

明 細 書

発明の名称：

トリアルキルアミンの精製方法、トリアルキルアミンの製造方法及び組成物

技術分野

[0001] 本開示は、ゼオライトを用いたトリアルキルアミンの精製方法、トリアルキルアミンの製造方法及び組成物、特にトリエチルアミンの精製方法、トリエチルアミンの製造方法、及びトリエチルアミンを含む組成物、並びに、トリメチルアミンの精製方法、トリメチルアミンの製造方法、及びトリメチルアミンを含む組成物に関する。

背景技術

[0002] 有機アミンの１つであるトリエチルアミンの粗体中には、不純物としてジエチルアミン等が含まれていることがある。医薬品製造工程や半導体デバイス製造工程では、使用する原料の純度が高いことが好ましく、トリエチルアミンを精製する方法として、塩化アセチル等のアミド化剤を用いて不純物をアミド化して除去容易な化合物へ変換し、アミド化物を温水で抽出したあと精留する方法が報告されている（例えば、特許文献１）。

[0003] 特許文献１に開示の方法では、不純物をアミド化して抽出してから精留するという複数の操作、工程が必要であり、アミド化剤のような添加物を使用することなく、より簡便なトリエチルアミンの精製方法が求められている。

[0004] また有機アミンの別の一例であるトリメチルアミンの粗体中には、不純物として１０００体積ｐｐｍ程度のジメチルアミンが含まれていることがある。トリメチルアミンとジメチルアミンは蒸気圧が近く、共沸となるため、蒸留ではジメチルアミンの濃度を４００～５００体積ｐｐｍ程度までしか低減することができない。

[0005] 近年、有機アミンの粗体中に含まれる不純物を除去する方法として、合成ゼオライトを用いる方法が提案されている。

特許文献2では、平均直径が0.3 nm又は0.4 nmの細孔を有する合成ゼオライトを用いて、モノメチルアミンに含まれる低沸点不純物を除去する精製装置が開示されている。除去する低沸点不純物としては、水素、酸素、窒素、一酸化炭素、二酸化炭素及びメタンが挙げられている。更に特許文献2では、平均直径が0.5 nmの細孔を有する合成ゼオライトを用いて、水分及び炭化水素を吸着することが開示されている。

[0006] 特許文献3では、3 A又は4 Aのゼオライトを用いてトリメチルアミン含有ガス中の水及びアンモニアを除去し、5 Aのゼオライトを用いてモノメチルアミン及び窒素を除去する、トリメチルアミンの精製方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特公昭53-015045号公報（特許第934266号公報）
特許文献2：特開2016-150926号公報（特許第6441116号公報）
特許文献3：米国特許第8,664,446号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献3では、合成ゼオライトを用いてモノメチルアミンを除去する方法が開示されているが、合成ゼオライトを用いてジエチルアミン、エチルプロピルアミン、エチルイソプロピルアミン、ジメチルアミンが除去されることは記載されておらず、従って、ジエチルアミン、エチルプロピルアミン、エチルイソプロピルアミン、ジメチルアミンが除去されることはこれまで知られていない。

[0009] 本開示は、上記課題に鑑み、粗トリアルキルアミン中のジメチルアミン、ジエチルアミン、エチルプロピルアミン、エチルイソプロピルアミンの濃度を低減させる新規な方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、鋭意検討の結果、不純物を含む粗トリアルキルアミンをゼオライトに接触させることにより、粗トリアルキルアミン中のジメチルアミン、ジエチルアミン、エチルプロピルアミン、エチルイソプロピルアミンの濃度を低減することができることを見出し、本開示を完成させるに至った。

[0011] 具体的には、本開示の第1のトリアルキルアミンの精製方法は、ジエチルアミン、エチルプロピルアミン及びエチルイソプロピルアミンからなる群から選択される少なくとも一つを不純物として含む粗トリアルキルアミンをゼオライトに接触させ、上記粗トリアルキルアミン中のジエチルアミン、エチルプロピルアミン及びエチルイソプロピルアミンからなる群から選択される少なくとも一つの濃度を上記ゼオライト接触前よりも低減させることを特徴とする。

本開示の第1のトリアルキルアミンの精製方法によれば、添加物を使用した煩雑な工程を必要とせず、簡便な操作でジエチルアミン、エチルプロピルアミン及びエチルイソプロピルアミンを除去してトリアルキルアミンの純度を高くすることができる。

[0012] 本開示の第2のトリアルキルアミンの精製方法は、少なくともジメチルアミンを不純物として含む粗トリアルキルアミンを直径0.2～0.6 nmの細孔を有するゼオライトに接触させ、上記粗トリアルキルアミン中のジメチルアミン濃度を上記ゼオライト接触前よりも低減させることを特徴とする。

本開示の第2のトリアルキルアミンの精製方法によれば、添加物を使用した煩雑な工程を必要とせず、簡便な操作でジメチルアミンを除去してトリアルキルアミンの純度を高くすることができる。

[0013] 本開示のトリアルキルアミンの製造方法は、粗トリアルキルアミンを合成する工程と、上記の精製方法を用いて上記粗トリアルキルアミンを精製する工程とを行うことを特徴とする。

本開示のトリアルキルアミンの製造方法によれば、簡便な操作で純度が高いトリアルキルアミンを製造することができる。

[0014] 本開示の第1の組成物は、トリアルキルアミンを99.9 GC面積%以上、ジエチルアミンを1 GC面積ppm以上、150 GC面積ppm以下含むことを特徴とする。

本開示の第2の組成物は、トリアルキルアミンを99.9 GC面積%以上、エチルプロピルアミンを1 GC面積ppm以上、150 GC面積ppm以下含むことを特徴とする。

本開示の第3の組成物は、トリアルキルアミンを99.9 GC面積%以上、エチルイソプロピルアミンを1 GC面積ppm以上、20 GC面積ppm以下含むことを特徴とする。

なお、GC面積%、GC面積ppmとは、GC（ガスクロマトグラフ）によって得られたピークの合計面積のうち、定量目的成分の面積の割合を表示した値である。

本開示の第4の組成物は、トリアルキルアミンを99.9重量%以上、ジメチルアミンを50体積ppm以上、400体積ppm以下含むことを特徴とする。

本開示の第5の組成物は、トリアルキルアミンを99.9重量%以上、ジメチルアミンを10体積ppm以下含むことを特徴とする。

本開示の第1～第5の組成物であれば、原料の純度が高いことが要求される医薬品製造工程や半導体製造工程においても使用することが可能である。

発明の効果

[0015] 本開示のトリアルキルアミンの精製方法により、添加剤を用いず簡便な操作で粗トリアルキルアミン中の不純物を除去してトリアルキルアミンの濃度を高めることができ、医薬品製造工程や半導体製造工程においても使用することが可能な、極めて純度が高いトリアルキルアミンを供給することができる。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本開示について詳細に説明するが、以下に記載する構成要件の説明は本開示の実施形態の一例であり、これらの具体的内容に限定はされない。そ

の要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

[0017] <第1のトリアルキルアミンの精製方法>

本開示の第1のトリアルキルアミンの精製方法は、ジエチルアミン、エチルプロピルアミン及びエチルイソプロピルアミンからなる群から選択される少なくとも一つを不純物として含む粗トリアルキルアミンをゼオライトに接触させ、上記粗トリアルキルアミン中のジエチルアミン、エチルプロピルアミン及びエチルイソプロピルアミンからなる群から選択される少なくとも一つの濃度を上記ゼオライト接触前よりも低減させることを特徴とする。

[0018] 本開示の精製方法で用いるゼオライトは、モレキュラーシーブ（分子篩）とも呼ばれる結晶性アルミノケイ酸塩であり、合成ゼオライト、人工ゼオライト、天然ゼオライトに分類される。本開示の精製方法においては、合成ゼオライト、人工ゼオライト、天然ゼオライトのいずれも用い得るが、純度が高い合成ゼオライトを用いることが好ましい。

本開示において、上記ゼオライトとしては、直径0.2～1.2 nm、又は、直径3～12 Åの細孔を有するゼオライトが好ましい。ゼオライトの細孔の直径が上記の範囲外であると、粗トリエチルアミン中の不純物を低減する効果が小さくなる場合がある。

[0019] 直径0.2～1.2 nmの細孔を有する合成ゼオライトとしては、3A型、4A型、5A型又は13X型の合成ゼオライトが好適である。なお、3A型、4A型又は5A型の合成ゼオライトにおける「A」とは、Å（オングストローム）のことを表す。13X型の合成ゼオライトの細孔は、直径1.0 nm又は10 Åである。

3A型の合成ゼオライトは、細孔径が0.3 nmであり、直径が0.3 nmまでの分子を通過させることができる。4A型の合成ゼオライトの細孔径は0.35 nmであるが、通常の操作温度において、空洞内に入ってくる分子の伸縮と運動エネルギーのため、直径0.4 nmまでの分子を通過させることができる。また、5A型の合成ゼオライトについても、その細孔径は0.42 nmであるが、同様の理由により、直径が0.5 nmまでの分子を通過

させることができる。また、13X型の合成ゼオライトは、その細孔径は1.0 nmであり、直径1.0 nmまでの分子を通過させることができる。

ここで、3A型、4A型、5A型又は13X型の合成ゼオライトの、通過できる分子の直径（吸着口径）の範囲を以下、明記する。

3A型 0.3 nm以下

4A型 0.4 nm以下

5A型 0.5 nm以下

13X型 1.0 nm以下

[0020] 3A型、4A型、5A型、13X型の合成ゼオライトとしては、具体的には、ユニオン昭和社製のモレキュラーシーブ3A、モレキュラーシーブ4A、モレキュラーシーブ5A、モレキュラーシーブ13X；富士フィルム和光純薬社製のモレキュラーシーブス3A、モレキュラーシーブス4A、モレキュラーシーブス5A、モレキュラーシーブス13X等を用い得る。

[0021] 本開示において、ゼオライトとしては、直径0.8～1.2 nmの細孔を有するゼオライトがより好ましく、直径0.9～1.1 nmの細孔を有するゼオライトが更に好ましい。

ゼオライトの細孔の直径が0.8～1.2 nmであると、粗トリアルキルアミン中のジエチルアミン、エチルプロピルアミン、エチルイソプロピルアミンを低減する効果が高い。本開示において、ゼオライトとしては、13X型の合成ゼオライトが特に好ましい。

本開示の精製方法で用いるゼオライトの形状は特に限定されず、ビーズ状、ペレット状、パウダー状等のいずれでもよいが、ビーズ状、ペレット状のものが化学工業プラントで用い易く好ましい。

[0022] 本開示の精製方法で用いるゼオライトは、購入したものをそのまま用いることもできるが、粗トリアルキルアミンを接触させる前に乾燥させることが好ましい。乾燥条件としては、100℃以上で1時間以上が好ましく、100～150℃で1～2時間がより好ましい。

- [0023] 粗トリアルキルアミンをゼオライトに接触させる方法は特に限定されず、粗トリアルキルアミンを貯留する容器等にゼオライトを添加して放置する方法（浸漬法）、ゼオライトをカラムや充填塔等に充填し、粗トリアルキルアミンをカラムや充填塔に流通させてゼオライトに流通接触させる方法（カラム法）等が挙げられる。本開示の精製方法においては、簡便であることから浸漬法が好ましい。
- [0024] 上記トリアルキルアミンとしては、3つのアルキル基が炭素数1～4のアルキル基であるアミンが挙げられる。トリアルキルアミンにおける炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基及び*t*-ブチル基が挙げられる。トリアルキルアミンの3つのアルキル基は、それぞれが異なる基であってもよいし、同じ基であってもよいが、全て同じ基であることが好ましい。
- 上記トリアルキルアミンとしては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ*n*-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリブチルアミン、トリイソブチルアミン及びトリ*t*-ブチルアミンが挙げられる。
- [0025] 粗トリアルキルアミンをゼオライトに接触させる条件は特に限定されず、例えば、0～80℃、30秒～24時間である。粗トリアルキルアミンが粗トリエチルアミンである場合、好ましくは、10℃以上40℃以下である。粗トリエチルアミンは常温常圧で液体であり、液体状態の粗トリエチルアミンを、10℃以上40℃以下の条件下で、ゼオライトに接触させることがより好ましい。
- [0026] 本開示の第1のトリアルキルアミンの精製方法は、トリエチルアミンの精製に好適である。本開示の精製方法で精製する対象の一つである粗トリエチルアミンは、ジエチルアミン、エチルプロピルアミン及びエチルイソプロピルアミンの少なくとも1つを不純物として含むトリエチルアミンである。粗トリエチルアミンは、トリエチルアミンを従来公知の方法で合成して得られたものであってもよいし、購入したものであってもよく、入手方法は特に限定されない。トリエチルアミンを合成する方法としては、例えば、触媒を用い

てアセトアルデヒド、アンモニア及び水素を反応させるアセトアルデヒド法、上記アセト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等が挙げられる。

[0027] 粗トリアルキルアミンは、ジエチルアミン、エチルプロピルアミン及びエチルイソプロピルアミン以外の他の不純物を含んでいてもよく、他の不純物としては、モノエチルアミン、アセトアルデヒド、エチルアルコール、水素、酸素、窒素、一酸化炭素、二酸化炭素、メタン、アンモニア、水等が挙げられる。

[0028] 粗トリアルキルアミンは、トリアルキルアミンを99GC面積%以上含むことが好ましく、99.5GC面積%以上含むことがより好ましい。

粗トリアルキルアミンは、少なくともジエチルアミンを不純物として含み、ジエチルアミンを150GC面積ppmを超えて含むことが好ましい。より好ましくは、150GC面積ppmを超えて、250GC面積ppm以下である。

粗トリアルキルアミンは、エチルプロピルアミンを150GC面積ppmを超えて含むか、又は、エチルイソプロピルアミンを20GC面積ppmを超えて含むことが好ましい。より好ましくは、エチルプロピルアミンを150GC面積ppmを超えて、250GC面積ppm以下含み、エチルイソプロピルアミンを20GC面積ppmを超えて、30GC面積ppm以下含む。粗トリアルキルアミン中のジエチルアミンの濃度、エチルプロピルアミンの濃度、エチルイソプロピルアミンの濃度が上記の値より大きい場合、本開示の精製方法で処理する前に蒸留等の方法を用いてこれらの不純物を除去しておくことが考えられる。

[0029] 本開示の精製方法では、粗トリアルキルアミンをゼオライトに接触させ、粗トリアルキルアミンに含まれるジエチルアミン、エチルプロピルアミン及びエチルイソプロピルアミンの少なくとも1つの濃度をゼオライト接触前よりも低減させることができる。

[0030] 本開示の精製方法では、ゼオライト接触後の各成分の好ましい濃度は以下の

通りである。

トリアルキルアミンの純度は、99.9 G C面積%以上であることが好ましく、99.95 G C面積%以上であることがより好ましい。

トリアルキルアミン中のジエチルアミンは、150 G C面積ppm以下であることが好ましく、100 G C面積ppm以下であることがより好ましい。

トリアルキルアミン中のエチルプロピルアミンは、150 G C面積ppm以下であることが好ましく、100 G C面積ppm以下であることがより好ましい。

トリアルキルアミン中のエチルイソプロピルアミンは、20 G C面積ppm以下であることが好ましく、15 G C面積ppm以下であることがより好ましい。

本開示の精製方法は、ジエチルアミン、エチルプロピルアミン及びエチルイソプロピルアミン以外の不純物の濃度を低減することも可能である。

[0031] <第2のトリアルキルアミンの精製方法>

以下では、第2のトリアルキルアミンの精製方法について詳細を説明する。

ここでは第1のトリアルキルアミンの精製方法と異なる点のみを説明し、共通する内容については説明を省略する。

[0032] 本開示の第2のトリアルキルアミンの精製方法は、少なくともジメチルアミンを不純物として含む粗トリアルキルアミンを直径0.2~0.6 nmの細孔を有するゼオライトに接触させ、上記粗トリアルキルアミン中のジメチルアミン濃度を上記ゼオライト接触前よりも低減させることを特徴とする。

第2のトリメチルアミンの精製方法において、ゼオライトとしては、直径0.2~0.6 nmの細孔を有するゼオライトを用いる必要がある。ゼオライトの細孔の直径が0.2 nm未満であるか、0.6 nmを超えると、粗トリアルキルアミン中のジメチルアミン濃度の低減効果が小さくなる。直径0.2~0.6 nmの細孔を有する合成ゼオライトとしては、3A型、4A型又は5A型の合成ゼオライトが好適である。

[0033] 本開示の精製方法で用いるゼオライトは、購入したものをそのまま用いるこ

ともできるが、粗トリアルキルアミンを接触させる前に乾燥させることが好ましい。乾燥条件としては、 1 kPa 以下、 150°C 以上で30分以上が好ましく、 1 kPa 以下、 $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、 $30\sim 60$ 分がより好ましい。

[0034] 粗トリアルキルアミンをゼオライトに接触させる方法は特に限定されないが、不純物であるジメチルアミンを除去する効果が高いこと、短時間で精製が行える点でカラム法が好ましい。しかしながら、粗トリアルキルアミン中のジメチルアミンの濃度が高い場合は、カラム法を行う前に静置法を行い、ジメチルアミンの濃度を一定まで低減してからカラム法を行う等、静置法とカラム法とを組み合わせで行うこともできる。

[0035] 特に粗トリアルキルアミンが粗トリメチルアミンである場合、粗トリメチルアミンをゼオライトに流通接触させる温度及び圧力条件は、 $20\sim 30^{\circ}\text{C}$ 、大気圧以上が好ましい。圧力条件は、 $150\sim 200\text{ kPa}$ がより好ましい。粗トリメチルアミンをゼオライトに流通接触させる時間は、 $50\sim 200$ 秒が好ましい。 50 秒未満であると、ジメチルアミンが充分除去されない場合がある。一方、 200 秒を超えて流通接触させても、ジメチルアミンを除去する効果が上がらない場合がある。粗トリメチルアミンをゼオライトに流通接触させる時間は、 $100\sim 150$ 秒がより好ましい。本開示の第2のトリアルキルアミンの精製方法は、トリメチルアミンの精製に好適である。

[0036] 第2のトリアルキルアミンの精製方法において、好ましい態様は、気体状態の粗トリメチルアミンを、 $20\sim 30^{\circ}\text{C}$ 、大気圧以上の条件下で、ゼオライトに 100 秒以上流通接触させることである。

[0037] 粗トリメチルアミンをゼオライトに流通接触させる場合、粗トリメチルアミンの線速度は、 $0.001\sim 0.1\text{ m/sec}$ が好ましい。より好ましくは $0.01\sim 0.1\text{ m/sec}$ である。

[0038] 本開示の精製方法で精製する対象の一つである粗トリメチルアミンは、少なくともジメチルアミンを不純物として含むトリメチルアミンである。粗トリメチルアミンは、トリメチルアミンを従来公知の方法（例えば、特開昭58-049340号公報に記載の方法等）で合成して得られたものであっても

よいし、購入したものであってもよく、入手方法は特に限定されない。

- [0039] 第2の精製方法において、粗トリアルキルアミンは、トリアルキルアミンを98重量%含むことが好ましく、99重量%以上含むことがより好ましく、99.9重量%以上含むことが更に好ましい。

粗トリアルキルアミン中のジメチルアミンの濃度は、500～1500体積ppmが好ましい。粗トリアルキルアミン中のジメチルアミンの濃度が上記の値より大きい場合、本開示の精製方法で処理する前に蒸留等の方法を用いてジメチルアミンを除去しておくか、又は、上記の静置法とカラム法とを組み合わせる行うことが考えられる。

- [0040] 粗トリアルキルアミン中のジメチルアミンは不安定で、気相中の濃度は安定しない。

好ましい態様において、本開示の精製方法で精製する粗トリアルキルアミンは液体でも気体でもよいが、粗トリアルキルアミンが粗トリメチルアミンである場合、常温常圧で精製が行えることから気体が好ましい。

- [0041] 本開示の第2の精製方法では、粗トリアルキルアミン中のジメチルアミン濃度を400体積ppm以下に低減することが好ましい。より好ましくは300体積ppm以下である。本開示の精製方法で精製して得られたトリアルキルアミン中のジメチルアミン濃度の下限は、例えば50体積ppm、又は90体積ppmである。本開示の第2の精製方法に種々の精製方法、例えば公知の蒸留手段である、単蒸留、連続式蒸留、精密蒸留等を組み合わせることで、トリアルキルアミン中のジメチルアミン濃度を10体積ppm以下と、大幅に低減させることも可能である。なお、ジメチルアミン濃度を検出限界未満まで下げることも可能であり、その場合、トリアルキルアミン中のジメチルアミン濃度の下限は、例えば0体積ppmを超える量である。本開示の精製方法を用いれば、上述のような純度が高いトリアルキルアミンを得ることができる。このような純度が高いトリアルキルアミンは、シリコン酸化物のドライエッチング等の用途に好適に用いられる。

- [0042] 本開示はまた、粗トリアルキルアミンを合成する工程と、上記の第1のトリ

アルキルアミンの精製方法、第2のトリアルキルアミンの精製方法を用いて上記粗トリアルキルアミンを精製する工程とを行うことを特徴とするトリアルキルアミンの製造方法である。上記粗トリアルキルアミンを精製する工程では、第1のトリアルキルアミンの精製方法と第2のトリアルキルアミンの精製方法の両方を行ってもよい。

粗トリアルキルアミンを合成する工程は、上記の第1のトリアルキルアミンの精製方法、第2のトリアルキルアミンの精製方法について上述した方法等で行うことができるが、これらの方法に限定されない。

上記粗トリアルキルアミンを精製する工程は、上記の第1のトリアルキルアミンの精製方法、第2のトリアルキルアミンの精製方法について上述した材料、操作、手順と同様に行うことができる。

本開示の製造方法により得られるトリアルキルアミンは、ジメチルアミン、ジエチルアミン、エチルプロピルアミン及びエチルイソプロピルアミンの少なくとも1つの濃度が、ゼオライト接触前の粗トリアルキルアミンより低減されていればよく、各成分の濃度は、上記の精製方法について上述したとおりである。

[0043] 本開示の第1の組成物は、トリアルキルアミンを99.9 G C面積%以上、ジエチルアミンを1 G C面積ppm以上、150 G C面積ppm以下含むことを特徴とする組成物である。上記第1の組成物は、組成物中のジエチルアミンの含有量が1 G C面積ppm以上、100 G C面積ppm以下であることが好ましい。

本開示の第2の組成物は、トリアルキルアミンを99.9 G C面積%以上、エチルプロピルアミンを1 G C面積ppm以上、150 G C面積ppm以下含むことを特徴とする組成物である。上記第2の組成物は、組成物中のエチルプロピルアミンの含有量が1 G C面積ppm以上、100 G C面積ppm以下であることが好ましい。

本開示の第3の組成物は、トリアルキルアミンを99.9 G C面積%以上、エチルイソプロピルアミンを1 G C面積ppm以上、20 G C面積ppm以

下含むことを特徴とする組成物である。上記第3の組成物は、上記組成物中のエチルイソプロピルアミンの含有量が1 G C面積 p p m以上、1 5 G C面積 p p m以下であることが好ましい。

本開示の第4の組成物は、トリアルキルアミンを99.9重量%以上、ジメチルアミンを50体積 p p m以上、400体積 p p m以下含むことを特徴とする組成物である。上記第4の組成物は、上記組成物中のジメチルアミンの含有量が90体積 p p m以上、300体積 p p m以下であることが好ましい。

本開示の第5の組成物は、トリアルキルアミンを99.9重量%以上、ジメチルアミンを10体積 p p m以下含むことを特徴とする組成物である。上記第5の組成物は、上記組成物中のジメチルアミンの含有量が0体積 p p mを超え、10体積 p p m以下であることが好ましい。

これら第1～第5の組成物は、上述したトリアルキルアミンの製造方法により得ることができる。

実施例

[0044] 以下、本開示の実施形態をより具体的に開示した実施例を示す。なお、本開示はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、実施例で用いたモレキュラーシーブ3A、4A、5A及び13Xは、それぞれ3A型、4A型、5A型又は13X型の合成ゼオライトに対応する。

[0045] (粗トリエチルアミンの精製)

本実施例で用いる粗トリエチルアミンは従来の製造方法を参考に合成した。合成により得られた粗トリエチルアミン中のトリエチルアミンの純度は、99.89 G C面積%であった。また当該粗トリエチルアミンは、不純物として、ジエチルアミン155.9 G C面積 p p m、エチルプロピルアミン179.3 G C面積 p p m、エチルイソプロピルアミン20.8 G C面積 p p mを含んでいた。

トリエチルアミン及び不純物の濃度は、ガスクロマトグラフ分析装置を用いて下記の条件で分析した。トリエチルアミンの相対保持時間を1.00とし

た場合に、相対保持時間が1.85以下の成分のガスクロマトグラフィーチャート総面積を100GC面積%として、各成分のGC面積%濃度又はGC面積ppm濃度を求めた。ジエチルアミン、エチルプロピルアミン、エチルイソプロピルアミンの相対保持時間は、それぞれジエチルアミンが0.69、エチルプロピルアミンが0.95、エチルイソプロピルアミンが0.84である。

(ガスクロマトグラフィー分析条件)

測定試料：液体粗トリエチルアミン 1 μ L

装置：GC-2014 (株式会社島津製作所製)

検出器：水素炎イオン化検出器 (FID)

使用カラム：Inertcap for Amines 長さ60m×内径0.32mm (ジーエルサイエンス株式会社製)

分析条件：注入温度200℃、検出温度250℃

キャリアガス：ヘリウム

カラム流量：2.99mL/分

カラム温度：50℃で15分保持、200℃まで10℃/分で昇温、200℃で5分保持、250℃まで10℃/分で昇温、250℃で5分保持

[0046] [実施例1]

ガラス製容器内に粗トリエチルアミン10mLを入れ、乾燥炉内にて120℃で1時間加熱して乾燥させたモレキュラーシーブ3A (細孔径0.3nm、ユニオン昭和社製) 5gをガラス製容器内に追加して粗トリエチルアミンに浸漬させ、1分間静置した。その後、浸漬処理して得られたトリエチルアミン及び不純物の濃度を、ガスクロマトグラフ分析装置で分析した。結果を表1に示す。

[0047] [実施例2]

モレキュラーシーブ3Aをモレキュラーシーブ4A (細孔径0.35nm、ユニオン昭和社製) に変更した以外は実施例1と同様に浸漬処理を行い、トリエチルアミン及び不純物の濃度を分析した。結果を表1に示す。

[0048] [実施例 3]

モレキュラーシーブ 3 A をモレキュラーシーブ 5 A (細孔径 0.42 nm、ユニオン昭和社製) に変更した以外は実施例 1 と同様に浸漬処理を行い、トリエチルアミン及び不純物の濃度を分析した。結果を表 1 に示す。

[0049] [実施例 4]

モレキュラーシーブ 3 A をモレキュラーシーブ 13 X (細孔径 1.0 nm、富士フイルム和光純薬社製) に変更した以外は実施例 1 と同様に浸漬処理を行い、トリエチルアミン及び不純物の濃度を分析した。結果を表 1 に示す。

[0050] [比較例 1]

浸漬処理を行わず、粗トリエチルアミン及び不純物の濃度をガスクロマトグラフ分析装置で分析した。結果を表 1 に示す。

[0051]

[表1]

	ゼオライト	トリエチルアミン (GC面積%)	ジエチルアミン (GC面積ppm)	エチルプロピルアミン (GC面積ppm)	エチルイソプロピルアミン (GC面積ppm)
比較例1	未処理	99.89	155.9	179.3	20.8
実施例1	3A	99.91	130.4	122.5	19.0
実施例2	4A	99.92	124.1	118.3	18.5
実施例3	5A	99.91	134.5	125.2	19.1
実施例4	13X	99.96	63.9	77.1	14.2

[0052] 表1の結果から明らかなように、実施例1～4では、浸漬処理を使用しなかった比較例1と比べて、浸漬処理後のトリエチルアミンの濃度が高くなり、

ジエチルアミン、エチルプロピルアミン及びエチルイソプロピルアミンの濃度が低くなった。なお、ゼオライトとしてモレキュラーシーブ13Xを用いた実施例4では、比較例1と比べてジエチルアミン及びエチルプロピルアミンの濃度が半分以上となり、エチルイソプロピルアミンの濃度が30%以上低くなった。

[0053] (粗トリメチルアミンの精製)

本実施例で用いる粗トリメチルアミンは、従来の製造方法を参考に合成した。当該トリメチルアミンには、不純物として、気相にジメチルアミン500～2000体積ppm、水分100～1000体積ppmを含んでいた。不純物濃度は、ガスクロマトグラフ分析装置(GC-2014、株式会社島津製作所製、検出器:FID)で分析した。

[0054] [実施例5]

直径10.6mm、長さ0.1mの充填塔1本に、ゼオライトとしてモレキュラーシーブ3A(細孔径0.3nm、ユニオン昭和社製)を充填し、減圧条件、150℃で30分間乾燥させたのち、粗トリメチルアミンを線速度0.02m/secで流通させ(ゼオライトへの接触時間5秒)、充填塔出口からトリメチルアミンを捕集してジメチルアミン濃度を分析した。結果を表2に示す。

[0055] [実施例6]

充填塔の長さを1mに変更した以外は、実施例5と同様に粗トリメチルアミンを流通させ(ゼオライトへの接触時間50秒)、ジメチルアミン濃度を分析した。結果を表2に示す。

[0056] [実施例7]

充填塔の本数を2本に変更した以外は、実施例6と同様に粗トリメチルアミンを流通させ(ゼオライトへの接触時間100秒)、ジメチルアミン濃度を分析した。結果を表2に示す。

[0057] [実施例8]

充填塔の本数を3本に変更した以外は、実施例6と同様に粗トリメチルアミ

ンを流通させ（ゼオライトへの接触時間 150 秒）、ジメチルアミン濃度を分析した。結果を表 2 に示す。

[0058] [実施例 9]

ゼオライトをモレキュラーシーブ 4 A（細孔径 0.35 nm、ユニオン昭和社製）に変更した以外は、実施例 5 と同様に粗トリメチルアミンを流通させ（ゼオライトへの接触時間 5 秒）、ジメチルアミン濃度を分析した。結果を表 2 に示す。

[0059] [実施例 10]

充填塔の長さを 1 m に変更した以外は、実施例 9 と同様に粗トリメチルアミンを流通させ（ゼオライトへの接触時間 50 秒）、ジメチルアミン濃度を分析した。結果を表 2 に示す。

[0060] [実施例 11]

充填塔の本数を 2 本に変更した以外は、実施例 10 と同様に粗トリメチルアミンを流通させ（ゼオライトへの接触時間 100 秒）、ジメチルアミン濃度を分析した。結果を表 2 に示す。

[0061] [実施例 12]

充填塔の本数を 3 本に変更した以外は、実施例 10 と同様に粗トリメチルアミンを流通させ（ゼオライトへの接触時間 150 秒）、ジメチルアミン濃度を分析した。結果を表 2 に示す。

[0062] [実施例 13]

ゼオライトをモレキュラーシーブ 5 A（細孔径 0.42 nm、ユニオン昭和社製）に変更した以外は、実施例 5 と同様に粗トリメチルアミンを流通させ（ゼオライトへの接触時間 5 秒）、ジメチルアミン濃度を分析した。結果を表 2 に示す。

[0063] [実施例 14]

充填塔の長さを 1 m に変更した以外は、実施例 13 と同様に粗トリメチルアミンを流通させ（ゼオライトへの接触時間 50 秒）、ジメチルアミン濃度を分析した。結果を表 2 に示す。

[0064] [実施例 15]

充填塔の本数を 2 本に変更した以外は、実施例 14 と同様に粗トリメチルアミンを流通させ（ゼオライトへの接触時間 100 秒）、ジメチルアミン濃度を分析した。結果を表 2 に示す。

[0065] [実施例 16]

充填塔の本数を 3 本に変更した以外は、実施例 14 と同様に粗トリメチルアミンを流通させ（ゼオライトへの接触時間 150 秒）、ジメチルアミン濃度を分析した。結果を表 2 に示す。

[0066] [比較例 2]

充填塔にゼオライトを充填しなかった以外は、実施例 5 と同様に粗トリメチルアミンを流通させ、ジメチルアミン濃度を分析した。結果を表 2 に示す。

[0067] [比較例 3]

ゼオライトをモレキュラーシーブ 13X（細孔径 1.0 nm、ユニオン昭和社製）に変更した以外は、実施例 5 と同様に粗トリメチルアミンを流通させ（ゼオライトへの接触時間 5 秒）、ジメチルアミン濃度を分析した。結果を表 2 に示す。

[0068] [比較例 4]

粗トリメチルアミンを、理論段数 20 段で全還流を 72 時間行った後、還流比 200 で塔頂部より仕込み量の 30 重量%のトリメチルアミンをパージし、液相のトリメチルアミン中のジメチルアミン濃度を分析した。結果を表 2 に示す。

[0069]

[表2]

	充填剤	接触時間 (sec)	ジメチルアミン濃度 (体積ppm)
実施例5	モレキュラーシーブ 3A	5	740
実施例6		50	270
実施例7		100	120
実施例8		150	140
実施例9	モレキュラーシーブ 4A	5	310
実施例10		50	230
実施例11		100	190
実施例12		150	160
実施例13	モレキュラーシーブ 5A	5	380
実施例14		50	140
実施例15		100	110
実施例16		150	100
比較例2	なし	-	1200
比較例3	モレキュラーシーブ13X	5	1100
比較例4	なし(蒸留)	-	427

[0070] 表2の結果から明らかなように、実施例5～16では、充填剤を使用しなかった比較例2と比べて、精製後のジメチルアミンの濃度が著しく低くなった。ゼオライトとの接触時間が50秒以上の実施例6～8、10～12、14～16では、蒸留を行った比較例4よりもジメチルアミン濃度が低くなった。なお、ゼオライトとの接触時間が100秒以上の実施例7～8、11～12、15～16では、比較例4と比べてジメチルアミン濃度が半分以下となった。ゼオライトとしてモレキュラーシーブ13Xを用いた比較例3では、充填剤を使用しなかった比較例2と比べてジメチルアミンの濃度がほとんど変わらなかった。

請求の範囲

- [請求項1] ジエチルアミン、エチルプロピルアミン及びエチルイソプロピルアミンからなる群から選択される少なくとも一つを不純物として含む粗トリアルキルアミンをゼオライトに接触させ、前記粗トリアルキルアミン中のジエチルアミン、エチルプロピルアミン及びエチルイソプロピルアミンからなる群から選択される少なくとも一つの濃度を前記ゼオライト接触前よりも低減させることを特徴とするトリアルキルアミンの精製方法。
- [請求項2] 前記ゼオライト接触後のトリアルキルアミンの純度は、99.9GC面積%以上であることを特徴とする請求項1に記載のトリアルキルアミンの精製方法。
- [請求項3] 前記粗トリアルキルアミンは少なくともジエチルアミンを不純物として含み、
前記ゼオライト接触後のトリアルキルアミン中の前記ジエチルアミンは、150GC面積ppm以下であることを特徴とする、請求項1又は2に記載のトリアルキルアミンの精製方法。
- [請求項4] 前記粗トリアルキルアミンは少なくともジエチルアミンを不純物として含み、
前記ゼオライト接触後のトリアルキルアミン中の前記ジエチルアミンは、100GC面積ppm以下であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載のトリアルキルアミンの精製方法。
- [請求項5] 前記粗トリアルキルアミンはジエチルアミンを150GC面積ppmを超えて含むことを特徴とする請求項3又は4に記載のトリアルキルアミンの精製方法。
- [請求項6] 前記粗トリアルキルアミンの純度は、99GC面積%以上であることを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載のトリアルキルアミンの精製方法。
- [請求項7] 前記粗トリアルキルアミンは、エチルプロピルアミンを150GC面

積ppmを超えて含むか、又は、エチルイソプロピルアミンを20GC面積ppmを超えて含むことを特徴とする、請求項1～6のいずれか1項に記載のトリアルキルアミンの精製方法。

[請求項8] 前記粗トリアルキルアミンを接触させる前に、前記ゼオライトを100℃以上の条件下で1時間以上乾燥させることを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載のトリアルキルアミンの精製方法。

[請求項9] 前記トリアルキルアミンの3つのアルキル基が、全て同じ基であることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載のトリアルキルアミンの精製方法。

[請求項10] 前記トリアルキルアミンが、トリエチルアミンであることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載のトリアルキルアミンの精製方法。

[請求項11] 液体状態の前記粗トリエチルアミンを、10℃以上40℃以下の条件下で、前記ゼオライトに接触させることを特徴とする請求項10に記載のトリアルキルアミンの精製方法。

[請求項12] 前記ゼオライトが、直径0.8～1.2nmの細孔を有するゼオライトであることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載のトリアルキルアミンの精製方法。

[請求項13] 少なくともジメチルアミンを不純物として含む粗トリアルキルアミンを直径0.2～0.6nmの細孔を有するゼオライトに接触させ、前記粗トリアルキルアミン中のジメチルアミン濃度を前記ゼオライト接触前よりも低減させることを特徴とするトリアルキルアミンの精製方法。

[請求項14] 前記粗トリアルキルアミン中のジメチルアミン濃度を400体積ppm以下に低減させることを特徴とする請求項13に記載のトリアルキルアミンの精製方法。

[請求項15] 前記粗トリアルキルアミンを接触させる前に、前記ゼオライトを1kPa以下、150℃以上の条件で30分以上乾燥させることを特徴と

- する請求項 13 又は 14 に記載のトリアルキルアミンの精製方法。
- [請求項16] 前記トリアルキルアミンの3つのアルキル基が、全て同じ基であることを特徴とする請求項 13～15 のいずれか1項に記載のトリアルキルアミンの精製方法。
- [請求項17] 前記トリアルキルアミンがトリメチルアミンであることを特徴とする請求項 13～16 のいずれか1項に記載のトリアルキルアミンの精製方法。
- [請求項18] 気体状態の前記粗トリメチルアミンを、20～30℃、大気圧以上の条件下で、前記ゼオライトに100秒以上流通接触させることを特徴とする請求項 17 に記載のトリアルキルアミンの精製方法。
- [請求項19] ゼオライト接触前の前記粗トリアルキルアミン中のジメチルアミン濃度が500～1500体積ppmであることを特徴とする請求項 13～18 のいずれか1項に記載のトリアルキルアミンの精製方法。
- [請求項20] 粗トリアルキルアミンを合成する工程と、
請求項 1～19 のいずれか1項に記載の精製方法を用いて前記粗トリアルキルアミンを精製する工程と、を行うことを特徴とするトリアルキルアミンの製造方法。
- [請求項21] トリアルキルアミンを99.9GC面積%以上、ジエチルアミンを1GC面積ppm以上、150GC面積ppm以下含むことを特徴とする組成物。
- [請求項22] トリアルキルアミンを99.9GC面積%以上、エチルプロピルアミンを1GC面積ppm以上、150GC面積ppm以下含むことを特徴とする組成物。
- [請求項23] トリアルキルアミンを99.9GC面積%以上、エチルイソプロピルアミンを1GC面積ppm以上、20GC面積ppm以下含むことを特徴とする組成物。
- [請求項24] 前記トリアルキルアミンの3つのアルキル基が、全て同じ基であることを特徴とする請求項 21～23 のいずれか1項に記載の組成物。

- [請求項25] 前記トリアルキルアミンが、トリエチルアミンであることを特徴とする請求項21～24のいずれか1項に記載の組成物。
- [請求項26] トリアルキルアミンを99.9重量%以上、ジメチルアミンを50体積ppm以上、400体積ppm以下含むことを特徴とする組成物。
- [請求項27] トリアルキルアミンを99.9重量%以上、ジメチルアミンを10体積ppm以下含むことを特徴とする組成物。
- [請求項28] 前記トリアルキルアミンの3つのアルキル基が、全て同じ基であることを特徴とする請求項26又は27に記載の組成物。
- [請求項29] 前記トリアルキルアミンが、トリメチルアミンであることを特徴とする請求項26～28のいずれか一項に記載の組成物。