

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5378355号  
(P5378355)

(45) 発行日 平成25年12月25日 (2013.12.25)

(24) 登録日 平成25年10月4日 (2013.10.4)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 D 317/36 (2006.01)

C O 7 D 317/36

C O 7 B 61/00 (2006.01)

C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 15 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2010-504639 (P2010-504639)	(73) 特許権者	590002105
(86) (22) 出願日	平成20年4月17日 (2008.4.17)		シエル・インターナショナル・リサーチ・
(65) 公表番号	特表2010-525010 (P2010-525010A)		マートスハツペイ・ペー・ヴェー
(43) 公表日	平成22年7月22日 (2010.7.22)		オランダ国、ザ・ハーグ・2596・ハー
(86) 国際出願番号	PCT/EP2008/054659		・エル、カレル・ファン・ビュランドトラ
(87) 国際公開番号	W02008/128956		ーン・30
(87) 国際公開日	平成20年10月30日 (2008.10.30)	(74) 代理人	110001173
審査請求日	平成23年4月8日 (2011.4.8)		特許業務法人川口国際特許事務所
(31) 優先権主張番号	07106712.8	(74) 代理人	100140523
(32) 優先日	平成19年4月23日 (2007.4.23)		弁理士 渡邊 千尋
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100103920
			弁理士 大崎 勝真
		(74) 代理人	100124855
			弁理士 坪倉 道明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1, 2-アルキレンカーボネートを調製するための方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

1, 2-アルキレンカーボネートを調製するための方法であって、

(i) 二酸化炭素、軽量成分、1, 2-アルキレンカーボネートおよび触媒を含有する粗反応器排出物を製造するために、二酸化炭素、1, 2-アルキレンオキシドおよび炭酸化触媒を反応器内で接触させること、ここに該軽量成分はその沸点が1, 2-アルキレングリコールおよび1, 2-アルキレンカーボネートの沸点より低いものであり、

(ii) 1, 2-アルキレンカーボネートおよび触媒を含有するボトム流を形成するために、二酸化炭素および軽量成分を粗反応器排出物から分離すること、

(iii) 1, 2-アルキレンカーボネートを含有する第1蒸留オーバーヘッド流および触媒を含有する第1蒸留ボトム流を形成するために、段階(ii)において形成されたボトム流を蒸留し、第1蒸留ボトム流の少なくとも一部を反応器ヘリサイクルさせること、ならびに

(iv) 第2蒸留オーバーヘッド流および1, 2-アルキレンカーボネートを含有する第2蒸留ボトム流を形成するために、第1蒸留オーバーヘッド流を蒸留し、第2蒸留オーバーヘッド流の少なくとも一部を反応器ヘリサイクルさせることを含む方法。

【請求項 2】

1, 2-アルキレンジオールが、炭酸化触媒のための溶媒として使用される、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

10

20

第 1 および第 2 蒸留オーバーヘッド流が、1, 2 - アルキレンジオールを含有している、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

第 1 蒸留ボトム流の少なくとも一部および第 2 蒸留オーバーヘッド流の少なくとも一部が、段階 (i) ヘリサイクルさせる前に混合される、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

段階 (ii) において分離された軽量成分および / または二酸化炭素の少なくとも一部が、反応器ヘリサイクルされる、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

1, 2 - アルキレンカーボネートが、炭酸化触媒のための溶媒として使用される、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

第 1 蒸留ボトム流が、一部の 1, 2 - アルキレンカーボネートを含有している、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

炭酸化触媒が、テトラアルキルホスホニウムブロミドを含む、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

1, 2 - アルキレンオキシドが、エチレンオキシドおよび / またはプロピレンオキシドである、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

1, 2 - アルキレンジオールが、モノエチレングリコールおよび / またはモノプロピレングリコールである、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 11】

1, 2 - アルキレンオキシドはエチレンオキシドであり、1, 2 - アルキレンジオールはモノエチレングリコールである、請求項 2 から 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

1, 2 - アルキレンオキシドはプロピレンオキシドであり、1, 2 - アルキレンジオールはモノプロピレングリコールである、請求項 2 から 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 13】

(v) 1, 2 - アルカンジオールおよびジアルキルカーボネートを含有する反応混合物を入手するために段階 (iv) において形成された第 2 蒸留ボトム流の少なくとも一部をアルカノールと接触させること、ならびに

(vi) 1, 2 - アルキレンジオールおよびジアルキルカーボネートを回収することを含む、請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

段階 (v) が、不均一系エステル交換触媒の存在下で実施される、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

アルカノールが、メタノール、エタノールまたはイソプロパノールである、請求項 13 または 14 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、1, 2 - アルキレンカーボネートを調製するための方法に関する。

【背景技術】

【0002】

1, 2 - アルキレンカーボネートを製造する方法は公知である。WO - A 2005 / 003113 は、二酸化炭素が適切な炭酸化触媒の存在下でアルキレンオキシドと接触せられる方法を開示している。開示された触媒は、テトラアルキルホスホニウム化合物で

10

20

30

40

50

ある。この明細書は、使用された触媒がリサイクルされることを開示している。この明細書は、この触媒がアルコール中、詳細にはモノプロピレングリコール（１，２－プロパンジオール）中でのアルキレンカーボネートの調製へリサイクルされる場合に、触媒の性能が極めて安定性であることをさらに開示している。US - A 4,434,105もまた、１，２－アルキレンカーボネートを調製するための方法を開示している。様々な触媒が開示されている。この文献もまた、反応の完了後に触媒を再使用できることを記載している。

#### 【０００３】

連続方法では、１，２－アルキレンカーボネートおよび触媒を含有する反応生成物は、ワークアップ処理にかけられなければならない。このようなワークアップ処理は、一般に触媒およびその他の構成成分から１，２－アルキレンカーボネートを分離するための１つ以上の蒸留段階を含んでいる。WO 00/20407は、このようなワークアップ処理を開示している。WO 00/20407の第１実施形態によると、粗炭酸化反応器排出物は、以下のように処理される。

（a）粗反応器排出物に、ワイプト膜式蒸発器もしくは流下膜式蒸留塔であってよい蒸発器２０内で、アルキレンカーボネートを含有する第１蒸発器オーバーヘッドおよび触媒を含有する蒸発器ボトム流を形成するために低温蒸発を受けさせ、蒸発器ボトム流を反応器へリサイクルさせる、

（b）第２蒸発器オーバーヘッドを形成するために第１蒸発器オーバーヘッド内に存在する軽量成分を除去し、軽量成分を反応器へリサイクルさせる、

（c）蒸留カラム３０内で、第１蒸留オーバーヘッド流およびアルキレンカーボネートを含有する第１蒸留ボトム流を形成するために、第２蒸発器オーバーヘッド流を蒸留し、第１蒸発器オーバーヘッド流を反応器へリサイクルさせる、

（d）蒸留カラム４０内で、アルキレンカーボネートを含有する第２蒸留オーバーヘッド流および第２蒸留ボトム流を形成するために第１蒸留ボトム流を蒸留し、第２蒸留ボトム流を反応器へリサイクルさせる、

（e）第３蒸留オーバーヘッド流およびアルキレンカーボネートを含有する第３蒸留ボトム流を形成するために、第２蒸留オーバーヘッド流を蒸留し、第３蒸留オーバーヘッド流を反応器へリサイクルさせる、ならびに

（f）精製アルキレンカーボネートを含有する第４蒸留オーバーヘッド流および第４蒸留ボトム流を形成するために第３蒸発器ボトム流を蒸留し、第４蒸留ボトム流を反応器へリサイクルさせる。

#### 【０００４】

従ってWO 00/20407の第１実施形態によるワークアップ処理は、少なくとも４つの蒸留段階からなる蒸留順序を含んでいる。第１蒸留段階に先行して、炭酸化触媒およびアルキレンカーボネートは、各々ボトム流およびオーバーヘッド流として分離される。その後、アルキレンカーボネートは、第１蒸留段階においてボトム流として、第２蒸留段階においてオーバーヘッド流として、第３蒸留段階においてボトム流として、および最後に第４蒸留段階においてオーバーヘッド流として分離される。このため、WO 00/20407は、蒸留オーバーヘッド流として、即ち蒸留ボトム流としてではなくむしろ塔頂生成物もしくは蒸留液として精製アルキレンカーボネートを回収することを教示している。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【０００５】

【特許文献１】国際公開第２００５／００３１１３号パンフレット

【特許文献２】米国特許第４，４３４，１０５号明細書

【特許文献３】国際公開第００／２０４０７号パンフレット

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 0 6 】

本発明の1つの目的は、炭酸化触媒を用いて二酸化炭素および1, 2 - アルキレンオキシドから1, 2 - アルキレンカーボネートを調製するための方法であって、このとき反応器排出物が、最終1, 2 - アルキレンカーボネート生成物が汚染物質を全く、もしくは実質的に全く含有しないように、およびこのような精製1, 2 - アルキレンカーボネートに到達するために限定された数の分離段階しか必要としないように処理される方法を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 7 】

上記の目的は、1, 2 - アルキレンカーボネートを調製するための方法であって、

( i ) 二酸化炭素、軽量成分、1, 2 - アルキレンカーボネートおよび触媒を含有する粗反応器排出物を製造するために、反応器内で二酸化炭素、1, 2 - アルキレンオキシドおよび炭酸化触媒を接触させること、

( i i ) 1, 2 - アルキレンカーボネートおよび触媒を含有するボトム流を形成するために粗反応器排出物から二酸化炭素および軽量成分を分離すること、

( i i i ) 1, 2 - アルキレンカーボネートを含有する第1蒸留オーバーヘッド流および触媒を含有する第1蒸留ボトム流を形成するために段階( i i )において形成されたボトム流を蒸留し、第1蒸留ボトム流の少なくとも一部を反応器へリサイクルさせること、

( i v ) 第2蒸留オーバーヘッド流および1, 2 - アルキレンカーボネートを含有する第2蒸留ボトム流を形成するために第1蒸留オーバーヘッド流を蒸留し、第2蒸留オーバーヘッド流の少なくとも一部を反応器へリサイクルさせることを含む方法によって達成できることが見いだされている。

## 【 0 0 0 8 】

連続的に実施することのできる本発明の方法によると、二酸化炭素および軽量成分が粗反応器排出物から取り出された後には2回の蒸留しか実施する必要がない。以下の実施例において証明するように、第2回蒸留におけるオーバーヘッド流としての最終1, 2 - アルキレンカーボネート生成物を蒸留する段階ではなく、第1回蒸留におけるオーバーヘッド流としての1, 2 - アルキレンカーボネートを蒸留し、第2回蒸留においてボトム流としての最終1, 2 - アルキレンカーボネート生成物を取り除く段階によって、前記最終生成物中には汚染物質が全く、もしくは実質的に全く含有されない。上記で論じたように、WO 00 / 20407の第1実施形態の蒸留順序においては、1, 2 - アルキレンカーボネートはこれから1, 2 - アルキレンカーボネートが第2蒸留においてオーバーヘッド流として蒸留される第1回蒸留におけるボトム流として取り除かれる。さらに、前記の公知の実施形態によると、実質的に純粋な1, 2 - アルキレンカーボネートを達成するためには、さらに2回の蒸留を実施することが必要とされる。

## 【 0 0 0 9 】

より詳細には、本方法を用いると、副産物として反応中に形成される可能性がある任意のハライド化合物(例えばプロモヒドリン)が最終1, 2 - アルキレンカーボネート生成物から取り除かれ、任意のその後の方法段階を妨害することはあり得ないことが見いだされている。さらに、ハライド副産物を触媒と一緒に炭酸化反応器へリサイクルさせる段階によって、本系の触媒挙動が改善されることが見いだされている。

## 【 0 0 1 0 】

最終生成物中に全く、もしくは実質的に全く汚染物質を有していないことに加えて、追加の利点は、本方法においては段階( i i )において二酸化炭素および軽量成分が段階( i )で形成された粗反応器排出物から最初に分離されるという点にある。この結果は、本方法の次の分離段階( i i i )についての比較的低い蒸気負荷を生じさせ、このとき段階( i i )において形成されたボトム流が蒸留される。結果として、前記段階( i i i )が実施される蒸留カラムのサイズを相当大きく減少させることができる。しかしWO 00 / 20407の第1実施形態の分離ユニットのための蒸気負荷は比較的高いが、これはアルキレンカーボネートが第1分離段階において二酸化炭素および軽量成分と一緒にオーバ

10

20

30

40

50

ーヘッドされるからである。

【0011】

図1は、本発明の方法を略図で示している。以下では、本方法の段階(i)から(iv)の各々についてより詳細に説明する。

【0012】

本方法の段階(i)では、二酸化炭素、1,2-アルキレンオキシドおよび炭酸化触媒が反応器内で接触させられる。図1に示したように、前記の3つの構成成分は、ライン11を経由して反応器10内へ導入される。または、これらは相違するラインを経由して供給されてもよい。例えば、1,2-アルキレンオキシドは、反応器10の上方部分へ別個のラインを経由して、二酸化炭素は前記反応器の中央部分へ別個のラインを経由して、触媒は前記反応器の下方部分へ別個のラインを経由して供給されてよい。

10

【0013】

本発明において使用するための炭酸化触媒は、一般に均一系触媒であるが、不均一系触媒もまた使用できる。適切であることが公知である特定の触媒は、触媒を含有する均一なリンである。リンは、通常は触媒中にこの元素形態では存在しない。炭酸化触媒は、ホスホニウム化合物であってよい。このような触媒は、例えばUS-A 5,153,333、US-A 2,994,705、US-A 4,434,105、WO-A 99/57108、EP-A 776,890およびWO-A 2005/003113から公知である。好ましくは触媒は、式R<sub>4</sub>PHal(式中、Halはハライドを意味しており、各Rは同一または相違していてよく、アルキル、アルケニル、環式脂肪族もしくは芳香族基から選択することができる。)のホスホニウムハライドである。好ましくは炭酸化触媒は、テトラアルキルホスホニウムブロミドを含んでいる。R基は、適切には1から12個の炭素原子を含有している。良好な結果は、C<sub>1-8</sub>アルキル基であるRを用いて入手される。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-ブチル基から選択されるR基である。好ましくはハライドイオンは、ブロミドもしくはヨージドである。最も好ましいホスホニウム触媒は、テトラ(n-ブチル)-ホスホニウムブロミドである。

20

【0014】

触媒は、特に触媒がホスホニウム触媒である場合には、固体として反応器へリサイクルさせることができる。さらに、触媒を溶融物へ変換させ、溶融触媒を反応器へリサイクルさせることもまた可能である。しかし、溶媒の存在は触媒への安定化作用を示すので、溶媒の存在下で反応器へ触媒をリサイクルさせることが好ましい。溶媒は、WO-A 2005/051939に開示されているようなカルボニル含有化合物、特にアルデヒドであってよい。より好ましくは溶媒はアルコールである。触媒、特にホスホニウム触媒の安定性を増加させるために、多数のアルコールを選択できる。アルコールは、一価、二価または多価であってよい。アルコールは、1つ以上のヒドロキシル基によって置換された脂肪族C<sub>1-12</sub>鎖を含んでいる可能性がある。適切には6から12個の炭素原子を有する芳香族アルコール類またはアルキル芳香族アルコール類もまた使用できる。ポリアルキレングリコール類またはこれらのモノアルキルエーテル類もまた使用できる。混合物もまた使用できる。

30

40

【0015】

好ましくは使用されるアルコール類は、C<sub>1-6</sub>モノアルカノール類、C<sub>2-6</sub>アルカンジオール類、グリセロールやフェノールを含むC<sub>3-6</sub>アルカンポリオール類、C<sub>1-6</sub>アルキル置換フェノール類、C<sub>6-12</sub>脂環式アルコール類およびこれらの混合物からなる群から選択される。極めて適切であるのは、C<sub>2-6</sub>アルカンポリオール類、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である。エタンジオールもしく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)へ変換させられ、アルキレングリコールが触媒のための溶媒として使用される場合には、また別の利点を有する。ソルビトールは、ホスホニウム触媒へすばらしい安定性を提供している。1,2-エタンジオールもしくは1

50

、 2 - プロパンジオールおよびソルビトールの組み合わせを使用することが有益な場合がある。

【 0 0 1 6 】

好ましくは 1 , 2 - アルキレンジオールは、炭酸化触媒のための溶媒として使用される。このような場合には、第 1 および第 2 蒸留オーバーヘッド流は、 1 , 2 - アルキレンジオールを含有している。

【 0 0 1 7 】

1 , 2 - アルキレンジオールが炭酸化触媒のための溶媒として使用される場合は、 1 , 2 - アルキレンジオールは、好ましくはモノエチレングリコールおよび/またはモノプロピレングリコールである。このような溶媒が使用される場合は、 1 , 2 - アルキレンオキシドはエチレンオキシドであってよく、 1 , 2 - アルキレンジオールはモノエチレングリコールであってよい、または 1 , 2 - アルキレンオキシドはプロピレンオキシドであってよく、 1 , 2 - アルキレンジオールはモノプロピレングリコールであってよい。

【 0 0 1 8 】

好ましくは 1 , 2 - アルキレンカーボネートは、炭酸化触媒のための溶媒として使用される。より好ましくは段階 ( i i i ) における蒸留は、 1 , 2 - アルキレンカーボネートの一部が第 1 蒸留ボトム流に含有される方法で実施され、次にこの 1 , 2 - アルキレンカーボネートは前記流にも含有される触媒のための溶媒として使用できる。 1 , 2 - アルキレンカーボネートは、使用される触媒が輸送、例えばリサイクルを容易にする液体形にあることを保証する。

【 0 0 1 9 】

さらに、アルコールおよび 1 , 2 - アルキレンカーボネートの組み合わせは、炭酸化触媒に安定化作用を有することが見いだされている。第 2 蒸留オーバーヘッド流は、このようなアルコールが炭酸化触媒のための溶媒と使用される場合においては、適切にはアルコール、例えば 1 , 2 - アルキレンジオールを含有している。このため、このようなアルコールが使用される場合は、第 1 蒸留ボトム流および第 2 蒸留オーバーヘッド流は、適切には、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器へリサイクルせられるように結合することができる。

【 0 0 2 0 】

任意の分解された触媒を補充するためには、補給用触媒を加えることが有効な場合がある。補給用触媒は、本方法において触媒が存在する任意の場所で加えることができる。適切には、任意の補給用触媒は、反応器への直接添加によって、またはリサイクルされる触媒流への添加によって本方法に加えられる。

【 0 0 2 1 】

反応器内の触媒の量は、便宜的には 1 モルの 1 , 2 - アルキレンオキシド当たりの触媒のモル数で表すことができる。副産物の量がより少ないことに起因して、本方法は、適切には 1 モルの 1 , 2 - アルキレンオキシド当たり少なくとも 0 . 0 0 0 1 モルの触媒の存在下で実施される。好ましくは存在する触媒の量は、 1 モルの 1 , 2 - アルキレンオキシド当たり触媒 0 . 0 0 0 1 から 0 . 1 モル、より好ましくは触媒 0 . 0 0 1 から 0 . 0 5 モル、および最も好ましくは触媒 0 . 0 0 3 から 0 . 0 3 モルの範囲に及ぶような量である。

【 0 0 2 2 】

本方法において変換させられる 1 , 2 - アルキレンオキシドは、適切には  $C_{2-4}$  アルキレンオキシド、好ましくはエチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシド、またはこのような  $C_{2-4}$  アルキレンオキシドの混合物である。

【 0 0 2 3 】

二酸化炭素と 1 , 2 - アルキレンオキシドとの反応は、可逆性である。これは、形成された 1 , 2 - アルキレンカーボネートを二酸化炭素および 1 , 2 - アルキレンオキシドへ逆変換させることができることを意味している。二酸化炭素と 1 , 2 - アルキレンオキシドとの間のモル比は、 0 . 5 : 1、より適切には 0 . 7 5 : 1 と低くてよい。反応の可逆

10

20

30

40

50

性を考えると、例えば 1 . 0 : 1 から 1 0 : 1、より好ましくは 1 . 0 1 : 1 から 2 : 1、最も好ましくは 1 . 0 1 : 1 から 1 . 2 : 1 などのように少なくともわずかに過剰の二酸化炭素を保証することが好ましい。過剰の二酸化炭素を確立するために適切な手段は、二酸化炭素を配量する段階によって圧力を一定に維持しながら上昇した二酸化炭素圧で反応を実施することである。総圧は、適切には 5 から 2 0 0 バールの範囲に及ぶ；二酸化炭素の部分圧は、好ましくは 5 から 7 0 バール、より好ましくは 7 から 5 0 バール、および最も好ましくは 1 0 から 3 0 バールの範囲内にある。

#### 【 0 0 2 4 】

所望の過剰の二酸化炭素を提供することに加えて、上記で言及した上昇した圧力での操作はさらに、例えばエチレンオキシドおよびプロピレンオキシドなどの 1 , 2 - アルキレンオキシドはこのような方法条件下で大部分が液体のままであるから、実質的に液相内で反応を実施することも許容する。

10

#### 【 0 0 2 5 】

反応温度は、広範囲から選択できる。適切には、温度は 3 0 から 3 0 0 から選択される。比較的高い温度の利点は、反応速度の上昇である。しかし、反応温度が高すぎる場合は、副反応、即ち 1 , 2 - アルキレンカーボネートから二酸化炭素およびプロピオンアルデヒドもしくはアセトンへの分解、1 , 2 - アルキレンオキシドと存在する場合は任意の 1 , 2 - アルカンジオールとの望ましくない反応が発生することがある、または触媒の望ましくない分解が促進されることがある。このため適切には、温度は 1 0 0 から 2 2 0 から選択される。

20

#### 【 0 0 2 6 】

当業者であれば、他の反応条件を適切に採用することができる。反応器内の 1 , 2 - アルキレンオキシドおよび二酸化炭素の滞留時間は、過度の負担を伴わずに選択できる。滞留時間は、通常は、5 分間から 2 4 時間、好ましくは 1 0 分間から 1 0 時間の間で変動してよい。1 , 2 - アルキレンオキシドの変換率は、適切には少なくとも 9 5 %、より好ましくは少なくとも 9 8 % である。温度および圧力に依存して、滞留時間を適応させることができる。触媒濃度もまた広範囲間で変動してよい。適切な濃度は、総反応混合物に基づいて、1 から 2 5 重量%を含んでいる。良好な結果は、全反応混合物に基づいて、2 から 8 重量%の触媒濃度を用いて入手することができる。

#### 【 0 0 2 7 】

30

1 , 2 - アルキレンカーボネートおよび触媒のための溶媒としてのみ使用されるアルコールの相対量に関しては、当業者はこの比率を広範囲内で変動させることができる。極めて良好な結果は、1 , 2 - アルキレンカーボネート対アルコールの 1 : 1 0 0、特に 2 : 5 0、より好ましくは 5 : 2 5 の重量比を使用して入手されている。反応器内での 1 , 2 - アルキレンオキシドとアルコールとの望ましくない反応が発生する可能性を考えると、アルコールの量は、例えば反応器内の 1 , 2 - アルキレンオキシド、二酸化炭素、1 , 2 - アルキレンカーボネートおよびアルコールの重量に基づいて 1 から 2 5 重量%などの適切には比較的低いレベルで維持される。好ましくはアルコールの量は、5 から 2 0 重量%の範囲に及ぶ。

#### 【 0 0 2 8 】

40

触媒が溶液の一部として段階 ( i ) ヘリサイクルさせられる場合は、段階 ( i ) ヘリサイクルさせるべきこのような混合物中の触媒の量が比較的高ければ有益である。これは、最終 1 , 2 - アルキレンカーボネート生成物の収率が高いが、他方リサイクルのためのコストは最小限に維持されることを意味する。このため、触媒および 1 , 2 - アルキレンカーボネートの混合物中の触媒の量は、全混合物に基づいて、好ましくは 1 から 9 0 重量%、より好ましくは 5 から 7 5 重量%の範囲に及ぶ。触媒の安定性は 1 , 2 - アルキレンカーボネート対触媒重量比が 1 未満である場合にはわずかに減少することが見いだされているので、触媒の量は最も好ましくは 1 0 から 4 0 重量%であり、残りは 1 , 2 - アルキレンカーボネート、および任意でアルコールを場合により含む。

#### 【 0 0 2 9 】

50

本方法の段階 ( i ) では、反応器が 1 つしか使用されない可能性がある。しかし、段階 ( i ) の反応を 2 つ以上の反応器において実施することもまた実現可能である。このような場合には、反応器間で二酸化炭素を取り除く、または加える段階によって反応器内で最適量の過剰の二酸化炭素を提供することが有益な場合がある。反応器は、適切にはプラグフロー条件下で実施される。逆混合反応器、例えば連続式攪拌槽型反応器 ( C S T R ) を有し、その後にプラグフロー反応器を有することが一層より好ましい。このような組み合わせは、例えば、U S - A 4 , 3 1 4 , 9 4 5 から公知である。

【 0 0 3 0 】

本方法において使用するための二酸化炭素は、純粋二酸化炭素またはまた別の化合物を含有する二酸化炭素のいずれかであってよい。本発明において使用するために特に適合する二酸化炭素は、本方法の任意のその後の段階において分離される二酸化炭素である。二酸化炭素が精製される程度は、二酸化炭素中に存在する汚染物質の性質および量に依存する。炭酸化反応器へ供給される二酸化炭素中には少量の水が存在してよい。例えば、水および 1 , 2 - アルキレンオキシドは、反応して 1 , 2 - アルキレングリコールになることができる。このような方法で製造される 1 , 2 - アルキレングリコールは、本系から、例えば 1 , 2 - アルキレングリコールが触媒のための溶媒として使用される場合は、所望レベルの 1 , 2 - アルキレングリコールを維持できるように、ブリーディングによって、または 1 , 2 - アルキレンカーボネート生成物を用いて容易に除去することができる。

【 0 0 3 1 】

本方法の段階 ( i i ) では、1 , 2 - アルキレンカーボネートおよび触媒を含有するボトム流を形成するために、二酸化炭素および軽量成分が粗反応器排出物から分離される。図 1 に示したように、粗反応器排出物は、ライン 1 2 を経由して反応器 1 0 から離れ、次に分離器 2 0 内へ導入される。分離器 2 0 内では、二酸化炭素および軽量成分が分離される。段階 ( i i ) において形成されたボトム流は、ライン 2 1 を経由して蒸留カラム 3 0 へ供給される。好ましくは分離された軽量成分および / または二酸化炭素の少なくとも一部が反応器 1 0 へリサイクルされる ( 図 1 には示していない。 ) 。分離器 2 0 は、複数の、例えば 2 つの気液分離器から構成されてよい。

【 0 0 3 2 】

本発明の説明によると、軽量成分は、この沸点が 1 , 2 - アルキレングリコールおよび 1 , 2 - アルキレンカーボネートの沸点より低い、より特に 1 8 5 以下、および最も詳細には 1 8 0 以下である沸点を有する、二酸化炭素以外の化合物である。炭酸化反応器からの粗排出物中のこのような軽量成分の例は、未反応 1 , 2 - アルキレンオキシドおよび炭酸化反応中に形成された任意の軽量汚染物質、例えばアセトン、プロピオンアルデヒド、アリルアルコールおよびアセトアルデヒドであってよい。

【 0 0 3 3 】

さらに、本明細書によると、オーバーヘッド流は、分離装置、例えば蒸留カラムの塔頂部もしくは上方部分から出てくる。同様に、ボトム流は、分離装置、例えば蒸留カラムの塔底部もしくは下方部分から出てくる。蒸留カラムが分離装置として使用される場合は、これはオーバーヘッド流が最上位トレイまたは最上位トレイの下方に位置するトレイから排出されてよい、およびボトム流は最下位トレイまたは最下位トレイの上方に位置するトレイのいずれかから排出されてよいことを意味する。

【 0 0 3 4 】

本方法の段階 ( i i i ) では、段階 ( i i ) において形成されたボトム流は、第 1 蒸留オーバーヘッド流および第 1 蒸留ボトム流を形成するために蒸留される。第 1 蒸留オーバーヘッド流は、1 , 2 - アルキレンカーボネートを含有している。第 1 蒸留ボトム流は、触媒を含有している。第 1 蒸留ボトム流の少なくとも一部は、反応器へリサイクルせられる。本方法が連続的に作動させられる場合は、ブリードは、段階 ( i i i ) から段階 ( i ) へのリサイクル流から場合により取り出すことができる。または、前記リサイクル流からブリードは取り出されず、前記流は完全にリサイクルさせられる。

【 0 0 3 5 】

10

20

30

40

50

図 1 に示したように、蒸留カラム 30 では、分離器 20 からの 1, 2 - アルキレンカーボネートおよび触媒を含有するボトム流は、ライン 31 を経由して蒸留カラム 40 へ供給される、1, 2 - アルキレンカーボネートを含有する第 1 蒸留オーバーヘッド流を形成するために蒸留される。さらに、触媒および場合によっては一部の 1, 2 - アルキレンカーボネートを含有する第 1 蒸留ボトム流が形成され、少なくともこの一部はライン 32 を経由して反応器 10 へリサイクルさせられる。場合によっては、補給用触媒をライン 32 内へ、または本方法における任意の他の適切な場所に加えることができる。

【0036】

アルコールが触媒のための溶媒として使用され、このようなアルコールが 1, 2 - アルキレンカーボネートより低い沸点を有する状況では、使用されるアルコールが 1, 2 - プロパンジオールであり、1, 2 - アルキレンカーボネートがプロピレンカーボネートである場合、または使用されるアルコールが 1, 2 - エタンジオールであり、1, 2 - アルキレンカーボネートがエチレンカーボネートである場合と同様に、第 1 蒸留オーバーヘッド流は、1, 2 - アルキレンカーボネートに加えて前記アルコールを含有している。第 1 蒸留オーバーヘッド流は、例えば前記カラムの再沸騰器の近くで、蒸留カラム内での蒸留中に形成された一部の軽量成分をさらに含有している場合がある。

【0037】

1, 2 - アルキレンカーボネート、触媒のために溶媒として使用される任意のアルコールおよび任意の軽量成分から触媒および場合によっては一部の 1, 2 - アルキレンカーボネートを分離するために段階 (iii) において蒸留を実施できる方法に関しては、当業者であれば、過度の負担を伴わずに温度およびトレイの数を変動させることができる。

【0038】

本方法の段階 (iv) では、第 1 蒸留オーバーヘッド流は、第 2 蒸留オーバーヘッド流および第 2 蒸留ボトム流を形成するために蒸留される。第 2 蒸留ボトム流は、1, 2 - アルキレンカーボネート、即ち精製された最終生成物を含有している。第 2 蒸留オーバーヘッド流の少なくとも一部は、反応器へリサイクルさせられる。本方法が連続的に操作させられる場合は、ブリードは、段階 (iv) から段階 (i) へのリサイクル流から場合により取り出すことができる。または、前記リサイクル流からブリードは取り出されず、前記流は完全にリサイクルさせられる。

【0039】

図 1 に示したように、蒸留カラム 40 では、蒸留カラム 30 からの 1, 2 - アルキレンカーボネートを含有する第 1 蒸留オーバーヘッド流は、ライン 41 を経由して取り除かれる最終 1, 2 - アルキレンカーボネート生成物を含有する第 2 蒸留ボトム流を形成するために蒸留される。さらに、第 2 蒸留オーバーヘッド流が形成され、少なくともこの一部はライン 42 を経由して反応器 10 へリサイクルさせられる。

【0040】

アルコールが触媒のための溶媒として使用され、このようなアルコールが 1, 2 - アルキレンカーボネートより低い沸点を有する状況では、段階 (iv) における蒸留は、第 2 蒸留オーバーヘッド流が前記アルコールを含有し、最終 1, 2 - アルキレンカーボネート生成物がアルコールを全く、もしくは実質的に全く含有していないように実施されなければならない。第 2 蒸留オーバーヘッド流は、例えば前記カラムの再沸騰器の近くで、蒸留カラム内での段階 (iii) および/または段階 (iv) における蒸留中に形成された一部の軽量成分をさらに含有している場合がある。場合によっては、補給用アルコールをライン 42 内へ、または本方法における任意の他の適切な場所に加えることができる。蒸留カラム 40 からのリサイクル流は、反応器へ直接的に送られてよい、または反応器へ進入する前に別個の容器内で混合されてよく、リサイクル流は触媒および場合によっては蒸留カラム 30 からの一部の 1, 2 - アルキレンカーボネートを含有する (図 1 には示していない)。好ましくは第 1 蒸留ボトム流の少なくとも一部および第 2 蒸留オーバーヘッド流の少なくとも一部は、段階 (i) へリサイクルさせる前に混合される。

【0041】

1, 2 - アルキレンカーボネートを触媒のための溶媒として使用される任意のアルコールおよび任意の軽量成分を分離するために段階 (iv) において蒸留を実施できる方法に関しては、当業者であれば、過度の負担を伴わずに温度およびトレイの数を変動させることができる。

【0042】

本方法において製造される 1, 2 - アルキレンカーボネートは、適切には 1, 2 - アルカンジオールおよびジアルキルカーボネートを製造するために使用できる。従って、本発明の方法は、好ましくは以下の、

(v) 1, 2 - アルカンジオールおよびジアルキルカーボネートを含有する反応混合物を入手するために段階 (iv) において形成された第 2 蒸留ボトム流の少なくとも一部をアルカノールと接触させる段階、ならびに

(vi) 1, 2 - アルキレンジオールおよびジアルキルカーボネートを回収する段階をさらに含んでいる。

【0043】

上記のエステル交換段階 (v) において使用されるアルカノールは、適切には  $C_{1-4}$  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。前記段階 (v) は、不均一系エステル交換触媒の存在下で実施されてよい。

【0044】

エステル交換反応自体は公知である。この状況で、特にイオン交換樹脂と第 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、シリカおよびアンモニウム交換ゼオライト内に含浸させたアルカリおよびアルカリ土類ケイ酸塩との、不均一触媒系の上方での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を製造するための方法を開示している US - A 4, 691, 041 を参照されたい。US - A 5, 359, 118 および US - A 5, 231, 212 は、アルカリ金属化合物、特にアルカリ金属水酸化物類もしくはアルコラート類、例えば水酸化ナトリウムもしくはナトリウムメタノラート、タリウム化合物、例えばトリアルキルアミン類、ホスフィン類、スチピン類、アルセニン類、硫黄もしくはセレンウム化合物およびスズ、チタンもしくはジルコニウム塩などの窒素含有塩基を含む触媒の上方でジアルキルカーボネート類を調製するための連続方法を開示している。WO - A 2005 / 003113 によると、アルキレンカーボネートとアルコールとの反応は、不均一系触媒、例えばアルミナの上方で実施される。

【0045】

以下では、本発明を下記の実施例によって詳細に説明する。

【図面の簡単な説明】

【0046】

【図 1】本発明による本実施例において実施された方法を略図で示している。

【図 2】比較例において実施された方法を略図で示している。

【発明を実施するための形態】

【0047】

比較例

図 2 は、この比較例において実施された方法を略図で示している。前記図 2 に示した反応器 10 内で、二酸化炭素、1, 2 - アルキレンオキシドおよび炭酸化触媒を接触させた。これらはライン 11 を経由して反応器 10 内へ導入された。粗反応器排出物は、ライン 12 を経由して反応器 10 から分離器 20 内へ送られた。分離器 20 では、ライン 21 を経由して第 1 蒸留カラム 50 へ供給された 1, 2 - アルキレンカーボネートおよび触媒を含有するボトム流を形成するために、二酸化炭素および軽量成分が粗反応器排出物から分離された。分離された軽量成分および二酸化炭素は、一部が反応器 10 へリサイクルされた (図 2 には示していない。 )。

【0048】

前記図2に略図で示した方法は、本発明の方法を示している図1の方法とは以下の2つの態様において相違している。

【0049】

まず第一に、図2における第1蒸留カラム50では、分離器20からの1, 2-アルキレンカーボネートおよび触媒を含有するボトム流は、ライン51を経由して蒸留カラム60へ供給された1, 2-アルキレンカーボネートおよび触媒を含有する第1蒸留ボトム流を形成するために蒸留された。さらに、第1蒸留オーバーヘッド流が形成され、これは全部がライン52を経由して反応器10へリサイクルさせられた。

【0050】

第二に、図2における蒸留カラム60では、蒸留カラム50からの1, 2-アルキレンカーボネートおよび触媒を含有する第1蒸留ボトム流は、ライン61を経由して取り除かれた最終1, 2-アルキレンカーボネート生成物を含有する第2蒸留オーバーヘッド流を形成するために蒸留された。さらに、第2蒸留ボトム流が形成され、これは全体がライン62を経由して反応器10へリサイクルさせられた。

【0051】

使用された1, 2-アルキレンオキシドは、プロピレンオキシドであり、これを二酸化炭素と反応させるとプロピレンカーボネートが生じた。使用した炭酸化触媒は、均一系触媒、つまり前記触媒の20重量%のプロピレンカーボネートおよび20重量%のモノプロピレングリコールを含有する溶液中に溶解させたテトラ(n-ブチル)ホスホニウムプロミドであった。反応器10への供給速度は、プロピレンオキシドが114g/時、二酸化炭素(プロピレンオキシドに比してモル過剰の二酸化炭素)が60標準リットル/時および触媒溶液が57g/時であった。炭酸化反応器内の圧力および温度は、各々20バールゲージおよび150℃であった。前記反応器は、1リットルの容積を有する機械攪拌式オートクレブであった。

【0052】

粗反応器排出物中の軽量成分および二酸化炭素は、2つの気液分離器内で順番に除去された(図2には示していない。)。第1の気液分離器は24バールゲージおよび60℃で、第2の気液分離器は4バールゲージおよび60℃で作動させた。第1分離器からの軽量成分および二酸化炭素は、炭酸化反応器内へリサイクルさせた。第2分離器からの軽量成分および二酸化炭素は、焼却炉排気マニホールドへ排出させた。

【0053】

第2気液分離器からのプロピレンカーボネート、モノプロピレングリコールおよび触媒を含有する粗ボトム流は、連続する2つのうちの第1蒸留カラムへ供給された。第1蒸留カラムは、塔底部の再沸騰器の上方でフィードが配置された10枚のトレイを含む17枚のトレイからなるガラス製Oldershaw型カラムであった。第1蒸留カラムの塔底部の温度は140℃であり、塔頂部での圧力は0.030絶対バールであった。還流比は、 $R/D = 1.6$ (即ち、逆流量対塔頂部生成物流の比率)となった。第1蒸留オーバーヘッド流はモノプロピレングリコールを含有しており、触媒リサイクル容器(図2には示していない。)を経由して炭酸化反応器へ完全にリサイクルされた。さらに、前記温度および圧力ではプロピレンカーボネートはモノプロピレングリコールとともに共沸化合物を形成するので、第1蒸留オーバーヘッド流もまた一部のプロピレンカーボネート(約15重量%)を含有していた。全方法を連続的に作動させた場合でさえ、前記リサイクル流からブリードを除去する必要はなかった。プロピレンカーボネートおよび触媒を含有する第1蒸留ボトム流は、第2蒸留カラムへ供給された。

【0054】

第2蒸留カラムは、フィードの下方にトレイを含んでいない、5枚のトレイからなるガラス製Oldershaw型カラムであった。第1蒸留カラムの塔底部の温度は135℃であり、上部での圧力は0.030絶対バールであった。還流比は、 $R/D = 0.3$ (即ち、逆流量対塔頂部生成物流の比率)となった。第2蒸留ボトム流はプロピレンカーボネート中に溶解させた触媒を含有していたが、塔底部生成物中の触媒濃度は約25重量%で

あり、そこで第1蒸留カラムからのリサイクル流と混合された上記の触媒リサイクル容器を経由して炭酸化反応器へ完全にリサイクルされた。全方法を連続的に作動させた場合でさえ、前記リサイクル流からブリードを除去する必要はなかった。第2蒸留オーバーヘッド流は、最終プロピレンカーボネート生成物を含有していた。

【0055】

実施例

図1は、本発明による本実施例において実施された方法を略図で示している。実施された方法は、第1蒸留カラムが比較例において使用された第2蒸留カラムと同一であり、第2蒸留カラムは比較例において使用された第1蒸留カラムと同一であったことを除いて、比較例において実施された方法と同一である。

10

【0056】

また別の相違は、この実施例では、プロピレンカーボネート中に溶解した触媒を含有する第1蒸留ボトム流およびモノプロピレングリコール（および一部のプロピレンカーボネート）を含有する第2蒸留オーバーヘッド流が上記の触媒リサイクル容器を経由して炭酸化反応器へ完全にリサイクルされることであった。

【0057】

さらにまた別の相違は、この実施例では、1, 2 - アルキレンカーボネート（およびモノプロピレングリコール）を含有する第2蒸留オーバーヘッド流が第2蒸留カラム内で蒸留されることであった。さらに、この実施例では、最終プロピレンカーボネート生成物はボトム流として第2蒸留カラムを離れるが、他方比較例では、最終プロピレンカーボネート生成物はオーバーヘッド流として第2蒸留カラムを離れる。

20

【0058】

実施例と比較例との比較

以下の表は、実施例および比較例における最終1, 2 - アルキレンカーボネート生成物から採取されたサンプル中に見いだされた幾つかの汚染物質およびこれらの量を表示している。

【0059】

【表1】

表

	比較例	実施例
アセトアルデヒド (mg/kg)	6	2
プロピレンオキシド (mg/kg)	1390	1
プロピオンアルデヒド (mg/kg)	2	検出されなかった
アリルアルコール (mg/kg)	6	検出されなかった
プロモヒドリン <sup>1</sup> (mg/kg、臭素として)	18	検出されなかった

30

<sup>1</sup> プロモヒドリンは、1-ブロモ-2-ヒドロキシープロパンおよび2-ブロモ-1-ヒドロキシープロパンの混合物である。

【0060】

上記の表は、本発明を用いると、最終プロピレンカーボネート生成物中の一部の汚染物質の量、より詳細にはプロピレンオキシドの量を実質的に低下させること、または完全に排除させることさえ可能であることを証明している。プロピレンオキシドは、おそらく蒸留カラムの再沸騰器の近くでプロピレンカーボネートからプロピレンオキシドおよび二酸化炭素への触媒された逆反応によって形成される。その他の汚染物質、例えばアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドおよびアリルアルコールは、おそらくは蒸留カラム内でのプロピレンカーボネートの熱分解もしくは触媒化反応によって形成される。

40

【0061】

また別の汚染物質は、プロモヒドリンである。プロモヒドリンは、おそらくテトラ(n-ブチル)ホスホニウムプロミド触媒の分解およびその後のプロピレンオキシドとの反応

50

によって形成される。比較例では、このプロモヒドリンの全部が最終プロピレンカーボネート生成物になる。この方法で、プロモヒドリンは、1, 2 - プロピレンジオールおよびジアルキルカーボネートを入手するために、任意のその後の方法段階、例えばプロピレンカーボネート生成物とアルコールとの反応などを妨害する可能性がある。そこでプロモヒドリンは、最終ジアルキルカーボネート生成物になる可能性がある。これは、ジアルキルカーボネートが使用される多数の用途に関しては臭素を含まないジアルキルカーボネートが必要とされるので、不利点である。他方では、実施例で入手される最終プロピレンカーボネート生成物中では、プロモヒドリンが検出されなかった。

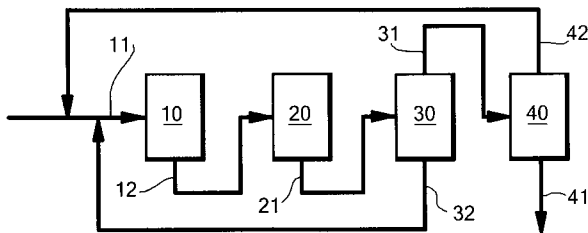
【 0 0 6 2 】

また別の利点は、実施例では、プロモヒドリンはこのオーバーヘッド流を經由して第2蒸留カラムから炭酸化反応器へ完全にリサイクルされることである。前記ハライド副産物を触媒と一緒に炭酸化反応器へリサイクルさせる段階によって、本系の触媒挙動が改善されることが見いだされている。プロモヒドリンは、おそらくは $\text{HO} - \text{PBu}_4$ の形態にある任意の不活化された触媒を、おそらくは $\text{Br} - \text{PBu}_4$ の形態にある活性触媒へ再活性化することができると思われる。

10

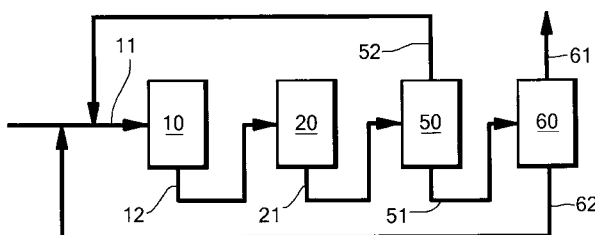
【 図 1 】

Fig.1



【 図 2 】

Fig.2



---

フロントページの続き

- (72)発明者 ニスベット, テイモシー・マイケル  
オランダ国、エン・エル - 1 0 3 1 ・セー・エム・アムステルダム、パドハイスウエヒ・3
- (72)発明者 バポーシヤン, ガロ・ガービス  
アメリカ合衆国、テキサス・7 7 0 7 9、ヒューストン、ヒツコリー・ポスト・3 0 3

審査官 前田 憲彦

- (56)参考文献 国際公開第2 0 0 0 / 0 2 0 4 0 7 (WO, A1)  
特開2 0 0 4 - 1 9 6 7 2 2 (JP, A)  
特開平0 6 - 3 4 5 6 9 8 (JP, A)  
特開平0 1 - 2 1 1 5 7 9 (JP, A)  
特開昭5 6 - 0 5 3 6 7 1 (JP, A)  
国際公開第2 0 0 5 / 0 0 3 1 1 3 (WO, A1)  
米国特許第0 4 4 3 4 1 0 5 (US, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 0 7 D 3 1 7 / 0 0  
CAplus/REGISTRY(STN)