

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6839172号

(P6839172)

(45) 発行日 令和3年3月3日 (2021. 3. 3)

(24) 登録日 令和3年2月16日 (2021. 2. 16)

(51) Int. Cl. F I
C O 7 D 303/14 (2006. 01) C O 7 D 303/14
C O 7 D 301/02 (2006. 01) C O 7 D 301/02
C O 7 B 61/00 (2006. 01) C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 12 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2018-504787 (P2018-504787)	(73) 特許権者	518026545
(86) (22) 出願日	平成28年7月28日 (2016. 7. 28)		ファンダシオン テクナリア リサーチ
(65) 公表番号	特表2018-524395 (P2018-524395A)		アンド イノベーション
(43) 公表日	平成30年8月30日 (2018. 8. 30)		スペイン国, デリオ 4 8 1 6 0, エディ
(86) 国際出願番号	PCT/ES2016/070573		フィシオ 7 0 0, カレル ヘルド, パル
(87) 国際公開番号	W02017/017307		ケ シエンティフィコ イ テクノロヒコ
(87) 国際公開日	平成29年2月2日 (2017. 2. 2)		デ ビスカイア
審査請求日	令和1年7月18日 (2019. 7. 18)	(74) 代理人	110000659
(31) 優先権主張番号	P201531136		特許業務法人広江アソシエイツ特許事務所
(32) 優先日	平成27年7月30日 (2015. 7. 30)	(72) 発明者	オチョア ゴメス, ホセ ラモン
(33) 優先権主張国・地域又は機関	スペイン (ES)		スペイン国, ミナノ 0 1 5 1 0, カレル
			レオナルド ダ ヴィンチ, 1 1, パル
			ケ テクノロジコ デ アラバ

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グリシドールの合成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

グリセロールカーボネートを脱カルボキシル化することでグリシドールを製造する方法であって、当該方法は、

a) グリセロールカーボネートを触媒と接触させるステップであって、当該触媒は、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の (C₁ - C_n) アルコキシド類、金属酸化物、混合金属酸化物、金属スタネート (金属スズ酸塩)、混合金属スタネート、並びにそれらの混合物からなる群から選択されるものである、該ステップと、

b) 蒸発によって形成されたグリシドールを連続的に分離するために、減圧下、130℃以下の温度で反応を行うステップと、

を含んでおり、

前記ステップ a) において、

前記「アルカリ金属およびアルカリ土類金属の (C₁ - C_n) アルコキシド類」は、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、およびカリウムエトキシドからなる群から選択されるものであり、

前記「金属酸化物」は、アルカリ金属およびアルカリ土類金属、並びに、ジルコニウム、ニオブウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、亜鉛、セリウム、およびスズから選択される金属の酸化物からなる群から選択されるものであり、

前記「混合金属酸化物」は、アルカリ金属およびアルカリ土類金属、並びに、ジルコニウム、ニオブウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、亜鉛、セリウム、

10

20

およびスズから選択される金属の酸化物の2種以上による混合物からなる群から選択されるものであり、

前記「金属スタネート」および「混合金属スタネート」は、アルカリ金属およびアルカリ土類金属についての金属スタネートおよび混合金属スタネートからなる群から選択されるものである、

ことを特徴とする方法。

【請求項2】

前記ステップa)において、グリセロールカーボネートの触媒との接触は、有機溶媒の存在下にて行われる、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記触媒は、 SiO_2 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 MgO および ZrO_2 からなる群から選択される担体を介して担持されている、請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

前記触媒は混合金属酸化物であり、アルカリ金属およびアルカリ土類金属、並びに、ジルコニウム、ニオブウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、亜鉛、セリウム、およびスズから選択される金属の酸化物の2種以上による混合物からなる群から選択され、当該触媒は任意的には、 SiO_2 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 MgO および ZrO_2 を介して担持されている、請求項1に記載の方法。

【請求項5】

触媒の濃度は、グリセロールカーボネートに対する重量%で0.001%と10%の間に含まれる、請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

触媒の濃度は、グリセロールカーボネートに対する重量%で0.001%と1%の間に含まれる、請求項1～5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】

稼動圧力は2kPa以下である、請求項1～6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項8】

稼動圧力は1kPa以下である、請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項9】

稼動圧力は0.2kPaと1kPaの間に含まれる、請求項1～8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項10】

反応の温度は100℃から130℃の範囲にある、請求項1～9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項11】

半連続形態で実施される、請求項1～10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】

連続形態で実施される、請求項1～10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、触媒を使用して130℃以下の温度で、4-ヒドロキシメチルー1,3-ジオキソラン-2-オン（本明細書において「グリセロールカーボネート」と称す）の触媒的な脱カルボキシル化（脱炭酸）、および減圧操作により、グリシドールを得る方法に関する。ここで前記触媒としては、アルカリ金属およびアルカリ土類金属のアルコキシド、金属酸化物、混合金属酸化物、金属スタネート（金属スズ酸塩）並びに混合金属スタネートであり、それら触媒は全て、担体の無い状態であるか、又は、 SiO_2 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 MgO および ZrO_2 を介して担持されているものである。

【背景技術】

【0002】

グリシドールを得るための方法の完全な説明は、非特許文献1において得られる。それによると、グリシドールは、(イ)過酸化水素、ヒドロペルオキシド、またはペルカルボン酸(過カルボン酸)でのアリルアルコールのエポキシ化により；(ロ)アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物を使用してグリセロールのモノハロヒドリンを脱ハロゲン化水素反応させることにより；(ハ)テトラヒドロフラン溶解のクロム酸ナトリウム、または、エタノール水溶解の水素化ホウ素カリウム、もしくは無水エーテル溶解の水素化リチウム・アルミニウムといった金属水素化物還元剤を用いた、アクロレインからのエポキシ化と、得られたグリシドアルデヒドについての引き続く触媒的な水素付加とにより、得ることができる。

10

【0003】

これら全てのプロセスは非常に毒性が強い原料を使用するという共通の弱点を有する。加えて、デグッサAG(現在はエボニックインダストリーズ社)により過酸化水素とNaHWO₄をベースにした触媒を使用して産業的に実施されているアリルアルコールのエポキシ化は産業的には不便なプロセスである。なぜなら、まず、反応ステップにおいて、直列に接続されている3つの反応装置に4つ目の反応装置が加わって形成されている反応システムが使用され、微量の過酸化水素の消費を確実にし、他方、分離ステップにおいて蒸発装置と5体の蒸留塔が使用される。なぜなら、反応混合物は、反応を介さないアリルアルコール、グリシドール、触媒、水、並びに、グリセロール、アクロレイン、β-ヒドロキシプリピオンアルデヒド、グリセリン-1-アリルエーテルおよびβ-アリルオキシプロピオンアルデヒドといった少量の不純物で形成されるからである。それが触媒プロセスではないため、グリセロールのモノハロヒドリンの脱ハロゲン化水素処理は化学量論的な量以上の量のアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の水酸化物を使用し、多量の対応するハロゲン化物を発生させる。従って、もしそのハロゲン化物が多量のエネルギーを消費するプロセスである水酸化物を電解的に再生させるための隣接製造プラントで利用されなければ産業経済的には成り立たない。中間グリシドアルデヒドの水素化が引き続いて実行されるアクロレインのエポキシ化は、もしクロム酸ナトリウムが触媒として使用されると低生産高となり、あるいはプロセスの産業的な利用性を否定するような金属水素化物のごとき非常に高価な還元剤が使用されるという弱点を有する。

20

【0004】

上述の方法の弱点を考慮して、グリシドールを製造する別方法が求められている。例えば、尿素(この場合は、非特許文献2)と、ジメチルカーボネート(この場合は、非特許文献3)の両方で反応させることによりグリセロールから容易に製造できる非毒性化合物であるグリセロールカーボネートを使用して実施される方法が探求されてきた。

30

【0005】

グリセロールカーボネートの脱カルボキシル化によりグリシドールを得ることは本明細書の実施例4及び5(本発明の一部ではない)に現れ、特許文献1に記載されている触媒を使用せずに真空内で熱的に実施される(グリシドールを連続的に分離し、その重合化を回避するため)。上述のグリシドールを得るための他の方法に比べてこの方法は特に有利である。なぜなら純粋なグリシドールは、グリセロールカーボネートの脱カルボキシル化を形成されたグリセロールの真空内での蒸発による分離と組み合わせることによる1ステップのみで得られるからである。しかし、産業的に意味のある生産高(または収率、収量)を得るには、例えば60%以上の生産高を得るには、高温、すなわち175℃を超える温度での稼動を必要とする。140℃~160℃の温度では生産高は45%を超えることはなく、温度の低下に従って生産高は低下し、例えば140℃では2%未満となり、130℃以下では反応が全くない(本明細書の実施例1から5参照(これらは本発明の一部ではない))。

40

【0006】

従って、グリセロールカーボネートからグリシドールを得るための現在まで利用可能なこれらの方法は真空内で150℃を超える温度、しばしば高エネルギー消費が伴う175

50

℃を超える温度で実行される。よって、例えば、特許文献1は、触媒を使用せずに、あるいは硫酸ナトリウムまたは塩化ナトリウムといったアルカリ金属の中性塩、またはアルカリ土類金属の中性塩といったものを使用して真空内でグリセロールカーボネートからグリシドールを得る方法を説明する。そのような方法は、155℃と160℃の間で実施されると39%から45%の低生産高に導き（その発明の実施例2から4）、高生産高（66%から79%、その発明の実施例4と5）を得るには200℃での連続的稼動（グリセロールカーボネートの滴下）を必要とする。従って、エネルギーコストの観点からは非常に高価な方法である。

【0007】

特許文献2は、アルカリ金属およびアルカリ土類金属のリン酸塩、ピロリン酸塩、塩化物、臭化物、酢酸塩、炭酸塩（カーボネート）、重炭酸塩のような塩基触媒を使用してグリセロールカーボネートからグリシドールを得る方法を説明する。実施例で特許されているように、72%を超える生産高を得るには、真空内および195℃を超える温度での稼動を必要とする。従って、この方法もエネルギーコストの面で非常に高価である。

【0008】

特許文献3はグリセロールのカルボキシル化によりグリセロールカーボネートを得る方法を説明する。グリシドールの合成は請求項には入っていない。しかし、その明細書には（2ページ、25行～40行）実施例3と4でグリセロールカーボネートの脱カルボキシル化によるその合成が、最も好適な温度として210℃から275℃の範囲、触媒として、ハロゲン酸塩、リン酸塩、リン酸一水素、ピロリン酸塩、硫酸塩、ホウ酸塩、酢酸塩、炭酸塩、および重炭酸塩といったアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩を使用して記述されている。この方法はエネルギーコストの点で非常に高価である。

【0009】

特許文献4は、溶媒としてポリオールと、A型ゼオライトまたはγ-アルミナの存在下で真空内にて有機環式カーボネート、特にグリセロールカーボネートからグリシドールを得る方法を説明する。しかし165℃を超える温度が請求項に記載されており（180℃を超える温度が70%を超える生産高を得るために必要）、よって、この方法もエネルギーコストの点で非常に高価である。加えて、ポリオールの末端ヒドロキシ基の活性水素が活性化される可能性があり、開始グリセロールカーボネートと形成されたグリシドールの両方の開環重合化が発生する。

【0010】

特許文献5は、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の中性塩を触媒として使用して、液体パラフィン及び／又はポリアルキレングリコールジメチルエーテルといった活性水素を有していない溶媒の存在下で真空内にてグリセロールカーボネートからグリシドールを得る方法を説明する。温度範囲は請求項に含まれないが、実施例で使用された温度は180℃（生産高60%、真空内、実施例5）と250℃（実施例6：大気圧、窒素気泡、生産高70%）との間である。この方法もエネルギーコストの面で非常に高価である。

【0011】

特許文献6は、触媒として、その陰イオンがKamlet-Taftパラメータに基づいて0.60から0.80の範囲の塩基性を有するメチルイミダゾリウムから誘導されるイオン性液体を使用してグリセロールカーボネートからグリシドールを得る方法を説明する。このイオン性液体は単独、あるいは $Zn(NO_3)_2$ 、 $ZnCl_2$ 、 $SnCl_4$ 、 $MgCl_2$ 、 $AlCl_3$ およびそれらの混合物のごときLewis酸金属塩と組み合わせて使用できる。この方法はそのイオン性液体が高コストであり、その文献の表6から得られるような産業的有用性を獲得するには165℃と175℃の間の高稼動温度が必要という欠点を有している。この反応の生産高は140℃では0%である。

【0012】

さらに、100℃未満で、グリセロールとジメチルカーボネートから始め、DBUのごとき超強塩基触媒やイオン性液体や水酸化第四級アンモニウムを使用してグリシドールを得るための様々な方法が説明されてきた。グリセロールは、グリシドールに脱カルボキシ

ル化するグリセロールカーボネートを与える塩基触媒の存在下でジメチルカーボネートと反応する。（例えば、非特許文献4～8を参照。）しかし、これらの方法は、反応のない試薬、反応のない中間グリセロールカーボネート、グリシドール、並びに、それで容易に重合化するので、グリシドールをそこから分離するのは困難である触媒および溶媒で形成される複合混合物に導く。従って、これら方法は産業的には成り立たない。

【0013】

よって、グリシドールを製造するために産業的に成り立つことが必要である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

10

【特許文献1】米国特許第7888517号

【特許文献2】米国特許第2856413号

【特許文献3】米国特許第5359094号

【特許文献4】米国特許第6316641号

【特許文献5】米国特許第7868192号

【特許文献6】米国特許出願公開第2014/135512号

【非特許文献】

【0015】

【非特許文献1】Axel Kleemann & Rudolf M. Wagner, Glycidol: Properties, reactions, applications. Heidelberg; Basel; New York: A. Huthig; ISBN: 3-7785-0709-5 (1981)

20

【非特許文献2】S. Fujita, Y. Yamanishi, M. Arai; Journal of Catalysis, 297, 137-141 (2013)

【非特許文献3】J. R. Ochoa-Gomez, O. Gomez-Jimenez-Aberasturi, B. Maestro-Madurga, A. Pesquera-Rodriguez, C. Ramirez-Lopez, L. Lorenzo-Ibarreta, J. Torrecilla-Soria, M. C. Villaran-Velasco; Applied Catalysis: General A, 366, 315-324 (2009)

30

【非特許文献4】S. K. Gade, M. K. Munshi, B. M. Chherawalla, V. H. Rane, A. A. Kelkar; Catal. Commun., 27, 184-88 (2012)

【非特許文献5】R. Bai, H. Zhang, F. Mei, S. Wang, T. Li, Y. Gu, G. Li; Green Chem., 15, 2929-2934 (2013)

【非特許文献6】Y. T. Algoufi, U. G. Akpan, M. Asif, B. H. Hameed; Appl. Catal. A Gen., 487, 181-188 (2014)

【非特許文献7】M. K. Munshi, S. M. Gade, V. H. Rane, A. A. Kelkar; RSC Adv., 4, 32127-32133 (2014)

40

【非特許文献8】Y. Zhou, F. Ouyang, Z.-B. Song, Z. Yang, D.-J. Tao; Catal. Commun., 66, 25-29 (2015)

【非特許文献9】Ertl, Knozinger, Schuth, Weitkamp; Handbook in Heterogeneous Catalysis, 2nd edition, vol. 2 (Wiley-VCH, 2008)

【発明の概要】

【0016】

本発明は、現存方法のエネルギー消費を大幅に減らすグリセロールカーボネートからグ

50

リシドールを製造するための産業的に成り立つ方法を提案する。この方法は、以下で説明する130℃以下の稼動温度での触媒の新規な使用の手段によって達成された。

【0017】

従って、本発明はグリセロールカーボネートの脱カルボキシル化によってグリシドールを製造する方法に関し、以下のステップ(a)と(b)を含んでいる。

(a) オプションで有機溶媒の存在下にて、グリセロールカーボネートを、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の($C_1 - C_n$)アルコキシド類、金属酸化物、混合金属酸化物、金属スタネート、混合金属スタネート並びにそれらの混合物からなる群から選択される触媒と接触させるステップであって、その触媒はオプションで、 SiO_2 、 $\gamma-Al_2O_3$ 、 MgO および ZrO_2 で成る群から選択される担体を介して担持される。

10

(b) 蒸発によって形成されたグリシドールを連続的に分離するために、減圧下、130℃以下の温度で反応を実施するステップ。

【0018】

オプションの溶媒は、減圧稼動時に蒸発によって反応媒体から分離しない沸点を有するべきであり、好適には活性水素を有しない、すなわち、開始グリセロールカーボネートおよび(グリシドールの生産高の結果的な大幅減少を伴って形成される)グリシドールの両方で開環重合を開始できるアルコキシドの形態をなす塩基サイトと反応できる水素を有しないことが好ましい。溶媒の非限定例は、それらの保護されたOH末端基を備えたポリエーテルであり、例えば、エーテルを形成するものであり、例えば、ポリエチレングリコール400、600もしくは2000、ジメチルエーテル、またはテトラメチレングリコールジメチルエーテルである。

20

【0019】

反応は半連続的形態および連続的形態で実施できる。第1の形態では、グリセロールカーボネートと触媒が反応器に導入され、減圧下の蒸発によってグリシドールが連続的に分離される。第2の形態では、グリセロールカーボネートは所定の流量で、触媒が既に投入されている反応器に連続的に供給され、グリシドールは減圧下の蒸発によって連続的に分離される。

【0020】

特定の実施例では、触媒はアルカリ金属およびアルカリ土類金属の($C_1 - C_n$)アルコキシドであり、好適には、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、ナトリウムエトキシドおよびカリウムエトキシドで成る群から選択される。“($C_1 - C_n$)アルコキシド”とは、ラジカル- $O(C_1 - C_n)$ アルキルのことであり、アルキルとは飽和、直鎖または枝鎖の炭化水素鎖であり、1個からn個の炭素原子を含んだものである。アルコキシ基は飽和し、単独結合のみを含む。飽和“($C_1 - C_n$)アルコキシド”は、ここで説明するように置換されることができ、あるいは置換されないことができる。

30

【0021】

別な特定の実施例においては、金属酸化物触媒は、アルカリ金属およびアルカリ土類金属、並びに、ジルコニウム、ニオブウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、亜鉛、セリウム、およびスズから選択される金属の酸化物で成る群から選択され、それらは担体無しで使用され、または SiO_2 、 $\gamma-Al_2O_3$ 、 MgO 、および ZrO_2 を介して担持されている、すなわち、オプションで SiO_2 、 $\gamma-Al_2O_3$ 、 MgO および ZrO_2 を介して担持されている。

40

【0022】

別な特定の実施例では、触媒は混合金属酸化物であり、アルカリ金属およびアルカリ土類金属、並びに、ジルコニウム、ニオブウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、亜鉛、セリウム、およびスズから選択される金属の酸化物のうち二種以上による混合物で成る群から選択され、それらは担体無しで使用され、または SiO_2 、 $\gamma-Al_2O_3$ 、 MgO 、および ZrO_2 を介して担持されている。

50

【0023】

別の特定の実施例では、触媒は金属スタネートおよび混合金属スタネートであり、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の、好適にはナトリウムおよびカリウムの金属スタネートおよび混合金属スタネートで成る群から選択される。これら触媒はオプションで SiO_2 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 MgO および ZrO_2 を介して担持される。金属スタネート触媒は、 200°C を超える温度で、水和された対応する商業ベースのスタネートの焼成によって得られる。この混合金属スタネート触媒は、対応する水和された商業ベースのスタネートを機械的に混合し、 200°C を超える温度で焼成することで、または水和された対応する商業ベースのスタネートを水中で溶解し、水を蒸発させ、残留物を乾燥させ、 200°C を超える温度で焼成することで得られる。この金属スタネート触媒と、担持された混合金属スタネート触媒は、例えば、担体を、堆積させる金属スタネートの水溶液で含浸させ、混合物を乾燥させ、焼成することで得ることができる。“スタネート”はオルトスタネートとメタスタネートとを含む概念である。従って、本発明は金属オルトスタネートおよび金属メタスタネートに関し、混合金属オルトスタネートおよび混合金属メタスタネートに関する。

10

【0024】

担持され、あるいは担持されない酸化物および混合酸化物で形成された触媒は当該分野で知られている任意の方法の手段で製造できる。よって、例えば、それらは、担体として作用する酸化物を、沈殿する酸化物の前駆物質剤（非限定例は、対応する金属の硝酸塩、硫酸塩、塩化物、酢酸塩、ギ酸塩およびシュウ酸塩）の溶液と機械的混合または湿潤含浸させ、続いて乾燥および焼成し；対応する金属を含んだ塩（非限定例は、対応する金属の硝酸塩、硫酸塩、塩化物、酢酸塩、ギ酸塩およびシュウ酸塩）の水溶液からの金属水酸化物の塩基性溶媒で共沈させ、続いて乾燥および焼成し；対応する金属を含んだ塩（非限定例は、対応する金属の硝酸塩、硫酸塩、塩化物、酢酸塩、ギ酸塩およびシュウ酸塩）の水溶液からの酸化物の1つに、金属水酸化物の塩基性溶媒内に沈殿させ、続いて乾燥および焼成し；ゾル・ゲル法を実施することで得られる。これら、および他の例示方法に関わる多数の参考文献を発見することができる。（例えば、非特許文献9を参照。）

20

【0025】

触媒の濃度は、グリセロールカーボネートに対する重量%で 0.001% と 10% の間であるが、好適には、 0.001% と 1% の間である。なぜなら、さらに高い濃度は多くの場合、生産高の減少を招くからである。理論には縛られないが、その原因は、触媒の高濃度は開始グリセロールカーボネートおよび形成されたグリシドールの両方の開環重合を大幅に増加させ、ポリグリセロールを形成し、結果的にグリシドール生産高（収率）を減少させるという事実による。

30

【0026】

稼動温度は 130°C 以下であり、ある特定の実施例では、好適には 100°C と 130°C の間である。

【0027】

本発明のある特定の実施例では、稼動圧力は 2 kPa 以下、好適には 1 kPa 以下、最も好適には 0.2 kPa と 1 kPa の間である。本発明で“減圧”に言及されるとき、それは大気圧以下の任意の圧力である。

40

【0028】

反応時間は、グリセロールカーボネートを完全に変換するのに要する時間および触媒のタイプ、稼動圧力および温度に対応する。本発明による反応時間は、 30 分と 7 時間の間であり、好適には 1 時間と 4 時間の間である。

【0029】

本発明は、専ら説明の形態で提供され、本発明の範囲を制限する意図は一切存在しない以下の実施例によって説明される。

【0030】

<実施例>

50

<一般合成法>

全ての反応は真空ポンプに接続されている100mLガラス反応器内で減圧下にて実施された。この反応器は、反応温度を制御するために加熱プレートの上に置かれた液槽内に沈められた。濃縮器が反応器とポンプとの間に置かれ、そのライナーを通じて冷却液が-10℃で循環され、-10℃で冷却槽内に沈められたグリシドールの収集容器に接続された。半連続形態の稼動で0.065モルのグリセロールカーボネートと、各実施例で指定された品質の触媒が反応器内に導入された。形成されたグリシドールの蒸発によって連続的に分離するため、所望の反応時間中に選択された低下された温度と圧力にて磁気攪拌により反応は維持された。反応が終了すると、真空は停止され、濃縮器内で沈殿したグリシドールが計量され、生産高が計算された。

10

【0031】

連続形態の稼動では、実験システムは、グリセロールカーボネートがHPLCポンプを使用して所定の流量で連続的に反応器内に供給されたという例外を除けば同じであった。

【0032】

本明細書においては、触媒の全ての濃度はグリセロールカーボネートの量に対する重量%である。

【0033】

<実施例1～5（本発明の範囲外）>

触媒を使用せず、130℃と175℃の間の異なる温度で半連続形態の稼動によって様々な実験が実施された。その結果は表1に提供されている。実施例1と2は130℃未満では反応が全くないことを明らかにしており、実施例3は140℃での反応は事実上存在しないことを示しており、実施例4と5は170℃もある温度が産業的に成り立つ生産高を得るには必要とされることを示している。

20

【0034】

【表1】

実施例	T(℃)	圧力(kPa)	時間(h)	Y(%)
1	125	0.25	3	0
2	130	0.65	3	0
3	140	0.65	6	2
4	170	0.65	3	59
5	175	0.65	3	58

30

*Y:グリシドールの収率

【0035】

<実施例6（本発明）>

湿潤含浸の方法によって準備され、900℃で焼成された60重量%のCs₂O含有量でもってγ-Al₂O₃を介して担持されているCs₂Oを触媒として使用して半連続形態の稼動に従って反応が実行された。触媒の濃度は0.65%であり、反応時間は6時間であり、圧力は0.25kPaであり、温度は120℃であった。グリシドール生産高は65.5%であった。

40

【0036】

この実施例と、以下の実施例は、本発明の触媒の1つの使用がどのようにして、グリシドールカーボネートの脱カルボキシル化によって、このプロセスが産業的に見合うことを意味する生産高でグリシドールを得るために、現在使用されている知られた方法の温度よりも大幅に低い120℃の温度で反応を実施させるかを示している。

50

【0037】

<実施例7（本発明）>

実施例6と類似した反応が、0.60%の触媒濃度、5時間の反応時間、および125℃の温度で実施された。グリシドールの生産高は68.4%であった。

【0038】

<実施例8（本発明）>

半連続形態の稼動に従った反応が、湿潤含浸の方法で準備され、600℃で焼成された30重量%の Cs_2O 含有量でもって MgO を介して担持されている Cs_2O を触媒として使用して実施された。触媒の濃度は0.2%であり、反応時間は6.5時間であり、圧力は0.25kPaであり、温度は130℃であった。グリシドール生産高は70.5%であった。

10

【0039】

<実施例9（本発明）>

半連続形態の稼動に従った反応が、湿潤含浸の方法で準備され、600℃で焼成された30重量%の Cs_2O 含有量でもって MgO を介して担持されている Cs_2O を触媒として使用して実行された。触媒の濃度は0.27%であり、反応時間は4.5時間であり、圧力は0.25kPaであり、温度は130℃であった。グリシドール生産高は70.4%であった。

【0040】

<実施例10（本発明）>

半連続形態の稼動に従って反応が、600℃でセシウムカーボネートを焼成して得られた Cs_2O を触媒として使用して実施された。触媒の濃度は0.2%であり、反応時間は3時間であり、圧力は0.25kPaであり、温度は130℃であった。グリシドール生産高は67%であった。

20

【0041】

<実施例11（本発明）>

半連続形態の稼動に従って反応が、900℃で焼成された CaO を触媒として使用して実施された。触媒の濃度は0.16%であり、反応時間は6時間であり、圧力は0.25kPaであり、温度は130℃であった。グリシドール生産高は67%であった。

【0042】

<実施例12（本発明）>

半連続形態の運用に従って反応が、湿潤含浸の方法で準備され、800℃で焼成された5重量%の Cs_2O 含有量でもって ZrO_2 を介して担持されている Cs_2O を触媒として使用して実施された。触媒の濃度は0.5%であり、反応時間は6時間であり、圧力は0.25kPaであり、温度は130℃であった。グリシドール生産高は53.4%であった。

30

【0043】

<実施例13（本発明）>

半連続形態の稼動に従って反応が、350℃で三水和物を焼成して得られた Na_2SnO_3 を触媒として使用して実施された。触媒の濃度は0.09%であり、反応時間は6時間であり、圧力は0.25kPaであり、温度は125℃であった。グリシドール生産高は66%であった。

40

【0044】

<実施例14（本発明）>

半連続形態の稼動に従って反応が、湿潤含浸方法で準備され、600℃で焼成された60重量%の Na_2SnO_3 含有量でもって $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を介して担持されている Na_2SnO_3 を触媒として使用して実施された。触媒の濃度は0.47%であり、反応時間は5時間であり、圧力は0.25kPaであり、温度は125℃であった。グリシドール生産高は69%であった。

【0045】

50

<実施例 15 (本発明)>

半連続形態の稼動に従って反応が、KOHから湿潤含浸の方法で準備され、600℃で焼成された30重量%の K_2O 含有量でもってMgOを介して担持されている K_2O を触媒として使用して実施された。触媒の濃度は0.2%であり、反応時間は6.5時間であり、圧力は0.25kPaであり、温度は125℃であった。グリシドール生産高は66%であった。

【0046】

<実施例 16 (本発明)>

半連続形態の稼動に従って反応が、KOHから湿潤含浸の方法で準備され、700℃で焼成された30重量%の K_2O 含有量でもってMgOを介して担持されている K_2O を触媒として使用して実施された。触媒の濃度は0.43%であり、反応時間は7時間であり、圧力は0.25kPaであり、温度は125℃であり、溶媒とグリセロールカーボネートの総量に対して55.5重量%の分子量2000のポリエチレングリコールジメチルエーテルが使用された。グリシドール生産高は74%であった。

10

【0047】

<実施例 17 (本発明)>

半連続形態の稼動に従って反応が、600℃で焼成されたMgOを触媒として使用して実施された。触媒の濃度は0.46%であり、反応時間は6時間であり、圧力は0.25kPaであり、温度は130℃であった。グリシドール生産高は56%であった。

【0048】

20

<実施例 18 (本発明)>

半連続形態の稼動に従って反応が、ナトリウムメトキシドを触媒として使用して実施された。触媒の濃度は0.45%であり、反応時間は2時間であり、圧力は0.20kPaであり、温度は125℃であった。グリシドール生産高は60.7%であった。

【0049】

<実施例 19 (本発明)>

半連続形態の稼動に従って反応が、37重量%の Sc_2O_3 含有量でもって機械的に準備された Na_2SnO_3 および Sc_2O_3 の3混合物であって、350℃で焼成された混合物を触媒として使用して実施された。触媒の濃度は1.5%であり、反応時間は2時間であり、圧力は0.25kPaであり、温度は125℃であった。グリシドール生産高は59%であった。

30

フロントページの続き

- (72)発明者 ゴメス デ ミランダ ヒメネス デ アベラストゥイ, オルガ
スペイン国, ミナノ 01510, カレル レオナルド ダ ヴィンチ, 11, パルケ テクノロ
ジコ デ アラバ
- (72)発明者 ブランコ ペレス, ノエリア
スペイン国, ミナノ 01510, カレル レオナルド ダ ヴィンチ, 11, パルケ テクノロ
ジコ デ アラバ
- (72)発明者 マエストロ マドゥルガ, ベレン
スペイン国, ミナノ 01510, カレル レオナルド ダ ヴィンチ, 11, パルケ テクノロ
ジコ デ アラバ
- (72)発明者 プリエト フェルナンデス, ソラヤ
スペイン国, ミナノ 01510, カレル レオナルド ダ ヴィンチ, 11, パルケ テクノロ
ジコ デ アラバ

審査官 三上 晶子

- (56)参考文献 中国特許出願公開第103554060 (CN, A)
米国特許第06316641 (US, B1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07D201/00-519/00
C07B 61/00
Caplus/REGISTRY/CASREACT (STN)