

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-503031

(P2009-503031A)

(43) 公表日 平成21年1月29日(2009.1.29)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 29/10 (2006.01)	C07C 29/10	4H006
C07C 31/20 (2006.01)	C07C 31/20 A	4H039
C07B 61/00 (2006.01)	C07B 61/00 300	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2008-524521 (P2008-524521)	(71) 出願人	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・ベー・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 ーン・30
(86) (22) 出願日	平成18年8月2日(2006.8.2)	(74) 代理人	100062007 弁理士 川口 義雄
(85) 翻訳文提出日	平成20年3月28日(2008.3.28)	(74) 代理人	100114188 弁理士 小野 誠
(86) 国際出願番号	PCT/EP2006/064974	(74) 代理人	100140523 弁理士 渡邊 千尋
(87) 国際公開番号	W02007/014959	(74) 代理人	100119253 弁理士 金山 賢教
(87) 国際公開日	平成19年2月8日(2007.2.8)		
(31) 優先権主張番号	05254834.4		
(32) 優先日	平成17年8月2日(2005.8.2)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルキレングリコールの調製方法

(57) 【要約】

ハロゲン化物、金属酸塩および場合により大環状キレート化合物を含む触媒組成物、二酸化炭素および水の存在下において、アルキレンオキシドを対応するアルキレングリコールへ変換するための方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

触媒組成物、二酸化炭素および水の存在下において、アルキレンオキシドを対応するアルキレングリコールへ変換するための方法であり、触媒組成物がハロゲン化物、金属酸塩、および場合により大環状キレート化合物を含む、方法。

【請求項 2】

ハロゲン化物が、アルカリ金属ヨウ化物、ヨウ化第四級ホスホニウムおよびヨウ化第四級アンモニウムから選択されるヨウ化物である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

金属酸塩が、モリブデン酸塩、バナジウム酸塩およびタングステン酸塩の群から選択される、請求項 1 または請求項 2 に記載の方法。 10

【請求項 4】

金属酸塩がモリブデン酸塩である、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

大環状キレート化合物がクラウンエーテルである、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

水が、反応混合物中に存在するアルキレンオキシドのモル当たり 0.2 から 2.5 モルの範囲において存在する、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

水が、反応混合物中に存在するアルキレンオキシドのモル当たり 1 から 5 モルの範囲において存在する、請求項 6 に記載の方法。 20

【請求項 8】

反応器に供給される二酸化炭素の総量が、アルキレンオキシドのモル当たり 0.5 から 100 モルの範囲にある量である、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

40 から 200 の範囲の温度において、および 100 から 5000 kPa の範囲の圧力下において実施される、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

アルキレンオキシドがエチレンオキシドである、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の方法。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルキレンオキシドをアルキレングリコールに触媒的に変換するための方法に関する。

【背景技術】

【0002】

アルキレングリコール、特にモノアルキレングリコールには、確立された商業的関心がある。例えば、モノアルキレングリコールは、例えば繊維またはボトル用のポリアルキレンテレフタレートの製造において、溶媒としておよび基材として、凍結防止組成物中で使用される。 40

【0003】

アルキレンオキシドの液相加水分解によってアルキレングリコールを製造することは、知られている。加水分解は、通常、過剰の水、例えばアルキレンオキシド 1 モル当たり、水を 20 から 25 モル添加することによって実施される。この反応は、求核置換反応であると考えられており、アルキレンオキシドの開環が生じ、水が求核試薬として作用する。主として形成されるモノアルキレングリコールもまた、求核試薬として作用するので、通常、モノアルキレングリコール、ジアルキレングリコールおよび高級アルキレングリコールの混合物が形成される。モノアルキレングリコールに対する選択性を高めるために、ア 50

ルキレンオキシドの加水分解と競合する、主たる生成物とアルキレンオキシドとの間の二次反応を抑制する必要がある。

【0004】

二次反応を抑制するための1つの効果的な手段は、反応混合物中に存在する水の相対的な量を増大させることである。この方法は、モノアルキレングリコールの生成に対する選択性を改善するが、生成物を回収するために水を大量に除去しなければならないという問題を引き起こす。

【0005】

水を大過剰で使用する必要なしに、反応の選択性を増すための代替手段を見つけるために、相当な努力がなされてきた。アルキレンオキシドのアルキレングリコールへの加水分解は、触媒系において、水のより少ない過剰量を用いて実施することができる。したがって、これらの努力は、より活性的な加水分解触媒の選択に通常集中され、さまざまな触媒が文献において開示されてきた。

10

【0006】

減少した水の水準においてモノアルキレングリコール生成物に対するより高い選択性を促進させる触媒工程は、知られている(例えば、EP-A-0156449、US-A-4982021、US-A-5488184、US-A-6153801およびUS-A-6124508)。このような触媒は、第四級アンモニウムまたは第四級ホスホニウムの陽性の錯体化サイト(complexing sites)をしばしば有し、1つまたは複数のアニオン(例えば、金属酸塩、ハロゲン、重炭酸塩、重亜硫酸塩またはカルボキシレート)と配位結合している、強力な塩基性(アニオン)交換樹脂をしばしば含む。

20

【0007】

アルキレンオキシドのアルキレングリコールへの反応に関して知られている触媒工程のさらなる例は、JP2001151713およびJP2001151711において与えられており、ハロゲン化物イオンおよび重炭酸塩イオンを含む触媒組成物が、二酸化炭素および水の存在下において、アルキレンオキシドを対応するアルキレングリコールに変換するために、使用されている。

【0008】

JP-A-56092228は、再び二酸化炭素および水の存在下において、アルキレンオキシドをアルキレングリコールへ変換するための触媒として、モリブデンおよび/またはタングステンを使用することを対象とする。

30

【0009】

US-A-4307265は、アルキレングリコールを生成するための、第三級アミン触媒の存在下における、アルキレンオキシドと水および二酸化炭素との反応を記載している。US-A-4160116においては、使用される触媒が第四級ホスホニウム塩である、類似の系が記載されている。

【0010】

EP-A-1034158は、アルキレンオキシドをアルキレングリコールへ加水分解するための、ハロゲン化物、カルボキシレート、炭酸水素塩、亜硫酸水素塩、リン酸水素塩および金属酸塩を含む群から選択されるイオン化合物によって錯体化されている、大環状キレート化合物を含む、触媒組成物を使用することを対象とする。

40

【0011】

加えて、2ステップ工程を含む、アルキレンオキシドからアルキレングリコールを生成するための方法は、当技術分野において記載されてきた。そのような方法は、触媒の存在下におけるアルキレンオキシドと二酸化炭素との反応、およびこれに続く、得られたアルキレンカーボネートの熱的または触媒的加水分解を含む。このような2ステップ工程の例には、JP-A-57106631およびJP-A-59013741に記載のものが含まれる。

【0012】

アルキレンカーボネートの加水分解に適した触媒は、置換または非置換エチレンカーボ

50

ネートと水との反応により、置換または非置換エチレングリコールを生成する際の触媒として、金属または化合物の形状においてモリブデンまたはタングステンを使用することを対象とする、US - A - 4 2 8 3 5 8 0 に記載されている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

アルキレンオキシドのアルキレングリコールへの加水分解における進歩はみられるが、高い活性と選択性を有する触媒組成物を使用する、変換水準の高い新しい方法の必要性は依然として存在する。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明は、ハロゲン化物、金属酸塩、および場合により大環状キレート化合物を含む触媒組成物、二酸化炭素および水の存在下において、アルキレンオキシドに対応するアルキレングリコールへ変換するための方法を提供する。

【0015】

本発明者らは、驚くべきことに、金属酸塩、ハロゲン化物および場合により大環状キレート化合物を含む触媒組成物を用いた、水および二酸化炭素の存在下における、対応するアルキレンオキシドの反応により、活性および/または選択性が改善された状態で、アルキレングリコールを得ることができることを発見した。

【0016】

本発明の方法は、従来技術において記載されているような、アルキレンオキシドのアルキレングリコールへの直接加水分解と比較して、活性および選択性が増大した状態で進行する。さらにまた、この方法は、対応するアルキレンカーボネートを介するアルキレンオキシドのアルキレングリコールへの変換のための、従来技術において記載されている方法と比較して、アルキレンカーボネートおよび高級アルキレングリコールよりも、モノアルキレングリコールに対する選択性が増大された状態で、進行する。

【0017】

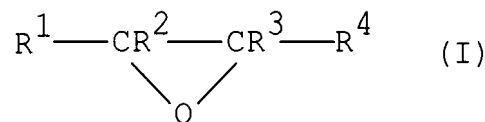
本発明の方法において出発原料として使用されるアルキレンオキシドは、従来の定義を有する、すなわち、これらは、これらの分子内にビスナルオキシド（エポキシ）基を有する化合物である。

【0018】

一般式（I）のアルキレンオキシドは、特に適している：

【0019】

【化1】



式中、R¹ から R⁴ は、水素原子または場合により置換された、1 から 6 個の炭素原子を有するアルキル基を独立に表す。R¹、R²、R³ および/または R⁴ により表される任意のアルキル基は、1 から 3 個の炭素原子を有する。置換基としてヒドロキシ基などの不活性部位が存在してもよい。好ましくは、R¹、R² および R³ は水素原子を表し、R⁴ は非置換 C₁ ~ C₃ アルキル基を表し、より好ましくは、R¹、R²、R³ および R⁴ は、すべて水素原子を表す。

【0020】

したがって、適切なアルキレンオキシドの例には、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2 - エポキシブタンおよび 2, 3 - エポキシブタンが含まれる。本発明において、最も好ましいアルキレンオキシドは、エチレンオキシドである。

【0021】

10

20

30

40

50

アルキレンオキシドの調製は、当分野の技術者にはよく知られている。エチレンオキシドの場合は、よく知られているエチレンの直接酸化によって、すなわち、銀ベースの触媒およびしばしば有機モデレータ、例えば有機ハロゲン化物、をも用いる、空気または酸素の酸化によって調製することができる（例えば、Kirk Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology、第4版、Vol. 9、923～940頁を参照されたい）。

【0022】

本明細書において使用される用語「金属酸塩」は、金属が多価であり、少なくとも+3の正の機能性酸化状態（positive functional oxidation state）を有し、例えば遷移金属であり得る金属酸化物アニオンとして定義される。本発明において、金属酸塩は5族および6族の金属（IUPAC Nomenclature of Inorganic Chemistry, Recommendations 1990. Blackwell Scientific Publications, 1990. Edited by G J Leigh, に従う）を含む金属酸化物アニオンから適切に選択される。好ましくは、金属酸塩は、タングステン酸塩、バナジウム酸塩およびモリブデン酸塩の群から選択される。最も好ましくは、金属酸塩はモリブデン酸塩である。

10

【0023】

このような金属酸塩アニオンの典型的な例には、式 $[MoO_4]^{2-}$ 、 $[VO_3]^-$ 、 $[V_2O_7H]^{3-}$ 、 $[V_2O_7]^{4-}$ および $[WO_4]^{2-}$ によって慣例的に特徴付けられるアニオンが含まれる。これらの金属酸塩アニオンの化学は複雑であり、本発明の方法の条件下における厳密な化学式は、異なっていることが判明する可能性があるが、上記のことは、一般に受け入れられている特性である。

20

【0024】

本発明の方法において使用される金属酸塩の量は、適切には、0.0001から0.5 mol/molアルキレンオキシドの範囲にある。好ましくは、金属酸塩は、0.001から0.1 mol/molアルキレンオキシドの範囲の量において存在する。

【0025】

用語ハロゲン化物は、周期表（IUPAC Nomenclature of Inorganic Chemistry, Recommendations 1990. Blackwell Scientific Publications, 1990. Edited by G J Leigh, に従う）の17族の元素のうちの1つのアニオンを含む化合物を指す。好ましくは、ハロゲン化物は、塩化物、臭化物およびヨウ化物の群から選択される。最も好ましくは、ハロゲン化物はヨウ化物である。

30

【0026】

適切なハロゲン化物には、ハロゲン化第四級ホスホニウム、ハロゲン化第四級アンモニウムおよびアルカリ金属ハロゲン化物が含まれる。

【0027】

本発明の方法において使用されるハロゲン化物の量は、適切には0.0001から0.5 mol/molアルキレンオキシドの範囲である。好ましくは、ハロゲン化物は、0.001から0.1 mol/molアルキレンオキシドの範囲の量で存在する。

40

【0028】

大環状キレート化合物は知られている - 例えば、Advanced Organic ChemistryにおけるJ. March; Reactions, Mechanisms and Structures、第4版 1992、82～87頁および363～364頁を参照されたい。これらの化合物は、正のイオン（カチオン）と錯体を形成する特性を有するが、中性分子と錯体を形成することもできる。これらの化合物は、酸素、窒素または硫黄などの複数のヘテロ原子を含有する、規則的な有機環構造を有する。これらの化合物は、単環式、二環式またはより高次の環であり得る。これらの錯体におけるカチオンの結合は、ヘテロ原子と正のイオンとの間のイオン - 双極子引力の所産である。したが

50

って、分子中のヘテロ原子の数が結合力を決定し、空洞の大きさと形状が結合され得るイオン（または中性分子）を決定する。マクロ環はホストと呼ばれ、イオンはゲストと呼ばれる。これらの形状と大きさのために、ゲストを結合するホスト分子の能力は、しばしば非常に特殊であり、ホストが、混合物からまさに1つのカチオンまたは分子を引きつけることを可能にする。

【0029】

任意の大環状キレート化合物を、本発明の方法において利用し得ることが想定される。

【0030】

最もよく知られている大環状キレート化合物は、ヘテロ原子のすべてまたはほとんどが、酸素であるもの、特に環構造が二次元（単環式）であるクラウンエーテルおよび環構造が三次元（二環式、三環式など）であるクリプタンドである。マクロ環の空洞が球形である場合は、分子はスフェランドと呼ばれる。別のより風変わりな種類は、カリックスアレン、クリプトファン、ヘミスフェランドおよびボンダンドである。

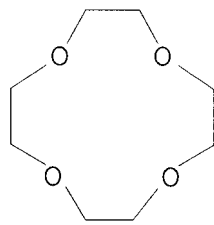
10

【0031】

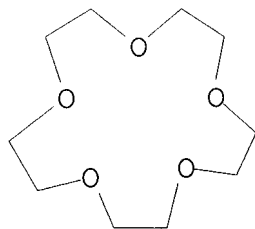
クラウンエーテルは、環内の原子の総数およびヘテロ原子の数、加えて存在する場合は置換基、によって通常表される。例は、12-クラウン-4（II）、15-クラウン-5（III）およびジシクロヘキサノ-18-クラウン-6（IV）である。

【0032】

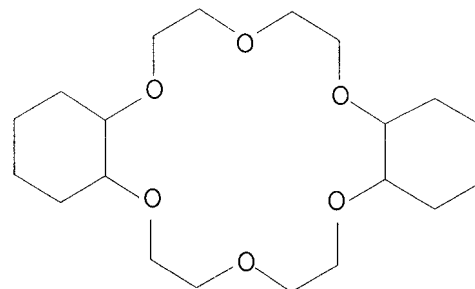
【化2】



(II)



(III)



(IV)

20

【0033】

本発明においては、大環状キレート化合物は、クラウンエーテルおよびクリプタンドの群から好ましくは選択される。より好ましくは、大環状キレート化合物は、クラウンエーテルである。より一層好ましくは、クラウンエーテルは18-クラウン-6である。

30

【0034】

大環状キレート化合物は、本発明の任意の触媒組成物と共に使用することができる。しかし、大環状キレート化合物は、ハロゲン化物がアルカリ金属ハロゲン化合物である場合、最も有効に使用される。

【0035】

大環状キレート化合物をハロゲン化物と共に使用する場合は、反応混合物に添加する前に、この2つの化合物を混合して錯体を形成することができ、または大環状キレート化合物およびヨウ化物を、別々に反応混合物に添加することができる。

40

【0036】

適切には、反応混合物におけるハロゲン化物の大環状キレート化合物に対するモル比は、少なくとも1:0.5、より適切には、ハロゲン化物の大環状キレート化合物に対するモル比は、少なくとも1:0.75である。適切には、ハロゲン化物の大環状キレート化合物に対するモル比は、多くとも1:10、より適切には、ハロゲン化物の大環状キレート化合物に対するモル比は、多くとも1:5である。

【0037】

存在する水の量は、通常、反応混合物中に存在するアルキレンオキシドに対し少なくとも0.2 mol/mol、好ましくは少なくとも0.5 mol/molアルキレンオキシドである。少なくとも1 mol/molアルキレンオキシドの、存在する水の量が、最も

50

好ましい。好ましくは、存在する水の量は、 25 mol/mol 未満アルキレンオキシド、より好ましくは 15 mol/mol 未満アルキレンオキシドである。多くとも 5 mol/mol アルキレンオキシドの、存在する水の量が、最も好ましい。

【0038】

本発明の利点は、アルキレンオキシドに対して化学量論に近い水の量の存在下において、例えば、 1 mol/mol アルキレンオキシドから 1.3 mol/mol アルキレンオキシドの範囲の水の量を用いて、特に 1 mol/mol アルキレンオキシドまたは 1.1 mol/mol アルキレンオキシドの水の量を用いて、活性および選択性の水準が高い状態でこの方法を実施することができることである。このことは、反応生成物から過剰の水を除去するのに必要なエネルギーの量を低減させる。

10

【0039】

本発明の反応混合物中に存在する水は、アルキレンオキシドとは別に反応混合物に添加することができる。別法として、アルキレンオキシドと水を、反応器に供給する前に予め混合することができる。本発明の好ましい実施形態においては、アルキレンオキシド反応器からのアルキレンオキシド生成物の混合物は、さらなる工程ステップなしでまたはストリップパーにおいていくらか濃縮した後、使用される。最も好ましくは、直接酸化エチレンオキシド反応器からの生成物流れの吸収によって形成されたエチレンオキシド/水混合物が使用される。この方法は、本発明の方法に先立って、アルキレンオキシドを単離するために消費されるエネルギーが低減されるという、さらなる利点を有する。

20

【0040】

好ましくは、反応器に供給される二酸化炭素の総量は、少なくとも 0.5 mol/mol アルキレンオキシド、好ましくは、少なくとも 1 mol/mol アルキレンオキシドの量である。好ましくは、反応器に供給される二酸化炭素の総量は、多くとも 100 mol/mol アルキレンオキシドの量であり、より好ましくは多くとも 10 mol/mol アルキレンオキシドの量である。

【0041】

本発明の方法は、バッチ操作で実施することができる。しかし、特に大規模な実施形態に関しては、本方法を連続して操作することが好ましい。

【0042】

本発明によれば、アルキレングリコールを触媒的に調製するための適切な反応温度は、通常、 40 から 200 の範囲にあり、 50 から 120 の範囲の温度が好ましい。

30

【0043】

反応圧力は、 100 から 5000 kPa の範囲、好ましくは 200 から 3000 kPa の範囲、最も好ましくは 500 から 2000 kPa の範囲において、通常選択される。

【0044】

以下の実施例は、本発明を例示するものである。実施例1から13は本発明であり、実施例14から23は比較例である。

【実施例】

【0045】

実施例は、以下の手順に従って、 250 または 150 ml のメディメックス (Medi Mex) オートクレーブ中で実施した。

40

【0046】

一般的な反応条件：実施例1から17および21から23

反応器を水で満たし、ハロゲン化物 (存在するなら) を、 0.12 mol/l のハロゲン化物イオンの濃度を実現するのに十分な量において添加し、金属酸塩またはカーボネート (存在するなら) を、 0.025 mol/l の濃度を実現するのに十分な量において添加し、クラウンエーテル (存在するなら) を、 0.19 mol/l の濃度を実現するのに十分な量において添加した。次いで、反応器を CO_2 によりパージし、約 5 bar (500 kPa) の CO_2 雰囲気により加圧した。次いで、反応器の内容物を適切な温度 (表1および2を参照されたい) に加熱し、反応器をさらに 5 、 10 または 20 bar (500

50

、1000または2000kPa)まで加圧した。次いで、4.02mol/molの水/EO比に到達するまで、エチレンオキシドを、6.3g/分の速度で反応器中に注入した。これらの条件は、0.0118mol/molエチレンオキシドのハロゲン化物濃度(存在するなら)および0.0035mol/molエチレンオキシドの金属酸塩またはカーボネート濃度(存在するなら)をもたらす。反応器の内容物を、適切な温度および圧力に(CO₂を連続的に供給することにより)維持し、試料を規則的な時間間隔で採取し、気-液クロマトグラフィー(GLC)により分析した。

【0047】

反応条件：実施例18から20

反応器を水で満たし、ハロゲン化物触媒(存在するなら)を、0.12mol/lのハロゲン化物イオンの濃度を実現するのに十分な量において添加し、金属酸塩触媒を、0.025mol/lの濃度を実現するのに十分な量において添加し、クラウンエーテル(存在するなら)を、0.19mol/lの濃度を実現するのに十分な量において添加した。次いで、反応器をN₂によりパージし、約5から6bar(500から600kPa)のN₂雰囲気により加圧した。次いで、反応器の内容物を90に加熱した。次いで、4.02mol/molの水/EO比に到達するまで、エチレンオキシドを、6.3g/分の速度で反応器中に注入した(約10から14bar(1000から1400kPa)への圧力の増大を引き起こした。)。これらの条件は、0.0118mol/molエチレンオキシドのハロゲン化物濃度(存在するなら)および0.0035mol/molエチレンオキシドの金属酸塩濃度(存在するなら)をもたらす。反応器の内容物を90に維持し、試料を規則的な時間間隔で採取し、GLCにより分析した。反応の間、圧力は元の5から6bar(500から600kPa)に低下した(エチレンオキシドの反応のために)。

【0048】

得られた結果を、表1および2に示す。

【0049】

10

20

【表 1】

表 1：本発明の実施例

	ヨウ化物	金属酸塩	クラウンエーテル	変換*	選択性			TOF* (h ⁻¹)	温度(°C)	圧力CO ₂ (bar)
					EC	MEG	総合			
1	KI	K ₂ MoO ₄	-	97.6	0.4	96.7	97.1	57	90	20
2	KI	K ₂ MoO ₄	18-クラウン-6	100.0	2.5	96.6	99.1	62	90	20
3	KI	K ₂ MoO ₄	18-クラウン-6	99.5	2.2	96.6	98.8	74	90	20
4	KI	K ₂ WO ₄	18-クラウン-6	99.3	65.0	34.4	99.4	84	90	20
5	KI	Na ₃ VO ₄	18-クラウン-6	99.3	65.2	33.9	99.0	77	90	20
6	KI	KVO ₃	18-クラウン-6	98.5	70.3	28.7	99.0	71	90	20
7	TBPMI	K ₂ MoO ₄	-	99.7	1.5	97.4	98.9	78	90	20
8	TBPMI	K ₂ MoO ₄	18-クラウン-6	99.7	4.4	94.8	99.2	84	90	20
9	TBAI	K ₂ MoO ₄	-	99.5	2.3	96.6	98.9	79	90	20
10	TBAI	K ₂ MoO ₄	18-クラウン-6	99.8	5.1	94.3	99.4	85	90	20
11	KI	K ₂ MoO ₄	18-クラウン-6	100.0	0.6	98.4	99.0	69	90	10
12	KI	K ₂ MoO ₄	18-クラウン-6	98.8	0.1	96.0	96.2	55	90	5
13	TBPMI	K ₂ MoO ₄	-	84.3	17.2	81.8	99.0	47	80	20

90分後の変換； TOF=30分で計算したターンオーバー頻度（生成された、ECのモル+MEGのモル/ヨウ化物触媒のモル/h）；TBPMI=ヨウ化トリブチルメチルホスホニウム；TBAI=ヨウ化テトラブチルアルミニウム；EC=エチレンカーボネート；MEG=モノエチレングリコール

リブチルメチルホスホニウム；TBAI=ヨウ化テトラブチルアルミニウム；EC=エチレンカーボネート；MEG=モノエチレングリコール

【表 2】

表 2 : 比較実施例

	ヨウ化物	金属酸塩 /カーボネ ート	クラウンエーテル	変換*	選択性			TOF# (h ⁻¹)	温度(°C)	圧力CO ₂ (bar)
					EC	MEG	総合			
14	KI	-	18-クラウン-6	99.2	84.6	15.0	99.6	75	90	20
15	KI	K ₂ CO ₃	18-クラウン-6	99.7	71.9	27.2	99.1	87	90	20
16	-	K ₂ MoO ₄	-	35.1	0.5	73.8	74.3	-	90	20
17	-	K ₂ MoO ₄	18-クラウン-6	32.4	0.4	75.4	75.8	-	90	20
18	-	K ₂ MoO ₄	-	46.2	0.0	78.0	78.0	-	90	-
19	-	K ₂ MoO ₄	18-クラウン-6	41.6	0.0	77.2	77.2	-	90	-
20	KI	K ₂ MoO ₄	18-クラウン-6	75.5	0.0	58.3	58.3	32	90	-
21	TBPMI	-	-	99.5	83.2	16.5	99.7	78	90	20
22	TBPMI	-	-	100.0	83.7	16.0	99.7	79	90	10
23	TBPMI	K ₂ CO ₃	-	100.0	83.9	15.8	99.7	91	90	20

*90分後の変換：*TOF=30分で計算したターンオーバー頻度（生成された、ECのモル+MEGのモル/ヨウ化物物触媒のモル/h）；TBPMI=ヨウ化トリブチルメチルホスホニウム；TBAI=ヨウ化テトラブチルアンモニウム；EC=エチレンカーボネート；MEG=モノエチレングリコール

10

20

30

40

【0051】

本発明の実施例は、活性水準の高さ（変換結果によって示されるように）およびモノアルキレングリコールに対する優れた選択性を実証する。

【0052】

50

高い総合選択性水準は、水の比較的少量の存在下においてさえ、望ましくない高級アルキレングリコールの形成水準が低いことを実証する。実施例 4 から 6 (本発明の) は、本発明の他の実施例と比較して、モノエチレングリコール (MEG) に対する選択性が低減していることを実証するが、これらの実施例はすべて、総合選択性が高いことを示している。さらに、実施例 4 から 6 の、MEG に対する選択性は、中間体、エチレンカーボネートのかなりの量が形成される比較例 (実施例 14、15 および 21 から 23) のいずれのものよりも高い。

【0053】

表 2 における比較例と比較して、表 1 における実施例は、CO₂ が、ハロゲン化物のカルボキシル化触媒 (場合により、大環状キレート化合物と一緒にいる。) および活性金属酸塩加水分解触媒を含む触媒組成物と共に存在している場合、最適な結果が得られることを教示している。これらの 3 種の成分 (CO₂、ハロゲン化物、金属酸塩) のいずれかが存在しない場合は、得られる性能が劣る。

10

【0054】

CO₂ が存在しない場合 (比較例 18 から 20 を参照されたい)、アルキレンオキシドのアルキレングリコールへの直接加水分解が生じ、望ましくない高級グリコールが形成するために、かなり低い総合選択性 (78% 未満) をもたらす。

【0055】

ハロゲン化物のカルボキシル化触媒が存在しない場合 (比較例 16 から 19 を参照されたい)、非常に低い活性 (46% 未満の変換) および総合選択性水準が観測される。再び、このことは、高級アルキレングリコールが相当量形成することによって特徴付けられる、アルキレンオキシドのアルキレングリコールへの直接加水分解が生じつつあることを示すものである。実施例 16 は、JP-A-56092228 に記載の方法を示し、実施例 19 は、EP-A-1034158 に記載の方法を示す。

20

【0056】

金属酸塩の加水分解触媒が存在しない場合 (比較例 14、21 および 22 を参照されたい) または K₂CO₃ などの代替の加水分解触媒が存在する場合 (比較例 15 および 23 を参照されたい)、主たる生成物はアルキレンカーボネートである。アルキレンカーボネートを所望のアルキレングリコールへ変換するためには、より厳しい反応条件が必要とされることになる。実施例 23 は、JP2001151713 および JP2001151711 に記載の方法を示す。

30

【手続補正書】

【提出日】平成19年4月4日(2007.4.4)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

触媒組成物、二酸化炭素および水の存在下において、アルキレンオキシドを対応するアルキレングリコールへ変換するための方法であり、触媒組成物がハロゲン化物、金属酸塩、および大環状キレート化合物を含む、方法。

【請求項2】

ハロゲン化物が、アルカリ金属ヨウ化物、ヨウ化第四級ホスホニウムおよびヨウ化第四級アンモニウムから選択されるヨウ化物である、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

金属酸塩が、モリブデン酸塩、バナジウム酸塩およびタングステン酸塩の群から選択される、請求項1または請求項2に記載の方法。

【請求項4】

金属酸塩がモリブデン酸塩である、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

大環状キレート化合物がクラウンエーテルである、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

水が、反応混合物中に存在するアルキレンオキシドのモル当たり 0.2 から 2.5 モルの範囲において存在する、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

水が、反応混合物中に存在するアルキレンオキシドのモル当たり 1 から 5 モルの範囲において存在する、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

反応器に供給される二酸化炭素の総量が、アルキレンオキシドのモル当たり 0.5 から 100 モルの範囲にある量である、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

40 から 200 の範囲の温度において、および 100 から 5000 kPa の範囲の圧力下において実施される、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

アルキレンオキシドがエチレンオキシドである、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の方法。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/064974

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07C29/10 C07C31/20		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 198137 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 1981-66768D XPO02402614 & JP 56 092228 A (NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD) 25 July 1981 (1981-07-25) abstract	1-4,6-10
X	US 2005/014980 A1 (VAN HAL JAAP W ET AL) 20 January 2005 (2005-01-20) page 2, column 2, paragraph 3 example 1 comparative example 5 ----- -/-	1,6-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the International filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone **Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the International search 11 October 2006		Date of mailing of the International search report 26/10/2006
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer DeLanghe, Patrick

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2006/064974

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 034 158 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH; SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAP) 13 September 2000 (2000-09-13) cited in the application the whole document, especially tables 1 and 2 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/064974

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 56092228	A	25-07-1981	NONE
US 2005014980	A1	20-01-2005	NONE
EP 1034158	A	13-09-2000	NONE

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100103920

弁理士 大崎 勝真

(74)代理人 100124855

弁理士 坪倉 道明

(72)発明者 フアン・クルフテン, エウヘーネ・マリー・ホトフリート・アンドレ

オランダ国、エヌ・エル - 1 0 3 1 - セー・エム・アムステルダム、バドハイスウエヒ・3

(72)発明者 スティヒテル, ヘンドリク

オランダ国、エヌ・エル - 1 0 3 1 - セー・エム・アムステルダム、バドハイスウエヒ・3

(72)発明者 ウエインベルフ, ヨハネス・テオドルス・ヘルトルダ

オランダ国、エヌ・エル - 1 0 3 1 - セー・エム・アムステルダム、バドハイスウエヒ・3

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC41 BA02 BA12 BA14 BA30 BA32 BA34 BA35 BA37

BA50 BC10 BC11 BC31 BE41 BE60 FE11 FG24

4H039 CA60 CH60