度の増加につれて急激に増加するが、それと同時に使用した混合物に含まれているオレフィンの競争クラッキングおよび再結合反応が促進される。さらに熱力学的理由で、温度の増加は有利でない。変換および選択率に関する最適温度は、オレフィン、使用したアミン I および触媒の構造に依存し、一般に 200 ~ 350 である。

【0019】

新規方法の適当な不均一触媒は、ゼオライト、たとえばペンタシル、ホージャサイト、ZSM-12、EMT、SSZ-37、CIT-1、SSZ-33、SSZ-26、キノプリロライト(chinopillolite)、オフレタイト(offretite)、MCM-22、psh-3型またはBETA型のアルミニウム、ホウ素、ガリウムまたはチタンゼオライト、好ましくはH-ZSM-5、H-ZSM-11、H-Y、H-アルミニウム、H-ホウ素-ZSM-5、H-ホウ素-ZSM-11、H-ホウ素、H-MCM-22、H-Psh-3およびUSYまたはアルミノ珪酸塩またはゼオライト構造を有する水熱反応で製造されたリン酸塩、たとえばSAPOsまたはAlPOs、好ましくはSAPO-5、AlPO-5またはSAPO-37である。大きい表面積を有する中間細孔性酸化物、とくに $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ より大きいBET表面積を有するもの、(中間層)ピラード粘土(PILCS)、ゾル-ゲル法により製造された無定形酸化物または漂白土のような酸処理した板状珪酸塩も適当である。

【0020】

一般に、本発明による触媒は、好ましくはH形で使用され、結合剤を98 : 2 ~ 40 : 60の重量比で用いて押出物またはペレットに成形される。適当な結合剤は、種々のアルミナ、好ましくはベーマイト、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ の比25 : 75 ~ 95 : 5を有する無定形アルミノ珪酸塩、シリカ、好ましくは微細な SiO_2 、微細な SiO_2 と微細な Al_2O_3 、微細な TiO_2 および粘土の混合物である。成形作業後、押出物またはペレットは有利

10

20

30

40

50

に 110 で 16 時間乾燥し、300 ~ 500 で 2 ~ 16 時間か焼され、か焼は直接アミノ反応器中で行うことも可能である。

【0021】

選択率、寿命および可能な再生回数を増加するために、本発明による触媒に種々の変性を実施することができる。

【0022】

1つの触媒変性方法においては、未成形触媒または本発明による触媒に、NaおよびKのようなアルカリ金属、CaまたはMgのようなアルカリ土類金属、Tlのような土類金属、遷移金属、たとえばMn、Fe、Mo、Cu、ZnおよびCr、貴金属および/または希土類金属、たとえばLa、CeまたはYとのイオン交換またはドーピングを行うこと

10

【0023】

有利な実施態様においては、本発明による成形触媒を、最初に流管に入れ、たとえば上記金属のハロゲン化物、酢酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩または硝酸塩を溶解した形で20 ~ 100 で通過させる。この型のイオン交換は、たとえば本発明による水素、アンモニウムおよびアルカリ金属形の触媒に対し実施することができる。

【0024】

本発明による触媒に金属を適用するもう1つの可能な方法においては、ゼオライト材料を、たとえば上記金属のハロゲン化物、酢酸塩、シュウ酸塩、クエン酸塩、硝酸塩または酸化物の水溶液またはアルコール溶液で含浸する。

20

【0025】

イオン交換および含浸の双方に続き、乾燥および所望の場合には、反復か焼を行うことができる。金属ドーピングした触媒の場合には、水素および/または水蒸気での後処理が有利である。

【0026】

他の可能な変性方法においては、不均一触媒の材料を成形または未成形の形で、酸、たとえば塩酸(HCl)、フッ化水素酸(HF)、リン酸(H₃PO₄)、硫酸(H₂SO₄)、シュウ酸(HO₂C-CO₂H)またはその混合物で処理する。

【0027】

特別な実施態様においては、触媒粉末を、成形する前に、0.001 ~ 2N、好ましくは0.05 ~ 0.5Nのフッ化水素酸と共に1 ~ 3時間還流させる。生成物を濾過し、十分に洗浄した後、通例100 ~ 160 で乾燥し、400 ~ 550 でか焼する。他の特別な実施態様は、結合剤を用いて成形した後の不均一触媒のHCl処理を包含する。この場合には、不均一触媒を、通例60 ~ 80 で1 ~ 3時間、濃度3 ~ 25%、とくに12 ~ 20%の塩酸で処理し、次いで十分に洗浄し、100 ~ 160 で乾燥し、400 ~ 550 でか焼する。

30

【0028】

もう1つの可能な変性方法は、アンモニウム塩、たとえばNH₄Cl、またはモノアミン、ジアミンまたはポリアミンとの交換である。この場合には、結合剤を用いて成形した不均一触媒を、通例60 ~ 80 で連続的に2時間、濃度10 ~ 25%、好ましくは20%のNH₄Cl溶液と、不均一触媒および塩化アンモニウムの重量比1 : 15の溶液で交換させ、次いで生成物を100 ~ 120 で乾燥する。

40

【0029】

本発明による触媒のもう1つの可能な変性方法は、アルミニウム原子の幾つかをケイ素によって置換するか、触媒のアルミニウム含量を、たとえば水熱処理により減少する脱アルミニウムである。有利に、水熱脱アルミニウムに引き続き、生成した非格子アルミニウムを除去するために、酸または錯生成剤での抽出を行う。ケイ素によるアルミニウムの置換は、たとえば(NH₄)₂SiF₆またはSiCl₄を用いて行うことができる。Y-ゼオライトの脱アルミニウムの例は、Corma等のStud. Surf. Sci. Catal. 37 (1987), 495 ~ 503に記載されている。

50

【0030】

炭化水素混合物のアミノ化に対しては、触媒をたとえば1～4mmの直径を有する押出物の形またはたとえば3～5mmの直径を有するペレットの形で使用することができる。

【0031】

たとえば押出物に成形した触媒から粉碎およびふるい分けによって、0.1～0.8mmの大きさを有する流動化可能材料を得ることができる。

【0032】

化合物I中、R1およびR2はそれぞれ

- 水素
- C₁～C₂₀アルキル、好ましくはC₁～C₁₂アルキル、とくに好ましくはC₁～C₈アルキル、たとえばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、n-ペンチル、イソペンチル、n-ヘキシル、イソヘキシル、n-ヘプチル、イソヘプチル、n-オクチルまたはイソオクチル、
- C₂～C₂₀アルケニル、好ましくはC₂～C₁₂アルケニル、とくに好ましくはC₂～C₈アルケニル、たとえばビニルまたはアリル、
- C₂～C₂₀アルキニル、とくにC₂Hまたはプロパルギル、
- C₃～C₂₀シクロアルキル、好ましくはC₃～C₁₂シクロアルキル、とくに好ましくはC₅～C₈シクロアルキル、たとえばシクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチルまたはシクロオクチル、
- C₄～C₂₀アルキルシクロアルキル、好ましくはC₄～C₁₂アルキルシクロアルキル、とくに好ましくはC₅～C₁₀アルキルシクロアルキル、
- C₄～C₂₀シクロアルキルアルキル、好ましくはC₄～C₁₂シクロアルキルアルキル、とくに好ましくはC₅～C₁₀シクロアルキルアルキル、
- フェニル、1-ナフチルまたは2-ナフチルのようなアリール、好ましくはフェニル、
- C₇～C₂₀アルキルアリール、好ましくはC₇～C₁₆アルキルアリール、好ましくはC₇～C₁₂アルキルフェニル、たとえば2-メチルフェニル、3-メチルフェニル、4-メチルフェニル、2-エチルフェニル、3-エチルフェニルまたは4-エチルフェニル、
- C₇～C₂₀アラルキル、好ましくはC₇～C₁₆アラルキル、好ましくはC₇～C₁₂⁷フェニルアルキル、たとえばフェニルメチル、1-フェニルエチルまたは2-フェニルエチルであるか、
- または一緒になって、飽和C₂～C₁₂アルキレン鎖、好ましくはC₃～C₈アルキレン鎖、とくに好ましくは-(CH₂)₃-、-(CH₂)₄-、-(CH₂)₅-、-(CH₂)₆-または-(CH₂)₇-、とくに-(CH₂)₃-または-(CH₂)₄-であるか、
- または一緒になって、不飽和C₂～C₂₀アルキレン鎖、とくに好ましくは不飽和C₃～C₈アルキレン鎖、とくに好ましくは-CH=CH-CH=CH-である。

【0033】

【実施例】

触媒の押出

触媒A

ベーマイト40gおよびギ酸2gを、ゼオライト(Uetikonから)60gに加えた。混合物を混練機中で圧密し、水(65mlより多くない)を慎重に添加して混練した。混練時間は60分であった。押出機中、80barの圧力で押出物2mmを製造し、120で16時間乾燥し、500で16時間か焼した。

【0034】

触媒B

ベーマイト40gおよびギ酸2gを、ZSM-5ゼオライト(Uetikonから、PZ-2/60)60gに加えた。混合物を混練機中で圧密し、水(64ml)を慎重に添加して混練した。混練時間は40分であった。押出機中、55barの圧力で押出物2mmを製造し、120で16時間乾燥し、450で16時間か焼した。

【0035】

アミノ化

例 1 ~ 10

長さ 2 m および内径 24 mm を有する高圧反応器を使用して連続的製造を実施し、該反応器をアルミニウムブロックにより加熱した。反応器は三重の内温測定装置および圧力安全手段を備えていた。それぞれの場合に、触媒 60 ml を装入し、反応管の上部に磁製リングを充填した。C₄留分およびアンモニアからなるオレフィン含有混合物を上方から供給した。

【0036】

反応した混合物の分析は、ガスクロマトグラフィーにより、必要な場合には、付加的に蒸留により実施した。

10

【0037】

管形反応器（内径 6 mm）中で、アンモニアおよび精製した生成物 I [モル%組成：ブタン 12%、イソブタン 4.4%、イソブテン 43.6%、1-ブテン 26%、トランス-2-ブテン 8.1% および シス-2-ブテン 5.9%] の、NH₃ 対精製した生成物 I のモル比 0.7 : 1 ~ 1.3 : 1 の混合物を、等温条件下 270 ~ 300 および 280 bar で反応させた。反応生成物をガスクロマトグラフィーで分析した。

【0038】

種々の触媒を用いて得られた結果は、表 1 に要約されている。結果は、C₄炭化水素の混合物中のイソブテンをアンモニアで選択的に tert-ブチルアミンに変換することが可能であることを示す。選択された条件下では、他のアミンは非常に僅かな程度に sec-ブチルアミン（2-アミノブタン）に変換されるにすぎない。しかし、圧力および温度を変えることにより、この反応も生起する条件を見出すことは可能である。

20

【0039】

【表 1】

表 1

例の 番号	触媒	NH ₃ / 精製した 生成物 I	温 度 [°C]	圧 力 [bar]	WHSV [g/g/h]	ブタン	イソ ブタン	Σ イソ ブテン + 1-ブテン*)	トランス -ブテン	シス- ブテン	tert- ブチル アミン (TBA)	sec- ブチル アミン	選択率 (TBA)	精製した 生成物 I の変換率
1	A	1.3:1	270	280	0.5	10.1	3.7	57.7	8.2	5.9	13.7	0	96.1	14.3
2	A	1.3:1	270	280	1	11.6	4.2	59.6	8.3	5.8	10.2	0.1	97.5	10.5
3	A	1.3:1	270	280	1.7	11.8	4.2	60.8	8.2	6	8.7	0	97.7	8.9
4	B	1.3:1	270	280	0.5	11.8	4.2	58.6	8.2	6	10.8	0.1	97	11.1
5	B	0.7:1	280	280	0.5	11.8	4.3	61.1	8.1	5.9	8	0.3	91.8	8.7
6	B	0.7:1	280	280	1	11.8	4.1	61.7	8.2	6	7.1	0.2	86.7	8.2
7	B	1.3:1	280	280	1	11.9	4.2	60.2	8.2	6	9.1	0.2	96.1	9.5
8	B	1.3:1	270	280	1	11.7	4.1	61.5	8.3	6.1	8.1	0.1	96.6	8.4
9	B	1.3:1	300	250	1	12	4.3	63	8.3	6	5.9	0.5	90.2	6.4
10	B	1.3:1	270	280	2	11.9	4.2	61.4	8.3	6	8.1	0	98	8.2

*) 使用したGCカラム上で分離せず

10

20

30

40

フロントページの続き

- (72)発明者 ウーヴェ ディンガーディッセン
ドイツ連邦共和国 ゼーハイム - ユーゲンハイム リネヴェーク 1
- (72)発明者 ユルゲン ヘルマン
ドイツ連邦共和国 マンハイム マリーエンヴェルダールヴェーク 6
- (72)発明者 カルステン エラー
ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハーフェン ドイツェ シュトラッセ 19

審査官 柿澤 恵子

- (56)参考文献 特開平06 - 157429 (JP, A)
特開昭60 - 075449 (JP, A)
特開昭64 - 075453 (JP, A)
米国特許第02381470 (US, A)
米国特許第02381709 (US, A)
米国特許第02417892 (US, A)
米国特許第02417893 (US, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C209/00-209/06

C07C211/03

B01J 29/04