(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第6549793号
(P6549793)

(45)発行日　令和1年7月24日(2019.7.24)　(24)登録日　令和1年7月5日(2019.7.5)

(51)Int.Cl.		F I		
C07C 29/128	(2006.01)	C07C	29/128	
C07C 31/20	(2006.01)	C07C	31/20	A
C07C 41/14	(2006.01)	C07C	41/14	
C07C 43/04	(2006.01)	C07C	43/04	A
C07B 61/00	(2006.01)	C07B	61/00	300

請求項の数 9　(全 17 頁)

(21)出願番号　特願2018-515587(P2018-515587)
(86)(22)出願日　平成27年12月11日(2015.12.11)
(65)公表番号　特表2018-528239(P2018-528239A)
(43)公表日　平成30年9月27日(2018.9.27)
(86)国際出願番号　PCT/CN2015/097160
(87)国際公開番号　WO2017/054321
(87)国際公開日　平成29年4月6日(2017.4.6)
審査請求日　平成30年3月23日(2018.3.23)
(31)優先権主張番号　201510639716.0
(32)優先日　平成27年9月30日(2015.9.30)
(33)優先権主張国　中国(CN)

(73)特許権者　503190796
中国科学院大▲連▼化学物理研究所
DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES
中華人民共和国遼寧省大連市中山路４５７号
(74)代理人　110001508
特許業務法人　津国
(72)発明者　石磊
中華人民共和国遼寧省大連市中山路４５７号

最終頁に続く

(54)【発明の名称】エチレングリコールモノメチルエーテルからエチレングリコールジメチルエーテルを直接に製造してエチレングリコールを同時生産する方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

エチレングリコールモノメチルエーテルからエチレングリコールジメチルエーテルを直接に製造してエチレングリコールを同時生産する方法であって、

前記原料であるエチレングリコールモノメチルエーテルと任意のキャリアガスとしての不活性ガスとを、固体酸触媒が充填されている反応器に通過させ、反応温度４０～１５０℃及び反応圧力０．１～１５．０Ｍｐａ下で、任意に体積濃度が０～９５％の水の存在下で反応させ、エチレングリコールジメチルエーテル及びエチレングリコールを生成する工程を含み、

前記原料であるエチレングリコールモノメチルエーテルの重量空間速度が０．０５～５．０h^{-1}であり、

前記原料であるエチレングリコールモノメチルエーテルの体積濃度が１～１００％であり、前記キャリアガスの体積濃度が０～９９％であり、

前記固体酸触媒が酸性分子篩触媒又は酸性樹脂触媒であり、

該酸性分子櫛触媒がＭＣＭ－２２分子櫛、フェリエライト分子櫛、ＺＳＭ－５分子櫛、モルデナイト分子櫛、Ｙゼオライト分子櫛及びβ分子櫛からなる群から選択される１種または２種以上の分子櫛であり、

前記ＭＣＭ－２２分子篩中のケイ素とアルミニウムの原子比Ｓｉ／Ａｌが５～１００であり、

前記フェリエライト分子篩中のケイ素とアルミニウムの原子比Ｓｉ／Ａｌが５～１００

であり、
前記ＺＳＭ－５分子篩中のケイ素とアルミニウムの原子比Ｓｉ／Ａｌが５～１００であり、
前記モルデナイト分子篩中のケイ素とアルミニウムの原子比Ｓｉ／Ａｌが５～５０であり、
前記Ｙゼオライト分子篩中のケイ素とアルミニウムの原子比Ｓｉ／Ａｌが３～５０であり、
前記β分子篩中のケイ素とアルミニウムの原子比Ｓｉ／Ａｌが５～１００である、方法。
【請求項２】
前記水は、前記原料であるエチレングリコールモノメチルエーテルに添加することにより導入される、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記酸性分子篩触媒中に質量分率が０．１～１０％の、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類金属からなる群から選択される１種又は２種以上を含有する、請求項１に記載の方法。
【請求項４】
前記酸性樹脂触媒がベンゼンスルホン酸樹脂、ｐ－トルエンスルホン酸樹脂、パーフルオロスルホン酸樹脂及び強酸性陽イオン交換樹脂からなる群から選択される１種又は２種以上である、請求項１に記載の方法。
【請求項５】
前記反応温度が５０～１５０℃であり、反応圧力が３．０～８．０ＭＰａであり、かつ前記原料であるエチレングリコールモノメチルエーテルの重量空間速度が０．３～２．０h^{-1}である、請求項１に記載の方法。
【請求項６】
前記不活性ガスが、窒素ガス、ヘリウムガス及びアルゴンガスからなる群より選ばれる１種又は２種以上であり、かつ前記キャリアガスの体積濃度が１～９９％である、請求項１に記載の方法。
【請求項７】
前記反応器が固定床反応器又は槽型反応器である、請求項１に記載の方法。
【請求項８】
前記酸性分子篩触媒中に質量分率が０．１～４％の、アルカリ金属、アルカリ土類金属又は希土類金属からなる群から選択される１種または２種以上を含有し、かつ、前記酸性分子篩触媒中に質量分率が１～４０％の接着剤を含有し、前記接着剤が酸化アルミニウム及び酸化ケイ素からなる群から選択される１種又は２種以上である、請求項１に記載の方法。
【請求項９】
前記酸性樹脂触媒がパーフルオロスルホン酸樹脂である、請求項１に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、化学化工分野に属し、具体的には、エチレングリコールモノメチルエーテルからエチレングリコールジメチルエーテルを直接に製造してエチレングリコールを同時生産する方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
エチレングリコールジメチルエーテルは、別名１，２－ジメトキシエタン（ＤＭＥ）である。常温下で、エチレングリコールジメチルエーテルは、エーテルの味を有する無色透明液体であり、性能に優れている非プロトン極性溶媒であり、性質が相対的に安定しており、反応が発生しにくく、水、ほとんどの低炭素（Ｃ１－Ｃ６）アルコール、ケトン、エ

ステル等の有機溶媒と任意の割合で混合溶解することができ、アルカリ金属化合物に対して強い溶解能を有する。そのため、数多くの有機合成反応中に必要される理想的な溶媒になることができ、同時に、それがさらに洗浄剤配合物として広く使用されており、紡績印染、ペンキインク助剤、燃料添加剤として用いられ、有機化合物及び医薬中間体の合成等に用いられる。

【０００３】

文献に記載されたエチレングリコールジメチルエーテルの合成方法は、主に（１）ＵＳ３６９９１７４中に報告されている１，２－ジクロロエタンとメタノールとの反応であって、それぞれ周期律表中の第Ｉ－Ｖ族のうちの金属又は金属酸化物及び第ＶＩ－ＶＩＩＩ族中の一部の遷移金属を触媒とし、主な生成物はエチレングリコールジメチルエーテル及びメチルエチルエーテルであり、ここで、原料である１，２－ジクロロエタンの転化率が５０％であり、エチレングリコールジメチルエーテルの選択率が２４．６％であり、ジクロロメチルエチルエーテルの選択率が４６．９％である。このプロセスにより生成した副生成物が多く、生成物の収率が低く、ここで、１，４－ジオキサンの選択率が２０％を超えた。（２）日本特許公開昭６０－１２０８９に報告されているジメチルエーテルの酸化カップリング反応であって、触媒表面にジメチルエーテルを直接に酸化カップリングしてエチレングリコールジメチルエーテルを得た。この反応において酸素ガスが添加されており、かつ、ジメチルエーテル及び生成物エチレングリコールジメチルエーテルがいずれも燃えやすい物質であるので、このプロセスルートには潜在的なリスクが存在している。（３）ＵＳ４１４６７３６に報告されているジメチルエーテルとエチレンオキシドとの反応であって、固体酸触媒を用いて、原料であるエチレンオキシドの転化率が１００％に近接し、生成物エチレングリコールジメチルエーテルの選択率が６５～７０％程度であり、ジエチレングリコールジメチルエーテルの選択率が１５～２０％であり、トリ、テトラ及びペンタエチレングリコールジメチルエーテルの合計選択率が１０％程度であり、１，４－ジオキサンの選択率が５～７％である。この反応プロセスは、副生成物が多く、かつ、比較的に多い１，４－ジオキサンを生成した。（４）日本特許公開昭５５－１０４２２１は、エチレングリコール又はエチレングリコールモノメチルエーテルを反応温度が２００～３００℃の場合にメタノールと反応させる脱水反応によりエチレングリコールジメチルエーテルを製造することを報告しており、生成物中にエチレングリコールジメチルエーテルの選択率が２５％であり、ジエチレングリコールジメチルエーテルの選択率が８％であり、ジエチレングリコールモノメチルエーテルの選択率が１５％であり、その過程においても１，４－ジオキサンを生成した。（５）ＵＳ４３２１４１３は、エチレングリコールモノメチルエーテル及びジメチルエーテルの両者を反応原料として反応温度が１８０℃の場合にエチレングリコールジメチルエーテルを製造することを報告しており、原料であるエチレングリコールモノメチルエーテルの転化率が５５．４％であり、生成物中にエチレングリコールジメチルエーテルの選択率が６２．４％であり、１，４－ジオキサンの選択率が２０％であり、ジエチレングリコールジメチルエーテルの選択率が１６．５％である。（６）ＣＮ１０４２５０２０６　Ａは、エチレングリコールエーテルの製造方法を公開しており、ここで、エチレングリコールと低炭素脂肪族アルコールとを酸触媒作用下でエチレングリコールエーテルを得、用いる固体酸触媒が分子篩又はゼオライトであり、反応温度が２０～２５０℃であり、反応圧力が０．１～１０ＭＰａである。

【０００４】

上記報告されているエチレングリコールジメチルエーテルの製造方法において、複数種の反応物を原料とし、複雑な反応過程及び複雑な副生成物に関するものであるか、又は反応条件が苛酷で、例えば反応温度が高く、かつ、これらの方法においていずれも副生成物１，４－ジオキサンが存在している。しかしながら、当該副生成物が廃水に溶解している場合、物理的分離の方法で除去することが非常に困難であり、かつ、当該副生成物が自然環境において生物により分解されにくく、同時に、吸い込み、摂食又は経皮吸収により人体又は動物体内に入ることができ、それが体内で徐々に蓄積して体外へ代謝できないため、人体又は動物体を損なう。

【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
上記従来技術の問題の１つ又は全部を克服するために、本発明の目的は、反応原料が簡単でエチレングリコールジメチルエーテルを高選択率で直接に製造してエチレングリコールを同時生産する方法を提供することにあり、同時に、当該方法は、環境を汚染して人体又は動物体を損なう副生成物１，４－ジオキサンの生成がほとんど又は全くない。
【課題を解決するための手段】
【０００６】
そのために、本発明は、エチレングリコールモノメチルエーテルからエチレングリコールジメチルエーテルを直接に製造してエチレングリコールを同時生産する方法を提供し、前記方法は、前記原料であるエチレングリコールモノメチルエーテルと任意のキャリアガスとしての不活性ガスとを、固体酸触媒が担持されている反応器に通過させ、反応温度４０～１５０℃及び反応圧力０．１～１５．０Ｍｐａ下で、任意に体積濃度が０～９５％の水の存在下で反応させ、エチレングリコールジメチルエーテル及びエチレングリコールを生成する工程を含み、前記原料であるエチレングリコールモノメチルエーテルの重量空間速度が０．０５～５．０h^{-1}であり、前記原料であるエチレングリコールモノメチルエーテルの体積濃度が１～１００％であり、前記キャリアガスの体積濃度が０～９９％である。
【０００７】
好ましい実施形態において、前記水は、前記原料であるエチレングリコールモノメチルエーテルに添加することにより導入される。
【０００８】
好ましい実施形態において、前記固体酸触媒が酸性分子篩触媒又は酸性樹脂触媒であり、好ましくは、前記酸性分子篩触媒の構造種類がＭＷＷ、ＦＥＲ、ＭＦＩ、ＭＯＲ、ＦＡＵまたはＢＥＡである。
【０００９】
好ましい実施形態において、前記酸性分子篩触媒がＭＣＭ－２２分子篩、フェリエライト分子篩、ＺＳＭ－５分子篩、モルデナイト分子篩、Ｙゼオライト分子篩又はβ分子篩のうちの１種又は２種以上である。
【００１０】
好ましい実施形態において、前記ＭＣＭ－２２分子篩中のケイ素とアルミニウムの原子比Ｓｉ／Ａｌが５～１００であり、前記フェリエライト分子篩中のケイ素とアルミニウムの原子比Ｓｉ／Ａｌが５～１００であり、前記ＺＳＭ－５分子篩中のケイ素とアルミニウムの原子比Ｓｉ／Ａｌが５～１００であり、前記モルデナイト分子篩中のケイ素とアルミニウムの原子比Ｓｉ／Ａｌが５～５０であり、前記Ｙゼオライト分子篩中のケイ素とアルミニウムの原子比Ｓｉ／Ａｌが３～５０であり、かつ前記β分子篩中のケイ素とアルミニウムの原子比Ｓｉ／Ａｌが５～１００である。
【００１１】
好ましい実施形態において、前記酸性分子篩触媒中に質量分率が０．１～１０％、好ましくは０．１～４％のアルカリ金属、アルカリ土類金属又は希土類金属のうちの１種又は２種以上を含有し、かつ、前記酸性分子篩触媒中に質量分率が１～４０％の接着剤を含有し、前記接着剤が酸化アルミニウム及び酸化ケイ素のうちの１種又は２種以上である。
【００１２】
好ましい実施形態において、前記酸性樹脂触媒がベンゼンスルホン酸樹脂、ｐ－トルエンスルホン酸樹脂、パーフルオロスルホン酸樹脂又は強酸性陽イオン交換樹脂のうちの１種又は２種以上であり、好ましくはパーフルオロスルホン酸Ｎａｆｉｏｎ（登録商標）樹脂である。
【００１３】
好ましい実施形態において、前記反応温度が５０～１５０℃であり、反応圧力が３．０

～８．０ＭＰａであり、かつ前記原料であるエチレングリコールモノメチルエーテルの重量空間速度が０．３～２．０h^{-1}である。

【００１４】

好ましい実施形態において、前記不活性ガスが、窒素ガス、ヘリウムガス及びアルゴンガスからなる群より選ばれる１種又は２種以上であり、かつ前記キャリアガスの体積濃度が１～９９％である。

【００１５】

好ましい実施形態において、前記反応器が固定床反応器又は槽型反応器である。

【発明の効果】

【００１６】

本発明の方法は、低温条件下で、固体酸を触媒として用い、エチレングリコールモノメチルエーテルを原料としてエチレングリコールジメチルエーテル及びエチレングリコールを直接に高選択率で製造し、生成物が簡単であり、副反応が少なく、必要とする生成物エチレングリコールジメチルエーテル及びエチレングリコールの選択率がそれぞれその理論値５０％に達することができ、同時に、本発明の方法は、環境を汚染して人体又は動物体を損なう副生成物１，４－ジオキサンの生成がほとんど又は全くない。

【発明を実施するための形態】

【００１７】

本発明は、固体酸触媒の表面に、低温条件下で、エチレングリコールモノメチルエーテルからエチレングリコールジメチルエーテルを直接に高効率で製造してエチレングリコールを同時生産する方法を提供する。より具体的には、本発明の方法において、前記原料であるエチレングリコールモノメチルエーテルと任意のキャリアガスとしての不活性ガスとを、固体酸触媒が担持されている反応器に通過させ、反応温度４０～１５０℃及び反応圧力０．１～１５．０Ｍｐａ下で、任意に体積濃度が０～９５％の水の存在下で反応させ、エチレングリコールジメチルエーテル及びエチレングリコールを生成する工程を含み、前記原料であるエチレングリコールモノメチルエーテルの重量空間速度が０．０５～５．０h^{-1}であり、前記原料であるエチレングリコールモノメチルエーテルの体積濃度が１～１００％であり、前記キャリアガスの体積濃度が０～９９％である。

【００１８】

本発明において、別途説明がない限り、上記原料であるエチレングリコールモノメチルエーテル、キャリアガス及び水の体積濃度が、いずれも反応系中に存在する時にこれらの総体積を基準にしているものである。例えば、反応系中に原料であるエチレングリコールモノメチルエーテルのみ存在すると、その体積濃度が１００％のはずである。反応系中に原料であるエチレングリコールモノメチルエーテル及びキャリアガスのみ存在すると、原料であるエチレングリコールモノメチルエーテル及びキャリアガスのそれぞれの体積濃度がこれら両者の総体積を基準にしている。反応系中に原料であるエチレングリコールモノメチルエーテル、キャリアガスおよび水の三者が存在すると、これらの体積濃度がこれら三者の総体積を基準にしている。

【００１９】

本発明において、原料であるエチレングリコールモノメチルエーテルの供給手段は以下の通りであってもよい。

【００２０】

第一種の手段は、キャリアガスの存在がない場合、供給ポンプ、例えば定流ポンプが液状の原料であるエチレングリコールモノメチルエーテルを一定の流速、例えば０．１～１０ｍｌ／ｍｉｎで反応器、例えば固定床反応器中に直接にポンピングして供給を実現する。

【００２１】

第二種の手段は、キャリアガスが存在している場合、キャリアガスとしての不活性ガス、例えばN_2により、異なる水浴温度（４０～８０℃）条件下でエチレングリコールモノメチルエーテルの飽和蒸気を携帯して固定床反応器中に入る。好ましくは、キャリアガス

の流速が１０～５０ｍＬ／ｍｉｎである。飽和蒸気圧及びＮ$_2$流速により単位時間内で反応器中に入る原料であるエチレングリコールモノメチルエーテル物質の量を算出することができる。異なる温度の条件下で原料であるエチレングリコールジメチルエーテルの飽和蒸気圧の計算方法は以下に示している。

ｌｎ（ｐ$_1$＊／ｐ$_2$＊）＝－ΔＶａｐＨｍ／８．３１４５×（１／Ｔ$_1$－１／Ｔ$_2$）

式中、ｐ$_1$＊及びｐ$_2$＊はそれぞれ異なる温度の条件下で原料であるエチレングリコールモノメチルエーテルの飽和蒸気圧を表し、ΔＶａｐＨｍはエチレングリコールモノメチルエーテルのモル蒸発エンタルピー（３９．４８ＫＪ／ｍｏｌ）を表し、Ｔ$_1$及びＴ$_2$はそれぞれ異なる温度（単位がＫ）を表し、２５３Ｋ時にその飽和蒸気圧が３．９６８Ｋｐａであり、このようにして、任意温度下でのエチレングリコールモノメチルエーテルの飽和蒸気圧を算出することができる。

【００２２】

好ましくは、本発明において使用する固体酸触媒が酸性分子篩触媒又は酸性樹脂触媒であり、より好ましくは、前記酸性分子篩触媒の構造種類がＭＷＷ、ＦＥＲ、ＭＦＩ、ＭＯＲ、ＦＡＵ又はＢＥＡである。

【００２３】

さらに好ましくは、本発明において使用する酸性分子篩触媒がＭＣＭ－２２分子篩、フェリエライト分子篩、ＺＳＭ－５分子篩、モルデナイト分子篩、Ｙゼオライト分子篩又はβ分子篩のうちの１種又は２種以上である。

【００２４】

好ましくは、本発明において、前記ＭＣＭ－２２分子篩中のケイ素とアルミニウムの原子比Ｓｉ／Ａｌが５～１００であり、前記フェリエライト分子篩中のケイ素とアルミニウムの原子比Ｓｉ／Ａｌが５～１００であり、前記ＺＳＭ－５分子篩中のケイ素とアルミニウムの原子比Ｓｉ／Ａｌが５～１００であり、前記モルデナイト分子篩中のケイ素とアルミニウムの原子比Ｓｉ／Ａｌが５～５０であり、前記Ｙゼオライト分子篩中のケイ素とアルミニウムの原子比Ｓｉ／Ａｌが３～５０であり、前記β分子篩中のケイ素とアルミニウムの原子比Ｓｉ／Ａｌが５～１００である。

【００２５】

好ましくは、本発明において、前記酸性樹脂触媒は、スルホン酸官能基の各種の樹脂、例えばベンゼンスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸、パーフルオロスルホン酸樹脂、好ましくはパーフルオロスルホン酸Ｎａｆｉｏｎ（登録商標）樹脂、又は強酸性陽イオン交換樹脂のうちの１種又は２種以上を含有する。

【００２６】

好ましくは、本発明において、反応温度が５０～１５０℃であり、より好ましくは８０～１５０℃であり、反応圧力が３～８ＭＰａであり、原料であるエチレングリコールモノメチルエーテルの重量空間速度が０．３～２．０ｈ$^{-1}$である。

【００２７】

好ましくは、本発明において、前記キャリアガスが、窒素ガス、ヘリウムガス及びアルゴンガスからなる群より選ばれる１種又は任意の２種以上の混合ガスであり、より好ましくは、前記キャリアガスの重量空間速度が５０．０～１２０００．０ｈ$^{-1}$であり、さらに好ましくは６００．０～５０００．０ｈ$^{-1}$である。

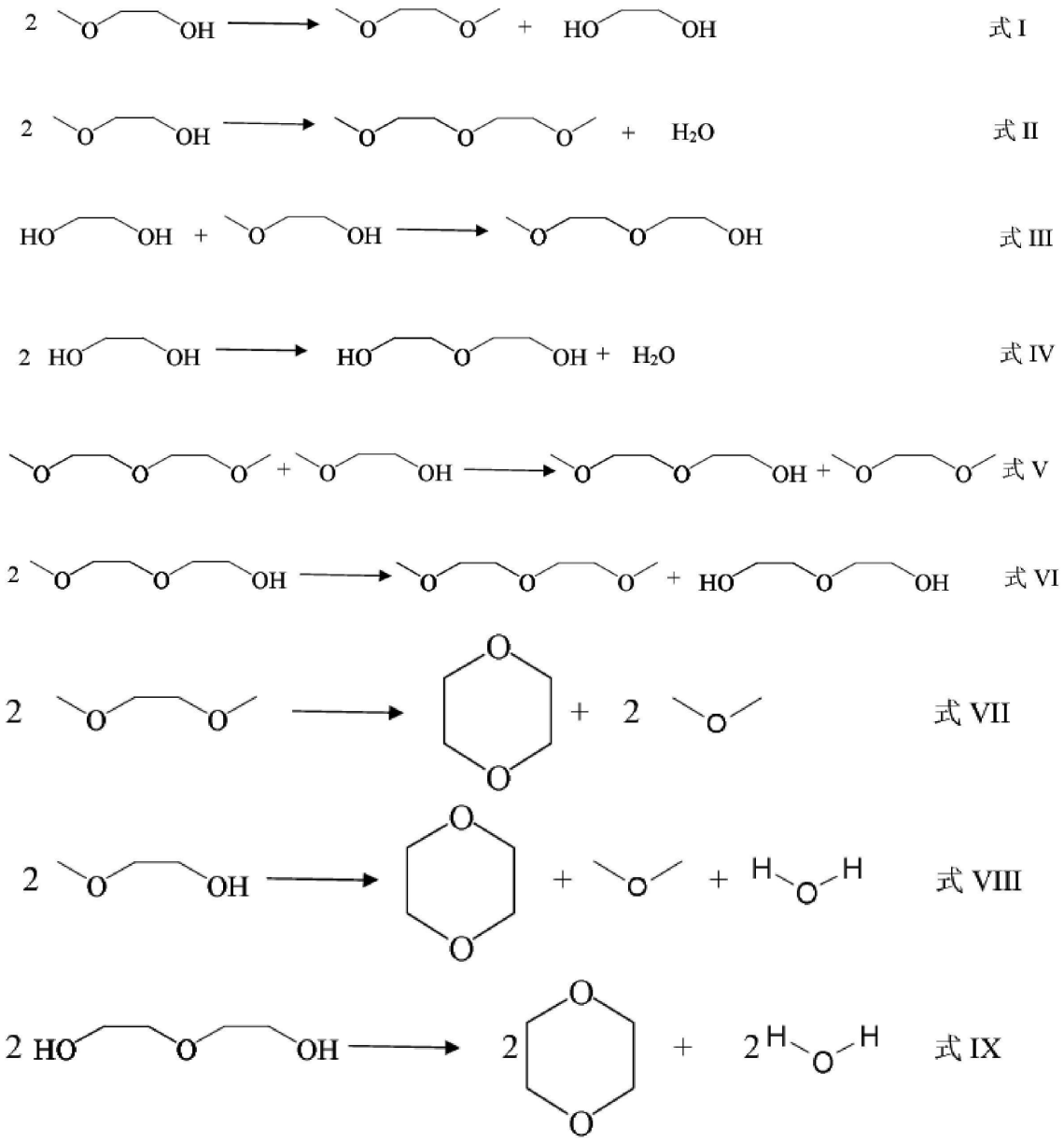
【００２８】

好ましくは、本発明において、前記反応器は、連続反応を実現し得る固定床反応器、又は槽型反応器であり、好ましくは固定床反応器である。

【００２９】

いかなる理論にも制限されずに、本発明の反応において、原料であるエチレングリコールモノメチルエーテルが触媒表面に発生可能な化学反応は下記式Ｉ－ＩＸに示されている。

【化１】



【００３０】

具体的に、低い反応温度の条件下で、式Ｉに示すように、大量の原料であるエチレングリコールモノメチルエーテルは自己の不均化反応が発生し、エチレングリコールジメチルエーテル及びエチレングリコールを生成する。同時に、式ＩＩに示すように、原料であるエチレングリコールモノメチルエーテルは、また分子間の脱水反応が発生し、モル比が１：１のジエチレングリコールジメチルエーテル及び水を生成する可能性がある。

【００３１】

反応温度が徐々に上昇することに伴い、式ＩＩＩ及び式ＩＶに示すように、生成するエチレングリコールと原料であるエチレングリコールモノメチルエーテルとは分子間脱水反応が発生し、ジエチレングリコールモノメチルエーテルを生成する。同時に、少量のエチレングリコールは、自己の脱水反応が発生してジエチレングリコールを生成することができる。さらに、式Ｖに示すように、生成するジエチレングリコールジメチルエーテルと原料であるエチレングリコールモノメチルエーテルとはエーテル交換反応が発生し、ジエチレングリコールモノメチルエーテル及びエチレングリコールジメチルエーテルを生成する。また、式ＶＩに示すように、生成するジエチレングリコールモノメチルエーテルは、また自己の不均化反応が発生し、ジエチレングリコールジメチルエーテル及びジエチレング

リコールを生成する。
【００３２】
反応温度がさらに上昇すると、式ＶＩＩ～ＩＸに示すように、生成するジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールは分子内脱水が発生して１，４－ジオキサンを生成し、副生成物１，４－ジオキサンの選択率が大幅に上昇してしまう。
【００３３】
したがって、以上の反応過程からわかるように、原料であるエチレングリコールモノメチルエーテルから得ることが可能な反応生成物は、エチレングリコールジメチルエーテル及びエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、水、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコール及び１，４－ジオキサンであり、さらに極少量のメタノール及びジメチルエーテルがある。
【００３４】
本発明にとって、式Ｉに示す反応のみ発生すること、すなわち、生成物エチレングリコールジメチルエーテル及びエチレングリコールのみを生成することが理想的である。そのために、本発明の発明者は鋭意に検討したところ、温度を４０～１５０℃に制御することは、式Ｉ及び式ＩＩに示す反応のみが発生することに対して非常に肝心であり、なぜなら、温度が４０℃未満であると、反応が発生しないか、あるいは反応速率が非常に低く、所望の生成物の収率が低く、また、温度が１５０℃を超えると、式ＩＩＩから式ＶＩＩに示す反応の発生が増加し、副生成物が多くなり、特に大量の副生成物１，４－ジオキサンを生成してしまうからである。他方、式ＩＩに示す反応の発生を低減させるために、反応バランスからわかるように、本発明の反応系において水の存在が好適に選択可能であり、なぜなら、水が式ＩＩの反応生成物であり、予め水が存在する場合、式ＩＩの反応が抑制されるか、あるいはその発生が少なくなるからである。前記水は、原料であるエチレングリコールモノメチルエーテルに添加することにより導入されてもよく、あるいは、キャリアガスにより持ち込まれてもよく、あるいは、反応器中にもともと存在してもよい。
【００３５】
本発明において、生成物はガスクロマトグラフィー法解析により検出及び確定される。したがって、本明細書に使用される、１，４－ジオキサンが「ほとんど又は全くない」とは、上述したガスクロマトグラフィー法により、１，４－ジオキサンは検出できない量で存在している。
【実施例】
【００３６】
以下、具体的な実施例に結び付け、本発明をさらに説明する。これらの実施例は本発明の範囲を制限するためではなく、単に例を挙げて本発明を説明するためであると理解し得るであろう。
【００３７】
特に説明がない限り、本発明の実施例における原料及び触媒がいずれも商業ルートから購入されてそのまま使用される。
【００３８】
実施例における解析方法は以下の通りである。
原料及び生成物がいずれも５０メートルのＨＰ－ＦＦＡＰキャピラリーカラムが配されているガスクロマトグラフィーＡｇｉｌｅｎｔ　７８９０Ａにより検出された。
【００３９】
本発明の実施例及び比較例において、反応条件が以下の通りである。
反応器としては固定床反応器が用いられ、触媒充填質量が１～１０ｇであり、反応温度が４０～２５０℃（ここで、１５０℃を超える温度を本発明の比較例とする）であり、反応圧力が０．１～１０Ｍｐａであり、原料であるエチレングリコールモノメチルエーテルを２種の供給手段により反応器に導入する。
【００４０】

実施例１

Ｓｉ／Ａｌが１６のＨ－β分子篩を４０Ｍｐａの圧力下で押圧し、２０～４０メッシュの粒子に作製し、予備触媒を得た。１ｇの当該触媒を固定床反応器中に充填し、前処理を行った。触媒の前処理条件は、$Ｎ_2$の流速が３０ｍｌ／ｍｉｎであり、２５℃から１５０ｍｉｎを経て５００℃に上昇し、５００℃の条件下で１８０ｍｉｎ保持した。

反応原料であるエチレングリコールモノメチルエーテルを水浴温度が６０℃の条件下で、$Ｎ_2$により３０ｍｌ／ｍｉｎの流速で反応器中に持ち込み、反応圧力が０．５Ｍｐａであった。

原料の転化率及び生成物の選択率の温度に伴う変化は表１に示している。

【００４１】

【表１】

表１：異なる温度の条件下で原料であるエチレングリコールモノメチルエーテルのＨ－β分子篩触媒上における反応活性及び生成物の選択率

反応温度(℃)	転化率(%)	選択率(%)							
	エチレングリコールモノメチルエーテル	ジメチルエーテル	メタノール	エチレングリコールジメチルエーテル	エチレングリコール	1,4-ジオキサン	ジエチレングリコール	ジエチレングリコールジメチルエーテル	ジエチレングリコールモノメチルエーテル
40	6	0	0	50	50	0	0	0	0
50	12	0	0	50	50	0	0	0	0
70	19	0	0	50	50	0	0	0	0
90	38	0	0.1	50	30	0	6	4.6	9.4
110	59	0.1	0.2	50	20	0	12	4.2	13.8
120	68	0.1	0.3	50	6.1	0	20	3.5	18
130	72	0.5	1	50	2.8	0	17.9	3.1	18.7
140	92	1	1	50	2	0	14.1	1.9	18
150	100	9	2	50	0.6	0	2.1	0.2	3.1
170	100	31	3	4	0	62	0	0	0
190	100	32	3	0	0	65	0	0	0
220	100	34	0	0	0	66	0	0	0
250	100	34	0	0	0	66	0	0	0

反応条件：反応圧力０．５Ｍｐａ，触媒質量１ｇ，水浴温度６０℃，$Ｎ_2$流速３０ｍｌ／ｍｉｎ。

【００４２】

表１からわかるように、ケイ素とアルミニウムの比が１６のＨ－β分子篩を触媒として用いると、反応温度が４０℃から１５０℃に上昇することにつれて、原料であるエチレングリコールモノメチルエーテルの転化率が徐々に増大し、反応温度が１５０℃に達する時、原料の転化率が１００％に達することができ、かつ、反応温度が１５０℃未満であると、生成物中に１，４－ジオキサンの生成が全くない。低い反応温度５０～８０℃間であると、原料は主に自己の不均化反応が発生し、エチレングリコールジメチルエーテル及びエチレングリコールを生成し、反応温度が９０～１５０℃間であると、エチレングリコールは反応原料であるエチレングリコールモノメチルエーテルと脱水反応することができ、ジエチレングリコールモノメチルエーテルを生成するか、あるいはエチレングリコールは自己の脱水反応が発生してジエチレングリコールを生成する。反応温度が１５０℃を超える

と、原料が依然として１００％転化を保持するが、前述の式ＩＩＩから式Ｉｘの反応が増加するため、反応生成物がジメチルエーテル、メタノール、エチレングリコール、１，４－ジオキサン、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルとなり、ここで、ジエチレングリコールモノメチルエーテル及びジエチレングリコールはそれぞれ分子内脱水反応が発生し、１，４－ジオキサンを生成したため、１，４－ジオキサンの選択率が直線的に上昇した。表１からわかるように、ケイ素とアルミニウムの比が１６のＨ－β分子篩を触媒として用いると、本発明の反応温度及び反応圧力下でエチレングリコールジメチルエーテルの選択率が５０％であり、エチレングリコールの選択率が０．６％～５０％であり、１，４－ジオキサンの生成が全くない。

【００４３】

実施例２

ケイ素とアルミニウムの比が１０．６のＨ－Ｙ分子篩を４０Ｍｐａの圧力下で押圧し、２０～４０メッシュの粒子に作製し、予備触媒を得た。１ｇの当該触媒を固定床反応器中に充填し、前処理を行った。前処理の条件は、$Ｎ_2$の流速が３０ｍｌ／ｍｉｎであり、２５℃から１５０ｍｉｎを経て５００℃に上昇し、５００℃の条件下で１８０ｍｉｎ保持した。

反応原料であるエチレングリコールモノメチルエーテルを水浴温度が６０℃の条件下で、$Ｎ_2$により３０ｍｌ／ｍｉｎの流速で反応器中に持ち込み、反応圧力が０．５Ｍｐａであった。

原料の転化率及び生成物の選択率の温度に伴う変化は表２に示している。

【００４４】

【表２】

表２：異なる温度の条件下で原料であるエチレングリコールモノメチルエーテルのＨ－Ｙ触媒上における反応活性及び生成物の選択率

反応温度(℃)	転化率(%)	選択率(%)							
	エチレングリコールモノメチルエーテル	ジメチルエーテル	メタノール	エチレングリコールジメチルエーテル	エチレングリコール	1,4-ジオキサン	ジエチレングリコール	ジエチレングリコールジメチルエーテル	ジエチレングリコールモノメチルエーテル
80	2	0	0	50	50	0	0	0	0
110	3	0	0	50	48	0	0	0	2
120	6	0	0	50	40	0	4	0	6
150	10	0	0	50	22	0	10	0	13
170	30	3	1	49	3	20	11	0	13
200	80	12	2	31	0	55	0	0	0
230	95	18	3	14	0	65	0	0	0

反応条件：反応圧力０．５Ｍｐａ，触媒質量１ｇ，水浴温度６０℃，$Ｎ_2$流速３０ｍｌ／ｍｉｎ。

【００４５】

表２からわかるように、ケイ素とアルミニウムの比が１０．６のＨ－Ｙ分子篩を触媒として用いると、反応温度が１５０℃未満である場合、原料であるエチレングリコールモノメチルエーテルの転化率が１０％未満であり、主な生成物がエチレングリコールジメチルエーテル及びエチレングリコールであり、これは、低い反応温度が８０～１２０℃間である場合、原料は主に自己の不均化反応が発生することを説明している。反応温度が１２０

～１５０℃であると、エチレングリコールは反応原料であるエチレングリコールモノメチルエーテルと脱水反応することができ、ジエチレングリコールモノメチルエーテルを生成するか、あるいは、エチレングリコールは自己の脱水反応が発生してジエチレングリコールを生成するので、生成物中にエチレングリコールモノメチルエーテル及びジエチレングリコールの選択率が増加した。しかしながら、反応温度が１７０℃であると、原料の転化率が向上し、例えば２００℃であると、原料の転化率が８０％に達することができるが、生成物中にエチレングリコールジメチルエーテルの選択率が急激に低下し、ジメチルエーテル及び１，４－ジオキサンの選択率が明らかに向上した。反応温度が２３０℃であると、ジメチルエーテルの選択率が１８％であり、１，４－ジオキサンの選択率が６５％であった。表２からわかるように、ケイ素とアルミニウムの比が１０．６のＨ－Ｙ分子篩を触媒として用いると、本発明の反応温度及び反応圧力下でエチレングリコールジメチルエーテルの選択率が５０％であり、エチレングリコールの選択率が２２％～４８％であり、１，４－ジオキサンの生成が全くない。

【００４６】

実施例３

異なるケイ素とアルミニウムの比のＨ－β、Ｈ－Ｙ、Ｈ－ＺＳＭ－５、Ｈ－ＭＯＲ、Ｆ－ＦＥＲ分子篩を選択して４０Ｍｐａの圧力下で押圧し、２０～４０メッシュの粒子に作製し、予備触媒を得た。１ｇの各触媒を選択して固定床反応器中に充填し、前処理を行った。前処理条件は、$Ｎ_2$の流速が３０ｍｌ／ｍｉｎであり、２５℃から１５０ｍｉｎを経て５００℃に上昇し、５００℃の条件下で１８０ｍｉｎ保持した。反応原料であるエチレングリコールモノメチルエーテルを水浴温度が６０℃の条件下で、$Ｎ_2$により３０ｍｌ／ｍｉｎの流速で反応器中に持ち込んだ。空間速度、反応圧力。

原料の転化率及び生成物エチレングリコールジメチルエーテルと１，４－ジオキサンの選択率の温度及び圧力に伴う変化を表３に示している。

【００４７】

【表３】

表３：異なる反応温度及び圧力の条件下でエチレングリコールモノメチルエーテルの、異なるトポロジ構造及びケイ素とアルミニウムの比の触媒上における反応活性及びエチレングリコールジメチルエーテルと１，４－ジオキサンの選択率（注：この表は主な生成物の選択率のみを示しており、その他の関連生成物のデータを示していない）。

触媒種類	Si/Al	反応温度(℃)	反応圧力(Mpa)	転化率(%)	選択率(%)		
				エチレングリコールモノメチルエーテル	エチレングリコールジメチルエーテル	1,4-ジオキサン	エチレングリコール
H-β	5	130	0.5	42	50	0	3
H-β	100	130	0.5	94	50	0	2.5
H-β	30	130	5	86	56	0	2.6
H-β	50	120	10	87	60	0	3.2
H-Y	5	150	0.5	3	49	0	22
H-Y	50	150	6	50	54	0	24
H-ZSM-5	25	110	1	44	46	0	20
H-ZSM-5	50	110	1	67	32	0	22
H-MOR	14	140	6	39	48	0	25
H-MOR	30	140	6	48	42	0	25
H-FER	5	150	9	8	54	0	21
H-FER	20	150	9	12	52	0	21

反応条件：触媒質量１ｇ，水浴温度６０℃，$Ｎ_2$流速３０ｍｌ／ｍｉｎ。

【００４８】
表３からわかるように、異なるケイ素とアルミニウムの比を有するＨ－β、Ｈ－Ｙ、Ｈ－ＺＳＭ－５、Ｈ－ＭＯＲ、Ｆ－ＦＥＲ分子篩は本発明の反応温度及び反応圧力下でいずれも触媒活性を有し、かつ、１，４－ジオキサンの生成がない。
【００４９】
実施例４
０．５ｇのパーフルオロスルホン酸樹脂（Ｎａｆｉｏｎ（登録商標）－Ｈ）を固定床反応器中に充填し、前処理を行った。前処理の条件は、$Ｎ_2$の流速が３０ｍｌ／ｍｉｎであり、２５℃から６０ｍｉｎを経て１５０℃に上昇し、１５０℃の条件下で１８０ｍｉｎ保持した。
反応原料であるエチレングリコールモノメチルエーテルを水浴温度が６０℃の条件下で、$Ｎ_2$により３０ｍｌ／ｍｉｎの流速で反応器中に持ち込み、反応圧力が０．５Ｍｐａであった。
原料の転化率及び生成物の選択率の温度に伴う変化を表４に示している。
【００５０】
【表４】
表４：異なる温度の条件下で原料であるエチレングリコールモノメチルエーテルのＮａｆｉｏｎ（登録商標）－Ｈ触媒上における反応活性及び生成物の選択率（注：この表は主な生成物の選択率のみを示しており、その他の関連生成物のデータを示していない）。

反応温度(℃)	転化率(%)	選択率(%)							
	エチレングリコールモノメチルエーテル	ジメチルエーテル	メタノール	エチレングリコールジメチルエーテル	エチレングリコール	1,4-ジオキサン	ジエチレングリコール	ジエチレングリコールジメチルエーテル	ジエチレングリコールモノメチルエーテル
50	8	0.1	0	15	2	0	8	55	14
60	20	0.1	0	15	3	0	8	52	14
80	45	0.1	0	14	4	0	8	50	14
100	66	1	0	14	3	0	10	40	13
120	88	4	0	10	3	0	10	34	14
140	95	6	0	8	2	0	10	32	13
150	100	8	0	3	3	0	8	28	11

反応条件：反応圧力０．５Ｍｐａ，触媒質量０．５ｇ，水浴温度６０℃，$Ｎ_2$流速３０ｍｌ／ｍｉｎ。

【００５１】
表４からわかるように、パーフルオロスルホン酸樹脂（Ｎａｆｉｏｎ（登録商標）－Ｈ）を触媒として用い、反応温度が８０℃未満であると、原料であるエチレングリコールモノメチルエーテルの反応性が低い。反応温度が１００～１５０℃間で徐々に上昇すると、エチレングリコールモノメチルエーテルは主に自己の脱水反応が発生し、ジエチレングリコールジメチルエーテルを生成し、ジエチレングリコールジメチルエーテル及びエチレングリコールモノメチルエーテルはエーテル交換反応が発生し、エチレングリコールジメチルエーテル及びジエチレングリコールモノメチルエーテルを生成するが、依然として１，４－ジオキサンの生成がない。
【００５２】
実施例５
異なる質量のベンゼンスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸固体及びパーフルオロスル

ホン酸樹脂（Ｎａｆｉｏｎ（登録商標）－Ｈ）を固定床反応器中に充填し、前処理を行った。前処理の条件は、$Ｎ_2$の流速が３０ｍｌ／ｍｉｎであり、６０℃から６０ｍｉｎを経て１３０℃に上昇し、１５０℃の条件下で１８０ｍｉｎ保持した。

反応原料であるエチレングリコールモノメチルエーテルを水浴温度が６０℃の条件下で、$Ｎ_2$により３０ｍｌ／ｍｉｎの流速で反応器中に持ち込んだ。

原料の転化率及び生成物の選択率の、反応温度及び反応圧力に伴う変化を表５に示している。

【００５３】

【表５】

表５：異なる反応温度、反応圧力の条件下で原料であるエチレングリコールモノメチルエーテルの、異なる質量の樹脂触媒上における反応活性及びエチレングリコールジメチルエーテル及び１，４－ジオキサンの選択率（注：この表は主な生成物の選択率のみを示しており、その他の関連生成物のデータを示していない）。

触媒種類	触媒質量(g)	反応温度(℃)	反応圧力(Mpa)	転化率(%)	選択率(%)		
				エチレングリコールモノメチルエーテル	エチレングリコールジメチルエーテル	1,4-ジオキサン	エチレングリコール
パーフルオロスルホン酸樹脂	1	60	0.5	30	16	0	2.5
パーフルオロスルホン酸樹脂	3	60	5	52	24	0	2.7
パーフルオロスルホン酸樹脂	2	60	10	47	23	0	2.9
ベンゼンスルホン酸	1	80	0.5	25	39	0	2.2
ベンゼンスルホン酸	1	80	3	31	40	0	2.4
ベンゼンスルホン酸	1	100	1	52	43	0	2.6
ベンゼンスルホン酸	1	130	1	74	32	0	2.8
ｐ－トルエンスルホン酸	1	80	0.5	41	42	0	2.4
ｐ－トルエンスルホン酸	1	80	4	47	46	0	2.5
ｐ－トルエンスルホン酸	1	100	1	61	43	0	2.5
ｐ－トルエンスルホン酸	1	130	1	80	39	0	2.4

反応条件：水浴温度６０℃，N_2流速３０ｍｌ／ｍｉｎ。

【００５４】

表５からわかるように、パーフルオロスルホン酸樹脂、ベンゼンスルホン酸及びｐ－トルエンスルホン酸を触媒として用いる場合、本発明の反応温度及び反応圧力下でエチレングリコールジメチルエーテルの選択率が１６％～４６％であり、エチレングリコールの選択率が２．５％程度であり、１，４－ジオキサンの生成が全くない。

【００５５】
実施例６
トポロジ構造がＨ－ＢＥＡ、ケイ素とアルミニウムの比が１６のＨ－β分子篩を選択して４０Ｍｐａの圧力下で押圧し、２０～４０メッシュの粒子に作製し、予備触媒を得た。３ｇの各触媒を固定床反応器中に充填し、前処理を行った。前処理の条件は、$Ｎ_2$の流速が３０ｍｌ／ｍｉｎであり、２５℃から１５０ｍｉｎを経て５００℃に上昇し、５００℃の条件下で１８０ｍｉｎ保持した。
反応原料であるエチレングリコールジメチルエーテルを微量定流ポンプにより反応器にポンピングし、流速が０．０３ｍｌ／ｍｉｎであり、空間速度が０．６$ｈ^{－1}$であり、反応圧力が０．１Ｍｐａであった。
原料の転化率及び生成物の選択率の温度に伴う変化を表６に示している。
【００５６】
【表６】
表６：異なる温度の条件下で原料であるエチレングリコールモノメチルエーテルのＨ－β触媒上における反応活性及び生成物の選択率（注：この表は主な生成物の選択率のみを示しており、その他の関連生成物のデータを示していない）。

反応温度(℃)	転化率(%)	選択率(%)							
	エチレングリコールモノメチルエーテル	ジメチルエーテル	メタノール	エチレングリコールジメチルエーテル	エチレングリコール	1,4-ジオキサン	ジエチレングリコール	ジエチレングリコールジメチルエーテル	ジエチレングリコールモノメチルエーテル
110	8	0	0	50	22	0	5	3	20
120	20	0.1	0.18	50	6.6	0	13	4.52	18
150	49	0.3	0.15	50	2.5	0	1.99	0.2	2.76

反応条件：反応圧力０．１Ｍｐａ，空間速度０．６$ｈ^{-1}$，$Ｎ_2$流速５０ｍｌ／ｍｉｎ。

【００５７】
表６からわかるように、反応温度が１１０℃～１５０℃であると、生成物中に１，４－ジオキサンの生成が全くない。かつ、反応温度の上昇に伴い、原料の転化率が明らかに向上し、反応温度が１５０℃であると、原料の転化率が４９％に達することができ、生成物中にエチレングリコールジメチルエーテルの選択率が５２％であった。温度が１８０℃に上昇すると、原料の転化率がさらに増大したものの、生成物中に１，４－ジオキサンの選択率も明らかに増大した。
【００５８】
実施例７
実施例６と同様な触媒、同様な前処理条件、同様な供給手段を選択し、原料であるエチレングリコールモノメチルエーテルと水との体積比が１：０．０１、１：０．１、１：１、１：４及び１：１０であり（すなわち、水の体積濃度がそれぞれ０．９９％、９．０９％、５０．００％、８０．００％及び９０．９１％である）、供給空間速度が３．０$ｈ^{－1}$であった。
原料の転化率及び生成物の選択率の温度に伴う変化を表７に示している。
【００５９】

【表７】

表７：　１１０℃で原料であるエチレングリコールモノメチルエーテルと脱イオン水との混合原料のＨ－β触媒上における反応活性及び生成物の選択率（注：この表は主な生成物の選択率のみを示しており、その他の関連生成物のデータを示していない）。

反応温度(℃)	転化率(%)	選択率(%)							
	エチレングリコールモノメチルエーテル	ジメチルエーテル	メタノール	エチレングリコールジメチルエーテル	エチレングリコール	1,4-ジオキサン	ジエチレングリコール	ジエチレングリコールジメチルエーテル	ジエチレングリコールモノメチルエーテル
110	49	0.2	0.1	50	4.5	0	2.4	0.1	2.6
110	50	0.1	0	50	6	0	4.3	0.1	4.5
110	50	0	0	50	18	0	7	0	9
110	52	0	0	50	20	0	9	0	12
110	52	0	0	50	22	0	10	0	12

反応条件：反応圧力０．１Ｍｐａ，空間速度３．０h^{-1}，N_2流速５０ｍｌ／ｍｉｎ。

【００６０】

表７からわかるように、反応温度が１１０℃であり、原料中に水の添加により生成物中のジエチレングリコール及びジエチレングリコールジメチルエーテルの選択率を明らかに低下させた。

【００６１】

以上は、本発明の幾つかの実施例に過ぎず、本発明をいかなる形式で制限するものではなく、本発明を好適な実施例で以上のように披露しているが、本発明を制限するためではなく、当業者であれば、本発明の技術案を逸脱しない範囲内で、上記披露している技術内容を用いて行った幾つかの変更及び修飾がいずれも等価実施例に同等し、いずれも技術案の範囲内に属している。

フロントページの続き

(72)発明者　倪友明
中華人民共和国遼寧省大連市中山路４５７号
(72)発明者　朱文良
中華人民共和国遼寧省大連市中山路４５７号
(72)発明者　劉勇
中華人民共和国遼寧省大連市中山路４５７号
(72)発明者　劉紅超
中華人民共和国遼寧省大連市中山路４５７号
(72)発明者　劉中民
中華人民共和国遼寧省大連市中山路４５７号

審査官　阿久津　江梨子

(56)参考文献　特開昭６０－１２０８２９（ＪＰ，Ａ）
特開２０１２－１４９０３３（ＪＰ，Ａ）
特開昭５６－１３８１２５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｃ　２９／１２８
Ｃ０７Ｃ　３１／２０
Ｃ０７Ｃ　４１／１４
Ｃ０７Ｃ　４３／０４
Ｃ０７Ｂ　６１／００
ＪＳＴＰｌｕｓ／ＪＭＥＤＰｌｕｓ／ＪＳＴ７５８０（ＪＤｒｅａｍＩＩＩ）
ＪＳＴＣｈｉｎａ（ＪＤｒｅａｍＩＩＩ）
ＣＡｐｌｕｓ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）