

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5551876号
(P5551876)

(45) 発行日 平成26年7月16日 (2014. 7. 16)

(24) 登録日 平成26年5月30日 (2014. 5. 30)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 68/04 (2006. 01)

C O 7 C 68/04 A

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

C O 7 C 69/96 Z

B O 1 J 31/24 (2006. 01)

B O 1 J 31/24 Z

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

C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 11 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2008-558796 (P2008-558796)
 (86) (22) 出願日 平成19年3月12日 (2007. 3. 12)
 (65) 公表番号 特表2009-530240 (P2009-530240A)
 (43) 公表日 平成21年8月27日 (2009. 8. 27)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2007/052270
 (87) 国際公開番号 W02007/104730
 (87) 国際公開日 平成19年9月20日 (2007. 9. 20)
 審査請求日 平成22年2月23日 (2010. 2. 23)
 (31) 優先権主張番号 06110999.7
 (32) 優先日 平成18年3月13日 (2006. 3. 13)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

前置審査

(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
 ーン・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 ファン・デル・ハイデ、エバート
 オランダ国、エヌ・エルー1031・セー
 ・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】 アルキレンカーボネートの製造方法ならびにこのように製造されたアルキレンカーボネートの、
 アルカンジオールおよびジアルキルカーボネートの製造における使用

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

式 R_4PHa1 ($Ha1$ はハロゲン化物を意味し、ならびに各 R は同じか異なることができ、および $C1-8$ アルキル基である) のホスホニウムハロゲン化物であるホスホニウム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によるアルキレンカーボネートの製造方法であり、

(a) アルキレンオキシド、二酸化炭素およびホスホニウム触媒が反応帯域へ連続的に導入され、前記反応帯域からアルキレンカーボネートおよび使用済みホスホニウム触媒を含む生成物流が取り出され、

(b) アルキレンカーボネートおよび使用済みホスホニウム触媒を含む流れが前記生成物流から分離され、

(c) 工程 (b) において分離された前記アルキレンカーボネートは生成物として回収され、

(d) 使用済みホスホニウム触媒を含む流れの少なくとも一部は精製されて、精製されたホスホニウム触媒が得られ、ここで、精製される使用済みホスホニウム触媒を含む流れの一部は、50 から 200 の範囲の蒸留温度および蒸留のための圧力 0.1 から 0.0001 bar (10 から 0.01 kPa) で蒸留されて、ホスフィンオキシドを含むホスホニウム触媒の分解生成物が除去され、ならびに

(e) 精製されたホスホニウム触媒は、前記反応帯域へ再循環される、
 製造方法。

10

20

【請求項 2】

触媒がテトラ（*n*-ブチル）ホスホニウムブロミドである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

蒸留温度が、100 から 180 の範囲である、請求項 1 から 2 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 4】

精製されたホスホニウム触媒が、溶媒の存在下において反応帯域へ再循環される、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

使用済みホスホニウム触媒を含む前記流れの 1 から 90 重量%が精製される、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 6】

使用済みホスホニウム触媒を含む前記流れの 2 から 50 重量%が精製される、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

使用済みホスホニウム触媒を含む前記流れの 5 から 25 重量%が精製される、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

使用済みホスホニウム触媒を含む流れの別の部分が反応帯域へ再循環される、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 9】

精製されたホスホニウム触媒が、アルコールの存在下において反応帯域へ再循環され、使用済みホスホニウム触媒、精製されたホスホニウム触媒、アルコールおよびアルキレンカーボネートの混合物が反応帯域へ再循環される、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であり、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の方法に従って、ホスホニウム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によってアルキレンカーボネートを調製する工程、

アルカノールおよびアルキレンカーボネートをエステル交換反応触媒上で反応させる工程、ならびに得られた反応混合物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回収する工程を含む、調製方法。

30

【請求項 11】

請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の方法において、精製されたホスホニウム触媒が溶媒の存在下で反応帯域へ再循環され、アルカンジオールが前記溶媒として使用される、請求項 10 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の製造方法ならびにアルカンジオールおよびジアルキルカーボネートの製造における、このように製造されたアルキレンカーボネートの使用に関する。

40

【背景技術】

【0002】

アルキレンカーボネートの製造方法は公知である。WO-A2005/003113 は、二酸化炭素を、適当な触媒の存在下においてアルキレンオキシドと接触させる方法を開示している。開示されている触媒は、テトラアルキルホスホニウム化合物である。この明細書は、使用済み触媒が再循環されたことを開示している。この明細書は、更に、この触媒を、アルコールにおける、特に、プロピレングリコール（1,2-プロパンジオール）におけるアルキレンカーボネート調製へ再循環する場合、この触媒の性能が、極めて安定

50

であることを開示している。

【 0 0 0 3 】

US - A 4 4 3 4 1 0 5 は、また、アルキレンカーボネートの調製方法を開示している。種々の触媒が開示されている。この文献は、また、反応の完了後の触媒が再使用され得ることを開示している。

【 0 0 0 4 】

連続方法においては、アルキレンカーボネートおよび触媒を含む反応生成物は仕上げ処理されねばならない。このような仕上げ処理は、一般的に、生成物を触媒から分離するための 1 つまたは複数の蒸留工程を含む。触媒活性は、再循環される触媒における汚染物質を除去するための適当な工程を経ずに再使用される場合は減少することが分かっている。これらの汚染物質としては、ホスホニウム触媒の分解生成物が挙げられる。上述の文献は、任意のこのような汚染物質の形成を回避する方法を全く示していない。

10

【 発明の開示 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 5 】

触媒の活性は、生成物から触媒の少なくとも一部を精製することにより維持できることが分かった。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 6 】

したがって、本発明は、

20

(a) アルキレンオキシド、二酸化炭素およびホスホニウム触媒は、反応帯域へ連続的に導入され、前記反応帯域からアルキレンカーボネートおよび使用済みホスホニウム触媒を含む生成物流は取り出され、

(b) アルキレンカーボネートおよび使用済みホスホニウム触媒を含む流れは前記生成物流から分離され、

(c) 工程 (b) において分離された前記アルキレンカーボネートは生成物として回収され、

(d) 使用済みホスホニウム触媒を含む流れの少なくとも一部は、精製されて、精製されたホスホニウム触媒が得られ、

(e) 精製されたホスホニウム触媒は、前記反応帯域へ再循環される、
ホスホニウム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によるアルキレンカーボネートの製造方法を提供する。

30

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 0 7 】

本発明による方法は、触媒が連続方法において長期間使用できるようにする。その結果、この理由は、アルキレンカーボネートの調製中、触媒における分解生成物の形成に係る可能性のあることが分かった。ホスホニウム触媒の汚染物質はホスフィンオキシドを含むことが分かった。使用済み触媒の精製により、ホスフィンオキシドは効果的に除去され、活性触媒が、工程 (a) における反応帯域へ再循環できる。本発明方法の更なる利点は、この方法が放出流を含む必要性を先取りしている事実に在り、この放出流を経由して汚染された触媒はこの方法から取り出されねばならない。

40

【 0 0 0 8 】

触媒はホスホニウム化合物である。このような触媒は、例えば、US - A 5 1 5 3 3 3 3、US - A 2 9 9 4 7 0 5、US - A 4 4 3 4 1 0 5、WO - A 9 9 / 5 7 1 0 8、EP - A 7 7 6 8 9 0 および WO - A 2 0 0 5 / 0 0 3 1 1 3 から公知である。好ましくは、触媒は、式 R_4PHa1 のホスホニウムハロゲン化物であり、ここで、Ha1 はハロゲン化物を意味し、各 R は同じか異なることができ、アルキル、アルケニル、環状脂肪族または芳香族基から選択することができる。R 基は、好適には、1 から 12 個の炭素原子を含む。良好な結果は、 C_{1-8} アルキル基である R で得られる。最も好ましいのは、メチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - ブチル、イソブチル、および t - ブチル

50

基から選択される R 基である。好ましくは、ハロゲン化物イオンは臭化物またはヨウ化物である。臭化物化合物およびヨウ化物化合物は相当する塩化物化合物よりも更に安定していることは明らかであった。最も好ましいホスホニウム触媒はテトラ (n - ブチル) ホスホニウムプロミドである。本発明方法の更なる利点は、ハロゲン含有触媒放出流の費用の掛かる処理の必要性がない点に在る。使用済みホスホニウム触媒の精製は種々の方法において達成し得る。使用済み触媒を、抽出、結晶化吸着または他の分離方法に掛けることが可能である。使用済み触媒を蒸留することが好ましい。

【 0 0 0 9 】

使用済み触媒が、相対的に高い温度に長期間暴露された場合、分解生成物を形成する傾向にあることが分かった。したがって、相対的に低い温度で蒸留を行うことが好ましい。更に、蒸留は、好適には、減圧下で行う。減圧を使用することにより、触媒組成物における汚染物質は、蒸留残留物として精製されたホスホニウム触媒を残して蒸留される。蒸留温度は、好ましくは、250 を超えない。更に好ましくは、蒸留温度は50から200、最も好ましくは、100から180 の範囲である。このような蒸留温度に対して適当な圧力は0.1から0.0001バール(10から0.01 kPa)である。好ましくは、圧力は0.05から0.0005バール(5,000から50 Pa)の範囲である。

【 0 0 1 0 】

これらのホスホニウム触媒は、これらの蒸留条件に掛けられた場合でも活性の完全な回復を示すことは驚くべきことである。

【 0 0 1 1 】

ホスホニウム触媒は固体物質になり易い。触媒は、固体として反応帯域へ再循環されてもよい。また、触媒を溶融体に転換し、この溶融触媒を反応帯域へ循環することも可能である。しかし、溶媒の存在が触媒について安定化効果を示すので、精製されたホスホニウム触媒を、溶媒の存在下において反応帯域へ再循環することが好ましい。溶媒は、W O - A 2 0 0 5 / 0 5 1 9 3 9 において開示されているようにカルボニル含有化合物、特に、アルデヒドであることができる。更に好ましくは、溶媒はアルコールである。多数のアルコールが、ホスホニウム触媒の安定性を増加するために選択し得る。アルコールは、1価、2価、または多価であってもよい。アルコールは、1つまたは複数のヒドロキシル基で置換した脂肪族 C₁ - C₁₂ 鎖を含んでもよい。好適には、6から12個の炭素原子を有する芳香族アルコールまたはアルキル芳香族アルコールがまた使用されてもよい。ポリアルキレングリコールまたはこのモノアルキルエーテルが使用されてもよい。また、混合物が使用されてもよい。

【 0 0 1 2 】

好ましくは、使用されるアルコールは、グリセロール、フェノール、C₁ - C₆ アルキル置換フェノール、C₆ - C₁₂ 環状脂肪族アルコールおよびこれらの混合物を含む、C₁ - C₆ モノ - アルカノール、C₂ - C₆ アルカンジオール、C₃ - C₆ アルカンポリオールからなる群から選択される。C₂ - C₆ アルカンポリオール、特に、1,2 - エタンジオール、1,2 - プロパンジオール、ソルビトールおよびこれらの混合物は非常に適している。エタンまたはプロパンジオールの使用は、アルキレンカーボネートがアルキレングリコール(アルカンジオール)へ転換され、アルキレングリコールがホスホニウム触媒の溶媒として使用される場合、更なる利点を有する。ソルビトールは、ホスホニウム触媒に対して優れた安定性を与えるものである。1,2 - エタンまたはプロパンジオールおよびソルビトールの組合せを使用することが有利であり得る。

【 0 0 1 3 】

任意の分解した触媒を補充するために、反応帯域へ補充用ホスホニウム触媒を添加することが有効である。補充用ホスホニウム触媒は、触媒が存在する工程における任意の場所で添加することができる。好適には、任意の補充用ホスホニウム触媒は、反応帯域への直接添加によりまたは再循環される精製されたホスホニウム触媒の流れへの添加により工程へ添加される。

【 0 0 1 4 】

本発明方法においては、使用済みホスホニウム触媒を含む流れの少なくとも一部は精製工程に掛けられる。流れ全体、したがって、全ての触媒をこの精製に掛けることが可能である。しかし、この一部分だけを精製することが好ましい。そうすることにより、汚染物質の蓄積が避けられる。更に、ホスホニウム触媒がこのような汚染物質を少量含む場合、このような汚染物質は触媒活性に対して有害な影響を有しないことが示されている。全ての触媒が連続して精製される必要がないという事実が、顕著に経済的な利益を与えることは明らかである。好適には、1から90重量%、更に好ましくは、2重量%から50重量%、最も好ましくは、5から25重量%の使用済みホスホニウム触媒を含む流れが精製される。また、使用済みホスホニウム触媒を含む流れの別の部分が、精製されたホスホニウム触媒と共に反応帯域へ再循環されることも好ましい。更に好ましくは、この流れの残りの部分の全てが反応帯域へ再循環される。放出流の必要性がなくても、少量の放出流を供給することは可能である。

【0015】

使用済みホスホニウム触媒を含む流れは、好適には、幾らかのアルキレンカーボネートを含む。アルキレンカーボネートは、使用済みホスホニウム触媒が、輸送、例えば、再循環を促進する液体形態にあることを確実にする。更に、アルコールおよびアルキレンカーボネートの組合せは、触媒について安定化効果を有することが分かった。したがって、使用済みホスホニウム触媒の一部だけが精製される場合、使用済み触媒の残りの部分は、好適には、アルキレンカーボネートと組み合わせて反応帯域へ再循環される。精製されたホスホニウム触媒がアルコール中に溶解されている場合、これらの流れは、使用済みホスホニウム触媒、精製されたホスホニウム触媒、アルコールおよびアルキレンカーボネートの混合物が反応帯域へ再循環されるように組み合わせることができる。アルキレンカーボネートが、使用済みホスホニウム触媒を含む流れにおいて存在する場合、アルキレンカーボネートは任意のリン含有汚染物質および精製工程における触媒から分離される。これは、異なる画分が異なるトレイで得られる蒸留塔において達成される。しかし、また、第一工程において、アルキレンカーボネートが触媒および任意の重質分汚染物質から分離され、続いて、汚染物質が触媒から分離されて精製されたホスホニウム触媒を生成する2つの専用工程において達成されてもよい。後者の方法は最適な蒸留条件がそれぞれの分離のために適用し得るという利点を有する。

【0016】

本発明方法において転換されるアルキレンオキシドは、好適には、 $C_2 - 4$ アルキレンオキシド、特に、エチレンオキシドまたはプロピレンオキシドまたはこれらの混合物である。

【0017】

反応帯域におけるホスホニウム触媒の量は、アルキレンオキシド1モル当たりの触媒のモルで好都合に表示されてもよい。少量の副生成物のために、本発明方法は、好適には、アルキレンオキシド1モル当たり少なくとも0.0001モルのホスホニウム触媒の存在下において行われる。好ましくは、存在するホスホニウム触媒の量は、プロピレンオキシド1モル当たり、0.0001から0.1モルのホスホニウム触媒、更に好ましくは、0.001から0.05、最も好ましくは、0.003から0.03モルのホスホニウム触媒の範囲であるようなものである。

【0018】

二酸化炭素とアルキレンオキシドとの反応は可逆的である。これは、形成されたアルキレンカーボネートが、二酸化炭素およびアルキレンオキシドへ逆転換し得ることを意味する。二酸化炭素およびアルキレンオキシド間のモル比は0.5:1と低いものであってもよく、更に好適には、0.75:1であってもよい。反応の可逆性から見て、二酸化炭素が少なくとも僅かに過剰量であることを確実にすること、例えば、1.0:1から10:1、更に好ましくは、1.01:1から2:1、最も好ましくは、1.01:1から1.2:1とすることが好ましい。二酸化炭素の過剰量を達成するための適当な手段は、高压の二酸化炭素で、二酸化炭素を投与することによりこの圧力を一定に保持して反応を行う

ことである。全圧力は、好適には、5 から 200 バールの範囲であり、部分的な二酸化炭素分圧は、好ましくは、5 から 70、更に好ましくは、7 から 50、最も好ましくは、10 から 30 バールの範囲である。

【0019】

反応温度は広範囲から選択できる。好適には、温度は30から300までから選択される。相対的に高い温度の利点は、反応速度における増加である。しかし、反応温度が高過ぎると、副反応、即ち、アルキレンカーボネートの二酸化炭素およびプロピオンアルデヒドまたはアセトンへの分解、アルキレンオキシドと任意のアルカンジオール（存在する場合）との望ましくない反応が起こる可能性があり、またはホスホニウム触媒の望ましくない分解が促進される可能性がある。したがって、温度は、好適には、100から220

10

【0020】

当業者は、必要に応じてその他の反応条件を適合させることができる。反応帯域におけるアルキレンオキシドおよび二酸化炭素の滞留時間は、必要以上の負担なしで選択することができる。滞留時間は、通常、5分および24時間の間、好ましくは、10分および10時間の間で変動させることができる。アルキレンオキシドの転換率は、好適には、少なくとも95%、更に好ましくは、少なくとも98%である。温度および圧力によって、滞留時間は適応されてもよい。触媒濃度は、また、広範囲の間で変動してもよい。適当な濃度は、全反応混合物を基準にして1から25重量%を含む。良好な結果は、全反応混合物を基準にして2から8重量%の触媒濃度で得ることができる。

20

【0021】

アルキレンカーボネートおよびアルコールの相対量については、当業者は、広範囲において比率を変動することができる。極めて良好な結果は、0.1対10、特に、0.2対5、更に好ましくは、0.5対2の、アルキレンカーボネート対アルコールの重量比を使用することにより得られた。反応帯域におけるアルキレンオキシドおよびアルコール間の望ましくない反応の可能性を考慮して、アルコールの量は、好適には、相対的に低い水準、例えば、反応帯域におけるアルキレンオキシド、二酸化炭素、アルキレンカーボネートおよびアルコールの重量を基準にして、1から25重量%等で保持される。好ましくは、アルコールの量は5から20重量%の範囲である。

【0022】

30

本発明方法において製造されるアルキレンカーボネートは、アルカンジオールおよびジアルキルカーボネートの製造のために好適に使用することができる。したがって、本発明は、また、アルカノールおよび（本発明の方法により調製された）アルキレンカーボネートを、エステル交換反応触媒上で反応させる工程、および得られた反応混合物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回収する工程を含む、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を提供する。アルカノールは、好適には、C₁₋₄アルコールである。好ましくは、アルカノールはメタノール、エタノールまたはイソプロパノールである。

【0023】

エステル交換反応それ自体は公知である。この文脈において、参照は、異種触媒系、特に、第3級アミン、第4級アンモニウム、スルホン酸およびカルボン酸官能基、シリカ中へ含浸したアルカリおよびアルカリ土類シリケートならびにアンモニウム交換ゼオライトを伴うイオン交換樹脂上でエステル交換反応によるエチレングリコールおよびジメチルカーボネートの製造方法を開示しているUS-A 4691041に対してなされる。US-A 5359118およびUS-A 5231212は、アルカリ金属化合物、特に、水酸化ナトリウムもしくはメタノレート等のアルカリ金属水酸化物またはアルコレート、タリウム化合物、トリアルキルアミン等の窒素含有塩基、ホスフィン、スチピン、アルセニン、硫黄またはセレン化合物およびスズ、チタンまたはジルコニウム塩を含む触媒の範囲にわたるジアルキルカーボネートの連続調製方法を開示している。WO-A 2005/003113によれば、アルキレンカーボネートとアルカノールとの反応は異種触媒、例え

40

50

ば、アルミナ上で行われる。この文献においては、ホスホニウム触媒をアルカンジオールと一緒に、即ち、アルキレンカーボネートのアルカンジオールへの転換後に除去することが提案されている。しかし、本発明によれば、（存在する場合）アルコールを、初期段階で分離することが好ましい。本発明によれば、アルコールは、好ましくは、アルキレンカーボネートおよび使用済みホスホニウム触媒を含む生成物流から分離される。この方法においては、再循環されるアルコールの量は最少に保持することができる。更に、副生成物として反応中に形成される可能性のある任意の軽質分ハロゲン化合物は、アルキレンカーボネート生成物から除去され、任意のその後のプロセス工程を妨げない。溶媒の存在下において、精製されたホスホニウム触媒が、二酸化炭素およびアルキレンオキシドが反応してアルキレンカーボネートを生成する反応帯域へ再循環される溶媒としてアルカンジオールを使用することが好ましい。この方法において、無関係なアルコールの存在が避けられる。

10

【0024】

上記により、本発明は、

（a）アルキレンオキシド、二酸化炭素およびホスホニウム触媒が反応帯域へ連続的に導入され、反応帯域からアルキレンカーボネートおよび使用済みホスホニウム触媒を含む生成物流が取り出され、

（b）アルキレンカーボネートおよび使用済みホスホニウム触媒を含む流れが生成物流から分離される、

ホスホニウム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によるアルキレンカーボネートの製造方法を更に提供する。分離は、好適には、蒸留により達成することができる。アルキレンカーボネート生成物は、通常、場合によっては軽質分アルコールからの分離後に、塔頂生成物として回収される。底部生成物は使用済みホスホニウム触媒および幾らかのアルキレンカーボネートを含む。この底部流の一部は、次いで、本発明の方法による分別蒸留区域を経由して精製される。このように得られた精製されたホスホニウム触媒は、好適には、アルカンジオールに溶解され、この溶液は、使用済みホスホニウム触媒およびアルキレンカーボネートを含む流れの残りの部分と組み合わせられる。アルキレンカーボネート、アルコール、使用済みホスホニウム触媒および精製されたホスホニウム触媒の得られた組合せは、反応帯域へ再循環される。

20

【0025】

本発明は、以下の実施例により更に明らかにされる。

30

【実施例1】

【0026】

使用済みホスホニウム触媒の精製が達成できることを示すために、次の実験を行った。

【0027】

約75重量%のプロピレンカーボネートおよび25重量%の使用済みホスホニウム触媒組成物を含む、使用済み触媒溶液（100ml）を、ガラス製丸底ボトルにおいて蒸留した。使用済み触媒組成物は、18.2モル%のトリブチルホスフィンオキシドを含み、残りはテトラブチルホスホニウムブロミドであった。第一画分を、65 および2mパール（200Pa）の真空下の蒸留で除去した。この画分は、主に、プロピレンカーボネートからなっていた。残留物を冷却固化し、加熱して再度溶融した。溶融体を、160 および1mパール（100Pa）で蒸留した。主にトリブチルホスフィンオキシドからなる第二画分を回収した。ボトルに残った残留物は固化し、主に、テトラブチルホスホニウムブロミドからなっていた。分析は、残留物が、トリブチルホスフィンオキシドの1.7モル%を含むことを示した。

40

【実施例2】

【0028】

精製されたホスホニウム触媒がその触媒活性を回復したことを示すために、2つの実験を行った。両方の実験において、120gのプロピレンオキシドを1リットルのオートクレーブへ導入した。オートクレーブをCO₂で加圧し、150 に加熱した。更に、20

50

バールの圧力が達成されるまで CO_2 を導入した。5 g の 1, 2 - プロパンジオール中 250 mg のホスホニウムプロミド触媒の溶液をオートクレーブへ導入した。更に、10 g の 1, 2 - プロパンジオールを導入した。 CO_2 をオートクレーブへ導入することにより、圧力を20バールで一定に保持した。5時間後に、 CO_2 の導入を停止し、オートクレーブを冷却した。2つの実験に対して、プロピレンカーボネートの量、転換率および選択率を決定した。

【0029】

実験は同じ方法で行い、実験1の場合においては、触媒は実施例1の残留物からのものであり、実験2の場合においては、新たな高純度テトラブチルホスホニウムプロミド（Fluka製）が用いられた。結果は以下の表において示される。

10

【0030】

【表1】

表

実験番号	プロピレンカーボネート (g)	転換率 (%)	選択率 (%)
1	187, 8	90. 7	99. 7
2	190, 5	90. 6	99. 8

20

フロントページの続き

- (72)発明者 ファン・ケツセル, ヘラルドウス・マルティヌス・マリス
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 ニスベット, テイモシー・マイケル
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

審査官 福井 悟

- (56)参考文献 国際公開第2 0 0 5 / 0 0 3 1 1 3 (W O , A 1)
特開昭5 9 - 0 2 1 6 3 4 (J P , A)
特開2 0 0 0 - 1 8 6 0 5 5 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C 0 7 C