

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5596049号  
(P5596049)

(45) 発行日 平成26年9月24日 (2014. 9. 24)

(24) 登録日 平成26年8月15日 (2014. 8. 15)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 68/06 (2006. 01)

C O 7 C 68/06 A

C O 7 C 68/08 (2006. 01)

C O 7 C 68/08

C O 7 C 69/96 (2006. 01)

C O 7 C 69/96 Z

C O 7 B 61/00 (2006. 01)

C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 5 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2011-539021 (P2011-539021)  
 (86) (22) 出願日 平成21年12月3日 (2009. 12. 3)  
 (65) 公表番号 特表2012-510975 (P2012-510975A)  
 (43) 公表日 平成24年5月17日 (2012. 5. 17)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2009/066281  
 (87) 国際公開番号 W02010/063780  
 (87) 国際公開日 平成22年6月10日 (2010. 6. 10)  
 審査請求日 平成24年11月26日 (2012. 11. 26)  
 (31) 優先権主張番号 08170739.0  
 (32) 優先日 平成20年12月4日 (2008. 12. 4)  
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 590002105  
 シエル・インターナショナル・リサーチ・  
 マートスハツペイ・ペー・ヴェー  
 オランダ国、ザ・ハーグ・2596・ハー  
 ・エル、カレル・ファン・ビュランドトラ  
 ー・30  
 (74) 代理人 110001173  
 特許業務法人川口国際特許事務所  
 (72) 発明者 アレ、シリユ・ポール  
 オランダ国、エン・エルー1031・ハー  
 ・ペー・アムステルダム、グラスウエヒ・  
 31

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカンジオールおよびジアルキルカーボネートの調製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ジアルキルカーボネートおよびアルカンジオールを調製する方法であって、

(a) 均一エステル交換触媒の存在下、アルキレンカーボネートとアルカノールを反応させて、未変換アルキレンカーボネート、未変換アルカノール、ジアルキルカーボネート、アルカンジオール、および触媒を含有する混合物(触媒量は、混合物量に基づいて20から2,000ppmwである。)を得る工程、

(b) 工程(a)の混合物を固体吸着剤と接触させて、未変換アルキレンカーボネート、未変換アルカノール、ジアルキルカーボネート、およびアルカンジオールを含有し、さらに触媒を含有しないか実質的に減少した量で含有する、混合物を得るであって、固体吸着剤が酸基を含有する、粘土またはイオン交換樹脂である工程、

(c) 工程(b)の混合物を、未変換アルキレンカーボネートおよびアルカンジオールを含有する底部流と、未変換アルカノールおよびジアルキルカーボネートを含有する頂部流とに分離する工程、

(d) 工程(c)の底部流からアルカンジオールを回収する工程、ならびに

(e) 工程(c)の頂部流からジアルキルカーボネートを回収する工程、

を含む、方法。

【請求項 2】

酸基は、スルホン酸基またはカルボン酸基である、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

10

20

酸基は、カルボン酸基である、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

均一エステル交換触媒は、アルカリ金属の水酸化物またはアルカノラートである、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

工程 (b) の混合物は、混合物の量に基づいて触媒 50 ppm 未満を含有する、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルキレンカーボネートおよびアルカノールからアルカンジオールおよびジアルキルカーボネートを調製する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

このようなエステル転移反応方法は既知である。こうした既知のエステル転移反応方法によれば、アルカノールとアルキレンカーボネートの反応はエステル転移反応触媒の存在下で実行されなければならない。US 5359118 は、アルキレンカーボネートと C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> アルカノールのエステル転移反応によるジ (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> アルキル) カーボネートおよびアルカンジオールの調製方法を開示する。これによると、調製方法はエステル転移反応触媒の存在下で行われる。不均一触媒の使用も示唆されるものの、触媒は通常均一触媒である。

【0003】

一般に、不均一触媒は、この均一対応物よりも活性が低い。さらに、不均一触媒は、活性種の流出による不活性化に見舞われる。従って、時間が経つと、不均一触媒は、交換しなければならない。またこの流出は、生成物中に活性種が存在するために、精製のセクションにも問題をもたらす。

【0004】

US 5359118 によれば、適した均一エステル転移反応触媒として、アルカリ金属の水素化物、酸化物、水酸化物、アルコラート、アミド、および塩が挙げられる。反応させようとする反応混合物に基づいて、そうしたアルカリ金属化合物を 0.001 から 2 重量%の広範囲にわたる量で用いることが通常示唆される。より詳細には、US 5359118 の発明による方法において、実際、収率減少の発生、二酸化炭素の増加による反応課程の減速、およびポリオール形成なしに、アルカリ金属化合物を主体とする活性触媒を比較的高濃度で用いることができると開示されている。このような高濃度での触媒の使用は、US 5359118 の実施例に示されており、実施例中、触媒 (水酸化カリウム) 4 重量%を含有する流が再エステル化カラム (I) に戻され再利用される。

【0005】

アルキレンカーボネートおよびアルカノールからアルカンジオールおよびジアルキルカーボネートを調製する方法において、アルキレンカーボネートの最適な変換を達成しながらも、存在する均一エステル転移反応触媒の量は比較的少なくして反応を行うことができるのが望ましい。

【0006】

均一エステル転移反応触媒の使用の欠点は、これらが 1 種以上の生成物とともに流出することである。均一エステル転移反応触媒が生成物精製セクションに入ってしまうと、この存在は不利益な副反応を引き起こす恐れがあるだけでなく、逆反応を誘導する恐れがあり、このためアルキレンカーボネートの変換全体が最適にならなくなる。均一エステル転移反応触媒は、例えば、US 5359118 に開示されるとおりの方法の場合のように、通常再利用される。そうした再利用には、複雑でコストがかかる手順が関与する。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】米国特許第 5 3 5 9 1 1 8 号明細書

## 【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 0 8 】

アルキレンカーボネートおよびアルカノールからアルカンジオールおよびジアルキルカーボネートを調製する方法において、均一エステル転移反応触媒を比較的少量でしか存在させずにこの方法を行った場合に、触媒が生成物精製セクションに入ってしまうことを防ぐことにより、アルキレンカーボネートの変換全体を最適に達成することが、本発明の目的である。

10

【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 9 】

驚いたことに、均一エステル転移反応触媒を 2 0 から 2 , 0 0 0 p p m w し存在させずにいき、反応混合物を固体吸着剤と接触させることを含む、エステル転移反応方法で上記目的が達成されることが見出された。混合生成物を生成物精製セクションに送る前のこの接触処理が、有利なことに触媒の除去または実質的な除去をもたらすのである。

## 【 0 0 1 0 】

従って、本発明は、ジアルキルカーボネートおよびアルカンジオールを調製する方法に関し、この方法は以下を含む：

( a ) 均一エステル転移反応触媒の存在下、アルキレンカーボネートとアルカノールを反応させて、未変換アルキレンカーボネート、未変換アルカノール、ジアルキルカーボネート、アルカンジオール、および触媒を含有する混合物（触媒量は、混合物量に基づいて 2 0 から 2 , 0 0 0 p p m w である。）を得る工程、

20

( b ) 工程 ( a ) の混合物を固体吸着剤と接触させて、未変換アルキレンカーボネート、未変換アルカノール、ジアルキルカーボネート、およびアルカンジオールを含有し、さらに触媒を含有しないか実質的に減少した量で含有する、混合物を得る工程、

( c ) 工程 ( b ) の混合物を、未変換アルキレンカーボネートおよびアルカンジオールを含有する底部流と、未変換アルカノールおよびジアルキルカーボネートを含有する頂部流とに分離する工程、

( d ) 工程 ( c ) の底部流からアルカンジオールを回収する工程、ならびに

30

( e ) 工程 ( c ) の頂部流からジアルキルカーボネートを回収する工程。

【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 1 1 】

本発明の方法を方法の工程順に記載するが、記載される各方法工程間に別の方法工程を行うことが可能である。

## 【 0 0 1 2 】

本発明の方法の工程 ( a ) において、触媒量は 2 0 から 2 , 0 0 0 p p m w ( 「 1 0 0 万分の 1 重量部 」 ) である。前記量は、工程 ( a ) で得られる、未変換アルキレンカーボネート、未変換アルカノール、ジアルキルカーボネート、アルカンジオール、および触媒を含有する混合物の量（即ち重量）に基づく。前記触媒量は、好ましくは 2 0 から 1 , 5 0 0 p p m w 、より好ましくは 3 0 から 1 , 0 0 0 p p m w 、より好ましくは 3 0 から 7 5 0 p p m w 、より好ましくは 4 0 から 5 0 0 p p m w 、より好ましくは 4 0 から 3 0 0 p p m w 、より好ましくは 5 0 から 1 5 0 p p m w 、およびもっとも好ましくは 6 0 から 1 0 0 p p m w である。

40

## 【 0 0 1 3 】

工程 ( a ) における前記触媒量は、最大で 2 , 0 0 0 p p m w 、好ましくは最大で 1 , 7 5 0 p p m w 、より好ましくは最大で 1 , 5 0 0 p p m w 、より好ましくは最大で 1 , 2 5 0 p p m w 、より好ましくは最大で 1 , 0 0 0 p p m w 、より好ましくは最大で 7 5 0 p p m w 、より好ましくは最大で 5 0 0 p p m w 、より好ましくは最大で 4 0 0 p p m w 、より好ましくは最大で 3 0 0 p p m w 、より好ましくは最大で 2 0 0 p p m w 、より

50

好ましくは最大で150ppmw、より好ましくは最大で120ppmw、より好ましくは最大で100ppmw、およびもっとも好ましくは最大で80ppmwである。

【0014】

工程(a)における前記触媒量は、少なくとも20ppmw、好ましくは少なくとも25ppmw、より好ましくは少なくとも30ppmw、より好ましくは少なくとも35ppmw、より好ましくは少なくとも40ppmw、より好ましくは少なくとも45ppmw、より好ましくは少なくとも50ppmw、より好ましくは少なくとも55ppmw、およびもっとも好ましくは少なくとも60ppmwである。

【0015】

本発明の方法の工程(a)に適したエステル転移反応条件は、温度40から200、および圧力50から5000kPa(0.5から50bar)を含む。本発明の方法の工程(a)を行う温度は、好ましくは50から150、より好ましくは60から140、より好ましくは80から140、およびもっとも好ましくは100から140である。前記温度は、好ましくは最大で200、より好ましくは最大で180、より好ましくは最大で160、より好ましくは最大で150、より好ましくは最大で145、より好ましくは最大で140、およびもっとも好ましくは最大で135である。前記温度は、好ましくは少なくとも40、より好ましくは少なくとも50、より好ましくは少なくとも60、より好ましくは少なくとも70、より好ましくは少なくとも80、より好ましくは少なくとも90、より好ましくは少なくとも100、およびもっとも好ましくは少なくとも110である。

【0016】

本発明の方法の工程(a)で用いられる均一エステル転移反応触媒は、先行技術で既知の多くの適した均一エステル転移反応触媒のうちの1つが可能である。

【0017】

例えば、適した均一エステル転移反応触媒は、US5359118に記載されており、アルカリ金属、即ち、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、およびセシウムの、水素化物、酸化物、水酸化物、アルカノレート、アミド、または塩が挙げられる。本発明において、均一エステル転移反応触媒は好ましくは、アルカリ金属の水酸化物またはアルカノレートであり、前記アルカリ金属は好ましくはカリウムまたはナトリウムである。より好ましくは、前記触媒はアルカリ金属アルカノレートであり、前記アルカリ金属は好ましくはナトリウムである。触媒がアルカリ金属アルカノレート(ナトリウムアルカノレートなど)の場合、工程(a)への原料として用いられているアルカノールのアルカノレートを用いることが有利である。例えば、アルカノールがエタノールの場合、触媒としてナトリウムエトキシドを用いることが有利である。

【0018】

本発明の方法の工程(a)で用いられる他の適した均一エステル転移反応触媒は、アルカリ金属塩(酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩、または炭酸塩など)である。適した触媒は、US5359118およびそこで記載される参照(EP274953A、US3803201、EP1082A、およびEP180387Aなど)に記載される。このように、エステル転移反応触媒は一般に塩基性触媒である。

【0019】

本発明の方法の工程(b)において、工程(a)の混合物を固体吸着剤と接触させる。この接触は、前記混合物を、固体吸着剤を含有する保護層(guard bed)に通すことで達成することができる。固体吸着剤は、触媒を、その後の精製手順のいずれにおいてももはや有害ではないようなレベルまで実質的に除去することが見出された。

【0020】

固体吸着剤は、50から98体積%の空隙率を有することができる。固体吸着剤の空隙率は、固体粒子間の空隙容量であるとみなされる。固体粒子内に潜在する細孔は考慮に入れない。空隙率は、固体吸着剤粒子の全体積およびこれらの粒子間体積に基づく。好ましくは、固体吸着剤は、少なくとも55体積%、より好ましくは少なくとも60体積%の空

10

20

30

40

50

隙率を有する。上限は、固体吸着剤粒子の所望の強度に依存する。通常、空隙率は、最大で98体積%、より具体的には最大で90体積%、もっとも具体的には最大で80体積%が可能である。

【0021】

多くの固体吸着剤は、本発明で用いるのに適している。固体吸着剤は、未変換アルキレンカーボネート、未変換アルカノール、ジアルキルカーボネート、アルカンジオールを含む反応混合物において、これらその他の構成要素と実質的に反応しないことが望ましい。従って、この観点から、固体吸着剤は、好ましくは不活性固体、より好ましくは、シリカ、シリカゲル、ガラス、アルミナ、より特別にはアルミナ、モレキュラーシーブ、粘土、および鉱物からなる群より選択される1種以上の固体である。しかしながら、工程(a)におけるとおり、エステル転移反応触媒は一般に塩基性触媒であり、工程(b)で用いられる固体吸着剤は酸基を含有することが好適である。好ましくは、固体吸着剤は、酸基(例えば、スルホン酸基またはカルボン酸基など)を含有する、粘土またはイオン交換樹脂である。カルボン酸基は処理しようとする混合物と反応しないため、カルボン酸基が好適である。従って、酸性活性化粘土または弱酸性イオン交換樹脂を、固体吸着剤として用いることができる。このような酸性固体吸着剤を用いることで、反応混合物中のその他の構成要素がさらに反応することを防ぐこと、およびこれと同時にエステル転移反応触媒を実質的に除去することが可能であることが見出された。

10

【0022】

固体吸着剤は、1つ以上の分離した反応器(これは並列でも直列でも配置することができる。)中に存在することが可能であるものの、経済的観点から、固体吸着剤は、工程(a)で用いられるエステル転移反応器中、前記反応器の、反応混合物用出口の近くに存在することが好ましい。

20

【0023】

本明細書中、吸着は、ある物質1種(吸着作用剤、即ち吸着剤)が、吸収、吸着、または両者の組合せにより、別種の物質を取り上げるまたは拘束する方法を意味する。

【0024】

本発明の方法の工程(b)において、未変換アルキレンカーボネート、未変換アルカノール、ジアルキルカーボネート、およびアルカンジオールを含有し、さらに触媒を含有しないかまたは触媒を実質的に減少した量で含有する混合物が得られる。「触媒の実質的に減少した量」により、工程(b)で得られる前記混合物の量(即ち重量)に基づいて、触媒の、50ppmw未満、好ましくは40ppmw未満、より好ましくは30ppmw未満、より好ましくは25ppmw未満、より好ましくは20ppmw未満、より好ましくは15ppmw未満、もっとも好ましくは10ppmw未満の量を意味する。

30

【0025】

工程(a)の反応混合物の全てを工程(b)にかける必要はない。しかしながら、効率の観点から、残留触媒量が可能な限り最少化できるような場合におけるように、好ましくは前記工程(a)の反応混合物の全てを工程(b)にかける。

【0026】

固体吸着剤は、固体吸着剤から触媒を除去した後、固体吸着剤が再利用できるように、好ましくは触媒を可逆的に吸着する。しかしながら、固体吸着剤は、一回のみ使用されて廃棄されることも可能である。

40

【0027】

本発明の方法の工程(c)において、工程(b)の混合物が、未変換アルキレンカーボネートおよびアルカンジオールを含有する底部流と、未変換アルカノールおよびジアルキルカーボネートを含有する頂部流とに分離される。当業者には、このような分離を、例えば、蒸留により、どのようにして実行するか既知である。

【0028】

本発明の方法の工程(d)において、アルカンジオールが工程(c)の底部流から回収される。当業者には、このような回収を、例えば、蒸留により、どのようにして実行する

50

か既知である。

【 0 0 2 9 】

本発明の方法の工程（ e ）において、ジアルキルカーボネートが工程（ c ）の頂部流から回収される。当業者には、このような回収を、例えば、蒸留により、どのようにして実行するか既知である。

【 0 0 3 0 】

本発明は、以下の実施例によりさらに例示される。

【実施例】

【 0 0 3 1 】

A . ジアルキルカーボネートの調製

以下の手順を用いて、低触媒濃度で、環状カーボネートの、エチレンカーボネート（ e C ）またはプロピレンカーボネート（ p C ）とエタノール（ E t O H ）からジエチルカーボネート（ D E C ）を調製した。

【 0 0 3 2 】

反応は、温度制御された多管オートクレーブで行った。オートクレーブを機械で振盪して攪拌を達成した。ナトリウムエトキシド（ N a O E t ）触媒、エタノール、および環状カーボネート（ e C または p C ）を密閉したバイアル中で混合してから、オートクレーブで加熱処理した。触媒は、エタノール溶液（ N a O E t 2 5 0 m g と E t O H 1 0 0 g で作成）として加えた。加熱処理の 4 時間後、バイアルを 4 に冷却し、バイアル中の反応混合物の試料をガスクロマトグラフィーで分析した。

【 0 0 3 3 】

3 種類の異なるオートクレーブ温度で調査した： 6 5 、 1 2 0 、 および 1 3 0 。目的収率を、 e C から 3 0 % D E C 、 および p C から 1 0 % D E C に設定した。 D E C の収率は、実験終了時の D E C のモル濃度を実験開始時の環状カーボネート（ e C または p C ）のモル濃度で割って計算した。 E t O H は、環状カーボネートの 4 倍モル過剰量で用いた。

【 0 0 3 4 】

前記オートクレーブ温度のそれぞれで上記目的収率を達成するのに必要な最少触媒濃度（ p p m w 単位、反応混合物の合計重量基準）を求めた。これらの最少触媒濃度を以下の表に示す。

【 0 0 3 5 】

【表 1】

	T=6 5 °C		T=1 2 0 °C		T=1 3 0 °C	
	e C	p C	e C	p C	e C	p C
触媒濃度	9 0 0	1, 2 0 0	2 0 0	2 5 0	7 0	1 0 0

【 0 0 3 6 】

上記の表から、目的収率を達成するのに必要な最少触媒濃度は p p m の範囲でしかなく、従って触媒の使用の減少がもたらされると思われる。温度を 1 2 0 、さらには 1 3 0 に上げた場合、目的収率を達成するのに必要な前記最少触媒濃度は、上記のとおり顕著に低下した。

【 0 0 3 7 】

B . カーボネート含有混合物からの触媒除去

カーボネート含有混合物 1 8 0 g （組成は以下の表に示す。）、および N a O E t 触媒 1 1 6 p p m w （前記混合物の重量 1 8 0 g 基準）の溶液を、固体吸着剤で処理した。

【 0 0 3 8 】

【表 2】

カーボネート含有混合物の組成	量 (重量%単位)
エタノール	75.3
エチレンカーボネート	12.9
ジエチルカーボネート	7.4
モノエチレングリコール	4.1
ヒドロキシエチル炭酸エチル	0.3

【0039】

10

次の2種の吸着剤で試験した(別々に)：(1) 1.02 gのBASF酸性活性化粘土F24、および(2) 1.09 gのDOWEX MAC 3イオン弱酸性イオン交換樹脂。

【0040】

処理の間に、< 2 mlの試料を採取し、誘導結合プラズマ(ICP)分光法により分析した。試験した2種の吸着剤について、測定した触媒濃度を時間に対してプロットした。両方の処理について、 $t = 1, 200$ 分での濃度を以下の表に示す。

【0041】

【表 3】

20

固体吸着剤	触媒濃度 (ppmw)	
	$t=0$	$t=1, 200$ 分
BASF F24粘土	116	22
DOWEX MAC3樹脂	116	7

【0042】

上記の表から、前記固体吸着剤は両方とも、触媒がその後の精製手順のいずれにおいてももはや有害ではないとみなされるレベルまで触媒濃度を有効に減少させることができたと思われる。

---

フロントページの続き

(72)発明者 バボーション, ガロ・ガービス

アメリカ合衆国、テキサス・７７０７９、ヒューストン、ヒツコリー・ポスト・３０３

審査官 斉藤 貴子

(56)参考文献 国際公開第２００８／０９０１０９(ＷＯ, Ａ１)

特開２００３－０８９６７５(ＪＰ, Ａ)

特表平０４－５０４４１１(ＪＰ, Ａ)

米国特許第０３６４２８５８(ＵＳ, Ａ)

特開平１０－３３８６６３(ＪＰ, Ａ)

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)

Ｃ０７Ｃ ６８／０６

Ｃ０７Ｃ ６９／９６