

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(10) 国際公開番号

WO 2011/108509 A1

(43) 国際公開日

2011年9月9日(09.09.2011)

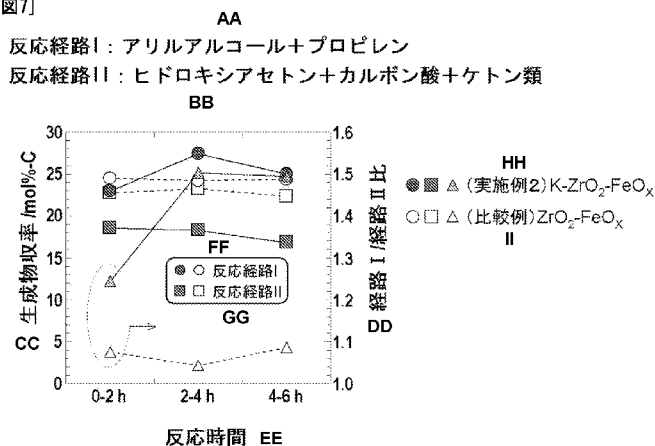
PCT

- (51) 国際特許分類:
B01J 23/78 (2006.01) *C07C 29/60* (2006.01)
C07C 1/20 (2006.01) *C07C 33/03* (2006.01)
C07C 11/06 (2006.01) *C07B 61/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/054565
- (22) 国際出願日: 2011年3月1日(01.03.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願 2010-044302 2010年3月1日(01.03.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人北海道大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION HOKKAIDO UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒0600808 北海道札幌市北区北8条西5丁目 Hokkaido (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 多湖 輝興 (TAGO, Teruoki). 増田 隆夫(MASUDA, Takao).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & Co.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
 一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ALLYL ALCOHOL AND PROPYLENE FROM LOW-GRADE GLYCEROL, AND CATALYST THEREFOR

(54) 発明の名称: 低品位グリセリンからのアリルアルコールとプロピレンの製造方法、及びそのための触媒

[図7]



- AA REACTION PATHWAY I: ALLYL ALCOHOL + PROPYLENE
 BB REACTION PATHWAY II: HYDROXY ACETONE + CARBOXYLIC ACID + KETONES
 CC PRODUCT YIELD / mol%-C
 DD PATHWAY I/PATHWAY II RATIO
 EE REACTION TIME
 FF REACTION PATHWAY I
 GG REACTION PATHWAY II
 HH EXAMPLE 2
 II COMPARATIVE EXAMPLE

(57) Abstract: Disclosed is an iron oxide-based complex oxide catalyst, wherein an alkali metal is supported by a complex oxide of iron oxide and at least one of zirconia, titania or alumina. Also disclosed is a method for producing allyl alcohol and propylene, wherein an aqueous solution containing glycerol is brought into contact with the above-described complex oxide catalyst, while being heated, so that the glycerol in the aqueous solution is converted into at least allyl alcohol and propylene. By this method, allyl alcohol and propylene can be produced with high selectivity using an aqueous glycerol solution as a starting material.

(57) 要約: 本発明は、ジルコニア、チタニア、アルミナの少なくとも1種と酸化鉄との複合酸化物に、アルカリ金属を担持した、酸化鉄系の複合酸化物触媒に係る。また、本発明は、上記複合酸化物触媒に、グリセリンを含有する水溶液を加熱下に接触させて、前記水溶液中のグリセリンを少なくとも

もアリルアルコール及びプロピレンに転換する、アリルアルコール及びプロピレンの製造方法に係る。本発明によれば、グリセリン水溶液を原料とし、アリルアルコール及びプロピレンを高い選択率で生成することができる。

WO 2011/108509 A1

明 細 書

発明の名称： 低品位グリセリンからのアリルアルコールとプロピレンの製造方法、及びそのための触媒

関連出願の相互参照

[0001] 本出願は、2010年3月1日出願の日本特願2010-44302号の優先権を主張し、その全記載は、ここに特に開示として援用される。

技術分野

[0002] 本発明は、酸化鉄系の複合酸化物触媒とこの触媒を用いてグリセリンからアリルアルコールおよびプロピレンを製造する方法に関する。本発明によれば低品位グリセリンからの炭化水素の製造も可能である。より詳しくは、本発明は、アルカリ金属を含有するグリセリン水溶液から、酸化鉄系の複合酸化物触媒を用いてC3化合物であるアリルアルコールおよびプロピレンを選択的に製造する方法に関する。

背景技術

[0003] 油脂産業、特に植物油の製造時、さらに、東南アジア等のパーム油製造事業所等においては、含水または含アルカリ金属の低品位グリセリンが多量に排出されている。グリセリンは水と任意の割合で混合するため、これら低品位グリセリンから水やアルカリ金属を除去することは非常に困難である。また、バイオディーゼルの普及に伴い、アルカリ金属水溶液を含むグリセリンは多量に排出されている。

[0004] 触媒を用いたグリセリンからの炭化水素化合物の合成に関する特許としては、主にアクロレインの合成（特許文献1～10）と1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオールの合成（特許文献11～13）があげられる。その他、アクリル酸（特許文献14）、カルボニル基またはカルボキシル基を有する化合物合成（特許文献15）があげられる。アクロレイン合成では、主にタングステン、モリブデンを含むヘテロポリ酸、燐酸、ゼオライト、ジルコニア系固体超強酸という、固体酸触媒が用いられている。一方、プロパンジオールの合成では、白金族元素（パラジウム、プラチナ）やニッケルなどの金属触媒が

用いられている。

- [0005] 本発明者らは、酸化鉄系触媒を用いてグリセリン水溶液に含まれるグリセリンを有用化学物質に転換する反応を検討し、ジルコニアを含有する酸化鉄系触媒で、グリセリンからアリルアルコール、プロピレン、カルボン酸類、ケトン類等が得られることを報告した(非特許文献1~2)。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2008-88149号公報
特許文献2：特開2007-268363号公報
特許文献3：特開2007-268364号公報
特許文献4：特開2007-301505号公報
特許文献5：特開2007-301506号公報
特許文献6：特開2007-137785号公報
特許文献7：特開2006-290815号公報
特許文献8：W099/05085
特許文献9：W02006/08083
特許文献10：W02006/08084
特許文献11：特開2008-44874号公報
特許文献12：特開2007-326849号公報
特許文献13：特開2007-326849号公報
特許文献14：W02006/114506
特許文献15：特開平5-245373号公報

非特許文献

- [0007] 非特許文献1：2009年3月 触媒学会 第103回触媒討論会
非特許文献2：2009年9月 触媒学会 第104回触媒討論会
- [0008] 特許文献1~15及び非特許文献1及び2の全記載は、ここに特に開示として援用される。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 上述の低品位グリセリンは水を含有する。ところが、水は、従来の固体酸触媒や白金族触媒、ニッケル触媒に対して触媒劣化成分となる。それに対して、非特許文献1～2に記載の酸化鉄系触媒を用いることで、水溶液中のグリセリンからもアリアルアルコールおよびプロピレン等の炭化水素が得られる。しかし、アリアルアルコールおよびプロピレンと並行してヒドロキシアセトン、カルボン酸類およびケトン類も生成する。グリセリンからの生成物としては、C3化合物であるアリアルアルコールおよびプロピレンが最も有用性が高く、アリアルアルコールおよびプロピレンの選択率が高い方法が望まれていた。

[0010] また、バイオディーゼル燃料の副生物であるグリセリンは、アルカリ金属を含有する水溶液である。アルカリ金属を含有する水溶液におけるグリセリンに対しても、非特許文献1～2に記載の酸化鉄系触媒は、アリアルアルコールおよびプロピレン等の炭化水素を生成する。しかし、アリアルアルコールおよびプロピレンと並行して生成するヒドロキシアセトン、カルボン酸類およびケトン類の生成率が高まり、結果としてアリアルアルコールおよびプロピレンの選択率が低下する問題もあった。前述のように、グリセリンからの生成物としては、C3化合物であるアリアルアルコールおよびプロピレンが最も有用性が高く、アリアルアルコールおよびプロピレンの選択率が高い方法が望まれていた。

[0011] そこで本発明の目的は、グリセリン水溶液を原料とし、アリアルアルコールおよびプロピレンを高い選択率で生成できる触媒と、この触媒を用いたアリアルアルコールおよびプロピレンの製造方法を提供することにある。さらに本発明の別の目的は、アルカリ金属を含むグリセリン水溶液を原料とし、アリアルアルコールおよびプロピレンを高い選択率で生成できる触媒と、この触媒を用いたアリアルアルコールおよびプロピレンの製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者らは、酸化鉄にジルコニア、チタニアまたはアルミナを複合した酸化鉄系触媒にアルカリ金属を担持することで、グリセリン水溶液を原料としても、アリルアルコールおよびプロピレンを高い選択率で生成できること、さらには、アルカリ金属を含むグリセリン水溶液を原料としても、アリルアルコールおよびプロピレンを高い選択率で生成できることを見出して本発明を完成させた。

[0013] 本発明は以下のとおりである。

[1]

ジルコニア、チタニアおよびアルミナの少なくとも1種と酸化鉄との複合酸化物にアルカリ金属を担持した酸化鉄系の複合酸化物触媒であって、グリセリン含有水溶液中のグリセリンを少なくともアリルアルコールおよびプロピレンに転換するために用いられるための、触媒。

[2]

前記グリセリン含有水溶液がアルカリ金属を含有する[1]に記載の触媒。

[3]

前記グリセリン含有水溶液がアルカリ金属を実質的に含有しない[1]に記載の触媒。

[4]

前記複合酸化物はジルコニア-酸化鉄系複合酸化物であり、ジルコニアの含有量が5～50質量%の範囲である[1]～[3]のいずれかに記載の触媒。

[5]

前記ジルコニア、チタニアおよびアルミナの合計の含有量は、複合酸化物の5～80質量%の範囲である[1]～[3]のいずれかに記載の触媒。

[6]

前記複合酸化物はチタニア-酸化鉄系複合酸化物であり、チタニアの含有量が10～65質量%の範囲である[1]～[3]のいずれかに記載の触媒。

[7]

前記複合酸化物はアルミナ-酸化鉄系複合酸化物であり、アルミナの含有量が5～50質量%の範囲である[1]～[3]のいずれかに記載の触媒。

[8]

アルカリ金属担持量が複合酸化物を構成する金属の合計モル数の1～5モル%の範囲である[1]～[7]のいずれかに記載の触媒。

[9]

前記グリセリン含有水溶液は、アルカリ金属の含有量が0.1～10質量%の範囲であり、グリセリンの含有量が1～70質量%の範囲である[2]に記載の触媒。

[10]

前記グリセリン含有水溶液は、グリセリンの含有量が1～70質量%の範囲である[2]に記載の触媒。

[11]

ジルコニア、チタニアおよびアルミナの少なくとも1種と酸化鉄との複合酸化物にアルカリ金属を担持した酸化鉄系の複合酸化物触媒に、グリセリンを含有する水溶液を加熱下に接触させて、前記水溶液中のグリセリンを少なくともアリルアルコールおよびプロピレンに転換することを含む、アリルアルコールおよびプロピレンの製造方法。

[12]

前記グリセリン含有水溶液がアルカリ金属を含有する[11]に記載の製造方法。

[13]

前記グリセリン含有水溶液がアルカリ金属を実質的に含有しない[11]に記載の製造方法。

[14]

前記複合酸化物はジルコニア-酸化鉄系複合酸化物であり、ジルコニアの含有量が5～50質量%の範囲である[11]～[13]のいずれかに記載の製造方法。

[15]

前記ジルコニア、チタニアおよびアルミナの合計の含有量は、複合酸化物の5～80質量%の範囲である[11]～[13]のいずれかに記載の製造方法。

[16]

前記複合酸化物はチタニア-酸化鉄系複合酸化物であり、チタニアの含有量が10～65質量%の範囲である[11]～[13]のいずれかに記載の製造方法。

[17]

前記複合酸化物はアルミナ-酸化鉄系複合酸化物であり、アルミナの含有量が5～50質量%の範囲である[11]～[13]のいずれかに記載の製造方法。

[18]

前記複合酸化物触媒におけるアルカリ金属担持量が複合酸化物を構成する金属の合計モル数の1～5モル%の範囲である[11]～[17]のいずれかに記載の製造方法。

[19]

前記加熱下の接触は、300～450℃の範囲の温度で行う[11]～[18]のいずれかに記載の製造方法。

[20]

原料グリセリン供給速度に対する触媒量の割合(W/F、W：触媒量/g、F：原料グリセリン供給速度/g-グリセリンh⁻¹)が0.5～20の範囲である[11]～[19]のいずれかに記載の製造方法。

[21]

プロピレンを気体として回収する[11]～[20]のいずれかに記載の製造方法。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、グリセリンの水溶液およびアルカリ金属含むグリセリンの水溶液を原料として、C3化合物であるアリルアルコールおよびプロピレンを高い選択率で合成することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]実施例で使用した反応装置の説明図である。

[図2-1]実施例1の生成物収率を示す。

- [図2-2] 実施例1の生成物選択率を示す。
- [図3-1] 実施例2の生成物収率を示す。
- [図3-2] 実施例2の生成物選択率を示す。
- [図4-1] 実施例3の生成物収率を示す。
- [図4-2] 実施例3の生成物選択率を示す。
- [図5-1] 比較例1の生成物収率を示す。
- [図5-2] 比較例1の生成物選択率を示す。
- [図6-1] 比較例2の生成物収率を示す。
- [図6-2] 比較例2の生成物選択率を示す。
- [図7] 実施例2と比較例1の生成物収率と経路I/経路II比を示す。
- [図8-1] 実施例4の生成物収率を示す。
- [図8-2] 実施例4の生成物選択率を示す。
- [図9-1] 実施例5の生成物収率を示す。
- [図9-2] 実施例5の生成物選択率を示す。
- [図10-1] 実施例6の生成物収率を示す。
- [図10-2] 実施例6の生成物選択率を示す。
- [図11-1] 実施例7の生成物収率を示す。
- [図11-2] 実施例7の生成物選択率を示す。
- [図12-1] 実施例8の生成物収率を示す。
- [図12-2] 実施例8の生成物選択率を示す。
- [図13-1] 比較例3および実施例4~8のアリルアルコール+プロピレンの合計収率を示す。
- [図13-2] 比較例3および実施例4~8のヒドロキシアセトン+カルボン酸+ケトン類の合計収率を示す。
- [図14] 参考例1の生成物収率を示す。
- [図15] 参考例2の生成物収率を示す。
- [図16] 参考例3の生成物収率を示す。
- [図17] 比較例4の生成物収率を示す。

[図18] 参考例4の生成物収率を示す。

[図19-1] 実施例9の生成物収率を示す。

[図19-2] 実施例9の経路I/経路II比を示す。

[図20] 実施例10の生成物収率を示す。

[図21] 参考例5の生成物収率を示す。

[図22] 実施例11の生成物収率を示す。

[図23] 実施例12の生成物収率を示す。

[図24-1] 実施例13の生成物収率を示す。

[図24-2] 実施例13の経路I/経路II比を示す。

[図25-1] 実施例14の生成物収率を示す。

[図25-2] 実施例14の経路I/経路II比を示す。

発明を実施するための形態

[0016] <触媒>

本発明は、ジルコニア、チタニアおよびアルミナの少なくとも1種と酸化鉄との複合酸化物にアルカリ金属を担持した酸化鉄系の複合酸化物触媒に関する。この触媒は、グリセリンを含有する水溶液中のグリセリン並びにアルカリ金属およびグリセリンを含有する水溶液中のグリセリンを、少なくともアリルアルコールおよびプロピレンに転換するために用いられるためのものである。この転換反応については、アリルアルコールおよびプロピレンの製造方法において詳述する。

[0017] 本発明の複合酸化物触媒は、ジルコニア、チタニアおよびアルミナの少なくとも1種と酸化鉄との複合酸化物をベースとするものであり、ジルコニア、チタニアおよびアルミナの1種類が酸化鉄と複合した酸化物であっても、ジルコニア、チタニアおよびアルミナの2種類または全部が酸化鉄と複合した酸化物であってもよい。ジルコニア、チタニアおよびアルミナの合計の含有量は、複合酸化物の5～80質量%の範囲であることができる。ジルコニア、チタニアおよびアルミナの種類と含有量に応じて、グリセリンからのアリルアルコールおよびプロピレンの転換率が変化するので、所望の転換率に応

じてジルコニア、チタニアおよびアルミナの種類と含有量は適宜決定できる。

- [0018] ジルコニアと酸化鉄との複合酸化物の場合は、ジルコニアの含有量は、複合酸化物の好ましくは5～50質量%の範囲、より好ましくは5～40質量%の範囲、より好ましくは7～35質量%の範囲である。ジルコニアの含有量が少ないと、グリセリンからのアリルアルコールおよびプロピレンへの転換率が低くなる傾向があり、ジルコニアの含有量が多くなりすぎると、アリルアルコールおよびプロピレンへほとんど転換しなくなる。
- [0019] チタニアと酸化鉄との複合酸化物の場合は、チタニアの含有量は、複合酸化物の好ましくは10～65質量%の範囲、より好ましくは15～60質量%の範囲、より好ましくは20～50質量%の範囲である。チタニアの含有量が少ないと、グリセリンからのアリルアルコールおよびプロピレンへの転換率が低くなる傾向があり、チタニアの含有量が多くなりすぎても、アリルアルコールおよびプロピレンへの転換率が低くなる傾向がある。
- [0020] アルミナと酸化鉄との複合酸化物の場合は、アルミナの含有量は、複合酸化物の好ましくは5～50質量%の範囲、より好ましくは5～40質量%の範囲、より好ましくは7～35質量%の範囲である。アルミナの含有量が少ないと、グリセリンからのアリルアルコールおよびプロピレンへの転換率が低くなる傾向があり、アルミナの含有量が多くなりすぎても、アリルアルコールおよびプロピレンへの転換率が低くなる傾向がある。
- [0021] ジルコニア、チタニアおよびアルミナの少なくとも1種と酸化鉄との複合酸化物へのアルカリ金属担持量は、複合酸化物に対して0.2～5質量%の範囲、好ましくは0.5～3質量%の範囲、より好ましくは0.8～2質量%の範囲である。アルカリ金属担持量は、モル%で表示すると、複合酸化物を構成する金属の合計モル数の0.1～8.5モル%の範囲、好ましくは0.5～5モル%の範囲、より好ましくは1～5モル%の範囲である。アルカリ金属担持量が少ないと、アルカリ金属の担持効果が得られず、アルカリ金属を含有するグリセリン水溶液を原料とするアリルアルコールおよびプロピレンへの転

換反応において、カルボン酸類等の生成が増加し、アリルアルコールおよびプロピレンの選択性が低下する傾向がある。アルカリ金属担持量が多くなりすぎると、アリルアルコール、プロピレン、カルボン酸類、ケトン類等の生成が減少し、グリセリンの重合反応生成物が増加する傾向がある。アルカリ金属としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビシウム、セシウムを挙げることができる。アルカリ金属の種類と担持量によってアルカリ金属の担持効果は変動するが、カルボン酸類等の生成を抑制し、アリルアルコールおよびプロピレンの選択性を高めるという観点からはナトリウムが最も好ましく、次いでルビシウム、カリウムの順である。アルカリ金属は単独種を担持することもできるが、2種以上を組み合わせることもできる。尚、1～5モル%の範囲のアルカリ金属担持量は、各アルカリ金属について質量%で表示すると以下の通りである。

リチウム 0.18～1 質量%

ナトリウム 0.37～2 質量%

カリウム 0.57～3 質量%

ルビジウム 1.1～6 質量%

セシウム 1.7～9 質量%

[0022] 本発明のアルカリ金属を担持した複合酸化物触媒は、ジルコニア、チタニアおよびアルミナの少なくとも1種と酸化鉄との複合酸化物を硝酸鉄およびジルコニウム、チタンまたはアルミニウムの硝酸塩を原料として、例えば、アンモニアを用いる共沈法により調製し、次いで得られた複合酸化物に、例えば、アルカリ金属の硝酸塩を用いてアルカリ金属を担持することで得られる。アルカリ金属の担持後、好ましくは、焼成した後に必要により粉砕、分級、造粒等を行うこともできる。本発明のアルカリ金属を担持した複合酸化物触媒は、粉体、粒子、顆粒、ペレットまたは成形体等、適宜の形状とすることができる。

[0023] <製造方法>

本発明は上記アルカリ金属を担持した酸化鉄系の複合酸化物触媒を用いる

、アリルアルコールおよびプロピレンの製造方法に関する。この製造方法では、上記本発明の触媒に、グリセリンを含有する水溶液またはアルカリ金属およびグリセリンを含有する水溶液を加熱下に接触させて、前記水溶液中のグリセリンを少なくともアリルアルコールおよびプロピレンに転換する。

[0024] 前記原料となるグリセリンを含有する水溶液は、アルカリ金属を実質的に含有せず、かつグリセリンの含有量が1～70質量%の範囲であることが好ましく、より好ましくは5～50質量%の範囲、さらに好ましくは10～40質量%の範囲である。グリセリンの含有量が5質量%未満では、主生成物はプロピレンとケトン類となるが炭酸ガス生成量が増加するという傾向があり、また、グリセリンの含有量が70質量%を超えるとグリセリン自身の重合生成物が増加するという傾向がある。上記グリセリンを含有する水溶液において、アルカリ金属を実質的に含有しないとは、グリセリンを含有する水溶液の調製工程において、意図的にアルカリ金属を添加しないこと、またはアルカリ金属が混入する工程を経ないことを意味し、アルカリ金属の含有量は、0.1質量%未満であることを意味する。

[0025] また前記原料となるグリセリンを含有する水溶液にアルカリ金属が含まれる場合、アルカリ金属の含有量は、低いほど本発明の触媒による転換反応はスムーズに進行する。従って、上記アルカリ金属の含有量は、低いほど好ましいが、例えば、0.1～10質量%の範囲であれば、本発明の触媒による転換反応を支障なく、アリルアルコールおよびプロピレンの選択率が高い状態で実施できる。但し、グリセリンを含有する水溶液に含まれるアルカリ金属の含有量は、低いほど本発明の触媒による転換反応はスムーズに進行するので、グリセリンを含有する水溶液を水で希釈してアルカリ金属の含有量を低くすることが好ましい場合がある。希釈の程度は、希釈後のグリセリンの含有量と希釈後のグリセリン含有量により得られるアリルアルコールおよびプロピレンの選択率も考慮して、適宜決定することができる。

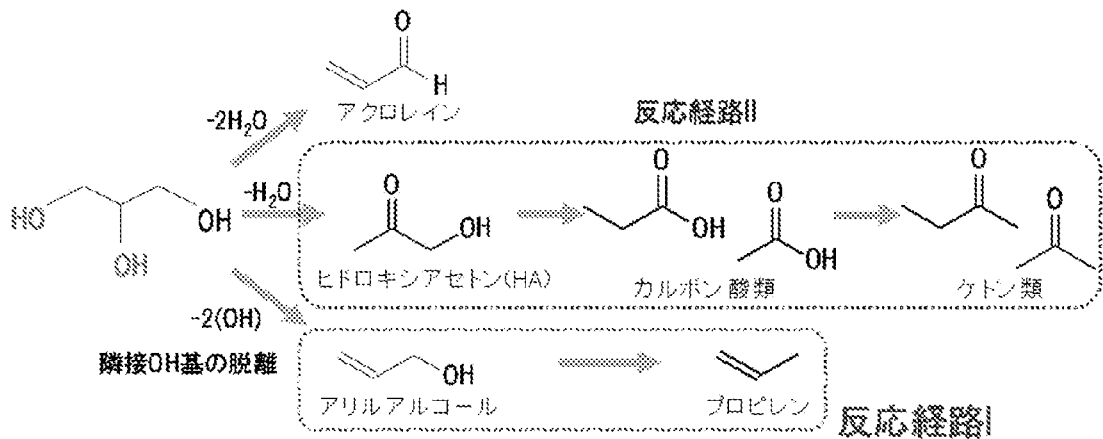
[0026] 前記加熱下のグリセリンと触媒との接触は、例えば、300～450℃の範囲、好ましくは320～400℃の範囲の温度で行うことができる。加熱温度が300℃を

下回ると、反応が十分に進まず、また450°Cを超えると生成物の分解と酸化反応が進み、炭酸ガスが生成する傾向がある。

[0027] 原料グリセリン供給速度に対する触媒量の割合 (W/F、W: 触媒量/g、F: 原料グリセリン供給速度/g-グリセリンh⁻¹) は、例えば、0.5~20の範囲、好ましくは1~10の範囲であることができる。W/Fが0.5を下回ると反応が十分に進まず、W/Fが20を超えると生成物の分解と酸化反応が進み、炭酸ガスが生成するという傾向がある。

[0028] 本発明の製造方法におけるグリセリンのアリルアルコールおよびプロピレンへの転換反応は、本発明の触媒を格納した固定床または流動床の反応器に、グリセリンを含有する水溶液を、必要によりキャリアーガスと共に供給し、反応器から流出する生成物を回収することが実施することができる。グリセリンのアリルアルコールおよびプロピレンへの転換反応は、以下に示される反応式に従う。

[0029] [化1]



[0030] グリセリンの転換反応には、少なくとも、アリルアルコール、次いでプロピレンとなる反応経路Iと、ヒドロキシアセトン、次いでカルボン酸類、さらにとケトン類へと転換される反応経路IIがあり、それ以外にアクロレインを生成する反応もある。本発明が目的とする反応は、アリルアルコール、次いでプロピレンとなる反応経路Iであり、アリルアルコールは液体として回収することができ、経路Iの最終生成物であるプロピレンは気体として回収するこ

とができる。それに対して、反応経路IIの生成物等は、液体として回収される。

[0031] また、反応経路Iにおける生成物であるアリルアルコールおよびプロピレンの生成割合は、触媒の種類、反応温度、W/F、原料とするグリセリン水溶液のグリセリン含有量等を変化させることで制御でき、例えば、アリルアルコールの生成割合を増やしたい場合には、アルカリ金属担持 ZrO_2-FeO_x 触媒を使用し、反応温度 $350^{\circ}C\sim 375^{\circ}C$ 、 $W/F=0.5\sim 2.0$ 、グリセリン含有量 $30\text{重量}\%\sim 50\text{重量}\%$ とし、プロピレンの生成割合を増やしたい場合には、同様の触媒を使用して反応温度 $375^{\circ}C\sim 400^{\circ}C$ 、 $W/F=5.0\sim 15$ 、グリセリン含有量 $5\text{重量}\%\sim 20\text{重量}\%$ とする。

[0032] また、アリルアルコール、副生物であるヒドロキシアセトン、カルボン酸類およびケトン類等は、水溶液として得られるので、これらは通常の方法、たとえば蒸留により水と容易に分離可能である。

[0033] 本発明の製造方法におけるグリセリンのアリルアルコールおよびプロピレンへの転換反応において用いる原料が、アルカリ金属を含有するグリセリン含有水溶液である場合、反応の進行に伴って、原料に含まれるアルカリ金属が触媒表面に析出する場合がある。析出の程度や速度は、原料に含まれるアルカリ金属の濃度等に依存する。実施例でも示すように、触媒へのアルカリ金属の担持量が一定以上になると、触媒の働きが低下する傾向がある。従って、前記転換反応を原料に含まれるアルカリ金属が触媒表面に析出しにくい条件（例えば、反応液中のアルカリ金属濃度を低くする）を選択する、あるいは、一定時間経過した後に、触媒表面に析出したアルカリ金属を洗浄するなどして一部除去するなどの再生を施すことができる。但し、転換反応開始時のアルカリ金属担持量が比較的少ない場合には、原料中のアルカリ金属が触媒表面に析出することで、触媒の活性を向上させる可能性もある。

実施例

[0034] 以下、本発明を実施例によりさらに説明する。但し、本発明は実施例に限定される意図ではない。

[0035] 触媒調製例1

ジルコニア-酸化鉄触媒 (ZrO_2-FeO_x 触媒) の調製方法

- (1) 1000 mlビーカーに蒸留水を約600 mlを入れた。そこへ、硝酸鉄(III)九水和物44.84 gを加え、完全に溶解するまで攪拌した。
- (2) 100 mlビーカーに蒸留水を約70 mlを入れた。そこへ、硝酸酸化ジルコニウム 1.871 gを加え、完全に溶解するまで攪拌した。
- (3) (1)の水溶液に(2)の水溶液を加え、約30分間攪拌した。
- (4) アンモニア水 (28質量%) を100 ml三角フラスコに約40 mlとり、蒸留水を加えて約100 mlとした。
- (5) (3)の水溶液にpHメーターをセットし、マイクロポンプを用い、pHが7.0になるまで(4)のアンモニア水溶液を滴下した。滴下終了までの滴下量は約60 ml、滴下時間は約45分であった。その後、一時間攪拌し続けた。
- (6) 得られた沈殿物を吸引濾過により分離した。その後、ビーカーに移し、10°Cの乾燥機に静置して約24 h乾燥させた。
- (7) 得られた固体は乳鉢を用いて粉碎し、500°C・2 h空気焼成した。尚、室温から500°Cまでの昇温速度は2°C/minとした。
- (8) 焼成後、再度乳鉢にて粉碎した。得られた粉末は、錠剤成形器を用いて2トン・15 minでプレスしてタブレットに成形し、篩を用いて粒径300~850 μ mの触媒ペレットを得た。
- (9) 得られた触媒ペレットを、X線回折法によりその結晶性を分析したところ、酸化鉄の結晶の一つであるヘマタイトであることを確認した。

[0036] チタニア-酸化鉄触媒 (TiO_2-FeO_x 触媒) およびアルミナ-酸化鉄触媒 ($Al_2O_3-FeO_x$ 触媒) は、上記調製方法において、硝酸酸化ジルコニウム 1.871gに代えて、チタンテトライソプロポキシド10.24gまたは硝酸アルミニウム21.01gを用いることで調製した。いずれも得られた触媒ペレットを、X線回折法によりその結晶性を分析したところ、酸化鉄の結晶の一つであるヘマタイトであることを確認した。

[0037] 触媒調製例2

カリウム担時ジルコニア-酸化鉄触媒 ($K-ZrO_2-FeO_x$ 触媒) の調製方法

- (1) 1000 mlビーカーに蒸留水を約600 mlを入れた。そこへ、硝酸鉄(III)九水和物44.84 gを加え、完全に溶解するまで攪拌した。
- (2) 100 mlビーカーに蒸留水を約70 mlを入れた。そこへ、硝酸酸化ジルコニウム 1.871 gを加え、完全に溶解するまで攪拌した。
- (3) (1)の水溶液に(2)の水溶液を加え、約30分間攪拌した。
- (4) アンモニア水 (28質量%) を100 ml三角フラスコに約40 mlとり、蒸留水を加えて約100 mlとした。
- (5) (3)の水溶液にpHメーターをセットし、マイクロポンプを用い、pHが7.0になるまで(4)のアンモニア水溶液を滴下した。滴下終了までの滴下量は約60 ml、滴下時間は約45分であった。その後、一時間攪拌し続けた。
- (6) 得られた沈殿物を吸引濾過により分離した。その後、ビーカーに移し、10°Cの乾燥機に静置して約24 h乾燥させた。得られた固体は乳鉢を用いて粉碎した。
- (7) 得られた粉末6.0 gを焼成皿へ移した。硝酸カリウムを47.32 mg用意し、同硝酸カリウムへ水を1.5ml加えて溶解させた。他のアルカリ金属を担持する場合、硝酸ナトリウムは39.77 mg、硝酸ルビジウムは69.00 mg、硝酸セシウムは91.22 mgとした。これらアルカリ金属イオンの担持量は、ジルコニウムと鉄のモル数 ($Zr+Fe$) に対し1mol%となるように設定している。
- (8) (7)で得られた粉末側と硝酸カリウムを含む水溶液を混合させた。スパチュラを用いて、約15 min攪拌し、一昼夜放置した。
- (9) (8)を減圧乾燥機に入れ、減圧下で40°C・2 h →60°C・2 h減圧乾燥させた後、110°Cの乾燥機に静置して約24 h乾燥させた。得られた固体は乳鉢を用いて粉碎した。
- (10) (9)で得られた粉末を500°C・2 h空気焼成した。尚、室温から500°Cまでの昇温速度は2°C/minとした。
- (11) 焼成後、再度乳鉢にて粉碎した。得られた粉末は、錠剤成形器を用いて2トン・15 minでプレスしてタブレットに成形し、篩を用いて粒径300~850 μ

mの触媒ペレットを得た。

(12) 得られた触媒ペレットを、X線回折法によりその結晶性を分析したところ、酸化鉄の結晶の一つであるヘマタイトであることを確認した。

[0038] 実施例 1

供給原料として、廃食用油からバイオディーゼル燃料を合成された際に排出される、グリセリンを含む廃液(グリセリン濃度は40質量%)を10質量%(グリセリン濃度4質量%)となるように水で希釈した水溶液を用いた。図1に示す装置を用い、触媒には触媒調製方法2で調製したKを1モル%担持したジルコニア酸化鉄触媒を使用し、キャリアーガスとしてN₂(20cm²/min)、原料供給速度を2.0ml(水溶液)/h、反応温度350°C、反応圧力は大気圧で、以下の表1に示す条件で実施した。反応時間は6時間とし、2時間毎(0-2h、2-4h、4-6h)に生成した液体およびガスを捕集して分析した。分析方法は、GC(FID、TCD)およびGC-MSで行った。結果を図2-1(生成物収率)および2-2(生成物選択率)に示す。 $W/F=(\text{触媒量}W)/(\text{原料供給速度}F[\text{グリセリン-g/h}])$

[0039] 図2-1(生成物収率)の結果から以下のことが分かる。

- ・6時間の反応時間中は、反応転化率はほぼ100%を維持し、高活性を示した。
- ・アリルアルコールとプロピレンの合計収率が約20%~25%であり、6時間の反応時間中、活性も安定していた。
- ・カルボン酸とケトン類の合計収率が約20%で一定であり、6時間の反応時間中、活性が安定していた。

図2-2(生成物選択率)の結果から以下のことが分かる。

- ・アリルアルコール選択率が最も高かった。

尚、図2-2に示す生成物選択率は、図2-1における不明成分(グリセリン重合体)を除いて算出した値である。以下の実施例および比較例においても同様である。

[0040] 実施例2及び3

触媒の使用量を表1に示すように替えた以外は実施例1と同様に実施した。結果を図3-1(生成物収率)および3-2(生成物選択率)並びに図4-1(生成物収率)

および4-2(生成物選択率)に示す。

図3-1(生成物収率)の結果から以下のことが分かる。

- ・6時間の反応時間中は、反応転化率はほぼ100%を維持し、高活性を示した。
- ・アリルアルコールとプロピレンの合計収率が約20%~25%であり、6時間の反応時間中、活性が安定していた。
- ・カルボン酸とケトン類の合計収率が約20%で一定であり、6時間の反応時間中、活性が安定していた。

図3-2(生成物選択率)の結果から以下のことが分かる。

- ・アリルアルコール選択率が最も高かった。

[0041] 図4-1(生成物収率)の結果から以下のことが分かる。

- ・アリルアルコールとプロピレンの合計収率が約20%であった。
- ・触媒量が少ないため未反応グリセリンが残存した。

図4-2(生成物選択率)の結果から以下のことが分かる。

- ・アリルアルコール選択率が最も高かった。

[0042] 比較例1及び2

触媒を触媒調製方法1で調製した触媒に替えた以外は実施例2または3と同様の条件で実施した。結果を図5-1(生成物収率)および5-2(生成物選択率)並びに図6-1(生成物収率)および6-2(生成物選択率)に示す。

図5-1(生成物収率)の結果から以下のことが分かる。

- ・6時間の反応時間中は、反応転化率はほぼ100%を維持し、高活性であった。
- ・アリルアルコールとプロピレンの合計収率が約25%であった。
- ・カルボン酸とアリルアルコール収率が増加、プロピレンとケトン類収率低下した。これは、BDF副成グリセリンのカリウムや不純物の蓄積の影響で逐次反応が進行しないためと考えられる。

図5-2(生成物選択率)の結果から以下のことが分かる。

- ・プロピレン収率の減少が顕著した。
- ・K担持ZrO₂-FeO_x(実施例2)と比較し、反応経路Iの選択率が低かった。

[0043] 図6-1(生成物収率)の結果から以下のことが分かる。

- ・アリルアルコールとプロピレンの合計収率が約20%であった。
- ・カルボン酸とアリルアルコール収率が増加、プロピレンとケトン類収率低下した。

図6-2(生成物選択率)の結果から以下のことが分かる。

- ・アリルアルコールとプロピレン選択率は比較例2とほぼ同程度であった。
- ・カルボン酸とケトン類の選択率が低かった。

[0044] [表1]

	実施例1	実施例2	比較例1	実施例3	比較例2
原料グリセリン	10%BDF	10%BDF	10%BDF	10%BDF	10%BDF
担持アルカリ金属	K	K	なし	K	なし
触媒量(g)	1.006	0.604	0.604	0.303	0.303
W/F (h)	5	3	3	1	1

[0045] 実施例2と比較例1の結果から、反応経路Iの収率および反応経路IIの収率、並びに反応経路Iと経路IIの収率のモル比を対比して図7に示す。

反応経路I：アリルアルコール+プロピレン

反応経路II：ヒドロキシアセトン+カルボン酸+ケトン類

不純物を多く含むBDF副生グリセリンの直接転換の場合、実施例では、経路I (○)が優先的に進み、経路II (□)は抑制され、経路I/経路IIの比は、比較例1に比べて実施例2が約1.5倍であった。

[0046] 実施例4

原料として30質量%となるように試薬グリセリンを水で希釈した水溶液を用い、触媒の使用量、W/Fを表2に示すように替えた以外は実施例1と同様に実施した。結果を図8-1(生成物収率)および8-2(生成物選択率)に示す。

図8-1(生成物収率)の結果から以下のことが分かる。

- ・アリルアルコールおよびプロピレンの生成を確認した。
- ・BDF由来グリセリン廃液からのアリルアルコール、プロピレン合成は、同酸化鉄系触媒とグリセリンの反応であることを確認した。

図8-2(生成物選択率)の結果から以下のことが分かる。

- ・アリルアルコール選択率が最も高かった。

[0047] 実施例5

触媒の使用量を表2に示すように替えた以外は実施例3と同様に実施した。結果を図9-1(生成物収率)および9-2(生成物選択率)に示す。

図9-1(生成物収率)の結果から以下のことが分かる。

- ・ アリルアルコールおよびプロピレンが生成し、これらが主生成物である。
- ・ BDF由来グリセリン廃液からのアリルアルコール、プロピレン合成は、同酸化鉄系触媒とグリセリンの反応であることを確認した。

図9-2(生成物選択率)の結果から以下のことが分かる。

- ・ アリルアルコール選択率が最も高かった。

[0048] 実施例6

触媒を、Naを1モル%担持したジルコニア酸化鉄触媒に替えた以外は実施例4と同様に実施した。結果を図10-1(生成物収率)および10-2(生成物選択率)に示す。

図10-1(生成物収率)の結果から以下のことが分かる。

- ・ アリルアルコールおよびプロピレンが生成し、これらが主生成物である。
- ・ K担持ZrO₂-FeO_x触媒とほぼ同程度の生成物収率が得られた。

図10-2(生成物選択率)の結果から以下のことが分かる。

- ・ アリルアルコールおよびプロピレンが生成し、これらが主生成物である。
- ・ K担持ZrO₂-FeO_x触媒とほぼ同程度の選択率を示した。

[0049] 実施例7

触媒を、Rbを1モル%担持したジルコニア酸化鉄触媒に替えた以外は実施例4と同様に実施した。結果を図11-1(生成物収率)および11-2(生成物選択率)に示す。

図11-1(生成物収率)の結果から以下のことが分かる。

- ・ アリルアルコールおよびプロピレンが生成し、これらが主生成物である。
- ・ K担持ZrO₂-FeO_x触媒とほぼ同程度の生成物収率を示す。

図11-2(生成物選択率)の結果から以下のことが分かる。

- ・ アリルアルコールおよびプロピレンが生成し、これらが主生成物である。

- ・ K担持ZrO₂-FeOx触媒とほぼ同程度の選択率を示す。

[0050] 実施例8

触媒を、Csを1モル%担持したジルコニア酸化鉄触媒に替えた以外は実施例4と同様に実施した。結果を図12-1(生成物収率)および12-2(生成物選択率)に示す。

図12-1(生成物収率)の結果から以下のことが分かる。

- ・ アリルアルコールおよびプロピレンが生成し、これらが主生成物である。
- ・ K担持ZrO₂-FeOx触媒とほぼ同程度の生成物収率を示す。

図12-2(生成物選択率)の結果から以下のことが分かる。

- ・ アリルアルコールおよびプロピレンが生成し、これらが主生成物である。
- ・ K担持ZrO₂-FeOx触媒とほぼ同程度の選択率を示す。

[0051] [表2]

	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例3
原料グリセリン	30%試薬	30%試薬	30%試薬	30%試薬	30%試薬	30%試薬
担持アルカリ金属	K	K	Na	Rb	Cs	なし
触媒量(g)	0.64	1.93	1.93	1.93	1.93	1.93
W/F(h)	1	3	3	3	3	3

[0052] 実施例5~8および比較例3の実験結果をまとめて図13-1および13-2に示す。

図13-1は、担持アルカリ金属の違いとアリルアルコール+プロピレンの合計収率との関係を示し、図13-2は、担持アルカリ金属の違いとヒドロキシアセトン+カルボン酸+ケトン類の合計収率との関係を示す。

図13-1の結果から以下のことが分かる。

- ・ アルカリ金属の担持により、アリルアルコール+プロピレン収率が大きく向上する。

図13-2の結果から以下のことが分かる。

- ・ アルカリ金属担持は、グリセリンからのアリルアルコール+プロピレン合成に有効である。

[0053] 参考例1

触媒としてZrO₂-FeOx触媒(ZrO₂担持量を0質量%~100質量%で変化)を用い

た以外は実施例3と同様に実施した。結果を図14(生成物収率)に示す。

[0054] 参考例2

触媒としてTiO₂-FeO_x触媒 (TiO₂担持量を0質量%~75質量%で変化) を用いた以外は実施例3と同様に実施した。結果を図15(生成物収率)に示す。

[0055] 参考例3

触媒としてAl₂O₃-FeO_x触媒(Al₂O₃担持量を0質量%~25質量%で変化) を用いた以外は実施例3と同様に実施した。結果を図16(生成物収率)に示す。

[0056] 比較例4

触媒として固体酸触媒 (ベータ型ゼオライト) を用い、触媒量を0.2g、反応時間を時間とした以外は実施例3と同様に実施した。結果を図17(生成物収率)に示す。

[0057] 参考例4

触媒としてMg担持ZrO₂-FeO_x触媒を用いた以外は実施例4と同様に実施した。結果を図18(生成物収率)に示す。

[0058] 実施例9

原料として30質量%となるように試薬グリセリンを水で希釈した水溶液を用い、触媒の使用量を0.6gとし、W/Fを1 hとし、触媒のカリウム担持量を0から10mol%(Zr+Feモル数に対して)変化させた以外は実施例1と同様に実施した。実験条件は以下の通りである。

[0059] 触媒 : K担持ZrO₂(7)-FeO_x触媒 (ZrO₂担持量は7質量%)

反応温度 = 350°C

供給原料 = 30 質量%水希釈試薬グリセリン原料

原料の供給速度 = 2ml/h

触媒量 = 0.6 g, W/F = 1 h

[0060] 結果を図19-1(生成物収率)および19-2(経路I/経路II比)に示す。

図19-1(生成物収率)の結果から以下のことが分かる。

・カリウム担持量が1~5mol%の範囲で、経路Iのアリルアルコールおよびプロピレンの生成が多い(27~28mol%-C)ことを確認した。

図19-2(経路I/経路II比)の結果から以下のことが分かる。

- ・カリウム担持量の増加に伴って、経路I/経路II比が増大した。

[0061] 実施例10

原料として30質量%となるように試薬グリセリンを水で希釈した水溶液を用い、触媒の使用量を0.6gとし、W/Fを1 hとし、反応温度を変化させた以外は実施例1と同様に実施した。実験条件は以下の通りである。

[0062] 触媒：K担持ZrO₂(7)-FeO_x触媒 (ZrO₂担持量は7質量%) (Kを1mol%担持)

反応温度 = 325~400°C

供給原料 = 30 質量%水希釈試薬グリセリン原料

供給速度 2ml/h

触媒量=0.6 g, W/F = 1 h

[0063] 結果を図20(生成物収率)に示す。

図20(生成物収率)の結果から以下のことが分かる。

- ・反応温度が350°Cのときに、経路Iと経路IIの合計収率が最も高くなり、かつアリルアルコールの収率も最も高くなる。

[0064] 参考例5

触媒としてZrO₂-FeO_x触媒 (ZrO₂担持量を0質量%)を用い、W(触媒重量)/粗製グリセリンを1.5~10の範囲で変化させた以外は実施例3と同様に実施した。実験条件は以下の通りである。結果を図21(生成物収率)に示す。

[0065] 触媒：ZrO₂(7)-FeO_x触媒 (ZrO₂担持量は7質量%)

反応温度 = 350°C

供給原料 = 10 質量%水希釈粗製グリセリン (グリセリン換算 約3.7質量%)

供給速度 2ml/h

W(触媒重量)/粗製グリセリン=1.5~10

[0066] 結果を図21(生成物収率)に示す。

図21(生成物収率)の結果から以下のことが分かる。

- ・W(触媒重量)/粗製グリセリンが高くなると、生成物はプロピレンとケトン類に集約される。

・ W(触媒重量)/粗製グリセリン=13において経路I/経路II比は極大を示す。

[0067] 実施例11

触媒のカリウム担持量を変化させた以外は実施例1と同様に実施した。実験条件は以下の通りである。結果を図22(生成物収率)に示す。

[0068] 触媒：K担持ZrO₂(7)-FeO_x触媒 (ZrO₂担持量は7質量%)

反応温度 = 350°C

供給原料 = 10 質量%水希釈粗製グリセリン (グリセリン換算 約3.7質量%)

供給速度 2ml/h

W(触媒重量)/粗製グリセリン=5h

[0069] 図22(生成物収率)の結果から以下のことが分かる。

・ カリウムの担持によりプロピレンの収率が減少し、アリルアルコールの収率が増加する。カリウムの担持によりアリルアルコールからプロピレンへの反応が抑制されることを示唆する。

・ カリウム担持量の増加に伴い、カルボン酸とケトン類が減少する。

[0070] 実施例12

触媒の使用量を変化させた以外は実施例1と同様に実施した。実験条件は以下の通りである。結果を図23(生成物収率)に示す。

[0071] 触媒：K担持ZrO₂(7)-FeO_x触媒 (ZrO₂担持量は7質量%) (Kを5mol%担持)

反応温度 = 350°C

供給原料 = 10 質量%水希釈粗製グリセリン (グリセリン換算 約3.7質量%)

供給速度 2ml/h

W(触媒重量)/粗製グリセリン=1.5~10

[0072] 図22(生成物収率)の結果から以下のことが分かる。

・ 触媒量が少ないと、逐次反応が進行しにくい。

・ W/F=1.5のときにアリルアルコール収率が最大になる。

[0073] 実施例13

実施例1と同様の条件で反応時間の経過による生成物の変化を調べた。実験条件は以下の通りである。結果を図24-1(生成物収率)及び24-2(経路I/経路II

比)に示す。

[0074] 触媒：K担持ZrO₂(7)-FeO_x触媒 (ZrO₂担持量は7質量%) (Kを1mol%担持)

反応温度 = 350°C

供給原料 = 10 質量%水希釈粗製グリセリン (グリセリン換算 約3.7質量%)

供給速度 2ml/h

W/F=5h

[0075] 図24-1(生成物収率)及び24-2(経路I/経路II比)の結果から以下のことが分かる。

反応時間の経過に伴いアリルアルコールの収率が増大し、逐次反応が抑制される。

[0076] 2時間反応後と6時間反応後における触媒表面へのカリウム析出量を分析した結果を以下に示す。

2時間後 触媒に対し 1質量% 相当のカリウムが析出 (1.7 mol%相当)

6時間後 触媒に対し 3質量% 相当のカリウムが析出 (5.0 mol%相当)

[0077] 実施例14

触媒のカリウム担持量を3mol%とした以外は、実施例1と同様の条件で反応時間の経過による生成物の変化を調べた。実験条件は以下の通りである。結果を図25-1(生成物収率)及び25-2(経路I/経路II比)に示す。

[0078] 触媒：K担持ZrO₂(7)-FeO_x触媒 (ZrO₂担持量は7質量%) (Kを3mol%担持)

反応温度 = 350°C

供給原料 = 10 質量%水希釈粗製グリセリン (グリセリン換算 約3.7質量%)

供給速度 2ml/h

W/F=5h

[0079] 図25-1(生成物収率)及び25-2(経路I/経路II比)の結果から以下のことが分かる。

- ・実施例13と同様の傾向が見られた。
- ・反応時間の経過に伴いアリルアルコールの収率が増大し、逐次反応が抑制される。

[0080] 2時間反応後と6時間反応後における触媒表面へのカリウム析出量を分析した結果を以下に示す。

2時間後 触媒に対し 1質量% 相当のカリウムが析出 (1.7 mol%相当)

6時間後 触媒に対し 3質量% 相当のカリウムが析出 (5.0 mol%相当)

産業上の利用可能性

[0081] 本発明は、グリセリンの再生利用分野に有用である。

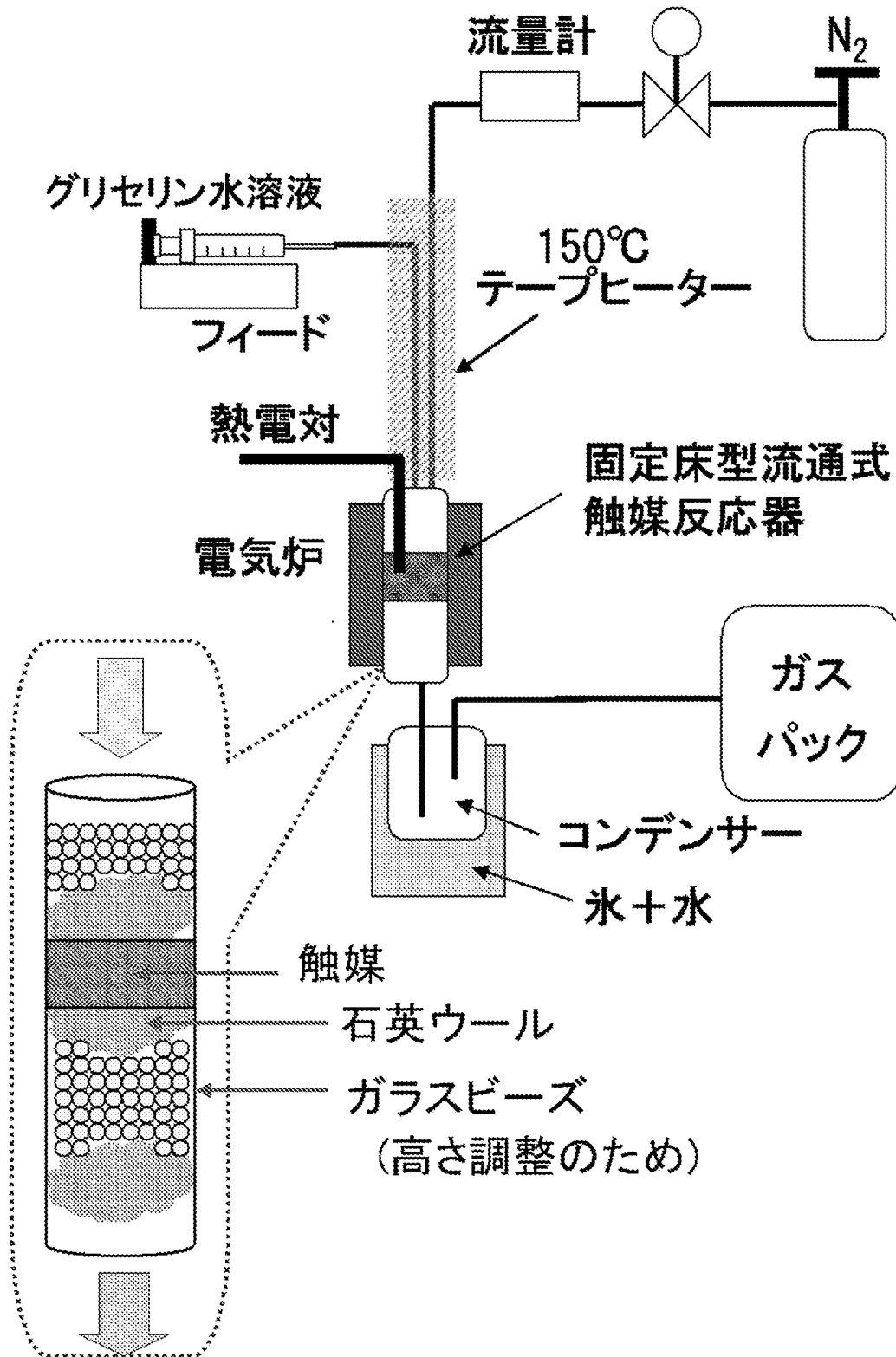
請求の範囲

- [請求項1] ジルコニア、チタニアおよびアルミナの少なくとも1種と酸化鉄との複合酸化物にアルカリ金属を担持した酸化鉄系の複合酸化物触媒であって、
グリセリン含有水溶液中のグリセリンを少なくともアリルアルコールおよびプロピレンに転換するために用いられるための、触媒。
- [請求項2] 前記複合酸化物はジルコニア-酸化鉄系複合酸化物であり、ジルコニアの含有量が5～50質量%の範囲である請求項1に記載の触媒。
- [請求項3] 前記ジルコニア、チタニアおよびアルミナの合計の含有量は、複合酸化物の5～80質量%の範囲である請求項1に記載の触媒。
- [請求項4] 前記複合酸化物はチタニア-酸化鉄系複合酸化物であり、チタニアの含有量が10～65質量%の範囲である請求項1に記載の触媒。
- [請求項5] 前記複合酸化物はアルミナ-酸化鉄系複合酸化物であり、アルミナの含有量が5～50質量%の範囲である請求項1に記載の触媒。
- [請求項6] アルカリ金属担持量が複合酸化物を構成する金属の合計モル数の1～5モル%の範囲である請求項1～5のいずれかに記載の触媒。
- [請求項7] ジルコニア、チタニアおよびアルミナの少なくとも1種と酸化鉄との複合酸化物にアルカリ金属を担持した酸化鉄系の複合酸化物触媒に、グリセリンを含有する水溶液を加熱下に接触させて、前記水溶液中のグリセリンを少なくともアリルアルコールおよびプロピレンに転換することを含む、アリルアルコールおよびプロピレンの製造方法。
- [請求項8] 前記複合酸化物はジルコニア-酸化鉄系複合酸化物であり、ジルコニアの含有量が5～50質量%の範囲である請求項7に記載の製造方法。
- [請求項9] 前記ジルコニア、チタニアおよびアルミナの合計の含有量は、複合酸化物の5～80質量%の範囲である請求項7に記載の製造方法。
- [請求項10] 前記複合酸化物はチタニア-酸化鉄系複合酸化物であり、チタニアの含有量が10～65質量%の範囲である請求項7に記載の製造方法。
- [請求項11] 前記複合酸化物はアルミナ-酸化鉄系複合酸化物であり、アルミナの

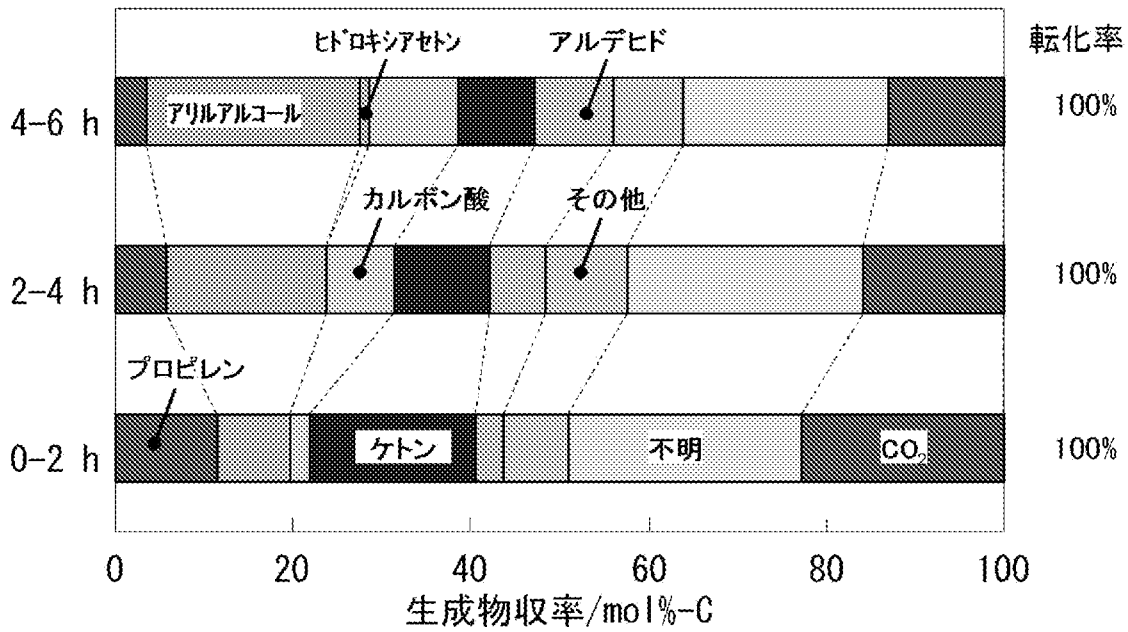
含有量が5～50質量%の範囲である請求項7に記載の製造方法。

- [請求項12] 前記複合酸化物触媒におけるアルカリ金属担持量が複合酸化物を構成する金属の合計モル数の1～5モル%の範囲である請求項7～11のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項13] 前記加熱下の接触は、300～450℃の範囲の温度で行う請求項7～12のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項14] 原料グリセリン供給速度に対する触媒量の割合 (W/F 、 W : 触媒量/g、 F : 原料グリセリン供給速度/g-グリセリン h^{-1}) が0.5～20の範囲である請求項7～13のいずれかに記載の製造方法。
- [請求項15] プロピレンを気体として回収する請求項7～14のいずれかに記載の製造方法。

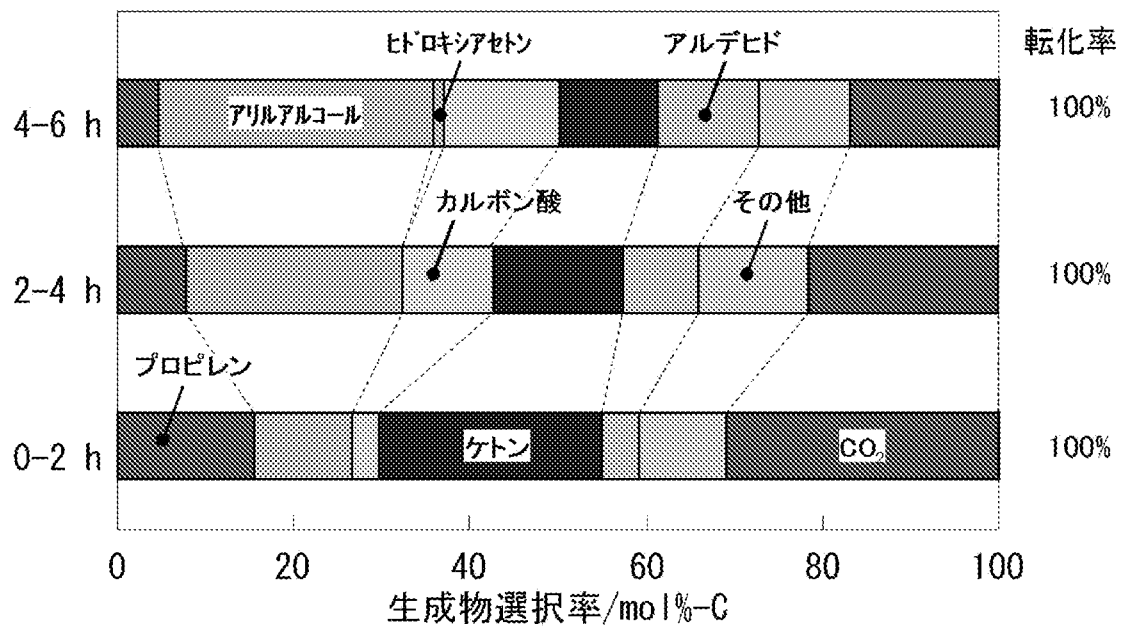
[図1]



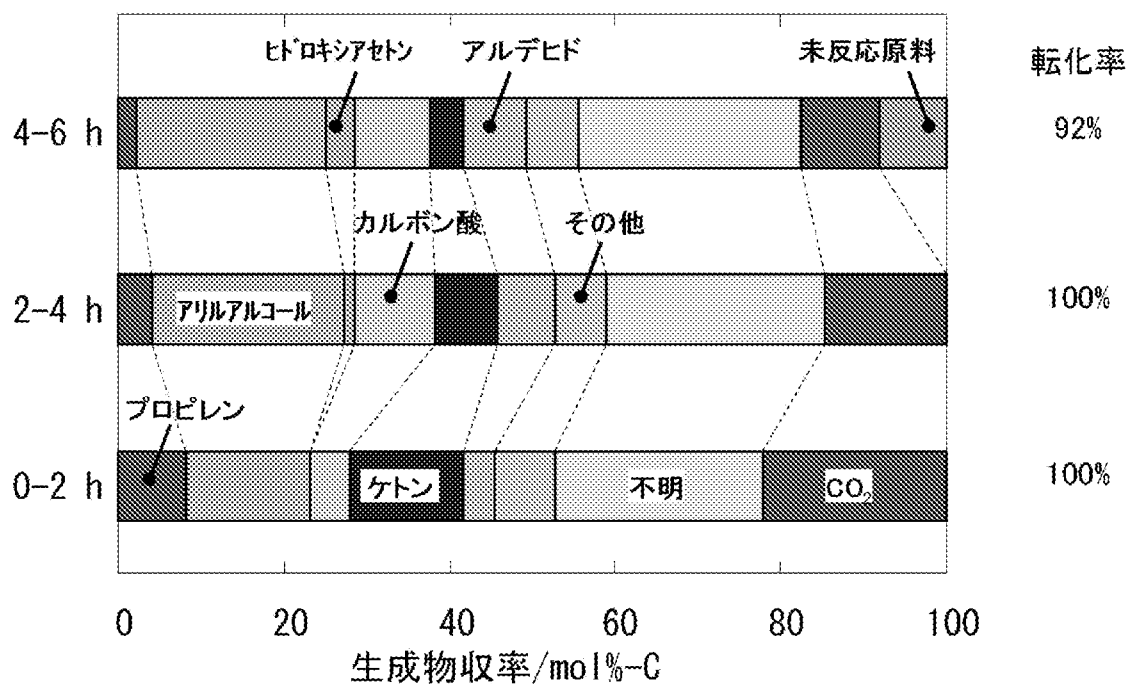
[図2-1]



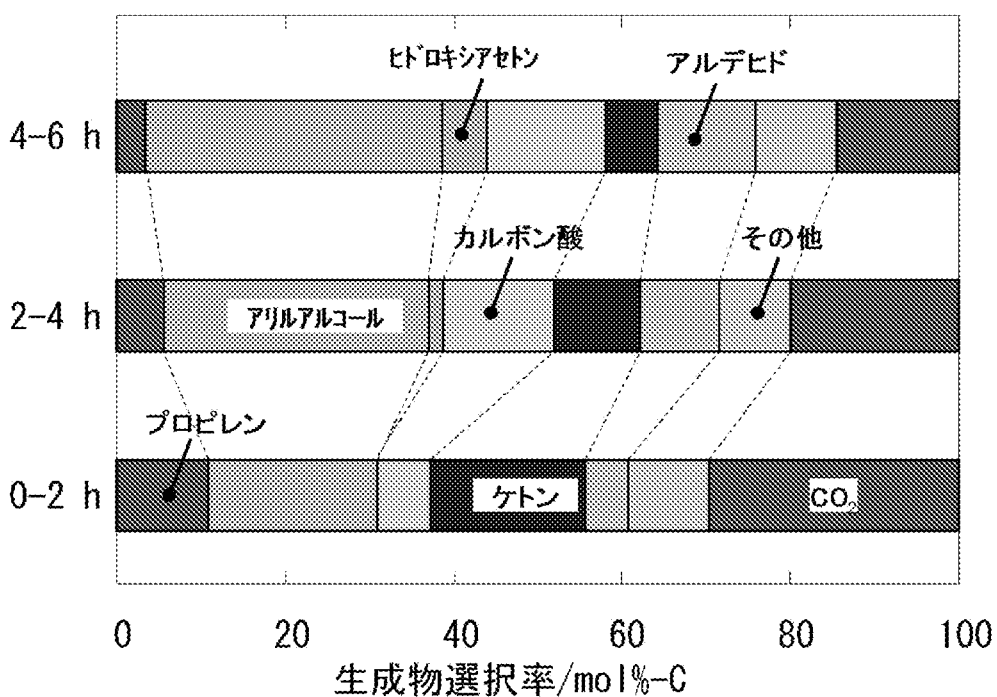
[図2-2]



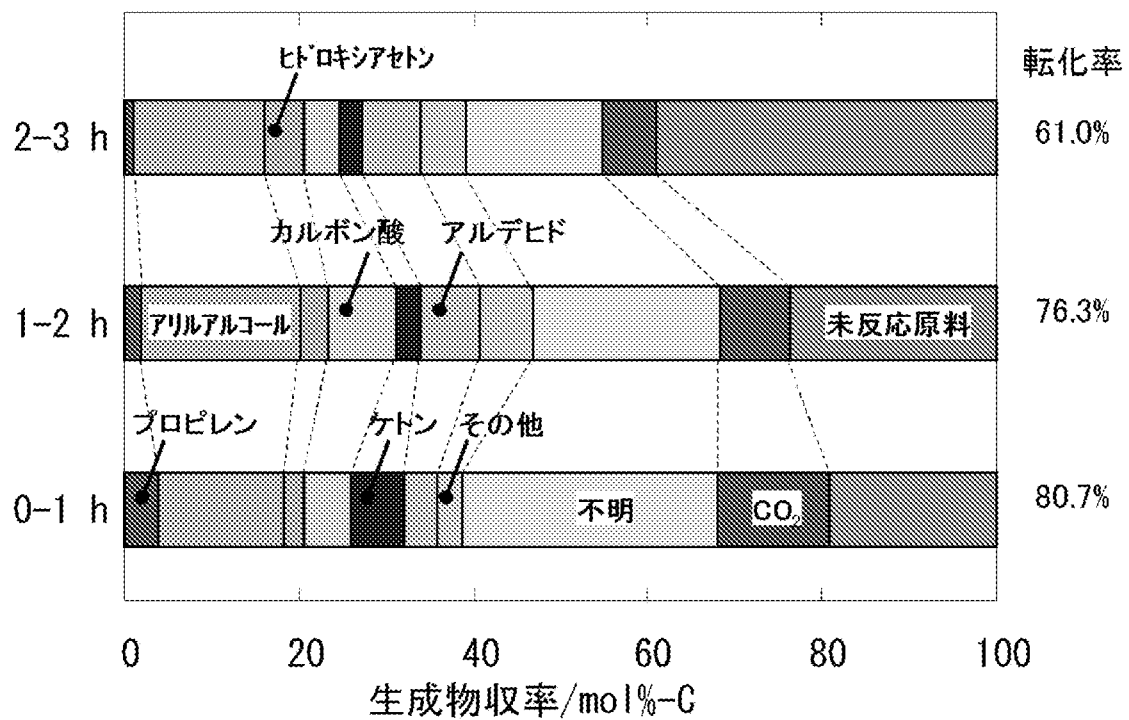
[図3-1]



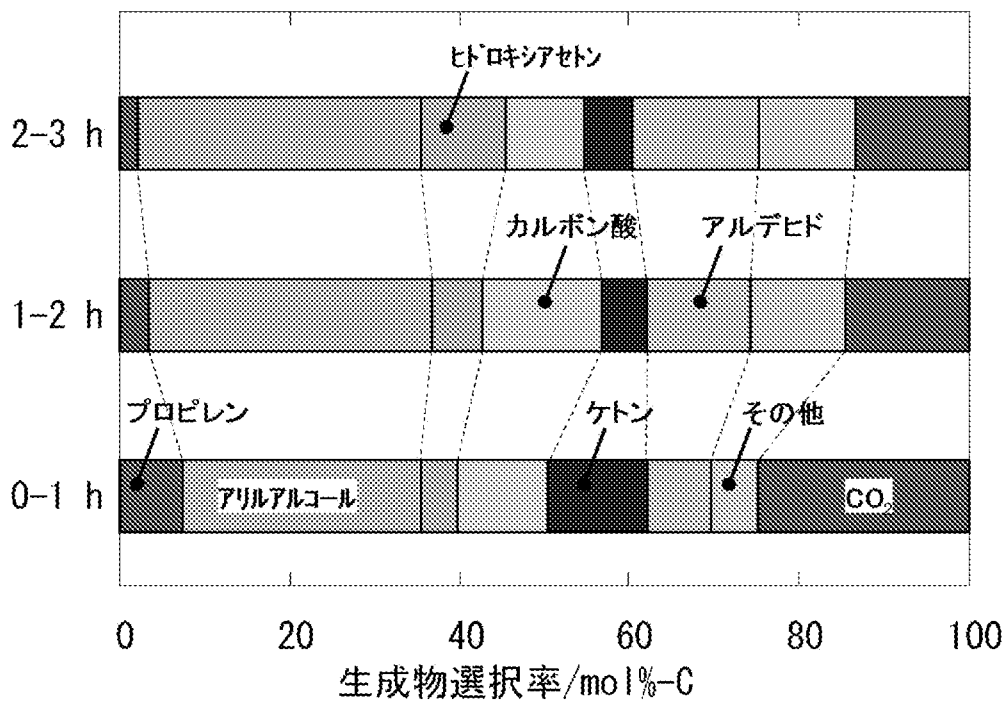
[図3-2]



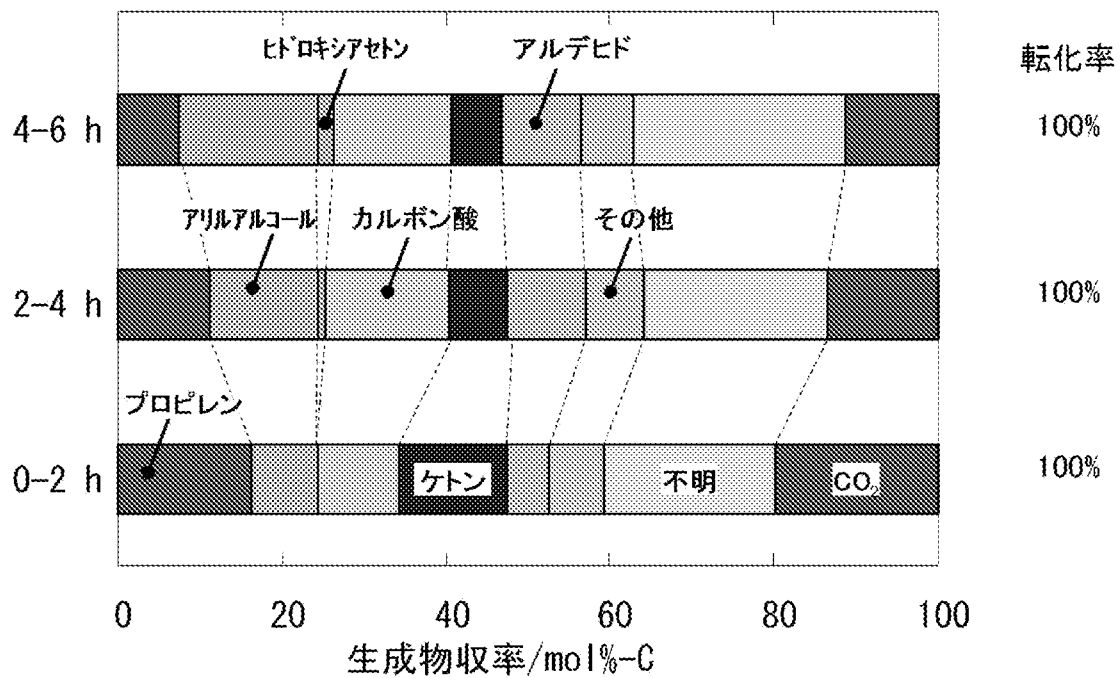
[図4-1]



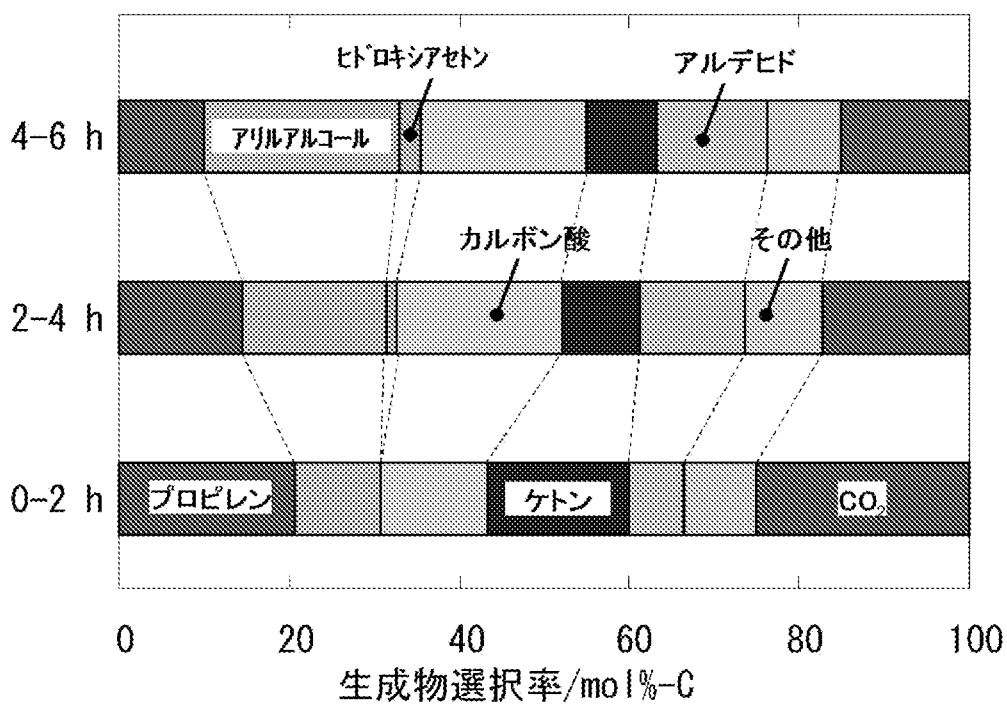
[図4-2]



[図5-1]



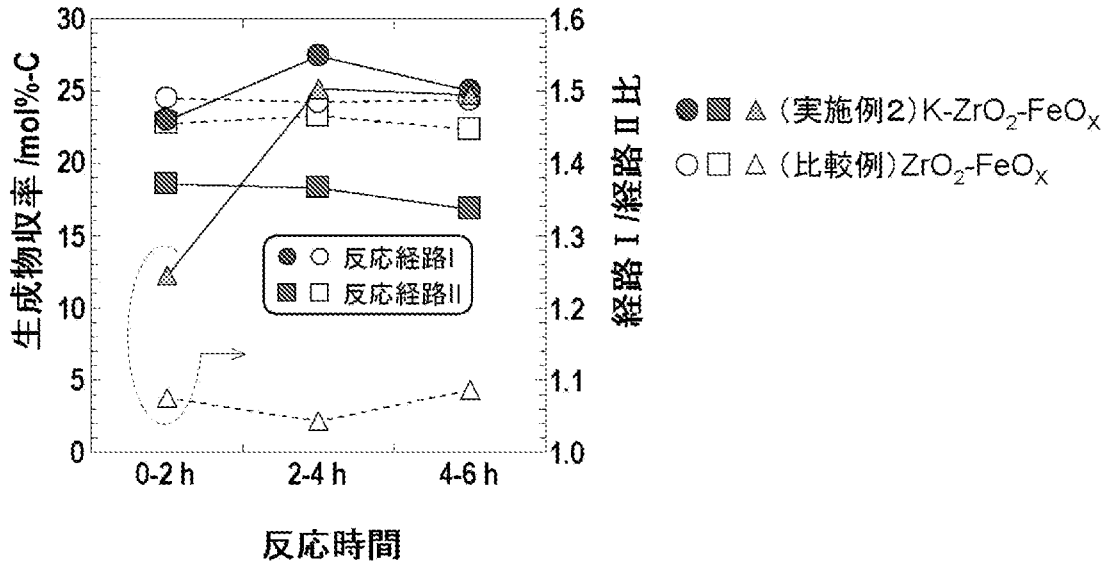
[図5-2]



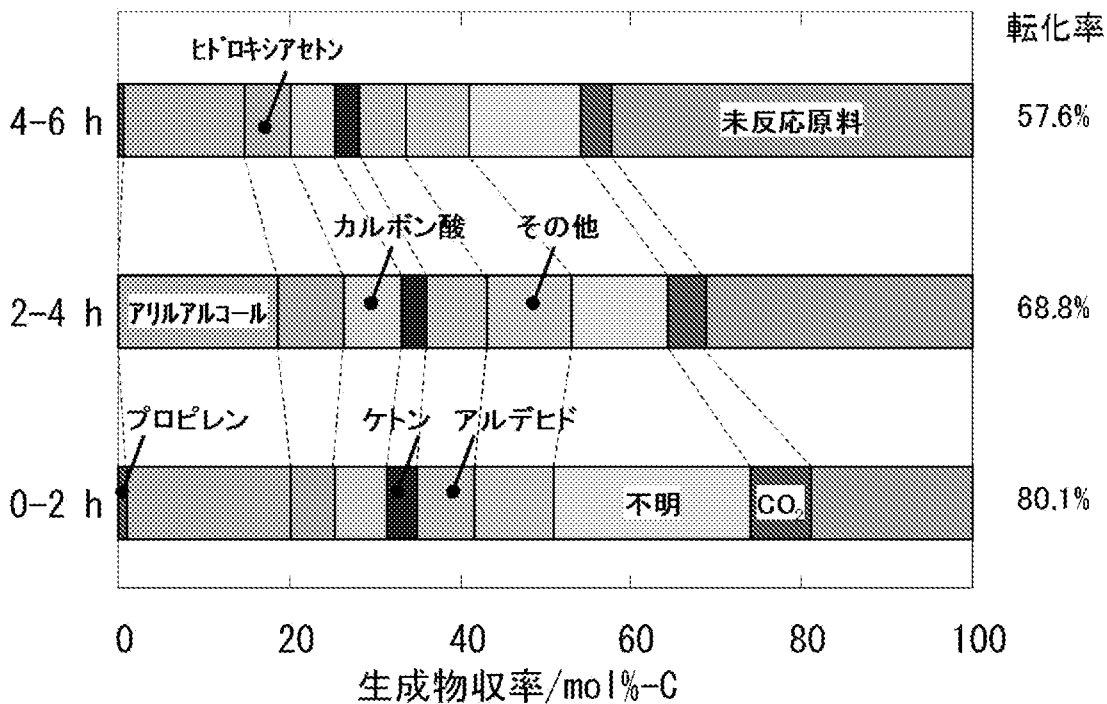
[図7]

反応経路I：アリアルアルコール+プロピレン

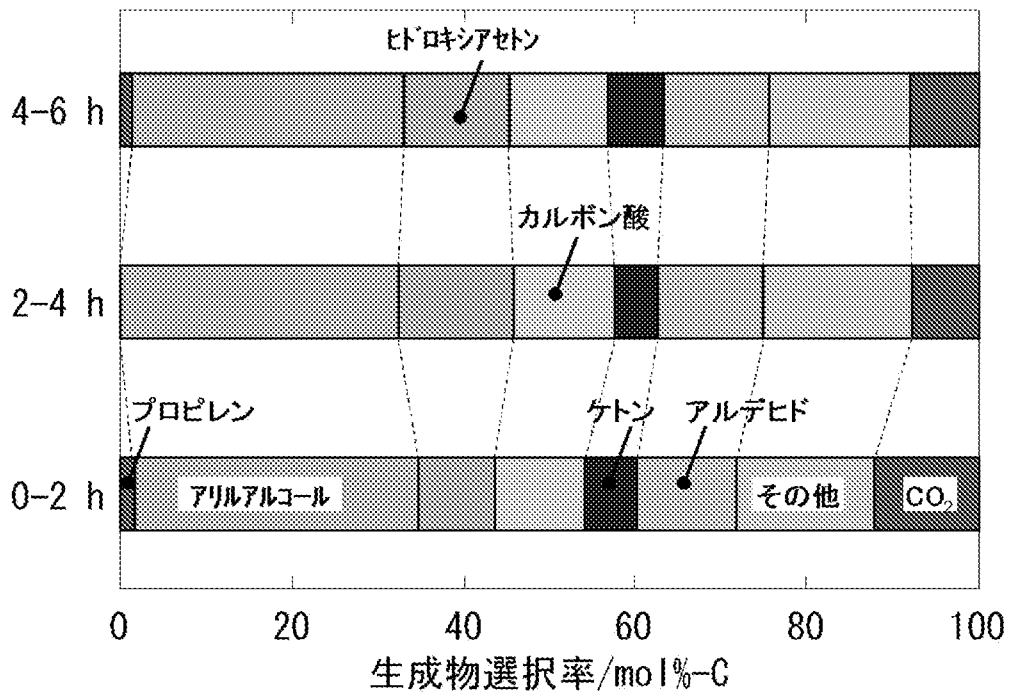
反応経路II：ヒドロキシアセトン+カルボン酸+ケトン類



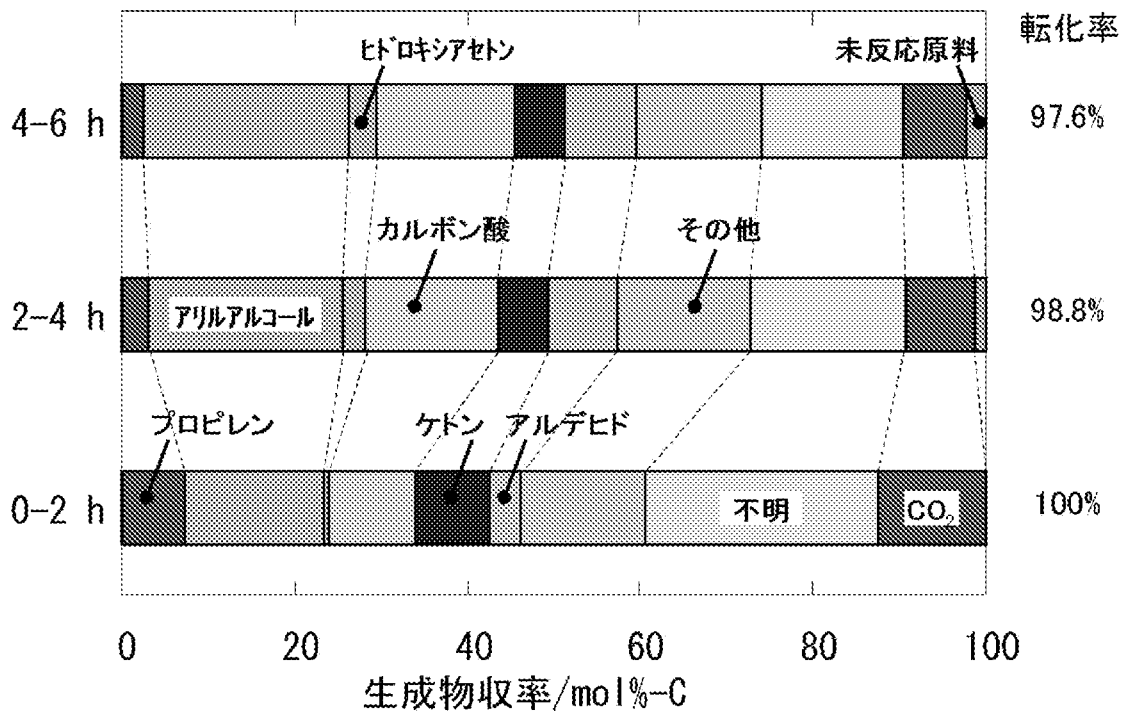
[図8-1]



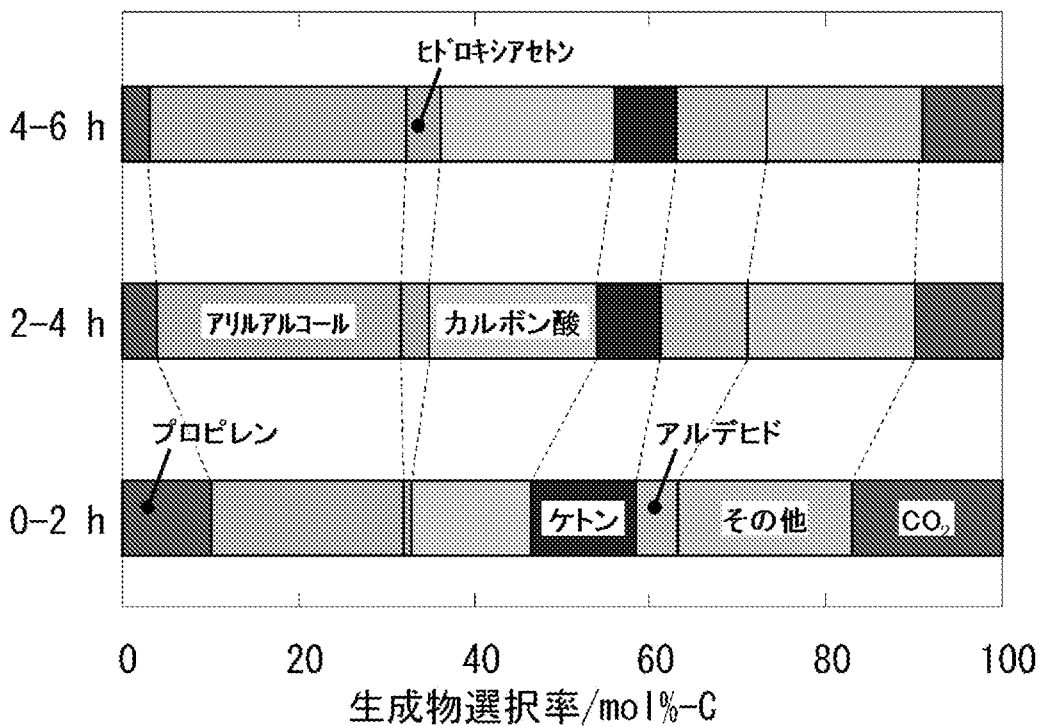
[図8-2]



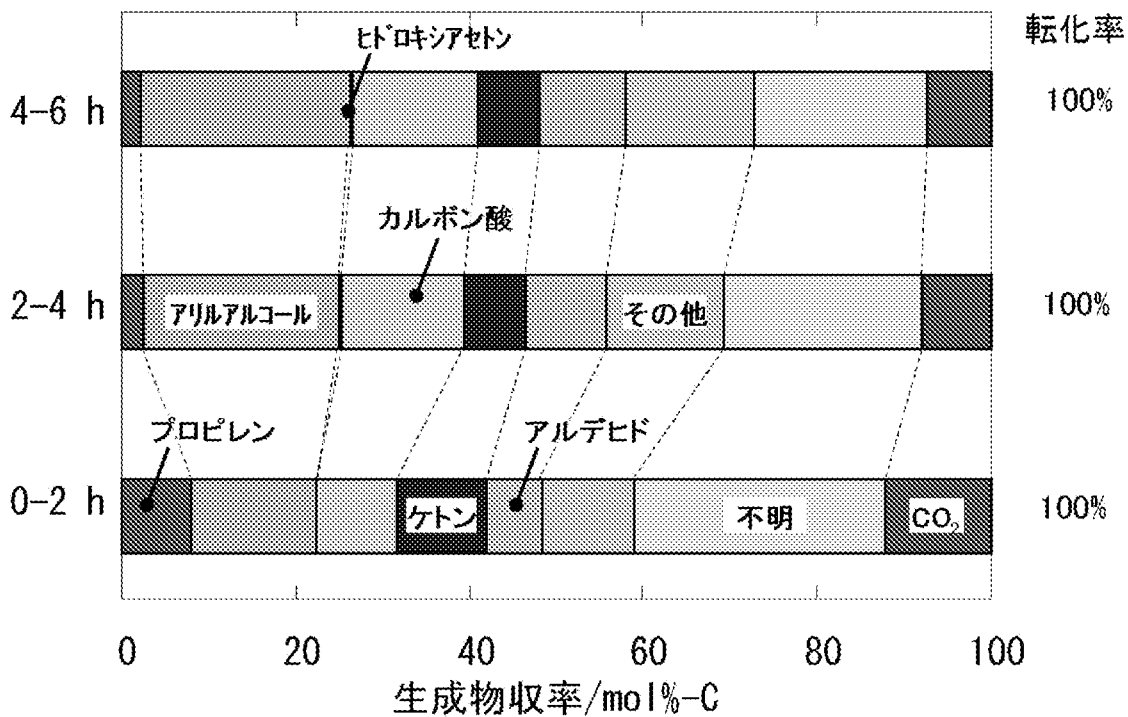
[図9-1]



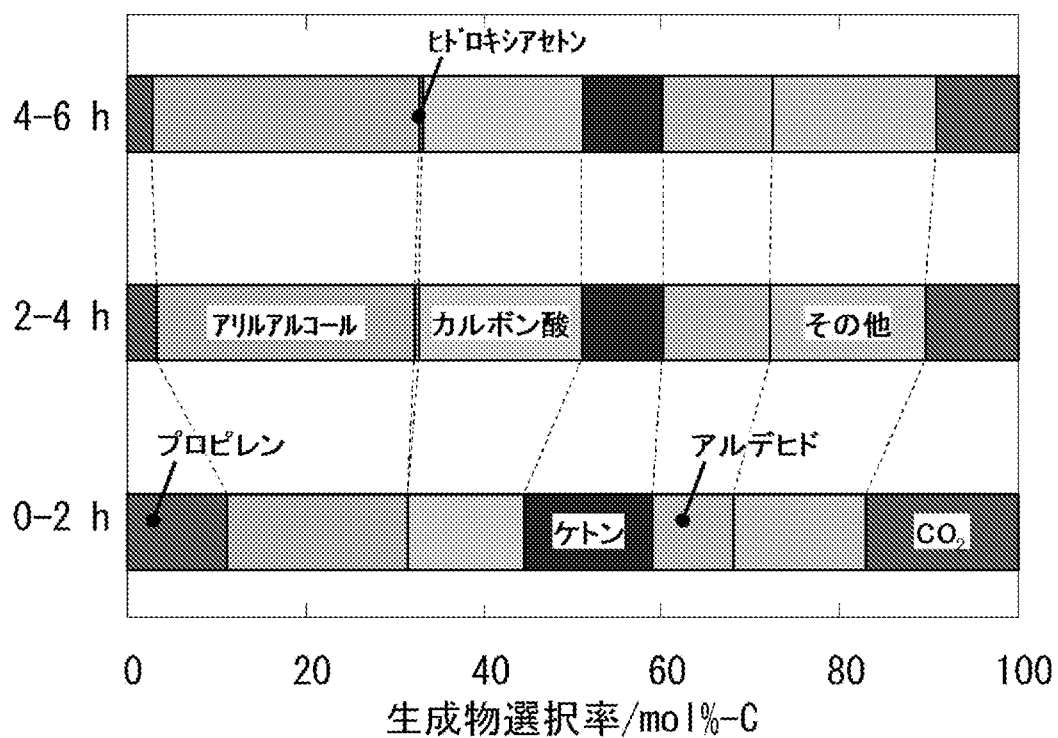
[図9-2]



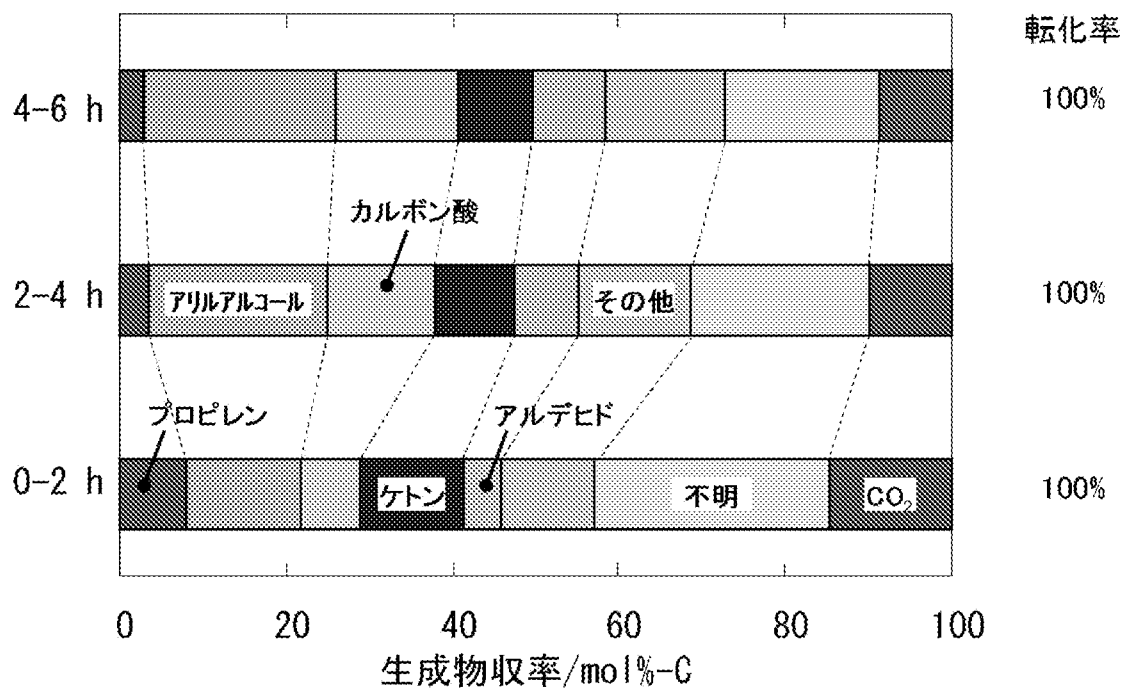
[図10-1]



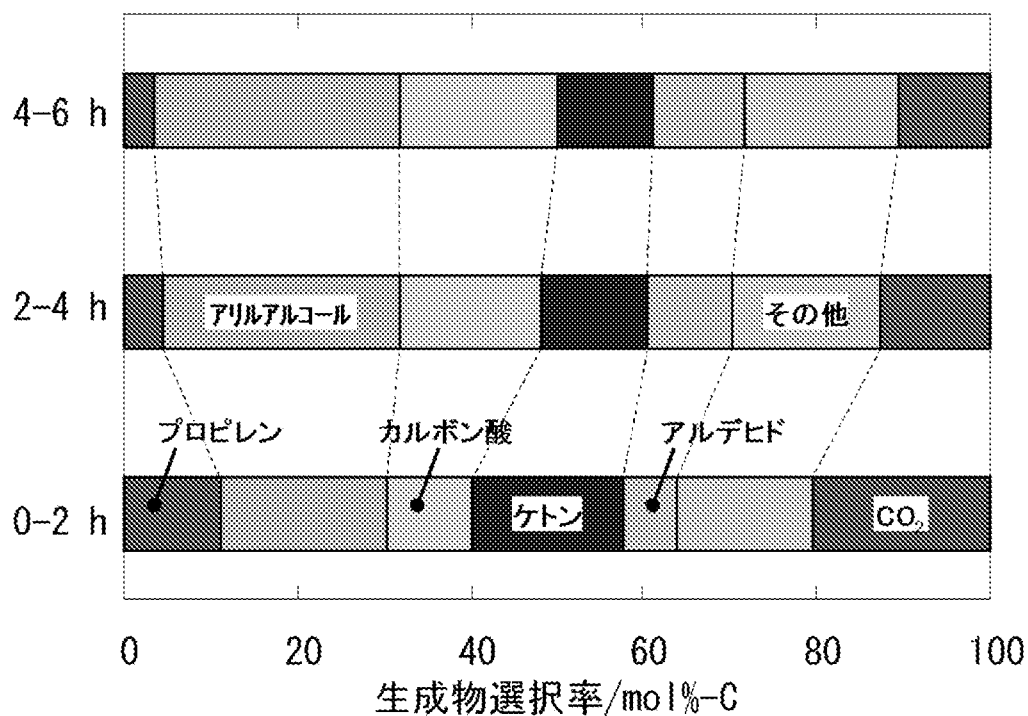
[図10-2]



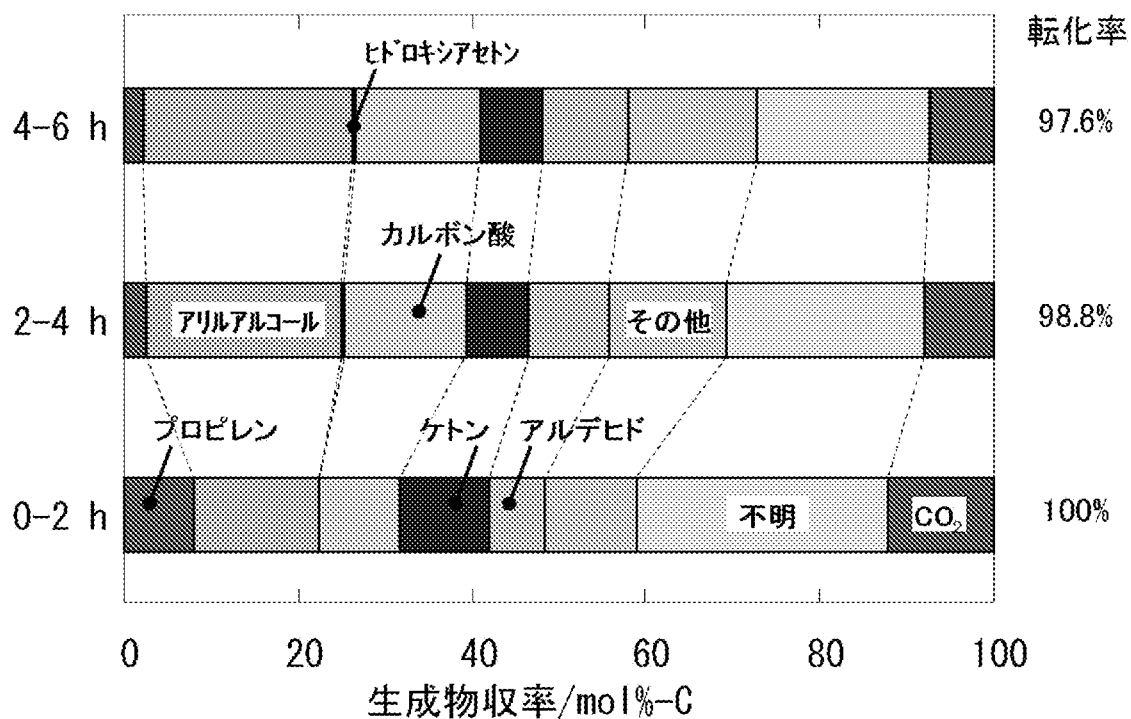
[図11-1]



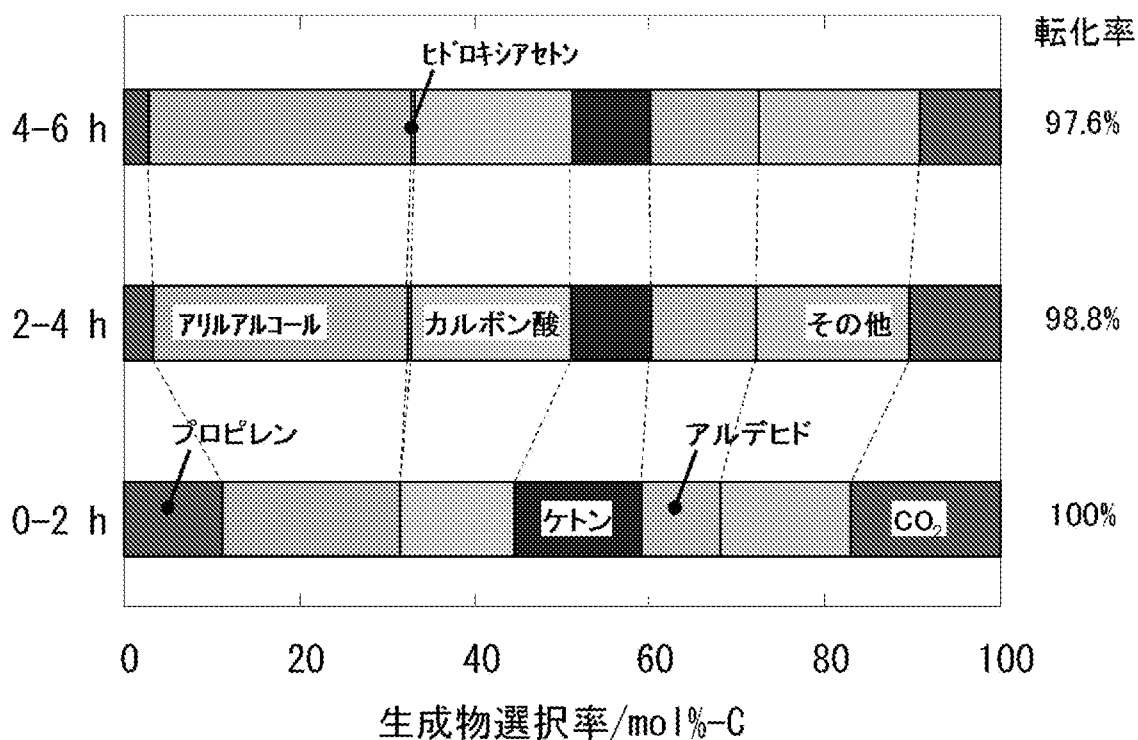
[図11-2]



[図12-1]

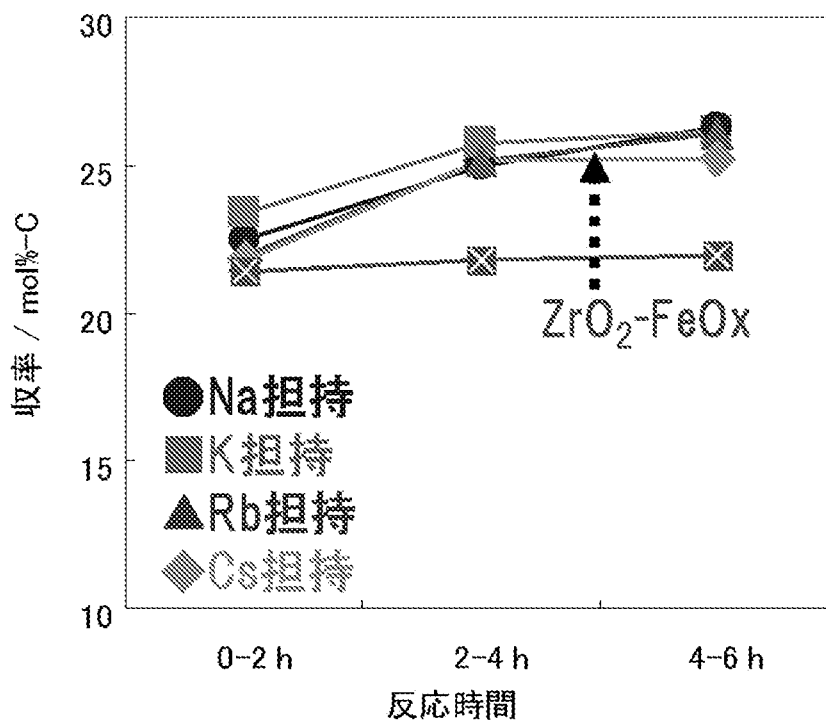


[図12-2]

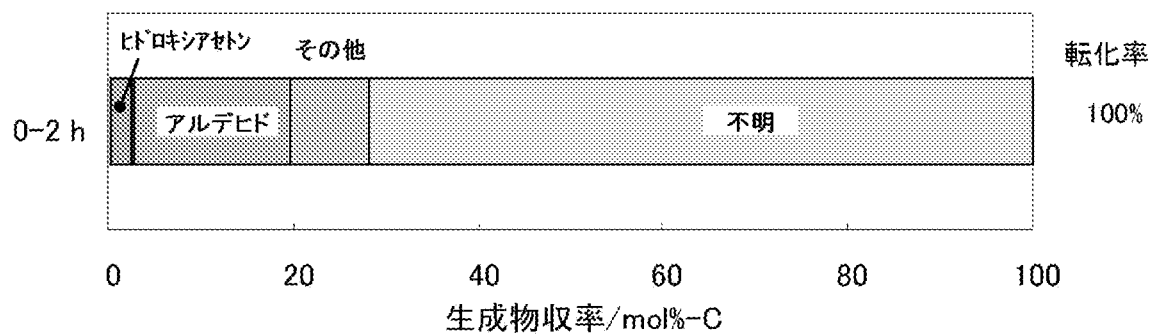


[図13-1]

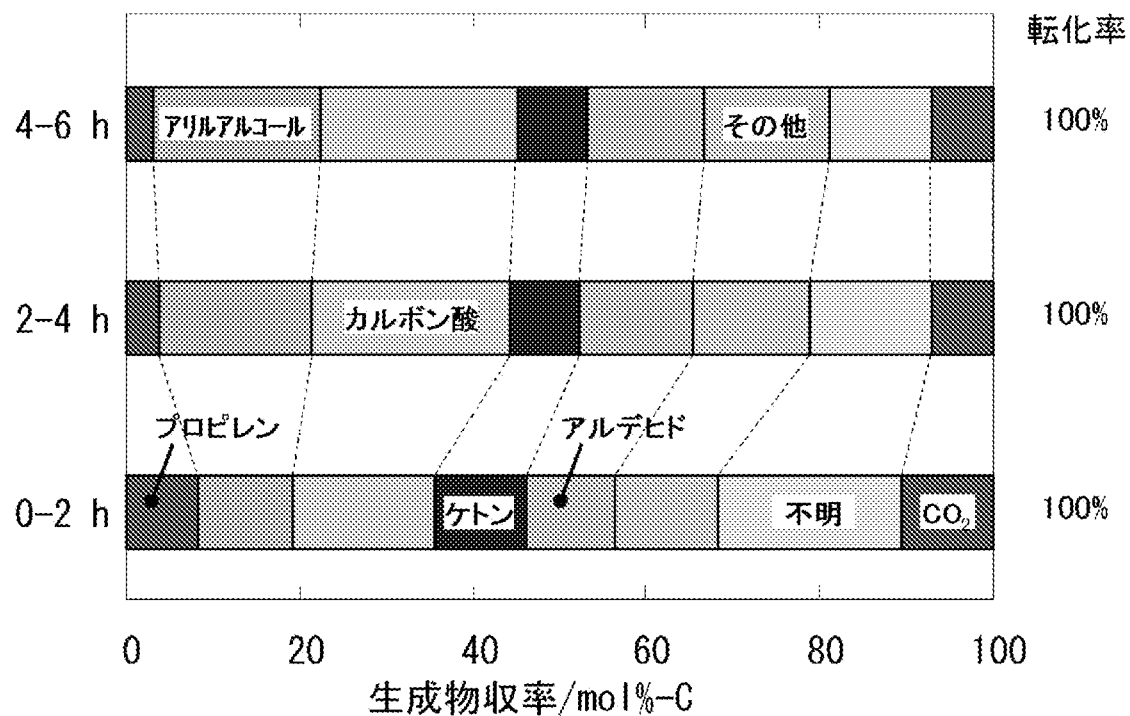
アリルアルコール+プロピレンの合計収率



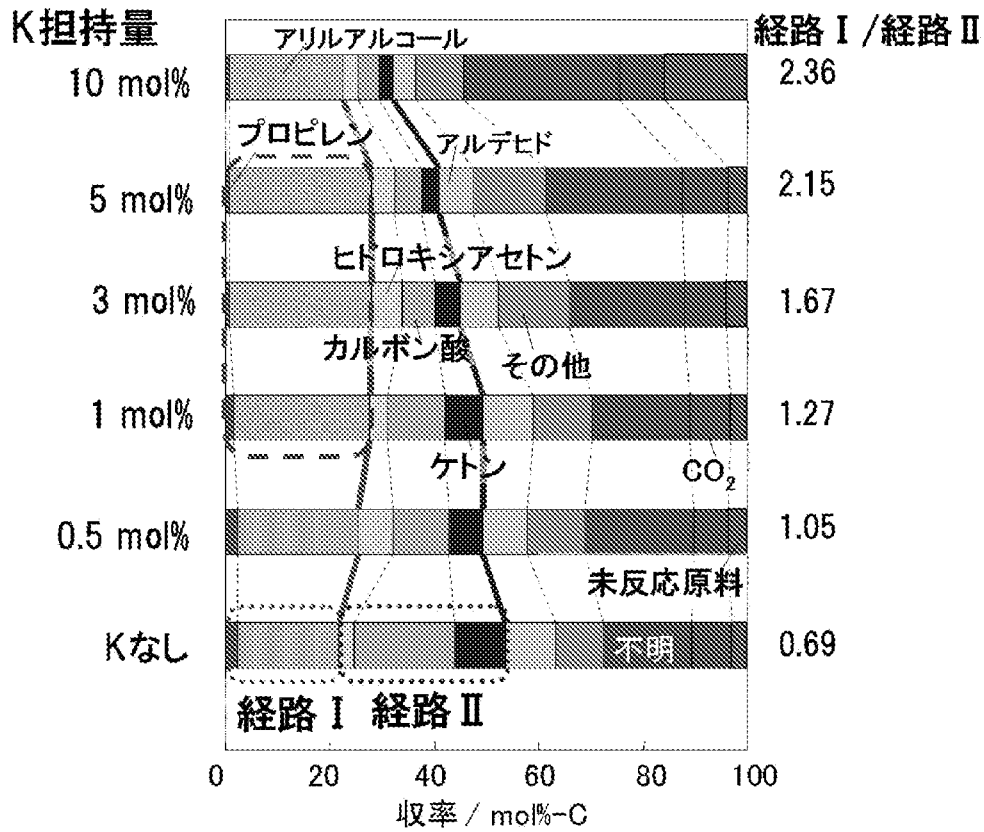
[図17]



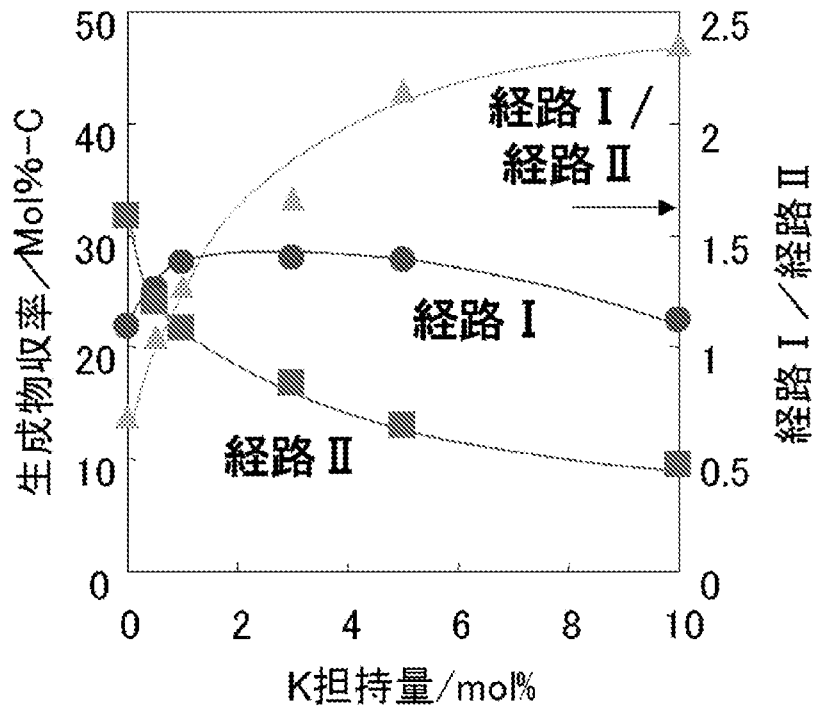
[図18]



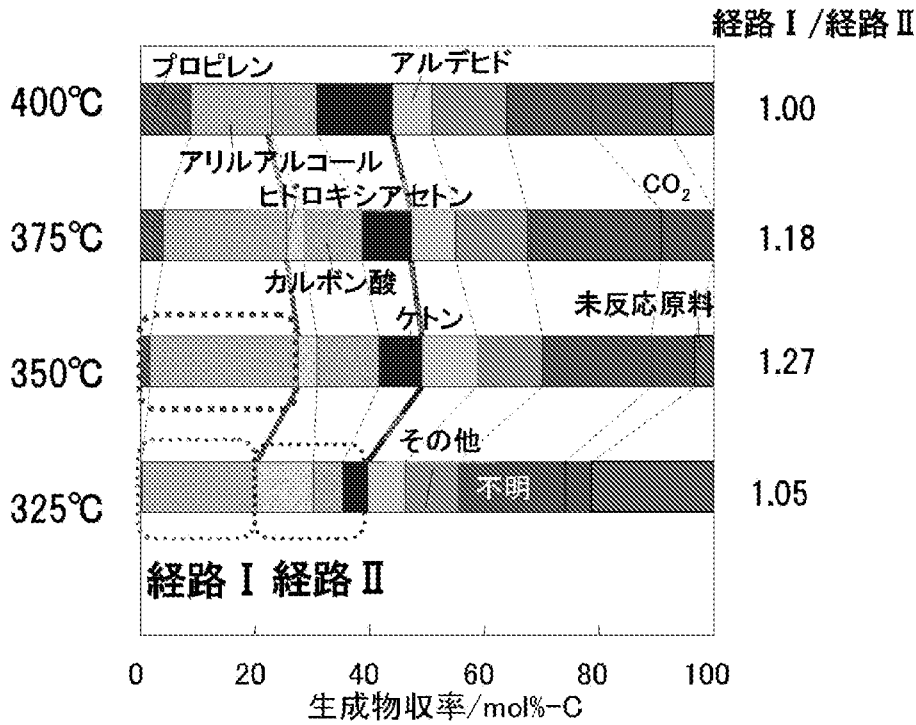
[図19-1]



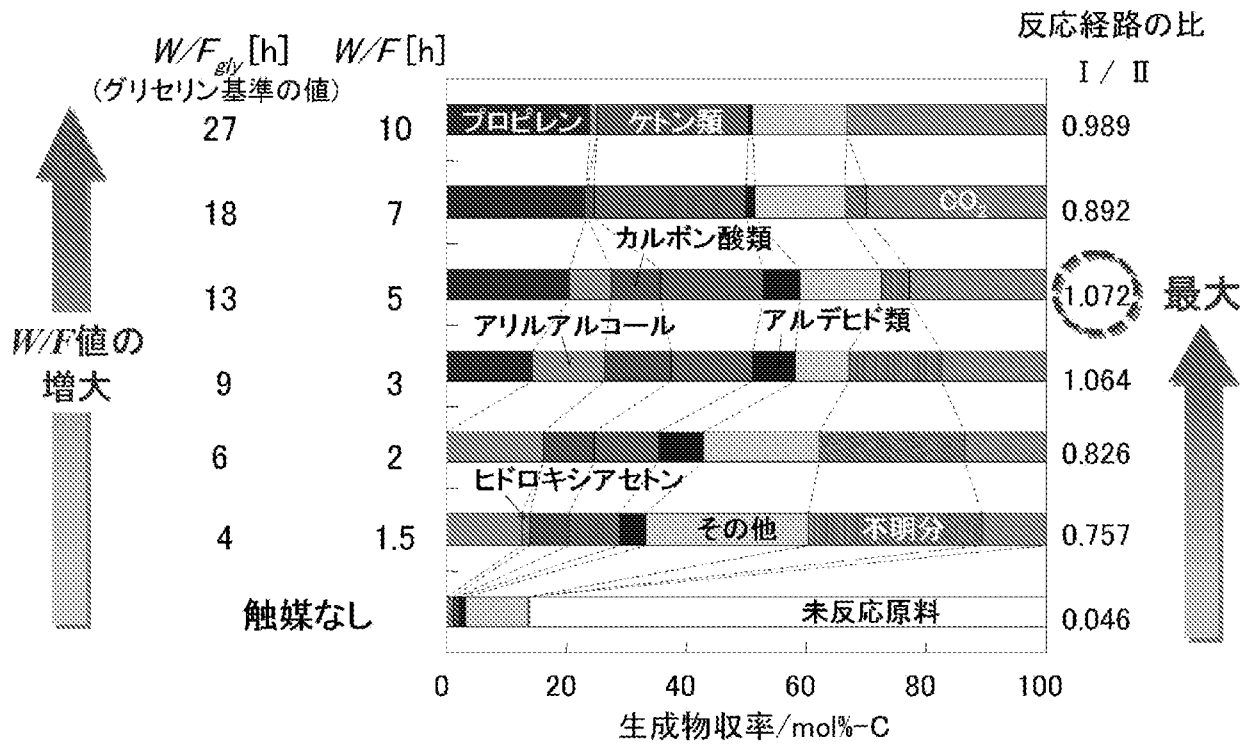
[図19-2]



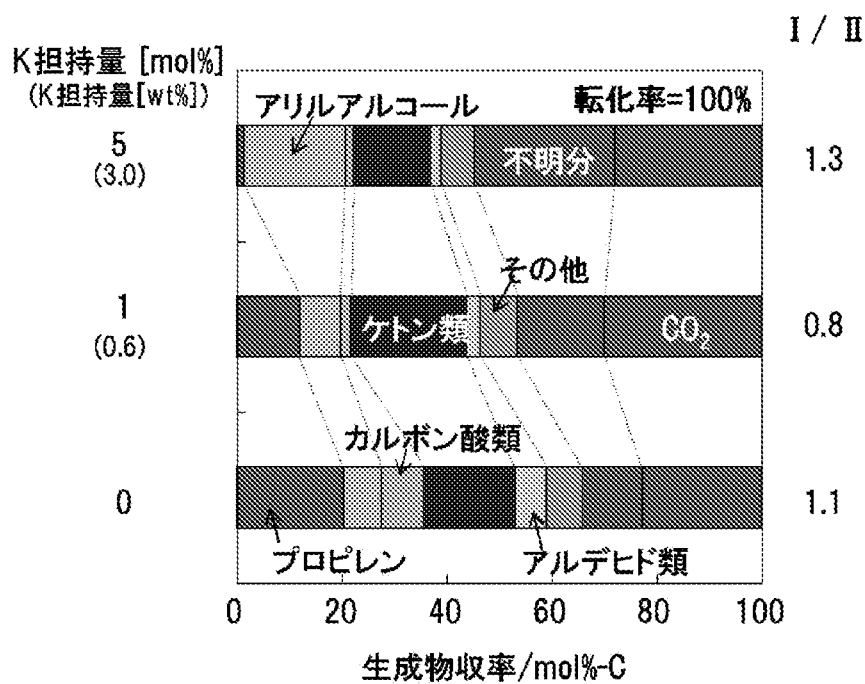
[図20]



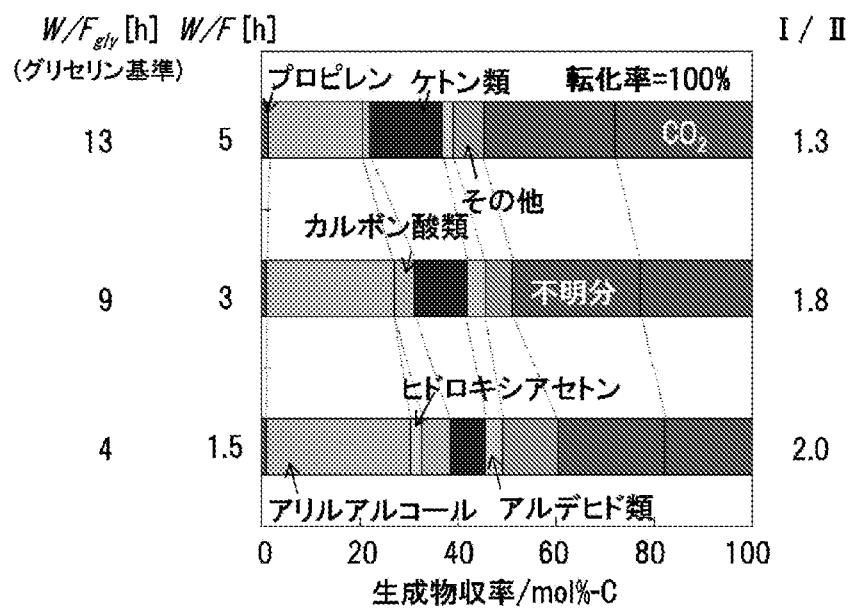
[図21]



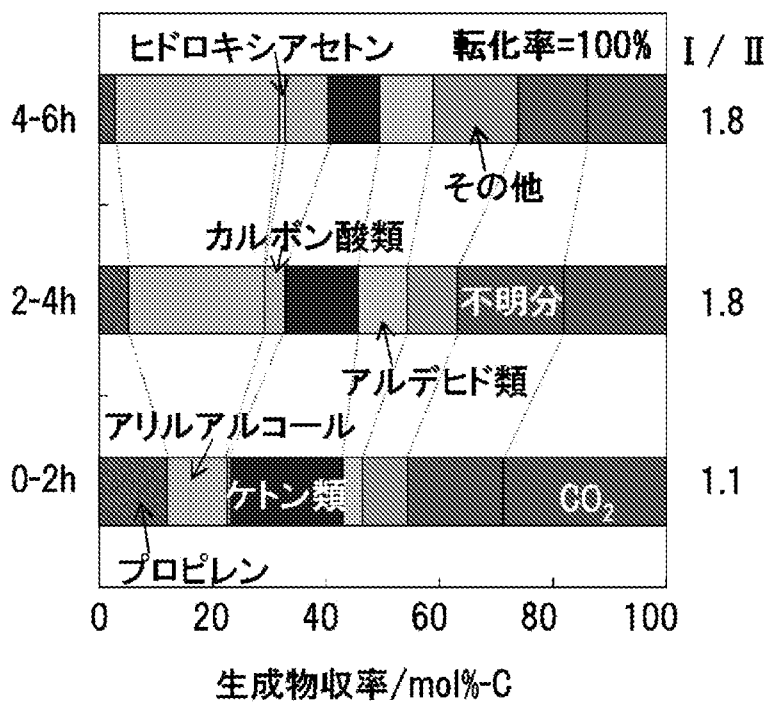
[図22]



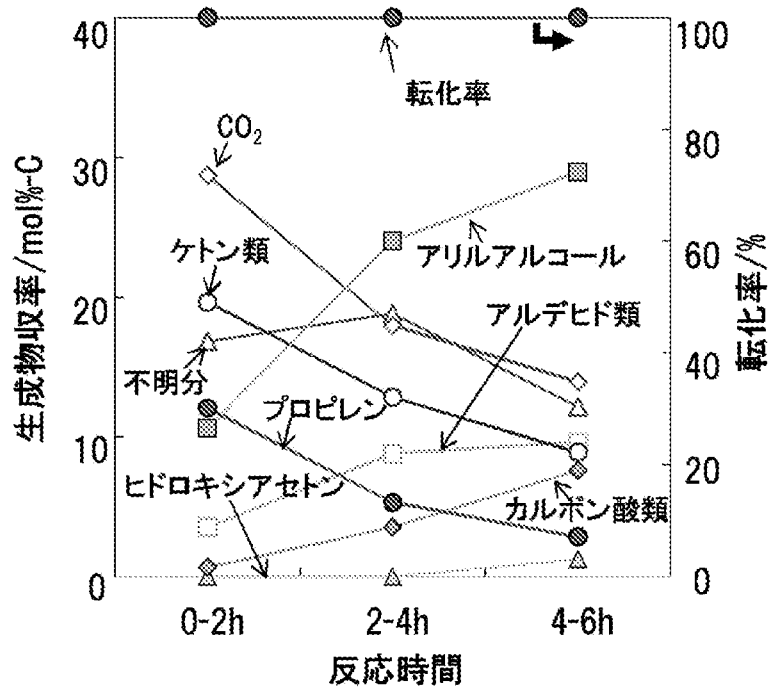
[図23]



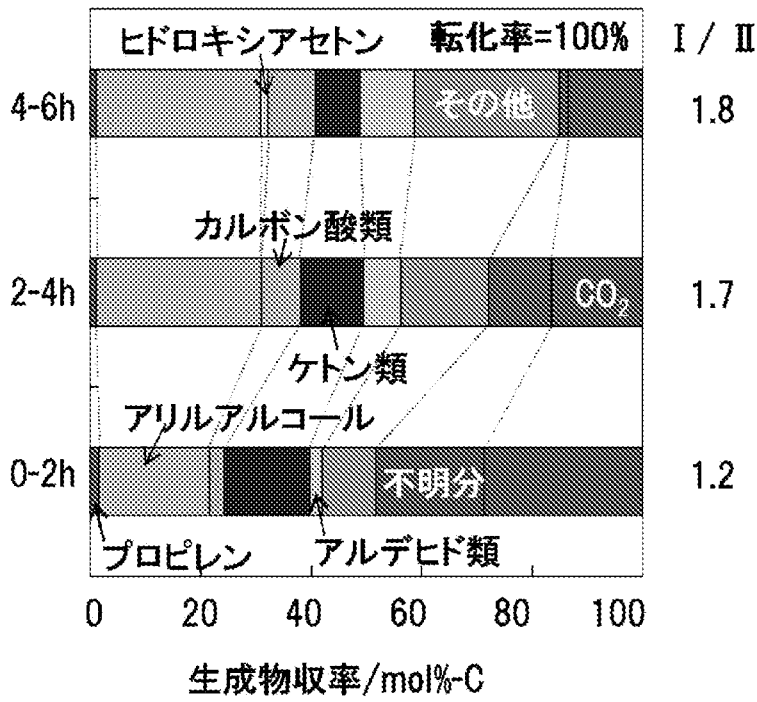
[図24-1]



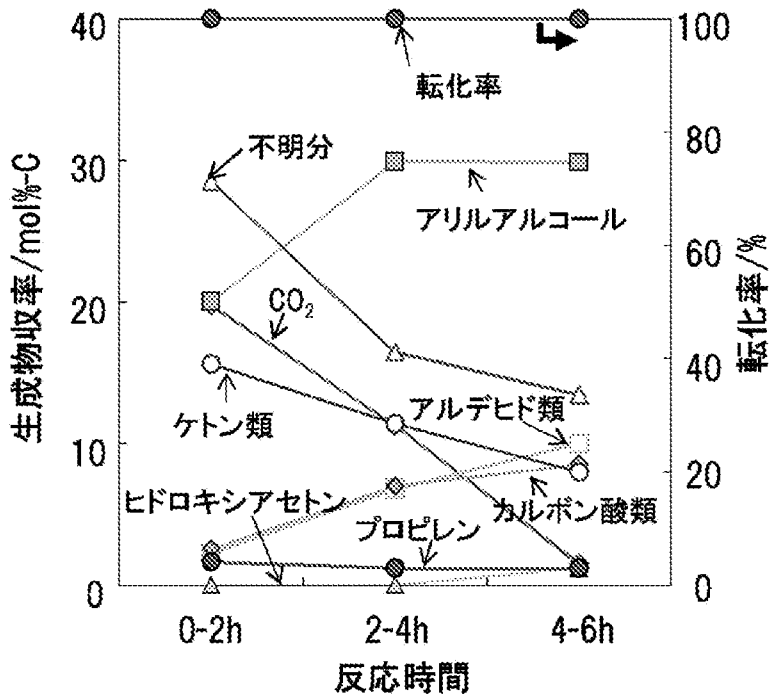
[図24-2]



[図25-1]



[図25-2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054565

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/78(2006.01)i, C07C1/20(2006.01)i, C07C11/06(2006.01)i, C07C29/60(2006.01)i, C07C33/03(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J21/00-38/74, C07C1/00-409/44, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Koji MUKAIDA et al., "FeO _x -kei Shokubai ni yoru Glycerin no Sekiyu Kagaku Kanren Yuyo Busshitsu eno Henkan Hanno", Dai 104 Kai Shokubai Toronkai Toronkai A Yokoshu, 27 September 2009 (27.09.2009), page 139	1-15
A	Koji MUKAIDA et al., "Sankatetsu-kei Shokubai o Mochiita Glycerin kara no Sekiyu Kagaku Kanren Yuyo Busshitsu no Gosei", Dai 103 Kai Shokubai Toronkai Toronkai A Yokoshu, 30 March 2009 (30.03.2009), page 142	1-15
A	JP 2008-162907 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 17 July 2008 (17.07.2008), entire text (Family: none)	1-15

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 April, 2011 (12.04.11)

Date of mailing of the international search report
26 April, 2011 (26.04.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054565

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/044081 A1 (ARKEMA FRANCE), 09 April 2009 (09.04.2009), entire text & FR 2921361 A1 & JP 2010-539224 A	1-15
A	WO 2008/092534 A1 (EVONIC DEGUSSA GMBH), 07 August 2008 (07.08.2008), entire text & US 2008/0214384 A1 & JP 2010-516462 A	1-15
A	JP 2000-044984 A (Lonford Development Ltd.), 15 February 2000 (15.02.2000), entire text & US 6090959 A	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J23/78(2006.01)i, C07C1/20(2006.01)i, C07C11/06(2006.01)i, C07C29/60(2006.01)i, C07C33/03(2006.01)i, C07B61/00(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B01J21/00-38/74, C07C1/00-409/44, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2011年
日本国実用新案登録公報	1996-2011年
日本国登録実用新案公報	1994-2011年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	向田光志 他, "FeO _x 系触媒によるグリセリンの石油化学関連有用物質への変換反応", 第104回触媒討論会討論会A予稿集, 2009.09.27, p.139	1-15
A	向田光志 他, "酸化鉄系触媒を用いたグリセリンからの石油化学関連有用物質の合成", 第103回触媒討論会討論会A予稿集, 2009.03.30, p.142	1-15

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.04.2011

国際調査報告の発送日

26.04.2011

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

田澤 俊樹

4G

3836

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-162907 A (株式会社日本触媒) 2008.07.17, 全文 (ファミリーなし)	1-15
A	WO 2009/044081 A1 (ARKEMA FRANCE) 2009.04.09, 全文 & FR 2921361 A1 & JP 2010-539224 A	1-15
A	WO 2008/092534 A1 (EVONIC DEGUSSA GMBH) 2008.08.07, 全文 & US 2008/0214384 A1 & JP 2010-516462 A	1-15
A	JP 2000-044984 A (株式会社ロンフォード) 2000.02.15, 全文 & US 6090959 A	1-15