

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5124486号  
(P5124486)

(45) 発行日 平成25年1月23日 (2013. 1. 23)

(24) 登録日 平成24年11月2日 (2012. 11. 2)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 209/16 (2006. 01)

C O 7 C 209/16

B O 1 J 35/10 (2006. 01)

B O 1 J 35/10 3 O 1 J

B O 1 J 37/02 (2006. 01)

B O 1 J 37/02 1 O 1 Z

B O 1 J 23/89 (2006. 01)

B O 1 J 23/89 Z

C O 7 C 211/10 (2006. 01)

C O 7 C 211/10

請求項の数 11 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2008-554747 (P2008-554747)  
 (86) (22) 出願日 平成19年2月8日 (2007. 2. 8)  
 (65) 公表番号 特表2009-526810 (P2009-526810A)  
 (43) 公表日 平成21年7月23日 (2009. 7. 23)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2007/051210  
 (87) 国際公開番号 W02007/093552  
 (87) 国際公開日 平成19年8月23日 (2007. 8. 23)  
 審査請求日 平成20年10月14日 (2008. 10. 14)  
 (31) 優先権主張番号 06101642. 4  
 (32) 優先日 平成18年2月14日 (2006. 2. 14)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 508020155  
 ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア  
 BASF SE  
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン (番地なし)  
 D-67056 Ludwigshafen, Germany  
 (74) 代理人 100061815  
 弁理士 矢野 敏雄  
 (74) 代理人 100099483  
 弁理士 久野 琢也  
 (74) 代理人 100128679  
 弁理士 星 公弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒の存在でモノエチレングリコール及びアンモニアの水素化アミノ化によるエチレンアミン及びエタノールアミンの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

不均一触媒の存在でのアンモニアを用いたモノエチレングリコールの水素化アミノ化によるエチレンアミン及びエタノールアミンの製造方法において、ルテニウム及びコバルトを含有する活性材料を有し、その他に、第ⅤⅠⅠⅠ族の他の金属並びに第ⅠⅠ族の金属を含有しない触媒を触媒成形体の形状で使用し、前記触媒成形体は、球形又はストランド形の場合にはそれぞれ< 3 mmの直径、タブレット形の場合には< 3 mmの高さ、及び他の全ての形状の場合には、それぞれ< 0. 70 mmの相当直径  $L = 1/a$  を有し、その際、 $a$  は外部表面積/体積の単位 ( $\text{mm}_s^2 / \text{mm}_p^3$ ) であり、式：

【数 1】

$$a' = \frac{A_p}{V_p}$$

[ 式中、 $A_p$  は触媒成形体の外部表面積 ( $\text{mm}_s^2$ ) であり、 $V_p$  は触媒成形体の体積 ( $\text{mm}_p^3$ ) である ] を有することを特徴とする、エチレンアミン及びエタノールアミンの製造方法。

【請求項 2】

触媒を担持触媒として使用することを特徴とする、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

触媒は、触媒の全質量に対してそれぞれ、ルテニウム 0. 1 ~ 10 質量% の割合及びコ

バルト 0 . 1 ~ 5 0 質量%の割合を含有す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】

触媒担体が - 酸化アルミニウムを含有することを特徴とする、請求項 2 又は 3 記載の方法。

【請求項 5】

触媒成形体が、球形又はストランド形の場合にはそれぞれ < 2 . 5 mm の直径、タブレット形の場合には < 2 . 5 mm の高さ、及び他の全ての形状の場合にはそれぞれ < 0 . 6 5 mm の相当直径  $L = 1 / a$  を有することを特徴とする、請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

アミノ化を水の存在で実施することを特徴とする、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】

反応器に供給されるモノエチレングリコール及びアンモニアの全質量に対して、水素 0 . 0 1 ~ 1 . 0 0 質量%を使用することを特徴とする、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】

ルテニウム及びコバルトを含有する活性材料を有し、その他に第 V I I I 族の他の金属並びに第 I B 族の金属を含有しない触媒に対してさらに、1 種又は数種のアミノ化触媒を使用し、その際、ルテニウム及びコバルトを含有する活性材料を有し、その他に第 V I I I 族の他の金属並びに第 I B 族の金属を含有しない触媒は、少なくとも 2 0 質量%の割合で使用されることを特徴とする、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】

1 種又は数種の他のアミノ化触媒を、最大 3 0 質量%のモノエチレングリコール転化率までアミノ化を実施する第 1 の反応器領域又は第 1 の反応器中で使用し、ルテニウム及びコバルトを含有する活性材料を有し、その他に第 V I I I 族の他の金属並びに第 I B 族の金属を含有しない触媒を、前記第 1 の反応器領域又は前記第 1 の反応器よりも少なくとも 1 0 高い温度で運転される第 2 の反応器領域又は第 2 の反応器中で使用することを特徴とする、請求項 8 記載の方法。

【請求項 1 0】

第 1 の反応器領域と第 2 の反応器領域とが不活性材料層で相互に隔てられていることを特徴とする、請求項 9 記載の方法。

【請求項 1 1】

不活性材料層の厚さが 3 0 c m であることを特徴とする、請求項 1 0 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、触媒の存在でモノエチレングリコール（以後：M E G）及びアンモニアの水素化アミノ化によるエチレンアミン及びエタノールアミンの製造方法に関する。

【0 0 0 2】

公知の方法の場合に、一般にエタノールアミンとエチレンアミンとの混合物が得られ、この混合物の中で、特にエチレンジアミン（以後：E D A）及びジエチレントリアミン（ビス（2 - アミノエチル）アミン；以後：E D T A）が、特に、溶剤として、安定剤として使用するために、キレート生成剤、プラスチック、医薬品、阻害剤及び界面活性剤の合成のために重要な材料である。

【0 0 0 3】

E D A は、特に殺菌剤及び殺虫剤の原料として使用される。

【0 0 0 4】

D E T A は、特に、着色剤のための溶媒として使用され、かつ、イオン交換体、有害生物駆除剤、酸化防止剤、腐食保護剤、錯形成剤、テキスタイル助剤及び（酸性）ガスのた

10

20

30

40

50

めの吸着剤の製造のための出発材料である。

【 0 0 0 5 】

エチレンアミン及びエタノールアミンの生成物混合物中の非線状のアミン、特に環状アミン、主にピペラジン及びピペラジン誘導体は、それに対してあまり望ましくない乃至不所望である。

【 0 0 0 6 】

エチレンアミンの製造のために、文献中には多数の方法が記載されている。

【 0 0 0 7 】

PEP Report No. 138, "Alkyl Amines", SRI International, 03/1981、特に7, 8, 13-16, 43-107, 113, 117頁によれば、ジクロロエタンとアンモニアとのモル比1 : 15での反応は、形成されたエチレンアミンに関して20質量%より多い割合を有するDETAを提供する。しかしながら、EDA 40質量%の他に40質量%のより高級なエチレンアミンが生じる。

10

【 0 0 0 8 】

モノエタノールアミン（以後：MEA）のアンモニアを用いたアミノ化（例えば、前述のPEP Report, US 4,014,933 (BASF AG)参照）により、このより高級なエチレンアミンの形成（つまり、トリエチレンテトラミン（以後：TETA）の沸点よりも高い沸点を有するエチレンアミン）は、EDAのために大幅に抑えることができる。しかしながら副生成物として、上記反応の場合にはアミノエチルエタノールアミン（以後：AEA）及びピペラジン（以後：PIP）が生じる。

20

【 0 0 0 9 】

Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1981, 20, 399-407頁(CM. Barnes et al.)は、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>混合担体上のニッケル触媒に対するMEAのEDAへのアンモノリシスを記載する。水及びこの粉末化された触媒の添加は、EDAに関する収率の向上の際に有利であるとされていた。

【 0 0 1 0 】

この技術の欠点は、この懸濁触媒作用の場合に、特に、必要な触媒/生成物の分離から生じる。更に、選択率、例えばDETAの形成についての選択率は改善されるべきである。

【 0 0 1 1 】

WO-A-05/014523 (BASF AG)は、触媒の存在下でのMEAとアンモニアとの、反応器(1)中での反応及び生じる反応搬出物の分離によるエチレンアミン（例えばDETA）の製造方法に関し、その際この分離の際に得られるEDAは別個の反応器(2)中で触媒の存在下でDETAへと反応させられ、生じる反応搬出物は、反応器1から生じる反応搬出物の分離に供給される。

30

【 0 0 1 2 】

26.04.05付けの先願のドイツ国特許出願Nr. 102005019373.0 (BASF AG)は、エチレンアミンの製造方法に関し、その際第一の反応工程においてエチレンオキシドをアンモニアと、水不含の条件下で無機イオン交換体で連続的に反応させ、その際、生じる反応生成物は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特定の質量比で含有し、この反応生成物を引き続き連続的に第二の反応工程においてアンモニアと、水素及び水素化触媒の存在下で反応させる。

40

【 0 0 1 3 】

しかしながら、特にこの方法は、高い純度の酸化エチレンから出発しなければならないという欠点を有する。

【 0 0 1 4 】

DE 102005047464.0からは、次の定義による触媒成形体の形状を有する、アルミニウム、銅、ニッケル及びコバルトの化合物を含有する不均一系触媒を使用することにより、非環式アミン、特にEDA及びDETAを高い収率及び選択率で、MEAから出発して水素化アミノ化により得られることは公知である。

50

## 【 0 0 1 5 】

この触媒成形体は、球形又はストランド形の場合にはそれぞれ < 3 mm の直径、タブレット形の場合には < 3 mm の高さ及び他の全ての形状の場合にはそれぞれ < 0 . 7 0 mm の相当直径  $L = 1 / a$  を有するべきであり、その際、 $a$  は外部表面積 / 体積の単位 ( $\text{mm}_s^2 / \text{mm}_p^3$ ) であり、次の式を有する：

【 数 1 】

$$a' = \frac{Ap}{Vp}$$

## 【 0 0 1 6 】

10

[ 式中、 $A_p$  は、触媒粒子の外部表面積 ( $\text{mm}_s^2$ ) 及び  $V_p$  は触媒粒子の体積 ( $\text{mm}_p^3$ ) である ]。

## 【 0 0 1 7 】

WO 96/38226からは、担体材料上にレニウム、ニッケル、コバルト、ホウ素及び銅及び / 又はルテニウムを含有し、ニッケル対レニウムの 1 ~ 3 0 の範囲内の質量比で及びニッケル対コバルト、ニッケル対ホウ素並びにニッケル対銅及び / 又はルテニウムのそれぞれ 1 対 2 0 の質量比での触媒は公知である。この触媒は、アルカン又はアリールアルカン誘導体の、例えばアンモニアを用いた水素、特に M E O A の存在での還元アミノ化のために使用される。例えば、多くの他のアルカン誘導体も出発物質として挙げられていて、その中でもエチレングリコールが挙げられている。この文献から、記載された触媒が、モノエチレングリコールからモノエタノールアミンへの反応の方法工程のために、モノエタノールアミンの後続反応に比べてより高められた選択率を有することを推知することはできない。

20

## 【 0 0 1 8 】

US 4,855,505からは、例えばモノエチレングリコールを例えばアンモニアと、ニッケル又はコバルト 4 ~ 4 0 質量 %、ルテニウムハロゲン化物の溶液として導入されたルテニウム 0 . 1 ~ 5 質量 % を、活性化された酸化アルミニウム少なくとも 5 0 質量 % を含有する多孔性金属酸化物担体上に含有する触媒の存在で、ヒドロアミノ化する方法は公知である。この触媒は、例えば、約 3 mm の長さ及び直径を有するタブレットの形で使用される。この文献中には、明らかに、非ハロゲン化物、例えば酸化ルテニウム、硫酸ルテニウム、硝酸ルテニウム、ニトロシル硝酸ルテニウム、アンモニウム硝酸ルテニウム、ルテニウムアセチルアセトナート及び過ルテニウム酸カリウムが、ニッケル触媒又はコバルト触媒の活性を強化するが、しかしながらルテニウムを添加しない相応する触媒と比較して有機水素化における僅かな選択率の改善も生じないことが強調されている。

30

## 【 0 0 1 9 】

Journal of Catalysis 161, p. 96 - 106 (1996)には、特にニトリル化合物の水素化のための、ハロゲン化ルテニウムから出発して製造された担持型並びに非担持型のルテニウム - コバルト触媒の使用が記載されている。この文献は、しかしながら、モノエチレングリコールのアンモニアを用いた水素化アミノ化のための、ルテニウム及びコバルトを含有する触媒の使用を示唆していない。

40

## 【 0 0 2 0 】

EP-A 0 839 575からは、触媒の全質量に対して、コバルト、ニッケル又はこれらの混合物 6 より大 ~ 5 0 質量 %、ルテニウム 0 . 0 0 1 ~ 2 5 質量 %、銅 0 ~ 1 0 質量 % 及び助触媒 0 ~ 5 質量 % を多孔質金属酸化物担体上に有し、前記担体はハロゲン化合物で含浸されていないアミノ化触媒は公知である。前記触媒は、特に、良好な耐久性及びアンモニアを用いたモノエタノールアミンのアミノ化の際にエチレンジアミンに対して高い選択率と同時に、腐食を引き起こさない。

## 【 0 0 2 1 】

それに対して、本発明の課題は、M E G の水素化アミノ化によるエチレンアミン及びエタノールアミンの製造方法において、公知の触媒と比べて、M E O A の反応に対して高め

50

られた選択率を有しかつ同時にM E Gの高い転化率を保証する触媒を提供することであった。

【 0 0 2 2 】

例えば、生成物混合物中でE D A及びD E T Aの割合は6 0 質量%より高く、ピペラジン及びピペラジン誘導体の割合は、必要に応じて、例えば生成物混合物中で2 0 質量%より低く限定することができ、M E Gに対する転化率は5 0 %まで又は4 0 %までであるのがこの好ましい。

【 0 0 2 3 】

この解決策は、触媒の存在でのアンモニアを用いたモノエチレングリコールの水素化アミノ化によるエチレンアミン及びエタノールアミンの製造方法において、ルテニウム及びコバルトを含有する活性材料を有し、その他に、第V I I I 族の他の金属並びに第I B 族の他の金属を含有しない触媒を触媒成形体の形で使用し、前記触媒成形体は、球形又はストランド形の場合にはそれぞれ< 3 m mの直径、タブレット形の場合には< 3 m mの高さ、及び他の全ての形状の場合には、それぞれ< 0 . 7 0 m mの相当直径 $L = 1 / a$ を有し、その際、 $a$ は外部表面積/体積の単位( $\text{mm}_s^2 / \text{mm}_p^3$ )であり、式：

【 数 2 】

$$a' = \frac{A_p}{V_p}$$

[ 式中、 $A_p$ は、触媒成形体の外部表面積( $\text{mm}_s^2$ )及び $V_p$ は触媒成形体の体積( $\text{mm}_p^3$ )である ] を有することを特徴とする、エチレンアミン及びエタノールアミンの製造方法にある。

【 0 0 2 4 】

前記触媒成形体の表面積及び体積は、公知の数学式に応じた、この成形体の幾何学的な寸法から明らかになる。

【 0 0 2 5 】

体積は以下の方法により計算されることもできる：

- 1 . 成形体の内部多孔率を決定 (例えば、室温及び1 b a rの全体圧での、[ m l / g K a t (触媒) ]での吸水量の測定により)、
- 2 . 液体中への浸漬の際の成形体の排除量 (例えば、ヘリウムピクノメーターを用いたガス排除量) を決定、及び
- 3 . 両方の体積の合計を形成。

【 0 0 2 6 】

この表面積は以下の方法によって理論的に計算されることもでき、その際この成形体の包絡線 (Umhüllende) を定義し、その曲線半径は最大で5  $\mu$  mであり (この細孔中への包絡線の「侵入」による内部細孔表面積を連行しないように)、及び、この包絡線はこの成形体に可能な限り密接に接する (担体との断面積 (Schnittflaeche) 無し)。具体的には、これは、成形体周囲に配置され、次いで中から真空を適用した極めて薄いシートに相応するものであり、この結果前記シートは可能な限り密に成形体周囲に配置される。

【 0 0 2 7 】

出発材料として使用されるM E Gは、公知の方法により、例えば酸化エチレンと水との反応により確認することができる。

【 0 0 2 8 】

本発明による反応は、一般的に、1 ~ 2 5 0 b a r、有利には1 0 0 ~ 2 0 0 b a r、特に1 5 0 ~ 2 0 0 b a rの範囲内の絶対圧で、及び、一般的に高められた温度で、例えば1 0 0 ~ 3 0 0、特に1 3 0 ~ 2 3 0、有利には1 5 0 ~ 1 9 0の温度範囲で行われる。

【 0 0 2 9 】

M E G及びアンモニアは、有利に3 ~ 7 0、特に7 ~ 1 5の範囲内のモル比で使用される。

## 【0030】

一般に、本発明による方法の場合、前記触媒は、触媒作用する活性材料及び場合により成形助剤、例えば黒鉛又はステアリン酸だけからなる形で使用されるか又は担持触媒として、つまり触媒作用する活性材料は十分に不活性の担体上に設けられた形で使用される。担持触媒を使用する場合に、触媒（活性材料＋担体）の全質量に対する担体の割合は10～90質量％である。

## 【0031】

担体として公知の全ての適当な担体、例えば活性炭、炭化ケイ素又は金属酸化物を使用することができる。金属酸化物の使用が有利である。この金属酸化物の中でも、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、二酸化チタン、二酸化ジルコニウム、二酸化セリウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム又はそれらの混合物を使用するのが有利であり、これらは場合によりアルカリ金属酸化物及び／又はアルカリ土類金属酸化物でドーブされている。特に、  
- 酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、二酸化ジルコニウム、二酸化セリウム又は二酸化チタン又はこれらの混合物が有利である。

## 【0032】

有利に、担体は - 酸化アルミニウムである。

## 【0033】

前記担体は、任意の形状で、例えば押出物（ストランドの形状）、ペレット、タブレット、モノリス、織物、編物として又は粉末状でを使用することができる。

## 【0034】

前記担持触媒は、一般に公知の方法により製造することができる。これには、例えば、使用される金属成分の化合物の溶液を用いた担体の含浸が挙げられる。溶剤として、通常の全ての溶剤、例えば、水、メタノール、エタノール又はアセトンが適しており、有利に水が使用される。更に、触媒は、触媒成分と一緒に又は順番に沈殿させ、引き続き濾過し、この濾過ケーキを洗浄することにより製造することができる。含浸又は沈殿に引き続き、乾燥工程（50～200）及び焼工程（200～500）が行われる。前記触媒は、次いで200～400の最終温度で還元され、引き続き不動態化することができる、それというのも還元された金属は発火性であるためである。触媒を合成反応器内へ組み込んだ後に、前記触媒は、反応の運転開始の前に、100～300の温度で水素で還元することにより再活性化することができる。

## 【0035】

前記触媒は、活性材料としてルテニウム及びコバルトを元素の形で含有し、その他に第V I I I族の他の金属並びに第I B族の金属を含有しない。

## 【0036】

前記触媒の製造のために、前記金属の化合物、有利に酸化物、同様に硝酸塩、炭酸塩又は酢酸塩を使用することができる。前記金属化合物は、触媒を完成させるために、水素化アミノ化において触媒を使用する前にルテニウム及びコバルトの金属化合物を、有利に水素で処理することにより還元する。前記金属を元素状で微細に分散した形で含有する触媒が得られる。この場合、触媒の活性材料の全質量に対してそれぞれ、触媒のルテニウムの割合は有利に0.1～10質量％、コバルトの割合は0.1～50質量％の割合である。

## 【0037】

前記組成を有する触媒の製造のために多様な方法が可能であり；前記触媒は、例えば当業者に公知の沈殿法により、及び有利に含浸法により得ることができる。

## 【0038】

この場合、前記触媒を小さな触媒成形体の形状でを使用することが重要である。この小さな触媒成形体は、前記触媒の直径が球形又はストランド形の場合にはそれぞれ<3mmの直径、タブレット形の場合には<3mmの高さ及び他の全ての形状の場合にはそれぞれ<0.70mmの相当直径 $L = 1/a$ を有するものが考えられ、その際、 $a$ は外部表面積／体積の単位（ $\text{mm}_s^2 / \text{mm}_p^3$ ）であり、式：

【数 3】

$$a' = \frac{A_p}{V_p}$$

[ 式中、 $A_p$ は、触媒成形体の外部表面積 ( $\text{mm}_s^2$ ) 及び  $V_p$ は触媒成形体の体積 ( $\text{mm}_p^3$ ) である ] を有する。

【0039】

球形又はストランド形の場合にはそれぞれ直径  $< 2.5 \text{ mm}$ 、タブレット形の場合には高さ  $< 2.5 \text{ mm}$  及び他の全ての形状の場合には  $< 0.65 \text{ mm}$  の相当直径  $L = 1/a$  を有する触媒成形体が特に有利である。

10

【0040】

本発明による方法において、触媒粒子の小さい特別な寸法により、この反応体及び生成物の拡散経路は比較的少ない。細孔中での前記分子の平均滞留時間及び不所望な後続反応の確率はこれにより、減少される。この定義された滞留時間の結果としてこれにより、特に、所望の EDA 及び DEA の方向への高められた選択率を達成することができる。

【0041】

有利に、前記触媒は固定床として反応器中に存在する。反応器は有利には、管型反応器又は管束型反応器である。有利に、MEG のこの反応は反応器中で直線的な通路中で行われる。

【0042】

20

この触媒床は有利には、反応器の入口側でもまた同様に出口側でも不活性材料により包囲される。不活性材料として、例えば、不活性材料 (例えばセラミック、ステアタイト、アルミニウム) からのボールリング、球を使用することができる。

【0043】

前記反応器は、上昇流式 (Sumpfwiese) でも流下式でも運転することができる。有利な流下式の場合には有利には、反応器フィードのための液体分配器は、反応器の入口で使用される。2つの反応器を使用する場合に、この両方は上昇流式又は流下式で運転することができる。これとは別に、第1の反応器を上昇流式で、第2の反応器を流下式で運転するか、この逆で運転することもできる。

【0044】

30

触媒活性の維持のために、有利に、水素  $0.01 \sim 2.00$  質量%、特に  $0.20 \sim 0.60$  質量% (反応器フィード MEG +  $\text{NH}_3$  に対して) が反応器中に導通される。

【0045】

有利に連続的運転の場合に、 $0.25 \sim 1.25 \text{ kg} / \text{kg} \cdot \text{h}$ 、有利に  $0.4 \sim 1 \text{ kg} / \text{kg} \cdot \text{h}$  (触媒  $1 \text{ kg}$  当たり 1 時間当たりの MEG  $\text{kg}$ ) の触媒負荷量 WHSV (weight hourly space velocity) で、MEG に対する  $40 \sim 50\%$  の転化率範囲で、MEA に対する  $10\% \sim 50\%$  の選択率及び EDA 及び DEA に対する  $30\% \sim 90\%$  の選択率が達成される。

【0046】

他の生成物として、本発明の方法の場合に、少量のジエタノールアミン、DEOA ( $S_{\text{DEOA}}$ 、一般に  $0 \sim 5$  質量%)、トリエタノールアミン、TEOA ( $S_{\text{TEOA}}$ 、一般に  $0 \sim 2$  質量%) 及び高級アミン ( $S_{\text{高級アミン}}$ 、一般に  $2 \sim 12$  質量%) が生じる。

40

【0047】

一般に、本発明による方法の反応粗製生成物は、反応生成物として少量の環式アミンだけを含む (通常は、 $< 20$  質量%、特に  $< 15$  質量%、さらに特に  $7 \sim 12$  質量%の量で)。

【0048】

一般に、本発明による方法の反応粗製生成物は、反応副生成物として少量の第三級アミンだけを含む (通常は、 $< 10$  質量%、特に  $< 7$  質量%、特にとりわけ  $0 \sim 4$  質量%の量で)。

50

## 【 0 0 4 9 】

本発明による方法の場合に生じる、とりわけ特に所望の E D A 及び D E T A を含有するが、アミノエチルエタノールアミン ( A E E A )、トリエチレントトラアミン ( T E T A )、ピペラジン ( P I P )、N - ( 2 - アミノエチル ) ピペラジン ( A E - P I P ) M E O A 及び未反応の M E G も含有する生成物流の後処理は、当業者に公知の蒸留法によって行うことができる ( 例えば、PEP Report No. 138, 「Alkyl Amines」、SRI International, 03/1981, 81-99, 117頁及びDE-A-10349059 (BASF-AG) 参照 )。

## 【 0 0 5 0 】

個々の生成物、とりわけ特に所望の E D A 及び D E T A の蒸留による回収のために必要な蒸留塔は、当業者により周知の方法で設計することができる ( 例えば分離段数、還流比など )。

10

## 【 0 0 5 1 】

この反応から生じる反応搬出物の分離は、特に多工程蒸留により行われる。

## 【 0 0 5 2 】

例えば、この反応から生じる反応搬出物の分離は、2つの分離順序で、多工程の蒸留により行われ、その際第一の分離順序でまずアンモニア及び場合により存在する水素が分離され、第二の分離順序において未反応の M E G 並びに M E O A、E D A、P I P、D E T A、A E E A、A E - P I P、T E T A 及びより高級エチレンアミンへの分離が行われる。

## 【 0 0 5 3 】

反応から生じる反応搬出物の後処理の際に生じるアンモニアは、有利に反応に返送される。

20

## 【 0 0 5 4 】

有利にこのアミノ化は水の存在で実施することができる ; 水の添加は M E O A に対する選択率を改善する。

## 【 0 0 5 5 】

実施態様の变法において、ルテニウム及びコバルトを含有する活性材料を有する触媒に対して付加的に、1種又は数種の他のアミノ化触媒を使用することができ、その際、ルテニウム、コバルトを有する活性材料を有し、その他に第 V I I I 族の他の金属並びに第 I B 族の金属を含有しない触媒は、少なくとも 2 0 質量 % の割合で使用される。他のアミノ化触媒として、この場合、公知のアミノ化触媒、例えばニッケル、銅及びコバルトを含有する活性材料を有するアミノ化触媒を使用することができる。

30

## 【 0 0 5 6 】

1 種又は数種の他のアミノ化触媒を用いる実施態様の变法において、前記アミノ化触媒は、M E G の水素化アミノ化を最大 3 0 % の M E G 転化率までで実施する第 1 の反応器領域又は第 1 の反応器中で使用することができ、この場合、ルテニウム及びコバルトを含有する活性材料を有し、その他に第 V I I I 族の他の金属並びに第 I B 族の金属を含有しない触媒は、第 1 の反応器領域又は第 1 の反応器の温度よりも少なくとも 1 0 高い温度で運転される第 2 の反応器領域又は第 2 の反応器中で使用される。

## 【 0 0 5 7 】

有利に、第 1 の反応器又は第 1 の反応器領域は、1 3 0 ~ 2 3 0 、特に 1 5 0 ~ 1 7 0 の範囲内の温度で運転することができ、第 2 の反応器領域又は第 2 の反応器は、1 5 0 ~ 2 4 0 、特に 1 6 0 ~ 1 9 0 の温度で運転される。

40

## 【 0 0 5 8 】

第 2 の反応器領域を用いる变法において、第 2 の反応器領域は第 1 の反応器領域から、有利に不活性材料層によって隔てられており、前記不活性材料層の厚さは特に 3 0 c m であることができる。

## 【 0 0 5 9 】

本発明を次に実施例に基づき詳細に説明する :

M E G とアンモニアとからエチレンアミン及びエタノールアミンに反応させるために次

50



の触媒が使用される：

直径 1.5 mm の  $Al_2O_3$  スtrand 151 g を、ニトロシル硝酸 Ru 148 g 及び硝酸コバルト 6 水和物 46.5 g を含有する含浸水溶液 128 ml と共に、複数回良好に混合しながら室温で 60 分間放置した。引き続き 120 で 4 時間動かさずに乾燥させ、600 で 2 時間 150 L/h の空気にか焼させた。この触媒は、触媒の全質量に対してそれぞれ金属コバルト 4.1 質量% 及び金属ルテニウム 7.1 質量% を含有する。

【0060】

実施例 1：

上記の触媒 40 g を反応器中に導入し、水素で活性化した。この処置は実施例 2 ~ 4 についても変わらずに通用する。

【0061】

引き続き、MEG 15.2 g/h、アンモニア 40.7 g/h 及び水素 8.2 Nl/h を 200 bar (絶対) の圧力で 180 の温度で前記触媒に連続的に通した。ガスクロマトグラフィーにより、53.2% の MEG 転化率が測定され、EDA、MeOA、PIP、DETA 及び AEEA の表中に記載された割合が得られた。

【0062】

実施例 2：(供給物中での相対的水素量の低下)

MEG 15.2 g/h、アンモニア 42.5 g/h 及び水素 2.7 Nl/h を 200 bar (絶対) の圧力で 180 の温度で、実施例 1 に記載されたと同様に準備された触媒に連続的に通した。ガスクロマトグラフィーにより、43.4% の MEG 転化率が測定され、成分 EDA、DEOA、MeOA、PIP、DETA 及び AEEA の次の表中に記載された割合が得られた。

【0063】

実施例 3：(供給物中への水の添加)

MEG 17.3 g/h、水 22.9 g/h、アンモニア 40.9 g/h 及び水素 2.7 Nl/h を 200 bar (絶対) の圧力で 180 の温度で前記触媒に連続的に通した。ガスクロマトグラフィーにより、40.4% の MEG 転化率が測定され、次の表に記載された成分が得られた。

【0064】

実施例 4：

MEG 15.1 g/h、アンモニア 40.7 g/h 及び水素 16.4 Nl/h を 200 bar (絶対) の圧力で 170 の温度で前記触媒に連続的に通した。ガスクロマトグラフィーにより測定された MEG 転化率並びにそれぞれ実施例 1 に記載された成分の得られた割合を、次の表中に記載した。

【0065】

実施例 5：(2 つの反応器コンセプト)

第 1 の反応器中に、銅、ニッケル、モリブデン及びに酸化ジルコニウムを含有する標準触媒 83 g を充填し、第 2 の直列に接続された反応器中に、上記の本発明による触媒 30 g を充填した。水素を用いた活性化の後に、MEG 14.8 g/h、アンモニア 42.4 g/h 及び水素 14.6 Nl/h を 200 bar (絶対) の圧力で連続的に供給した。第 1 の反応器中での温度は等温的に 150 に調節し、第 2 の反応器は 170 に調節した。ガスクロマトグラフィーにより測定された MEG 転化率は 42.6% であり、その際、実施例 1 に挙げられた成分の次の表中に記載された割合が得られた。

【0066】

比較例：

3.5 mm の直径を有する酸化アルミニウムstrand 上に含浸させた、ルテニウム及びコバルトの他に銅及びニッケルを含有する触媒 25 g を反応器中に充填し、水素で活性化させた。引き続き、MEG 15.0 g/h、アンモニア 40.4 g/h 及び水素 16.2 Nl/h を 200 bar (絶対) の圧力で 200 の温度で前記触媒に連続的に通した。ガスクロマトグラフィーにより 34.4% にすぎない MEG 転化率が測定され、その際

10

20

30

40

50

、EDA 51.3 質量%、MEOA 17.1 質量%、PIP 16.6 質量%、DETA 7.3 質量%、AEEA 2.6 質量%、ジエタノールアミン (DEOA) 0.3 質量% 及び他の成分 (残り) 4.8 質量% が得られた。

【0067】

その試験結果は以下の表にまとめられている。

【表 1】

実施例	温度 (°C)	圧力 (bar)	H <sub>2</sub> (mol H <sub>2</sub> /mol MEG)	負荷量 (kg/l*h)	MV (NH <sub>3</sub> /MEG)	転化率 MEG %
1	180	200	1,5	0,25	10	53,2
2	180	200	0,5	0,25	10	43,4
3	180	200	0,5	0,25	10	40,4
4	170	200	3,0	0,37	10	35,7
5	150-170	200	0,6	0,10	15	42,6
比較例	200	200	3,0	0,12	10	34,4

10

実施例	EDA %	MEOA %	PIP %	DETA %	AEEA %	DEOA %	Rest %	EDA/ PIP
1	47,2	20,0	13,3	5,7	6,7	1,3	5,7	3,6
2	57,0	21,9	8,6	4,2	4,6	0,6	3,1	6,6
3	55,5	26,8	6,3	3,7	4,5	0,8	2,4	8,8
4	30,1	41,6	6,5	3,3	8,8	5,2	4,4	4,6
5	49,5	29,0	6,8	3,9	5,7	1,7	3,4	7,3
比較例	51,3	17,1	16,6	7,3	2,6	0,3	4,8	3,1

20

30

【0068】

この試験結果は、本発明による触媒 (実施例 1 ~ 5) の使用の場合に、比較例と比較して EDA / PIP 比が高められていることが示される。この MEG 転化率による前記 EDA / PIP 比の公知の依存性が、実施例 1 が他の実施例と比べて比較的悪い結果を説明する。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 7 C 215/08	(2006.01)	C 0 7 C 215/08	
C 0 7 C 213/02	(2006.01)	C 0 7 C 213/02	
C 0 7 C 211/14	(2006.01)	C 0 7 C 211/14	
C 0 7 B 61/00	(2006.01)	C 0 7 B 61/00	3 0 0

(74)代理人 100135633  
弁理士 二宮 浩康

(74)代理人 100114890  
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(72)発明者 フンター ファン カウエンベルヘ  
ベルギー国 テムズ ルペルモンデストラート 3 3

(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ッセ 2

(72)発明者 ブラム ヴィレム ホッファー  
ドイツ連邦共和国 ハイデルベルク ヴェルダーシュトラッセ 1 7

(72)発明者 トーマス クルーク  
ドイツ連邦共和国 ヴォルムス アム キルシュベルク 5

(72)発明者 カリン ピッケネッカー  
ドイツ連邦共和国 ランペルトハイム ストルヒエンヴェーク 3 ベー

(72)発明者 フランク - フリードリッヒ パーペ  
ドイツ連邦共和国 クラインニーデスハイム フライヘル - フォン - ガーゲルン - シュトラッセ  
2 4

(72)発明者 エッケハルト シュヴァーブ  
ドイツ連邦共和国 ノイシュタット ベルヴァルトシュタインシュトラッセ 4

審査官 今井 周一郎

(56)参考文献 米国特許第 0 3 2 7 0 0 5 9 ( U S , A )  
特開昭 6 0 - 0 8 4 1 4 3 ( J P , A )  
特開平 0 4 - 2 2 1 3 5 0 ( J P , A )  
特開昭 6 1 - 2 8 9 0 6 5 ( J P , A )  
特開昭 5 9 - 1 3 0 8 3 9 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 0 5 / 0 1 4 5 2 3 ( W O , A 1 )  
米国特許第 0 3 7 6 6 1 8 4 ( U S , A )  
特開昭 5 6 - 0 4 6 8 4 7 ( J P , A )  
特開平 1 0 - 1 7 4 8 7 4 ( J P , A )  
特開平 1 0 - 1 7 4 8 7 5 ( J P , A )  
特表 2 0 0 9 - 5 1 0 0 1 9 ( J P , A )  
特開昭 6 1 - 2 7 5 2 5 2 ( J P , A )  
特開平 1 1 - 1 3 0 7 2 2 ( J P , A )  
BARNES, CHARLES M. , INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY PRODUCT RESEARCH AND DEVELOPMEN  
T , 1 9 8 1 年 , V20 N2 , P399-407

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07C 209/16  
C07C 211/09  
C07C 211/14

C07C 213/02  
C07C 215/08