

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3803771号

(P3803771)

(45) 発行日 平成18年8月2日(2006.8.2)

(24) 登録日 平成18年5月19日(2006.5.19)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 211/05 (2006.01)

C O 7 C 211/05

C O 7 C 209/86 (2006.01)

C O 7 C 209/86

請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平8-312873	(73) 特許権者	000002901
(22) 出願日	平成8年11月8日(1996.11.8)		ダイセル化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開平10-139738		大阪府堺市堺区鉄砲町1番地
(43) 公開日	平成10年5月26日(1998.5.26)	(74) 代理人	100101362
審査請求日	平成14年11月18日(2002.11.18)		弁理士 後藤 幸久
		(74) 代理人	100136397
			弁理士 壬生 優子
		(72) 発明者	辻 康雄
			広島県大竹市玖波6-8-2
		審査官	守安 智
		(56) 参考文献	特開昭52-144607(JP, A)
			特公昭39-004064(JP, B1)
			)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチルアミン類の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水素雰囲気下、触媒を用いてエタノールとアンモニアを反応させて得た水、アンモニア、エタノール、モノエチルアミン、ジエチルアミンおよびトリエチルアミンを含む反応生成混合物から、各アミンを分離するエチルアミン類の製造に際し、該反応生成混合物からアンモニア、モノエチルアミン、ジエチルアミンを分離した後、水、エタノールおよびトリエチルアミンを含む混合物を第1塔で蒸留し、塔底部からエタノールと水を排出させ、塔頂部から留出する水、トリエチルアミン、一部エタノールを含む留出液をデカンターで上層と下層に分液し、下層液は第1塔へ循環し、上層液は第2塔で蒸留して塔頂からの留出液を前記デカンターへ循環させ、塔底部からトリエチルアミンを得るアミンの分離工程において、デカンターの上層液の一部をエタノールとアンモニアの反応系へ循環することを特徴とするエチルアミン類の製造方法。

【請求項2】

請求項1記載のエタノールに代えてアセトアルデヒドを用いることを特徴としたエチルアミン類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エタノールまたはアセトアルデヒドとアンモニアを反応させアミン類を製造する際のエチルアミン反応粗液から、アミン類を分離精製する工程に関するものである。

10

20

【0002】

【従来の技術】

モノエチルアミン、ジエチルアミンおよびトリエチルアミン等のエチルアミン類を製造する方法として、触媒を用いてアセトアルデヒド、アンモニアおよび水素を反応させるアルデヒド法、また前記アルデヒドの代わりにエチルアルコールを用いるエチルアルコール法が知られている。これらの方法で得られるアミン類の精製プロセスは、本質的には同じと言える。粗反応生成混合物からアンモニア、モノエチルアミン、ジエチルアミンを分離した後の、水、エタノールおよびトリエチルアミン含有混合物の分離は、通常図1の実線で示したフローで行われていた。即ち、水、エタノールおよびトリエチルアミン含有混合物である仕込み液はラインAを経て第1塔に供給され、この塔では塔底からエタノールが水

10

とともに排出される（ラインE）とともに、塔頂からは水との共沸でトリエチルアミン、一部エタノールがラインBから留出される。留出液はデカンターへ送液され、ここで上層（トリエチルアミンに富んだ層）と下層（水層）に分液する。

デカンター上層はラインDを経て第2塔へ供給され、第2塔塔底からラインGとして粗トリエチルアミンを得ることが出来る。デカンター上層に溶解している水、エタノールは第2塔の塔頂へたき上げられラインFを経て再びデカンターへリサイクルされることで、他の中間沸点化合物と共に粗トリエチルアミン中へ混入することを防止している。

【0003】

ラインGで得られる粗トリエチルアミンは高純度であればそのまま製品化される。また、高沸点不純物の含有量が多い場合はさらに高沸点留分を除去して製品化される。高沸点留分を除去する方法としては、第2塔の塔底に近い箇所からのベーパーサイドカットによって製品を得ることもできる。

20

例えば、特公昭61-26535号公報においては、デカンテーションで得られた上層液を蒸留して塔底生成物としてトリエチルアミンを取り出し、塔頂生成物はデカンテーション装置へ戻すことが記載されている。また、特公平2-34937号公報では、トリエチルアミン、ジエチルアミン、エタノール、水の混合物を多段液液抽出してトリエチルアミンに富む抽出物を得ることを特徴としているが、その具体例の説明においては、得られたトリエチルアミンに富む抽出物は蒸留によって側流として製品化され、塔頂留分は抽出器へ循環されている。

30

【0004】

このように、従来のプロセスでは基本的にはジエチルアミンとトリエチルアミンの中間に沸点を持つような化合物については、一部は第1塔の塔底から排出されるが、大部分はデカンター上層に蓄積していた。このような中間沸点化合物は反応で副生するものであり、通常はその生成量が微量なため、例えば、トリエチルアミン製造量が少ない場合やトリエチルアミン製造期間が短い場合には、デカンターでの蓄積濃度が大きくなり、問題になることはない。

【0005】

しかしながら、近年トリエチルアミンの需要が急速に増加してきていることから、アミン類をトリエチルアミン優位で製造することが要求されている。そして、アミン類をトリエチルアミン優位で製造する場合には、中間沸点成分蓄積濃度が高くなり、最終的にはデカンターの分液不良を引き起こしたり、分液不良を起こす前に、デカンター蓄積不純物が第2塔の塔底に落ちてしまい、トリエチルアミンへの混入を引き起こすことがある。

40

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、エチルアミン類の製造工程中の特にトリエチルアミンの分離工程においてジエチルアミンとトリエチルアミンの沸点の中間の沸点を有する中間沸点成分がデカンターへ蓄積するのを一定範囲内に抑えることにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

50

本発明者らは、上気課題を解決するために、鋭意検討した結果、デカンター上層液の一部を系外に抜き取り、さらに抜き取った上層液を反応系の反応器へ循環することで、中間沸点成分がデカンターに蓄積するのを一定範囲に抑えることができることを見出し、本発明を完成するに至った。従来のプロセスでは、デカンター上層液の抜き取りは実施されていなかった。

すなわち本発明は、水素雰囲気下、触媒を用いてエタノールとアンモニアを反応させて得た水、アンモニア、エタノール、モノエチルアミン、ジエチルアミンおよびトリエチルアミンを含む反応生成混合物から、各アミンを分離するエチルアミン類の製造工程中、該反応生成混合物からアンモニア、モノエチルアミン、ジエチルアミンを分離した後、水、エタノールおよびトリエチルアミンを含む混合物を第1塔で蒸留し、塔底部からエタノールと水を共に排出させ、塔頂部からは水、トリエチルアミン、一部エタノールを留出させ、この留出液をデカンターで上層と下層に分液し、上層液は第2塔で蒸留して塔頂からの留出液は前記デカンターへ循環させ、塔底部からトリエチルアミンを得るアミンの分離工程において、デカンターの上層液の一部を反応系へ循環することを特徴とするエチルアミン類の製造方法を提供する。

10

【0008】

デカンターに蓄積される成分は、基本的にはジエチルアミンとトリエチルアミンの沸点の中間に沸点を有する化合物であるが、本発明者等がデカンター組成を分析した結果、*n*-ブチルアミン、セカンダリーブチルアミン、*N*-エチルイソプロピルアミンなどが主な化合物であることが分かった。デカンター上層液を反応系へ循環することで、これらの化合物はそれぞれさらにエタノールが付加したエチルブチルアミン、ジエチルブチルアミン、エチルセカンダリーブチルアミン、ジエチルイソプロピルアミンなどのより高沸点を有する化合物に転化することが明らかになった。デカンターに蓄積するような中間沸点を有する化合物を反応系へ供給することで、反応器においてさらに高級アミン化もしくはアミン転換反応が生じて高沸点化合物に転化することを明らかにし、本発明を完成したのである。

20

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳しく説明する。

本発明の具体例を図1に基づいて説明する。尚、図1は主要な装置の概略のみを示している。反応系（図示せず）で得られた粗反応生成物からアンモニア、モノエチルアミン、ジエチルアミンを分離した後の、水、エタノール、トリエチルアミンおよび微量の副生物を含む仕込み液は、ラインAを経てエタノールを除去する目的の第1塔に供給される。ここで、微量の副生物の主なものは、*n*-ブチルアミン、セカンダリーブチルアミン、*N*-エチルイソプロピルアミン、エチルブチルアミン、ジエチルブチルアミン、エチルセカンダリーブチルアミン、ジエチルイソプロピルアミン等の化合物が挙げられる。

30

【0010】

第1塔は通常、常圧、塔頂温度70～80℃、塔底温度95～105℃で運転され、塔頂部から水を仕込んで抽出蒸留することで塔底から、ほぼ全量のエタノールを水とともにラインEから排出する。この際、ラインAから持ち込まれた副生物の一部も塔底から排出される。塔底から排出されたエタノール水溶液は、次の蒸留塔（図示せず）においてエタノールを回収され、回収されたエタノールは反応系へ再供給される。

40

【0011】

第1塔の塔頂留出液はラインBを経てデカンターへ供給される。留出液の組成は水とトリエチルアミン、少量のエタノールならびに副生物の残部である。第1塔において塔頂から仕込まれる水の量が少ないと抽出効率が悪くなるため、エタノールの塔底からの排出量が減少しデカンターに蓄積されてデカンターでの分液性を悪くする。このため、一定量以上の水仕込み量が必要となるが、仕込量が多くなると第1塔での必要加熱蒸気量が増加するし、次工程での塔底液からエタノールを回収するための蒸留塔においても蒸気使用量が増加して用役使用率が悪化するため経済的ではない。従って、通常第1塔の塔頂から仕込ま

50

れる水の量は、第1塔へ仕込まれる水、エタノール、トリエチルアミンおよび微量の副生物を含む仕込み液量の約0.3～1.0倍（重量比）が好ましい。

【0012】

デカンターでは、上層（トリエチルアミン層）5bと下層（水層）5aに分液される。デカンターは通常、常圧、温度50～90℃、好ましくは60～75℃で運転される。トリエチルアミンと水は約20℃以下になると均一となることから、デカンターでの分液性を維持しながら安定運転するためには比較的高温で運転する必要がある。少量のトリエチルアミン、エタノールと微量の副生物と大部分の水からなるデカンター下層液はラインCを経て第1塔に供給して処理される。デカンター上層液はラインDを経て第2塔へ供給される。デカンター上層液組成は、少量の水、少量のエタノールと副生物の残部およびトリエチルアミンである。先に述べた副生物はデカンターでは上層に多く分配されるため、その大部分はラインDを経て第2塔へ供給されることになる。

10

【0013】

第2塔も通常、常圧、塔頂温度80～90℃、塔底温度90～100℃で運転される。第2塔の蒸留塔の目的は、水、エタノールとトリエチルアミンを分離することである。塔頂へは水、エタノール、副生物とともにトリエチルアミンがたき上げられ、ラインFによりコンデンサー（図示せず）を経てデカンターに供給される。塔底からは、微量の水、微量のエタノール、微量の副生物とトリエチルアミンがラインGを経て取り出される。本蒸留塔では水、エタノール、デカンター蓄積成分が出来るだけ塔底に落ちてこないように運転する必要があり、蒸留塔のたき上げ量をコントロールして運転する。

20

【0014】

しかしながら、デカンター上層液の抜き取り（点線H）を実施しない場合は、デカンターに副生物が蓄積してくる。蓄積物の濃度が上昇すれば、最終的には第2塔の塔底からトリエチルアミンと一緒に抜き取られる副生物濃度も上昇する。ある程度の濃度までは、用役使用率を犠牲にして蒸留塔のたき上げを増加して副生物が塔底に落ちないように運転することが可能であるが、副生物の蓄積が無くなるわけではないので、結局副生物は高濃度でトリエチルアミンに混入することになる。

【0015】

これに対して、本発明における点線Hのごとく、トリエチルアミンに富んだ組成であるデカンター上層液の一部を反応系へ供給する場合は、中間沸点成分である副生物は反応器でより高い沸点を有する化合物に転化するため、デカンターへの蓄積を抑えることができる。ラインHからのデカンター上層液の抜き取り量は、蒸留塔内温度を監視しながらその量を調節する。抜き取り量が少ない場合は、副生物の蓄積により蒸留塔内温度の低下、即ちラインG、トリエチルアミンへの副生物濃度の増加をまねく。上層抜き取り量が多すぎる場合は、反応系への供給量が増加するため、反応器での負荷の増大、用役使用量の増加につながるため経済性を損なう結果をもたらす。通常、抜き取り量は第2塔への循環量の約10～20重量％が好ましい。

30

【0016】

勿論、第2塔の後工程において粗トリエチルアミン精製のための脱低沸塔が設置されていれば、粗トリエチルアミン中の副生物濃度に依らず純度の高いトリエチルアミン製品を得ることができるのであるが、設備費が高くなるのは避けられない。これに対して、本発明においては単にデカンター上層液の一部を反応系へ供給するだけでトリエチルアミン低沸不純物が除去されるため、後工程での脱低沸塔は不要となるため経済性のメリットは大きい。

40

【0017】

また、エチルアルコールの代わりに、アセトアルデヒドを用いるアルデヒド法によるエチルアミン類の製造方法においても、エチルアミン類の生成物、中間沸点成分の副生物はアルコール法の場合とほぼ同じである。アセトアルデヒドは全量反応し、副生物としてエチルアルコールが生成することから、製造装置、アミン類の分離についても前記のアルコール法が適用できる。

50

【0018】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0019】

(実施例1)

図1に示す工程に従って操作を行った。原料エタノールを180g/時の速度で供給して得られた反応粗液から、アンモニア、モノエチルアミン、ジエチルアミンを分離除去した仕込み液Aを第1塔に供給した。仕込み液Aの組成は、トリエチルアミン(36.5重量%) (以下、%は重量%を表す)、エチルアルコール(13.8%)、水(49.7%)で、その流量は260g/時であった。第1塔ではエチルアルコールを分離するため、塔頂から水650g/時を仕込んで運転した。ラインEを経て塔底からは、エタノール(4.4%)、水(95.6%)の混合物が815g/時で抜き取られた。

デカンター上層液(ラインH)は20g/時で抜き取り、反応系へ供給しながら運転した。第2塔の塔底からは、トリエチルアミン(99.9%)、水(0.04%)の混合物が75.5g/時で抜き取られた。

7日間運転を継続して、その間のデカンター上層の微量副生物の濃度変化を分析した結果を表1に示す。デカンターでの副生物濃度は安定しており、副生物の蓄積が抑えられることが分かる。

【0020】

【表1】

表1

デカンター上層 微量副生物	第1日	第3日	第7日
N-エチルイソプロピルアミン	0.43 ^{*1}	0.52	0.45
セカンダリーブチルアミン	0.02	0.02	0.03
n-ブチルアミン	0.04	0.03	0.03
ジエチルイソプロピルアミン	0.07	0.08	0.07
エチルセカンダリーブチルアミン	0.01	0.02	0.01
ジエチルブチルアミン	0.02	0.03	0.03

*1 重量%

【0021】

(比較例1)

デカンター上層液(ラインH)からの抜き取りを行わなかった以外は、実施例1と同様に運転を実施し、同じくその間のデカンター上層液中の微量副生物の濃度変化を分析した。結果を表2に示した。

実施例 1 に比べると、デカンターでの濃度が徐々に上昇していることが分かり、高沸点化合物もほとんど認められない。

【0022】

【表 2】

表 2

デカンター上層 微量副生物	第 1 日	第 3 日	第 7 日
N-エチルイソプロピルアミン	0. 7 6 * ¹	2. 6 7	3. 8 6
セカンダリーブチルアミン	0. 0 3	0. 0 8	0. 1 5
n-ブチルアミン	0. 0 6	0. 1 5	0. 2 0
ジエチルイソプロピルアミン	0. 0 1	0. 0 1	0. 0 1
エチルセカンダリーブチルアミン	ND	ND	ND
ジエチルブチルアミン	ND	ND	ND

*¹ 重量%

【0023】

【発明の効果】

本発明における点線 Hのごとく、トリエチルアミンに富んだ組成であるデカンター上層液の一部を反応系へ供給することにより、中間沸点成分である副生物は反応器でより高い沸点を有する化合物に転化するため、デカンターへの蓄積を抑えることができる。また、後工程での脱低沸塔が不要となるため、経済性のメリットは大きい。

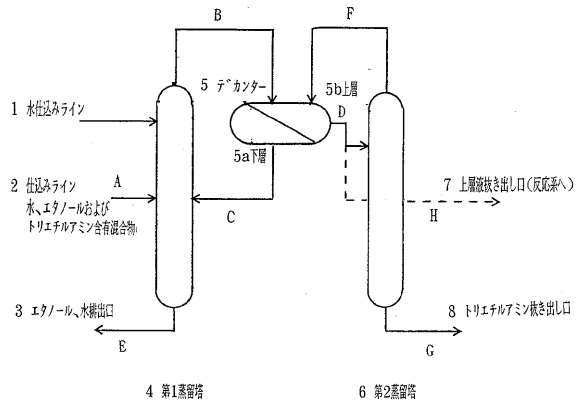
【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明のエチルアミン類の製造方法に使用できるトリエチルアミンの分離プロセスの一例である。

【符号の説明】

- 1 水仕込みライン
- 2 水、エタノールおよびトリエチルアミン含有混合物の仕込みライン
- 3 エタノール、水排出口
- 4 第 1 蒸留塔
- 5 デカンター
- 5 a 下層
- 5 b 上層
- 6 第 2 蒸留塔
- 7 上層液抜き出し口（反応系へ）
- 8 トリエチルアミン抜き出し口

【図 1】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C211/00-65

C07C209/00-90