

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5127019号
(P5127019)

(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9日 (2012. 11. 9)

(51) Int. Cl.	F I
C O 7 C 29/128 (2006. 01)	C O 7 C 29/128
C O 7 C 31/20 (2006. 01)	C O 7 C 31/20 Z
C O 7 B 61/00 (2006. 01)	C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 10 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2004-535528 (P2004-535528)	(73) 特許権者	590002105
(86) (22) 出願日	平成15年9月11日 (2003. 9. 11)		シエル・インターナショナル・リサーチ・
(65) 公表番号	特表2005-538170 (P2005-538170A)		マートスハツペイ・ペー・ヴェー
(43) 公表日	平成17年12月15日 (2005. 12. 15)		オランダ国、ザ・ハーグ・2 5 9 6・ハー
(86) 国際出願番号	PCT/EP2003/050401		・エル、カレル・ファン・ビュランドトラ
(87) 国際公開番号	W02004/024658		ーン・3 0
(87) 国際公開日	平成16年3月25日 (2004. 3. 25)	(74) 代理人	100062007
審査請求日	平成18年8月16日 (2006. 8. 16)		弁理士 川口 義雄
審判番号	不服2010-3601 (P2010-3601/J1)	(74) 復代理人	100103492
審判請求日	平成22年2月19日 (2010. 2. 19)		弁理士 松井 史子
(31) 優先権主張番号	02256347.2	(72) 発明者	デ・ヨング, ヨハネス・ペトルス
(32) 優先日	平成14年9月12日 (2002. 9. 12)		オランダ国、エヌ・エル-1 0 3 1・セー
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		・エム・アムステルダム、バドハイスウエ
			ヒ・3

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機カーボネートの接触変換

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

担体材料が $C r_2 O_3$ を含む亜鉛担持触媒の存在下で有機カーボネートをアルコールおよび／または水と接触させる、有機カーボネートに対応するアルコールに接触変換する方法。

【請求項 2】

亜鉛担持触媒が、亜鉛塩とクロム塩との共混練または共沈により形成される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

亜鉛担持触媒が、200～800℃の温度で焼成される請求項 1 または 2 に記載の方法

10

【請求項 4】

有機カーボネートを接触させるアルコールが、芳香族 ($C_5 \sim C_9$) アルコールおよび／または脂肪族 $C_{11} \sim C_{30}$ アルコールから選択される請求項 1 から 3 に記載の方法。

【請求項 5】

芳香族アルコールがフェノールである請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

脂肪族アルコールが、飽和もしくは不飽和の $C_{11} \sim C_{30}$ アルキルアルコール、またはその組合せである請求項 4 に記載の方法。

【請求項 7】

20

有機カーボネートが、アルキルおよび／またはアリール基がアルキレン中カーボネートなどと一緒に結合することができる、ジアルキルカーボネート、ジアリールカーボネート、アルキルアリールカーボネートである請求項 1 から 6 に記載の方法。

【請求項 8】

有機カーボネートのアルコール分解のための、請求項 1 に記載の亜鉛担持触媒の使用。

【請求項 9】

有機カーボネートの加水分解のための、請求項 1 に記載の亜鉛担持触媒の使用。

【請求項 10】

有機カーボネートのアルコール分解および加水分解の組合せのための、請求項 1 に記載の亜鉛担持触媒の使用。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、亜鉛担持触媒を用いる有機カーボネートの接触変換方法、およびこのような接触変換方法における亜鉛担持触媒の使用に関する。

【背景技術】

【0002】

特開平 02-188541 は、塩化亜鉛などのルイス酸および窒素含有有機塩基の存在下で、プロピレンカーボネートを水で変換することに関する。

【0003】

20

特開平 06-239806 は、粒状の酸化亜鉛触媒の存在下で、アルキレンカーボネートをアルコールで接触エステル交換する方法に関する。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、改善された変換率および改善された収率を有する、有機カーボネートの接触変換方法を提供する目的を有する。

【課題を解決するための手段】

【0005】

したがって本発明は、亜鉛担持触媒の存在下で有機カーボネートをアルコールおよび／または水と接触させる、有機カーボネートに対応するジオールに接触変換する方法を提供する。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

本発明は、担持された形態の亜鉛を有する触媒を使用することにより、変換率および収率が改善されるという洞察に基づいているが、この亜鉛担持触媒は、アルコール分解（アルコールとの反応）もしくは加水分解（水との反応）、または加水分解およびアルコール分解の組合せに使用し得る。

【0007】

亜鉛担持触媒は、反応性の亜鉛粒子（反応中はおそらく ZnO 粒子の形態）が担体により離れたままである触媒である。したがって、担体はその上に亜鉛粒子が堆積される材料からなり得る。さらに亜鉛粒子の間に取り込まれている添加剤からなることもできる。好ましくは、本発明の触媒の亜鉛は酸化亜鉛および／または水酸化亜鉛の形態である。

40

【0008】

亜鉛担持触媒は式 Zn/M_xA_y [式中、M は金属（Cr、Cu など）であり、A は非金属（C、O、S、またはハロゲン化物など）であり、x および y は、それぞれ独立に 0 ～ 3 である] で表される。担体は、接触変換反応において実質上不活性、または接触変換反応において活性でもよい材料を含み得る。実質上不活性な担体材料の例は、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Cr_2O_3 および C である。反応性の担体材料の例は、 Al_2O_3 および MgO である。亜鉛はまた、他の反応性および／または不活性格子材料と共に（金

50

属) 格子の形態で担持されていてもよい。さらに、本発明による亜鉛担持触媒は、Cu (CuO) などの、不活性または活性添加剤をさらに含んでもよい。

【0009】

亜鉛担持触媒が担体材料を含む場合は、溶液または融解物から亜鉛塩を含浸することにより、亜鉛担持触媒を作製することが好ましい。こうした含浸方法により、高い接触活性度を有する亜鉛担持触媒が生じる。しかし、担体上に亜鉛を堆積するためにその他の方法を採用することができる。これらのものとしては、たとえば亜鉛塩の沈殿、または金属または有機金属の亜鉛種の気相または液相付着がある。亜鉛塩溶液を用いた含浸が実施された場合、これはより効果的な触媒性能を有する亜鉛担持触媒となる。

【0010】

担持された亜鉛触媒はまた、亜鉛粒子の間に構成要素を挿入すること、たとえば亜鉛塩をクロムなどの他の金属の塩と共沈または共混練することにより調製することができる。

【0011】

長期安定性および低溶出速度(生成された液体生成物1kg当たりの金属の損失)を有する亜鉛担持触媒を得るために、亜鉛担持触媒を200~800℃、好ましくは300~700℃、より好ましくは400~600℃の温度で焼成するのが好ましい。

【0012】

本発明による接触変換方法において使用するのに適したカーボネートは、メチル、エチル、プロピルおよびシクロヘキシルなどの、アルキル基(直鎖、分枝および/または環状)が同じまたは異なる、(C₁~C₈) ジアルキルカーボネート; フェニルなどのアリール基が同じまたは異なる、(C₅~C₉) ジアリールカーボネート; および、アルキルおよびアリール基が上記に定義された、(C₁~C₈) アルキル(C₅~C₉) アリールカーボネートまたは(C₅~C₉) アリール(C₁~C₈) アルキルカーボネート; およびこれらの混合物であり得る。アルキルおよび/またはアリール基は一緒に結合して、エチレン、プロピレン、ブタジエン、シクロヘキセンおよびスチレンの1, 2-カーボネート(アルキレンカーボネート)、1, 3-プロベンジオールおよび1, 3-ブタンジオールの1, 3-カーボネート、1, 4-ブタンジオールの1, 4-カーボネートなどの環状カーボネートを形成する。アルキレンカーボネートとしては、エチレンカーボネートおよびプロピレンカーボネートが好ましい。

【0013】

アルキル基は、(C₅~C₉) アリール基(アリールアルキル基)または(C₂~C₁₀) アルキレン基(アルキレンアルキル基)で置換されていてもよいことに留意されたい。アリール基は、(C₁~C₈) アルキル基(アルキルアリール基)または(C₂~C₁₀) アルキレン基(アルキレンアリール基)で置換されていてもよい。アルキレン基は、(C₁~C₈) アルキル基(アルキルアルキレン基)または(C₅~C₉) アリール基(アリールアルキレン基)で置換されていてもよい。置換基は上記のように例示され得る。

【0014】

アルコールは、芳香族および/または脂肪族アルコールでもよい。アルコールは一価または多価でもよい。脂肪族アルコールは、直鎖、分枝および/または環状でもよい、少なくとも1つの(C₁~C₃₀) アルキル基を含む。脂肪族アルコールが飽和または不飽和である、脂肪族アルコールが飽和または不飽和でもよい。(C₁~C₁₀) アルキルアルコールが好ましく、より好ましくは(C₁~C₅) アルキルアルコール、またはこれらの組合せである。メタノールおよびエタノールが好ましい。多価アルコールの例はグリコールなどのジオールである。

【0015】

芳香族C₅~C₉ アルコールの例はフェノールである。

【0016】

担体材料は予備成形した形状を有してもよい。この形状は、球形、円形、円柱形、および/またはモノリス形状、もしくは約100mmを超えるなど、反応を行うのに適した平均粒径を有する粉末さえも含む、いかなる所望のまたは任意の成形、プレスまたは押し出

10

20

30

40

50

し成形された形状でもよい。

【0017】

本発明による方法が、加水分解とアルコール分解の組合せによる接触変換を含む場合は、一般に水とアルコールの間のモル比は、1：1～1：100の間、好ましくは1：5～1：20の間にある。

【0018】

この接触変換方法は、任意のジアルキルカーボネート変換に適しているが、ジアルキルカーボネートとして、エチレンカーボネートおよびプロピレンカーボネートなどのアルキレンカーボネートを使用することが好ましい。エチレンおよびプロピレンカーボネートが最も好ましい。アルコール分解では、メタノールの使用が好ましい。本発明の方法による接触変換での加水分解およびアルコール分解の組合せは、対応するジオールおよびジアルキルカーボネートを一緒に製造するか（アルコール分解）、あるいは二酸化炭素の同時形成および放出を伴う、主にまたはもっぱらジオールを対象とする製造にするかの柔軟性をもたらす。

10

【0019】

本発明による方法および触媒の使用を、以下の実施例を参照することによりさらに説明するが、これは例示的目的のために提供し、本発明はこれに限定されない。

【実施例1】

【0020】

触媒の調製

20

SiO_2 (56 m^2/g)、 Al_2O_3 (287 m^2/g) または Al 安定化 MgO (53 m^2/g) を、亜鉛の添加が10重量%までの硝酸亜鉛水溶液で初期の湿潤含浸することにより $\text{Zn}/\text{M}_x\text{O}_y$ 触媒を調製した。次いで粒子を120℃で乾燥し、450℃の温度で2時間焼成し、30～80メッシュの分画に粉碎した。

【0021】

$\text{Zn} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ (Engelhard 社、Zn-0312-T1/4)、および $\text{CuZn} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (Katalco 社、83-3M) 触媒は市販の触媒であり、これはおそらく従来の共混練および共沈方法により調製された（たとえば A. B. Stiles 「Catalyst Manufacture: Laboratory and commercial preparations」、Dekker Inc. (1983年) を参照されたい）。

30

【0022】

いわゆる6チューブナノフローユニットで触媒試験を実施した。このユニットは、内径3mmの6個の石英反応器を有する。各反応器に0.15グラムの触媒（直径0.2～0.6mm）を充填し、これを0.45グラムの SiC （直径0.05mm）中に希釈した。0.45gの SiC をこの層の上面に置き、供給原料の予熱器として使用した。

【0023】

充填した後、触媒を *in situ* で、 N_2 流の下120℃および大気圧で1時間乾燥した。次いで反応器を25バールに加圧し、メタノールとプロペンカーボネートの4：1モル混合物が、5 $\text{gr}/(\text{gr 触媒} \times \text{時間})$ の流量で、1.7 $\text{nL}/(\text{gr 触媒} \times \text{時間})$ の N_2 流と共に反応器に供給された。

40

【0024】

120℃で20時間の最初の期間の後、反応器は24時間運転し、その間オフラインで生成物を分析するために、液体生成物を継続的に凝縮した。次いで反応器温度を16時間160℃に上昇させて、促進された失活および金属溶出をシミュレートした。

【0025】

メタノール分解についての結果

【0026】

【表 1】

表1 PCのメタノール分解における亜鉛担持触媒および参照触媒の性能 (120°C、25バール、WHSV=5 g

r/g r/h、4:1のMeOH:PCモル比)

触媒	焼成温度 °C	変換率 メタノール ^a	PC ^b	収率 DMC ^a	MPG ^b	軽留分 ^b	MPC ^b	DMC: MPG ^c	溶出 ^d
ZnCr ₂ O ₃	-	12.0	16.9	7.2	15.2	0.1	1.7	0.95	0.5
CuZnAl ₂ O ₃	-	11.4	16.5	7.6	14.6	0.2	0.0	1.04	-
10% Zn/SiO ₂	120	18.6	28.3	12.4	26.9	0.2	0.0	0.93	-
10% Zn/SiO ₂	120	20.3	31.8	12.1	28.8	0.1	3.0	0.84	2.7
10% Zn/SiO ₂	450	9.8	14.1	4.8	10.3	0.0	3.8	0.93	0.15
10% Zn/Al ₂ O ₃	120	5.1	7.5	1.8	3.7	0.0	3.7	0.95	1.8
10% Zn/Al ₂ O ₃	450	6.6	8.9	3.0	6.0	0.0	2.8	1.00	0.1

^aメタノールに対するモル%で表された；^bPCに対するモル%で表された；^cモル：モルで表された；^d液体生成物1kg当たりの金属のmg

PC=プロピレンカーボネート

DMC=ジメチレンカーボネート

MPG=モノプロピレングリコール

MPC=メチルプロパノリルカーボネート (methyl-propenol-carbonate)

表1に報告された実施例は、SiO₂、Al₂O₃またはAl安定化MgOの硝酸亜鉛溶液による含浸により調製された触媒の触媒活性を明らかに示す。これらの触媒は、同じ条件下でDMCおよびMPGをそれぞれ1.2および1.5モル%の収率でもたらす、SiO₂を硝酸Mg溶液で含浸することにより調製された触媒より効果的に機能する。

【0027】

広い表面積と高い亜鉛含量とを組み合わせた亜鉛系材料で、むしろより効果的な触媒性能が得られる。これは $\text{Zn} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ (59重量% Znおよび $130\text{m}^2/\text{g}$) および $\text{CuZn} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒 (22重量% Znおよび $56\text{m}^2/\text{g}$) の場合である。これらの表面積が広い亜鉛に富む材料は、Al安定化MgOの触媒活性度に匹敵するものを示す。

【0028】

さらに表1は、亜鉛系触媒前駆体を高温、たとえば $400 \sim 600^\circ\text{C}$ で焼成すると、その長期安定性に対して有利であることを示す。これにより亜鉛成分の溶出速度が低下する。

10

【0029】

加水分解についての結果

PCの加水分解の実験も $\text{Zn} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 触媒で実施した。操作条件は、 100°C 、25バール、および供給原料は、 $\text{WHSV} = 5\text{ g/g/時間}$ の速い空間速度で導入されたモル比3:1のPC:水混合物、および 2.1 g/g/時間 の N_2 流からなる。これらの条件下で、 $\text{Zn} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 触媒は、検出可能量の副生成物の形成なしに、15.4モル%のMPGの収率を可能にした。 160°C の促進老化条件下では、亜鉛種の溶出速度は約 $0.05\text{ mg Zn/kg 液体生成物}$ になった。比較のために、SiC層で実施したブランク実験は、これらの条件下で0.2モル%のMPGの収率しか得られなかった。本発明の他の亜鉛担持触媒でも同様の結果が得られる。

20

フロントページの続き

(72)発明者 ランゲ, ジヤン－ポーリ
オランダ国、エヌ・エル－１０３１・セー・エム・アムステルダム、パドハイスウエヒ・３

合議体

審判長 柳 和子

審判官 齋藤 恵

審判官 村守 宏文

(56)参考文献 特開平０６－２３９８０６（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－０９２４２９（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－１８８５４１（ＪＰ，Ａ）
A. B. Stiles「Catalyst Manufacture: laboratory and commercial preparations」、Dekker inc. (1983年) 126-127頁
「Concepts of Modern Catalysis and Kinetics」、I. Chorkendorff & J. W. Niemantsverdriet, 2003, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 学生版 178頁
「Industrial Catalysis」、J. Hagen, 2006, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2版 180頁
「Catalysis」、Volume III「Hydrogenation and dehydrogenation」、P. H. Emmett編集、Reinhold Publishing Corporation、New York、1955年366-367頁

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C29/128

C07C27/02

C07C31/20

C07C68/06

C07C69/96