

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7368010号
(P7368010)

(45)発行日 令和5年10月24日(2023.10.24)

(24)登録日 令和5年10月16日(2023.10.16)

(51)国際特許分類	F I
C 0 7 C 231/12 (2006.01)	C 0 7 C 231/12
C 0 7 C 233/09 (2006.01)	C 0 7 C 233/09 A
C 0 7 C 255/08 (2006.01)	C 0 7 C 255/08
C 0 7 C 253/20 (2006.01)	C 0 7 C 253/20

請求項の数 14 (全58頁)

(21)出願番号	特願2021-553036(P2021-553036)	(73)特許権者	511046391 ノボマー, インコーポレイテッド アメリカ合衆国、ニュー・ヨーク・1 4 6 2 4、ロチェスター・ビュエル・ロー ド・2 7 5
(86)(22)出願日	令和2年2月28日(2020.2.28)	(74)代理人	110001173 弁理士法人川口国際特許事務所
(65)公表番号	特表2022-531064(P2022-531064 A)	(72)発明者	ストゥーテンバーグ, エリック アメリカ合衆国、ニュー・ヨーク・1 4 6 2 4、ロチェスター・ビュエル・ロー ド・2 7 5、ノボマー・インコーポレイ テッド気付
(43)公表日	令和4年7月6日(2022.7.6)	(72)発明者	バキル, ウツバル アメリカ合衆国、ニュー・ヨーク・1 4 6 2 4、ロチェスター・ビュエル・ロー ド・2 7 5、ノボマー・インコーポレイ テッド気付
(86)国際出願番号	PCT/US2020/020317		
(87)国際公開番号	WO2020/185420		
(87)国際公開日	令和2年9月17日(2020.9.17)		
審査請求日	令和4年3月2日(2022.3.2)		
(31)優先権主張番号	62/815,993		
(32)優先日	平成31年3月8日(2019.3.8)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 アミド化合物及びニトリル化合物を生成するための統合された方法及びシステム

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

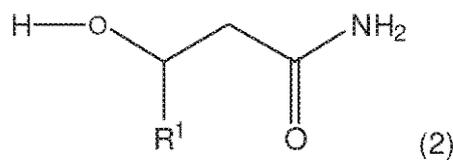
ベータラクトン及び溶媒を、約 - 1 0 0 ~ 3 5 の温度で、アンモニアと組み合わせて、ヒドロキシプロパンアミド流を調製する工程であって、前記ベータラクトンをアンモニアと組み合わせることが、等温的に制御される工程と、

ヒドロキシプロパンアミドを含む前記ヒドロキシプロパンアミド流を脱水剤と組み合わせて、不飽和アミド及び/若しくは不飽和ニトリルを含む生成物流を生成する工程を含む方法であって、

前記脱水剤が、不均一脱水剤であり、

前記ヒドロキシプロパンアミドが、式(2)：

【化1】



(式中、R¹は、H、アルキル、アルケニル、シクロアルキル又はアリールである。)
の化合物である、方法。

【請求項2】

前記ヒドロキシプロパンアミドが、溶媒及びアンモニアの存在下で、前記脱水剤と組み合わせられる、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記脱水剤と接触させた前記ヒドロキシプロパンアミド流が、溶融したヒドロキシプロパンアミド及び任意にキャリアガスを含む、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記溶媒が気化されている、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

カルボニル化触媒の存在下で一酸化炭素をエポキシドと接触させて、前記ベータラク톤を調製することを含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

10

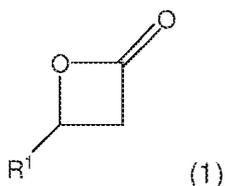
【請求項 6】

前記溶媒が、ヒドロキシプロパンアミド流から除去される、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記ベータラク톤が式 (1) の化合物であり、

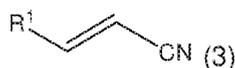
【化 2】



20

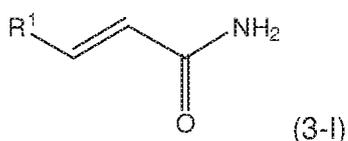
前記不飽和ニトリルが式 (3) の化合物であり、

【化 3】



前記不飽和アミドが式 (3-I) の化合物であり、

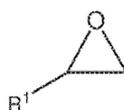
【化 4】



30

前記エポキシドが式 (E) の化合物であり、

【化 5】



40

式中、R¹ は、H、アルキル、アルケニル、シクロアルキル若しくはアリールであるか；又は R¹ は、H 若しくはアルキルである、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記ベータラク톤を -100 ~ 35 の温度で無水アンモニアと接触させて、前記ヒドロキシプロパンアミドを調製することを含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記ベータラク톤及び無水アンモニアを塩基の存在下で接触させる、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

50

前記脱水剤が TiO_2 及び SiO_2 を含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 1】

前記脱水剤がカラム中に提供され、該カラムが TiO_2 を含むゾーン及び SiO_2 を含む別のゾーンを有し、

TiO_2 を含む前記ゾーンが第 1 の温度で作動し、 SiO_2 を含む前記ゾーンが第 2 の温度で作動し、該第 1 の温度及び該第 2 の温度が異なる、

請求項 1 0 に記載の方法。

【請求項 1 2】

第 1 の温度が第 2 の温度より高い、請求項 1 1 に記載の方法。

【請求項 1 3】

前記ヒドロキシプロパンアミド流が、20%未満の、該流れ中に存在する追加の生成物を含む、請求項 1 ~ 1 2 に記載の方法。

【請求項 1 4】

請求項 1 ~ 1 3 のいずれか一項に従って、不飽和アミド若しくは不飽和ニトリル、又はそれらの異性体を調製すること、及び、

前記不飽和アミド若しくは不飽和ニトリル、又はそれらの異性体を重合させることを含む方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、一般に、アミド生成物及び/又はニトリル生成物の生成、より具体的には、少なくともエポキシド、ベータ-ラクトン及び/又はベータ-ヒドロキシアミドからのアミド生成物及び/又はニトリル生成物の生成に関する。

【背景技術】

【0002】

アミド及びニトリルのような窒素含有化合物は、様々な商業的及び工業的用途に使用できる貴重な化合物である。例えば、アクリロニトリルは、ポリマー及びモノマー前駆体の生成における出発物質として使用され得る。アクリロニトリルの工業生産のための種々の方法が当技術分野で知られている。例えば、アクリロニトリルはプロピレンの接触アンモ酸化によって調製することができ、プロピレン、アンモニア、空気を高温及び高圧で触媒と接触させる。しかし、この方法は、一般に、厳しい反応条件及び費用のかかる試薬の使用を必要とする。

【0003】

安価で再生可能な供給原料を利用し、複数の合成作業を集約し、費用のかかる中間体の精製を回避し、穏やかな反応条件下でニトリル及びニトリル前駆体の生成を可能にするように設計されている、ニトリル及びニトリル前駆体の工業生産のための統合された方法及びシステムの開発に対する、当該技術分野における必要性が依然として残っている。

【発明の概要】

【0004】

ニトリル及びニトリル前駆体並びに当該技術分野で望まれる他の化合物の工業生産のための統合された方法及びシステムが開示され、これは部分的に又は完全に再生可能な供給源からそのような化合物を生成する方法及びシステムを含む。

【0005】

ヒドロキシプロパンアミドを含むヒドロキシプロパンアミド流を脱水剤と組み合わせて、不飽和アミド及び/若しくは不飽和ニトリル、又はそれらの異性体を含む生成物流を生成することを含む方法が開示される。ヒドロキシプロパンアミド流を脱水剤と組み合わせて、アミド生成物及び/又はニトリル生成物を生成する方法が開示される。ヒドロキシプロパンアミドは、溶媒及びアンモニアの存在下で脱水剤と組み合わせてもよい。ヒドロキシプロパンアミドは、溶媒及びアンモニアの存在下で脱水剤と組み合わせてもよい。溶媒中でベータラクトンをアンモニアと組み合わせることを含む方法が開示される。アンモニ

10

20

30

40

50

アをベータラクトンに約 - 100 ~ 100 未満の温度で加えることができる。ベータラクトンをアンモニアと組み合わせることを等温的に制御することができる。ベータラクトンは、カルボニル化触媒の存在下で一酸化炭素をエポキシドと接触させることによって調製することができる。カルボニル化触媒の存在下で一酸化炭素をエポキシドと接触させると、ベータラクトンを含むカルボニル化生成物流を生成することができる。この方法は、不飽和アミド及び/若しくは不飽和ニトリル、又はそれらの異性体を含む生成物流を蒸留して、不飽和アミド及び/又は不飽和ニトリルを単離することを含むことができる。ヒドロキシプロパンアミド流は、溶融したヒドロキシプロパンアミド、及び任意にキャリアガスを含むことができる。脱水剤は不均一であることができる。ヒドロキシプロパンアミド流を不均一な脱水剤と接触させて、不飽和アミド及び/若しくは不飽和ニトリル、又はそれらの異性体を含む生成物流を生成することができる。開示された工程のいずれか1つを、極性非プロトン性溶媒、アルコール、又はそれらの組み合わせの溶媒中で実施することができる。ベータラクトンを - 100 ~ 35 の温度で無水アンモニアと接触させて、ヒドロキシプロパンアミドを調製してもよい。ベータラクトン及び無水アンモニアを溶媒中で接触させてもよい。ベータラクトン及び無水アンモニアは、塩基の存在下で接触させてもよい。脱水剤は、TiO₂若しくはSiO₂、又はそれらの組み合わせを含むことができる。脱水剤はTiO₂及びSiO₂を含んでもよい。脱水剤はカラム内に提供することができる。カラムはTiO₂を含むゾーン及びSiO₂を含む別のゾーンを有する。TiO₂を含むゾーンは第1の温度で作動することができ、SiO₂を含むゾーンは第2の温度で作動することができ、第1の温度及び第2の温度は異なる。

10

20

【0006】

ヒドロキシプロパンアミド流は、混合供給物流をアンモニアと組み合わせて生成することができる。ベータラクトンは、カルボニル化触媒及び溶媒の存在下でエポキシドを一酸化炭素でカルボニル化して、ベータラクトン、溶媒、及びカルボニル化触媒を含むカルボニル化生成物流を生成することによって生成することができる。ベータラクトン及び無水アンモニアを塩基の存在下で接触させる。カルボニル化触媒をカルボニル化生成物流から分離して、混合供給物流を生成することができる。混合供給物流をアンモニアと組み合わせてヒドロキシプロパンアミド流を生産する方法が開示される。ヒドロキシプロパンアミド流は、- 100 ~ 100 未満の間、- 75 ~ 70 の間又は - 100 ~ 35 の間の温度で、ベータラクトンを無水アンモニアと組み合わせることによって生成することができる。ヒドロキシプロパンアミド流は、- 100 ~ 100 未満の間、又は - 75 ~ 70 の間の温度で、混合供給物流を無水アンモニアと組み合わせて調製してもよい。別の態様では、- 100 ~ 35 の間の温度で混合供給物流を無水アンモニアと組み合わせることによってヒドロキシプロパンアミド流を生成する方法が提供される。混合供給物流をアンモニア及び脱水剤と組み合わせて、アミド生成物及び/又はニトリル生成物を生成する方法が提供される。ヒドロキシプロパンアミド流は、ヒドロキシプロパンアミド、溶媒及びアンモニアを含むことができる。混合供給物流は、ベータラクトン及び溶媒を含むことができる。不均一脱水剤にヒドロキシプロパンアミド流を接触させることによって、アミド生成物及び/又はニトリル生成物を生成する方法であって、ヒドロキシプロパンアミド流は溶融したヒドロキシプロパンアミド及びキャリアガスを含む方法が提供される。混合供給物流及びアンモニアを受け入れ、ヒドロキシプロパンアミド流を排出する反応器を含むシステムが提供される。

30

40

【0007】

脱水剤の存在下で生成物流を生成するように構成された反応器を含むシステムであって、生成物流は、アミド生成物及び/又はニトリル生成物、溶媒、並びにアンモニアを含むシステムが提供される。反応器はヒドロキシプロパンアミド流を受け入れることができ、生成物流を排出する。反応器は混合供給物流及びアンモニアを受け入れることができ、生成物流を排出する。ヒドロキシプロパンアミド流は、ヒドロキシプロパンアミド、溶媒及びアンモニアを含むことができる。混合供給物流は、ベータラクトン及び溶媒を含むことができる。

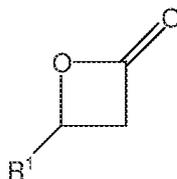
50

【 0 0 0 8 】

ベータラク톤は式 (1) に相当することができる。

【 0 0 0 9 】

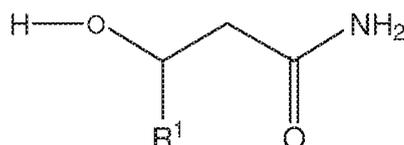
【 化 1 】



ヒドロキシプロパンアミドは式 (2) に相当することができる。

【 0 0 1 0 】

【 化 2 】



不飽和ニトリルは式 (3) に相当する。

【 0 0 1 1 】

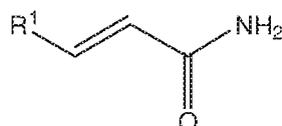
【 化 3 】



不飽和アミドは式 (3 - I) に相当する。

【 0 0 1 2 】

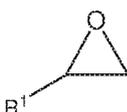
【 化 4 】



エポキシドは式 (E) に相当することができる。

【 0 0 1 3 】

【 化 5 】



これらの式では、 R^1 は H、アルキル、アルケニル、シクロアルキル若しくはアリールであるか；又は H 若しくはアルキルである。

【 0 0 1 4 】

本明細書で開示されているように、不飽和アミド若しくは不飽和ニトリル、又はそれらの異性体を調製すること、及び不飽和アミド若しくは不飽和ニトリル、又はそれらの異性体を重合させることを含む方法が開示される。

【 0 0 1 5 】

(i) ベータラク톤及び溶媒を含む混合供給物流、及び (i i) アンモニアを受け入れるように構成された少なくとも 1 つの入口；並びにヒドロキシプロパンアミド、溶媒、及びアンモニアを含むヒドロキシプロパンアミド流を排出するように構成された出口を有

10

20

30

40

50

する反応器を含むシステムが開示される。開示されたシステムは、ヒドロキシプロパンアミド流を受け入れ、脱水剤の存在下で生成物流を生成するように構成された追加の反応器を含むことができ、生成物流は、不飽和アミド及び/若しくは不飽和ニトリル又はそれらの異性体、溶媒、並びにアンモニアを含む。追加の反応器は、多温度段階カラムを含むことができる。システムは、

i) 不飽和アミド及び/若しくは不飽和ニトリル、若しくはそれらの異性体、

ii) 溶媒、又は

iii) アンモニア、又は

iv) 上記 i) ~ iii) の任意の組み合わせ

を収集するように構成された蒸留ユニットを含むことができる。

10

【0016】

脱水剤の存在下で生成物流を生成するように構成された反応器を備えるシステムであって、ヒドロキシプロパンアミド、溶媒、及びアンモニアを含むヒドロキシプロパンアミド流を受け入れるように構成された入口、並びに不飽和アミド及び/若しくは不飽和ニトリル又はそれらの異性体、溶媒、及びアンモニアを含む生成物流を排出するように構成された出口を有する、システムが開示される。

【0017】

脱水剤の存在下で生成物流を生成するように構成された反応器であって、(i) ベータラクトンの化合物及び溶媒を含む混合供給物流、及び(ii) アンモニアを受け入れるように構成された少なくとも1つの入口、並びに不飽和アミド及び/若しくは不飽和ニトリル又はそれらの異性体、溶媒、及びアンモニアを含む生成物流を排出するように構成された出口を含む反応器が開示される。反応器は、多温度段階カラムを含むことができる。

20

【0018】

本願は、以下の説明を添付図と併せて参照することにより最もよく理解することができ、図では同様の部分は同様の数字で参照することができる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】図1は、式(3)及び(3-I)のアミド生成物及び/又はニトリル生成物の統合生産のための例示的方法を示す。

【図2】図2は、式(3)及び(3-I)のアミド生成物及び/又はニトリル生成物の統合生産のための例示的方法を示す。

30

【図3】図3は、式(3)及び(3-I)のアミド生成物及び/又はニトリル生成物の統合生産のための例示的なシステムを示す。

【図4】図4は、式(3)及び(3-I)のアミド生成物及び/又はニトリル生成物の統合生産のための例示的なシステムを示す。

【図5】図5は、式(3)及び(3-I)のアミド生成物及び/又はニトリル生成物の統合生産のための例示的なシステムを示す。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下の説明は、例示的な方法、パラメータなどを規定する。しかし、そのような説明は、本開示の範囲の限定として意図されたものではなく、代わりに例示的な実施形態の説明として提供されることを認識すべきである。

40

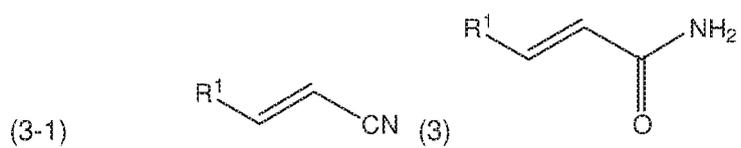
【0021】

アミド生成物及び/又はニトリル生成物、並びにそのような生成物の前駆体の生成のための統合された方法及びシステムが本明細書で提供される。特定の実施形態では、アミド生成物はアクリルアミドを含み、ニトリル生成物はアクリロニトリルを含む。いくつかの変形例では、アミド生成物は式(3-I)の化合物であり、ニトリル生成物は式(3)の化合物又はその異性体であり、式中、R¹はH又はアルキルである。

【0022】

50

【化6】



【0023】

<統合された方法>

いくつかの態様では、アミド生成物及び/又はニトリル生成物、並びにそれらの前駆体を生成する統合された方法が提供される。

10

【0024】

統合された方法は、以下のプロセスフロー図に開示される。

【0025】

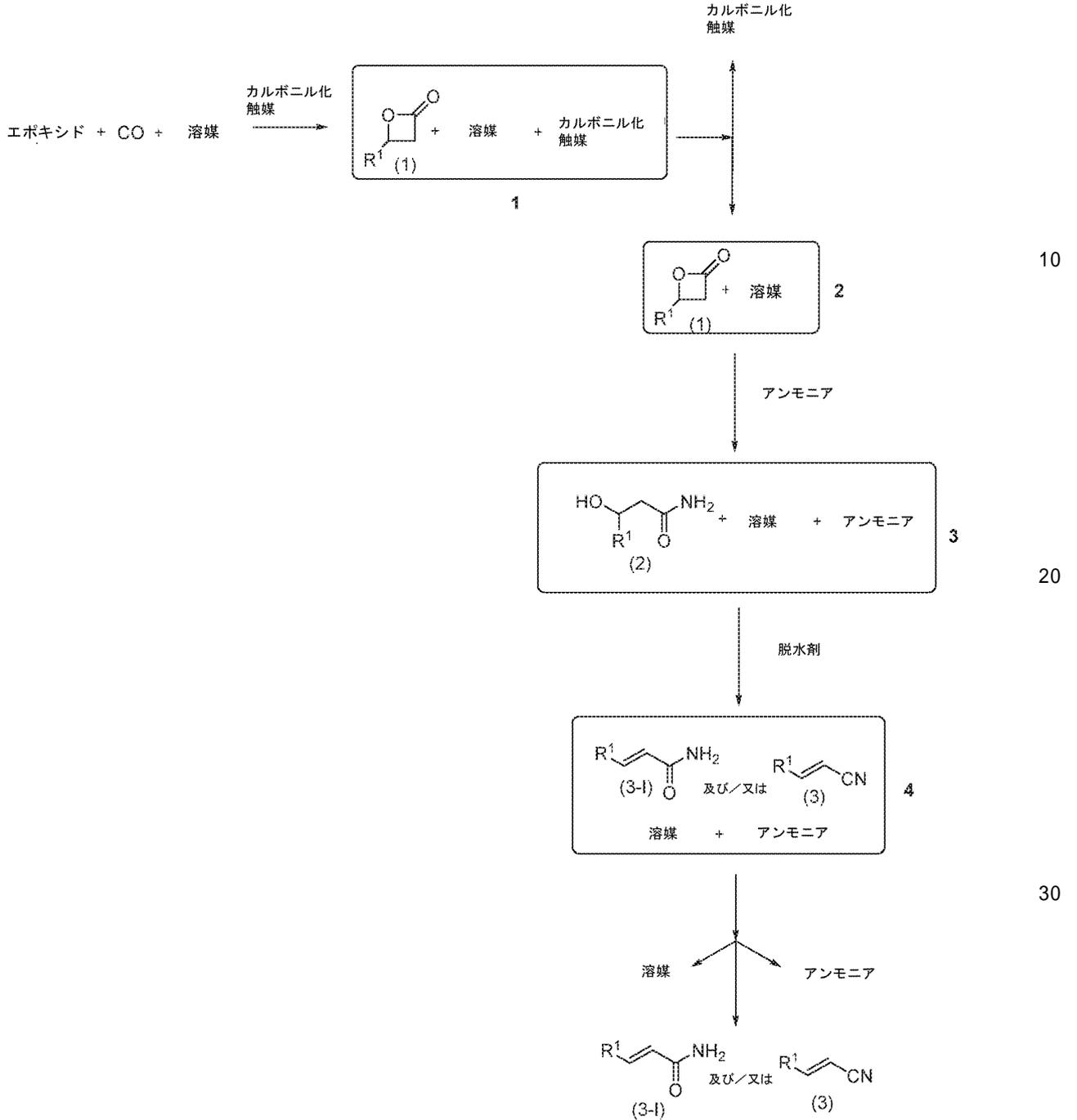
20

30

40

50

【化 7】



【 0 0 2 6 】

以下の別のプロセスフロー図が開示される。

【 0 0 2 7 】

10

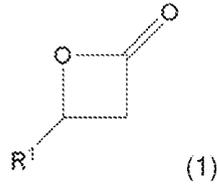
20

30

40

50

【化 1 0】



式中、 R^1 は先に定義した通りである。

【0032】

このようなカルボニル化反応は、カルボニル化触媒、及び溶媒の存在下で起こり、式(1)の化合物、溶媒、及びカルボニル化触媒を含むカルボニル化生成物流1を生成する。カルボニル化生成物流1は、カルボニル化触媒を除去するために、さらなる処理工程を受けることができる。図1に示されるように、カルボニル化生成物流1は、前記流れからカルボニル化触媒を除去するための分離工程を受け、式(1)の化合物及び溶媒を含む混合供給物流2を生じる。カルボニル化生成物流1からカルボニル化触媒を分離するために、任意の適切な技術を使用することができる。例えば、いくつかの変形例では、ナノ濾過膜のような膜を使用することができる。溶媒を除去するために混合供給物流2のさらなる処理を必要とせずに、混合供給物流2をアンモニアと組み合わせて、式(2)の化合物、溶媒、及びアンモニアを含むヒドロキシプロパンアミド流3を生成する。アンモニアは、混合供給物流2中の式(1)の化合物をヒドロキシプロパンアミド流3中の式(2)の化合物に変換するために、任意の適切な温度で提供され得る。上記のいくつかの変形例では、アンモニアは、 $-100 \sim 100$ 未満の間、 $-100 \sim 約70$ の間、 $-100 \sim 約35$ の間、 $-100 \sim 約0$ の間、 $-100 \sim 約-20$ の間、 $-100 \sim 約-50$ の間、 $-100 \sim 約10$ の間、 $-100 \sim 約0$ の間、 $-100 \sim 約-20$ の間、又は $-100 \sim 約-50$ の間の温度で提供される。

【0033】

いくつかの変形例では、混合供給物流2をアンモニアに加えて、ヒドロキシプロパンアミド流3を生成する。一つの変形例では、混合供給物流を過剰のアンモニアに加える。特定の変形例では、混合供給物流をアンモニアに60分～1分、又は30分～5分、30分～約15分、若しくは15分～5分、又は約60分、約30分、約15分、若しくは約5分にわたって加える。いくつかの実施形態では、混合供給物流は、一定の温度を維持するのに適した任意の速度でアンモニアに加えられる。他の変形例では、混合供給物流2をアンモニアと組み合わせることは等温的に制御される。この工程の反応条件を制御することにより、反応を推進して式(2)の化合物を選択的に生成することができる。例えば、いくつかの変形例では、この方法は、 $-100 \sim 35$ の間の温度で混合供給物流2を無水アンモニアと組み合わせて、ヒドロキシプロパンアミド流3を生成することを含む。上記の特定の変形例では、ヒドロキシプロパンアミド流3中に存在する式(2)の化合物は、50%超、60%超、70%超、80%超、又は90%超の選択率で生成される。

【0034】

次に、ヒドロキシプロパンアミドを脱水して、アミド生成物及び/又はニトリル生成物を生成することができる。図1を再び参照すると、ヒドロキシプロパンアミド流3を脱水剤と組み合わせて、式(3-I)の化合物及び/若しくは式(3)の化合物、又はそれらの異性体、並びに溶媒及びアンモニアを含む生成物流4を生成させる。図1に示すようないくつかの変形例では、ヒドロキシプロパンアミド流3は、この段階で溶媒及び/又はアンモニアを除去するためのさらなる処理を必要としないことを理解すべきである。むしろ、溶媒及び/又はアンモニアは、統合された方法を通して持ち越され、生成物流4の生成後に除去することができる。図1を再び参照すると、生成物流4は分離工程を経て、式(3-I)の化合物、式(3)の化合物、又はそれらの異性体、溶媒及び/又はアンモニアが単離される。

【0035】

このように、いくつかの態様では、式（E - I）の化合物を含むエポキシド供給流をカルボニル化触媒及び溶媒の存在下でカルボニル化して、式（1）の化合物、溶媒、及びカルボニル化触媒を含むカルボニル化生成物流を生成し、カルボニル化触媒をカルボニル化生成物流から分離して、式（1）の化合物及び溶媒を含む混合供給物流を生成し、混合供給物流をアンモニアと組み合わせて、式（2）の化合物、溶媒、及びアンモニアを含むヒドロキシプロパンアミド流を生成し、ヒドロキシプロパンアミド流を脱水剤と組み合わせて、式（3 - I）の化合物及び／若しくは式（3）の化合物又はそれらの異性体、溶媒、及びアンモニアを含む生成物流を生成することを含む統合された方法が提供される。

【0036】

図1は、カルボニル化触媒をカルボニル化生成物流から単離するための分離工程を含む例示的な反応スキームを示すが、不均一カルボニル化触媒が使用される他の変形例では、このような分離工程は必要でない場合がある。例えば、他の態様では、この方法は、式（E - I）の化合物を含むエポキシド供給流を、不均一カルボニル化触媒及び溶媒の存在下でカルボニル化して、式（1）の化合物及び溶媒を含む混合供給物流を生成し、混合供給物流をアンモニアと組み合わせて、式（2）の化合物、溶媒、及びアンモニアを含むヒドロキシプロパンアミド流を生成し、ヒドロキシプロパンアミド流を脱水剤と組み合わせて、式（3 - I）の化合物及び／若しくは式（3）の化合物又はそれらの異性体、溶媒及びアンモニアを含む生成物流を生成することを含む。得られた生成物流は、式（3 - I）の化合物及び／若しくは式（3）の化合物又はそれらの異性体を単離することを含む、生成物流中の1種以上の成分を単離するためのさらなる精製を受けてもよい。図1を再び参照すると、（a）式（3 - I）の化合物及び／若しくは式（3）の化合物又はそれらの異性体、（b）溶媒、及び（c）アンモニアの1種以上を単離するために、生成物流4を蒸留することができる。図1は、エポキシド及び一酸化炭素からアミド生成物及び／又はニトリル生成物を生成する例示的な反応スキームを示すが、他の変形例では、式（1）の化合物及び／又は式（2）の化合物は市販の供給源から得られてもよいことを理解すべきである。

【0037】

図1に示される例示的な反応スキームの他の変形例もまた、意図される。例えば、図2を参照すると、混合供給物流2をアンモニア及び脱水剤と一工程で組み合わせて、生成物流4を生成することができる。他の変形例では、アミド生成物及び／又はニトリル生成物へのヒドロキシプロパンアミドの変換にキャリアガスを使用することができる。したがって、特定の態様では、式（3 - I）の化合物及び／若しくは式（3）の化合物、又はそれらの異性体を生成する方法であって、ヒドロキシプロパンアミド流をキャリアガス及び脱水剤と組み合わせて、式（3 - I）の化合物及び／若しくは式（3）の化合物、又はそれらの異性体を含む生成物流を生成することを含む方法が提供される。いくつかの変形例では、キャリアガスはアンモニアを含む。他の変形例では、キャリアガスはアンモニア及び窒素を含む。いくつかの変形例では、生成物流はさらにアンモニア、水、又はそれらの組み合わせを含む。

【0038】

ヒドロキシプロパンアミドはまた、本明細書中に記載される統合された方法において異なる形態で存在し得る。例えば、別の変形例では、この方法は、式（2）の溶融した化合物及びキャリアガスを不均一脱水剤と組み合わせて、式（3 - I）の化合物及び／若しくは式（3）の化合物又はそれらの異性体、並びに溶媒を含む生成物流を生成することを含む。前記のいくつかの変形例では、式（1）、（2）、（3 - I）及び（3）に関して、 R^1 はHである。このように、 R^1 がHである1つの変形例では、アクリロニトリルがベータ - プロピオラクトンから3 - ヒドロキシプロパンアミド及びアクリルアミドを介して生成される。他の変形例では、 R^1 はC₁ ~ 10アルキルである。別の変形例では、 R^1 はメチルである。

【0039】

1つの例では、ベータ - プロピオラクトン及び溶媒を含む混合供給物流を無水アンモニ

10

20

30

40

50

アと反応させて、3-ヒドロキシプロパンアミド、溶媒、及び過剰のアンモニアを含むヒドロキシプロパンアミド流を生成することができる。次に、脱水剤を充填した固定床反応器にヒドロキシプロパンアミド流を連続的に供給することができる。いくつかの変形例では、ヒドロキシプロパンアミド流は、脱水剤を通過する前に（例えば、触媒床中で）、気化され、キャリアガスと混合されて、アクリロニトリル、溶媒、及びアンモニアを含む生成物流を生成することができる。アクリロニトリル、溶媒及びアンモニアを単離するために、生成物流を処理することができる。別の例では、ベータ-プロピオラク톤を無水アンモニアと反応させて、3-ヒドロキシプロパンアミドを生成してもよい。次に、脱水剤を充填した固定床反応器に、無溶媒3-ヒドロキシプロパンアミドを連続的に供給することができる。3-ヒドロキシプロパンアミド固体をその融点を越えて加温して、溶融した3-ヒドロキシプロパンアミドを生成し、次いで脱水剤を通過する前に（例えば、触媒床中で）、予熱ゾーンで窒素キャリアガスとさらに混合/気化することができる。

10

【0040】

本明細書に記載される方法及びシステムに従って生成されるアミド生成物及び/又はニトリル生成物は、種々の下流工程での用途を有する。例えば、1つの変形例では、アクリルアミドを重合してポリアクリルアミドを形成することができ、アクリロニトリルを重合してポリアクリロニトリルを形成することができる。得られたポリアクリロニトリルは、炭素繊維をはじめとする様々な用途に適している。いくつかの実施形態では、本明細書に記載されている方法のいずれかに従って、式(3-I)の化合物及び/若しくは式(3)の化合物又はそれらの異性体を生成すること、並びに式(3-I)の化合物及び/若しくは式(3)の化合物又はそれらの異性体を重合することを含む、重合体の製造方法が提供される。

20

【0041】

<統合されたシステム>

他の態様では、アミド生成物及び/又はニトリル生成物、並びにそれらの前駆体の統合生産のためのシステムもまた本明細書に提供される。統合された方法について上述したように、アミド生成物及び/又はニトリル生成物は、エポキシド及び一酸化炭素から生じることができる。いくつかの変形例では、エポキシドは式(E)の化合物であり、それから生成される他の生成物は、ベータラク톤(式(1)の化合物など)、ヒドロキシプロパンアミド(式(2)の化合物など)、並びにアミド生成物及びニトリル生成物(式(3-I)及び(3)の化合物など)を含むことができる。

30

【0042】

図3を参照すると、システム100は、エポキシド及び一酸化炭素から式(3-I)の化合物及び/若しくは式(3)の化合物、又はそれらの異性体を生成するための例示的システムである。エポキシドのカルボニル化は、反応器101内で行われる。エポキシド102、一酸化炭素103、溶媒104及びカルボニル化触媒105は、反応器101に供給される。エポキシドは、カルボニル化触媒及び溶媒の存在下でのカルボニル化であり、式(1)の化合物、溶媒及びカルボニル化触媒を含むカルボニル化生成物流106を生成する。カルボニル化生成物流106は、カルボニル化触媒を除去するために、さらなる処理工程を受け得る。図3に示されるように、カルボニル化生成物流106は分離ユニット107に導かれ、分離ユニットはカルボニル化触媒108を分離し、式(1)の化合物及び溶媒を含む混合供給物流111を生じる。例えば、いくつかの変形例では、分離ユニット107は、ナノ濾過膜などの膜であることができる。回収されたカルボニル化触媒108は再利用され、システム100に再循環させることができる。溶媒を除去するために混合供給物流111のさらなる処理を必要とせずに、混合供給物流111は、反応器110に供給される。また、反応器110は、アンモニア112及び任意に塩基113を受け入れる。混合供給物流111中の式(1)の化合物は、ヒドロキシプロパンアミドに変換され、反応器110は、式(2)の化合物、溶媒及びアンモニア、並びに使用される場合は塩基を含むヒドロキシプロパンアミド流114を排出する。統合されたシステムは、混合供給物流111中の式(1)の化合物をヒドロキシプロパンアミド流114中の式(2)

40

50

の化合物に変換するために、任意の適切な温度でアンモニア 1 1 2 を反応器 1 1 0 に供給するように構成することができる。上記のいくつかの変形例では、システムは、- 1 0 0 ~ 約 3 5 の間、- 1 0 0 ~ 約 1 0 の間、- 1 0 0 ~ 約 0 の間、- 1 0 0 ~ 約 - 2 0 の間、- 1 0 0 ~ 約 - 5 0 の間、- 1 0 0 ~ 約 1 0 の間、- 1 0 0 ~ 約 0 の間、- 1 0 0 ~ 約 - 2 0 の間、又は - 1 0 0 ~ 約 - 5 0 の間の温度でアンモニアを提供するように構成することができる。いくつかの変形例では、このシステムは、混合供給物流 1 1 1 を反応器 1 1 0 内でアンモニア 1 1 2 に加えて、ヒドロキシプロパンアミド流 1 1 4 を生成するように構成される。いくつかの変形例では、混合供給物流は反応器内で過剰のアンモニアに加えらる。特定の変形例では、システムは、6 0 分 ~ 1 分、又は 3 0 分 ~ 5 分、3 0 分 ~ 約 1 5 分若しくは 1 5 分 ~ 5 分、又は約 6 0 分、約 3 0 分、約 1 5 分若しくは約 5 分にわたって混合供給物流をアンモニアに加えるように構成される。いくつかの実施形態では、システムは、一定の温度を維持するのに適した任意の速度で混合供給物流をアンモニアに加えるように構成される。いくつかの変形例では、反応器 1 1 0 は、液体形態のアンモニア 1 1 2 を受け入れるように構成される。他の変形例では、反応器 1 1 0 は、噴霧形態の混合供給物流 1 1 1 を受け入れるように構成される。上記のいくつかの変形例では、反応器は、混合供給物流を液体アンモニアの表面より上、液体アンモニアの表面より下、又はそれらの組み合わせで加えるように構成される。他の変形例では、反応器は混合供給物流を加えながら液体アンモニアを攪拌するように構成される。さらに他の変形例では、反応器は混合供給物流を液体アンモニアに加えながら混合供給物流を攪拌するように構成される。いくつかの変形例では、反応器 1 1 0 は、不活性な充填床を含む。いくつかの変形例では、気 - 液反応が不活性な充填床を通して起こり、ここでは、噴霧された混合供給物流及びアンモニアの向流が不活性な充填床を流れる。上記のいくつかの変形例では、アンモニアは気体の形態である。上記の他の変形例ではアンモニアは液体の形態である。他の変形例では、このシステムはさらに、混合供給物流とアンモニアとの組み合わせを等温的に制御するように構成された制御装置を含む。統合された方法に関して上述したように、この工程の反応条件を制御することによって、反応を推進して式 (2) の化合物を選択的に生成することができる。図 3 を再び参照すると、ヒドロキシプロパンアミド流 1 1 4 は反応器 1 2 0 に供給される。反応器 1 2 0 は、さらに脱水剤 1 2 3 を受け入れる。次いで、ヒドロキシプロパンアミドは、反応器 1 2 0 内で脱水されて、アミド生成物及び / 又はニトリル生成物を生成することができる。いくつかの変形例では、反応器 1 2 0 は連続充填床気相反応器を含む。さらに他の変形例では、反応器 1 2 0 は、多温度段階カラムを含む。いくつかの変形例では、反応器 1 2 0 は、約 3 8 0 ~ 約 3 9 0 の温度で操作される。図 3 に示されるようないくつかの変形例では、ヒドロキシプロパンアミド流 1 1 4 は、この段階で溶媒及び / 又はアンモニアを除去するためのさらなる処理を必要としないことを理解すべきである。むしろ、溶媒及び / 又はアンモニアは、統合されたシステムを通して持ち越され、図 3 に示されるように蒸留ユニット 1 2 2 内で除去され得る。図 3 に示される蒸留ユニット 1 2 2 は、反応器 1 2 0 に接続される。いくつかの変形例では、蒸留ユニット 1 2 2 は、反応器 1 2 0 の一部であってもよい。他の変形例では、蒸留ユニット 1 2 2 は、反応器 1 2 0 とは別のユニットであってもよく、アミド生成物及び / 又はニトリル生成物、溶媒、アンモニア、並びに他の成分を含む生成物流は、蒸留ユニット 1 2 2 に供給される。蒸留ユニット 1 2 2 は、生成された生成物及び反応器 1 2 0 中の成分を、式 (3 - I) の化合物又はその異性体、式 (3) の化合物又はその異性体、溶媒、及びアンモニアの 4 つの別々の流れ 1 2 4 ~ 1 2 7 に分離するように構成される。しかし、他の変形例では、蒸留ユニットは、反応器 1 2 0 から特定の成分を分離するように構成されていてもよいことを理解すべきである。例えば、1 つの変形例では、蒸留ユニットは、システムに存在する可能性のある溶媒及び / 又はアンモニアを分離せずに、式 (3 - I) の化合物及び / 若しくは式 (3) の化合物、又はそれらの異性体を分離することに焦点を当てる。

【 0 0 4 3 】

したがって、特定の態様では、エポキシド、一酸化炭素及び溶媒を受け入れ、カルボニ

10

20

30

40

50

ル化触媒の存在下でカルボニル化生成物流を生成するように構成された第1の反応器であって、カルボニル化生成物流は、ベータラクトン、溶媒、及びカルボニル化触媒を含む第1の反応器、カルボニル化生成物流を受け入れ、カルボニル化触媒の少なくとも一部を除去して混合供給物流を形成するように構成された分離ユニットであって、混合供給物流は、ベータラクトン及び溶媒を含む分離ユニット、混合供給物流及びアンモニアを受け入れ、ヒドロキシプロパンアミド流を生成するように構成された第2の反応器であって、ヒドロキシプロパンアミド流は、ヒドロキシプロパンアミド、溶媒、及びアンモニアを含む第2の反応器、及びヒドロキシプロパンアミド流及び脱水剤を受け入れ、生成物流を生成するように構成された第3の反応器であって、生成物流は、アミド生成物及び/又はニトリル生成物、溶媒、並びにアンモニアを含む第3の反応器を含む、統合されたシステムが提供される。

10

【0044】

いくつかの変形例では、統合されたシステムは、エポキシド流を排出するように構成されたエポキシド源、一酸化炭素流を排出するように構成された一酸化炭素源、溶媒流を排出するように構成された溶媒源、及びエポキシド、一酸化炭素、及び溶媒を受け入れるように構成された少なくとも1つの入口、及びカルボニル化触媒の存在下で生成された、ベータラクトン、溶媒、及びカルボニル化触媒を含む生成物流を排出する出口を含む第1の反応器、並びにカルボニル化生成物流を受け入れ、カルボニル化触媒の少なくとも一部を除去し、ベータラクトン及び溶媒を含む混合供給物流を生成するように構成された分離ユニット、並びにアンモニアを排出するように構成されたアンモニア源と、混合供給物流とアンモニアを受け入れるように構成された少なくとも1つの入口、及びヒドロキシプロパンアミド、溶媒及びアンモニアを含むヒドロキシプロパンアミド流を排出するように構成された出口を含む第2の反応器、並びにヒドロキシプロパンアミド流を受け入れるように構成された入口、及び脱水剤の存在下でアミド生成物及び/又はニトリル生成物、溶媒及びアンモニアを含む生成物流を生成するように構成された出口を含む第3の反応器を備える。

20

【0045】

図3は、カルボニル化生成物流からカルボニル化触媒を除去するための分離ユニット107を含む例示的システムを示すが、不均一カルボニル化触媒が使用される他の変形例では、このような分離ユニットは必要とされない場合がある。例えば、他の態様では、このシステムは、エポキシド、一酸化炭素及び溶媒を受け入れ、カルボニル化触媒の存在下で、ベータラクトン、溶媒及びカルボニル化触媒を含む混合供給物流を生成するように構成された第1の反応器、並びに混合供給物流及びアンモニアを受け入れ、ヒドロキシプロパンアミド、溶媒及びアンモニアを含むヒドロキシプロパンアミド流を生成するように構成された第2の反応器、並びにヒドロキシプロパンアミド流及び脱水剤を受け入れ、アミド生成物及び/又はニトリル生成物、溶媒及びアンモニアを含む生成物流を生成するように構成された第3の反応器を備える。

30

【0046】

さらに、図3は、脱水剤123を受け入れる反応器120を示すが、他の変形例では、脱水剤123は、反応器120、例えば、触媒床に収容されてもよいことが理解されるべきである。図3は、エポキシド及び一酸化炭素からアミド生成物及び/又はニトリル生成物を生成する例示的なシステムを示すが、他の変形例では、ベータラクトン及び/又はヒドロキシプロパンアミドを市販の供給源から得てもよいことを理解すべきである。図3に示された例示的システムの他の変形例もまた、意図される。例えば、混合供給物流は、1つの反応器中でアンモニア及び脱水剤と組み合わせられて、生成物流を生成することができる。図4を参照すると、システム200は、生成物流を生成するために1つの反応器内で混合供給物流をアンモニア及び脱水剤と組み合わせる、アミド生成物及び/又はニトリル生成物の統合生産のための例示的なシステムである。

40

【0047】

システム200は、その内部でエポキシドのカルボニル化が行われる反応器201を含

50

む。エポキシド 202、一酸化炭素 203、溶媒 204 及びカルボニル化触媒 205 は、反応器 201 に供給される。エポキシドは、カルボニル化触媒及び溶媒の存在下でのカルボニル化であり、式(1)の化合物、溶媒及びカルボニル化触媒を含むカルボニル化生成物流 206 を生成する。カルボニル化生成物流 206 は、カルボニル化触媒を除去するために、さらなる処理工程を受け得る。図 4 に示されるように、カルボニル化生成物流 206 は、分離ユニット 207 に導かれ、分離ユニットは、カルボニル化触媒 208 を分離し、式(1)の化合物及び溶媒を含む混合供給物流 211 を生じる。回収されたカルボニル化触媒 208 は再利用され、システム 200 に再循環させることができる。

【0048】

溶媒を除去するために混合供給物流 211 のさらなる処理を必要とせずに、混合供給物流 211 は、反応器 210 に供給される。また、反応器 210 は、アンモニア 212、脱水剤 213、及び任意に塩基 214 を受け入れる。次いで、ヒドロキシプロパンアミドは、反応器 210 内で脱水されて、アミド生成物及び/又はニトリル生成物を生成することができる。蒸留ユニット 216 は、反応器 210 の一部として統合されてもよく、又は反応器 210 から分離したユニットであってもよく、式(3-I)の化合物又はその異性体、式(3)の化合物又はその異性体、溶媒及びアンモニアの 4 つの別々の流れ 217 ~ 220 に分離する。しかし、他の変形例では、蒸留ユニットは、反応器 210 から特定の成分を分離するように構成されてもよい。例えば、1 つの変形例では、蒸留ユニットは、システムに存在する可能性のある溶媒及び/又はアンモニアを分離せずに、式(3-I)の化合物及び/若しくは式(3)の化合物、又はそれらの異性体を分離することに焦点を当てる。

【0049】

他の変形例では、アミド生成物及び/又はニトリル生成物へのヒドロキシプロパンアミドの変換にキャリアガスを使用することができる。したがって、特定の態様では、キャリアガス及び脱水剤と共にヒドロキシプロパンアミド流を受け入れ、式(3-I)の化合物及び/若しくは式(3)の化合物、又はそれらの異性体を含む生成物流を排出するように構成された反応器を含むシステムが提供される。いくつかの変形例では、キャリアガスはアンモニアを含む。他の変形例では、キャリアガスはアンモニア及び窒素を含む。いくつかの変形例では、生成物流はさらにアンモニア、水、又はそれらの組み合わせを含む。

【0050】

図 5 を参照すると、システム 300 は、アミド生成物及び/又はニトリル生成物の統合生産のための別の例示的なシステムである。システム 300 は、反応器 310 及び反応器 320 を含む。反応器 310 は、混合供給物流 311 及びアンモニア 312 を受け入れ、過剰のアンモニア、溶媒及び/又は軽質物質を含み得る流れ 313、及びヒドロキシプロパンアミド流 314 を排出する。反応容器 320 は、ヒドロキシプロパンアミド流 314 及びキャリアガス 323 を受け入れる。反応容器 320 は、脱水剤を含む(図 5 には描かれていない)。反応容器 320 は、生成物流 324 を排出する。いくつかの変形例では、生成物流 324 をさらに処理して、式(3-I)の化合物及び/又は式(3)の化合物を単離することができ、式(3-I)の化合物及び/又は式(3)の化合物は、本明細書に定義されているように、アンモニア若しくは水、又はそれらの任意の組み合わせである。

【0051】

本明細書のシステムに記載された反応容器は、任意の適切な温度及び/又は圧力で作動するように構成される。いくつかの変形例では、本明細書のシステムに記載された反応容器は、不活性ガスの陽圧下で該反応容器の内容物を維持するように装備される。いくつかの実施形態では、不活性ガスは窒素を含む。本明細書のシステムに記載された反応容器はガスをオフガス化するように装備される。いくつかの実施形態では、本明細書のシステムに記載された反応容器は、アンモニアをオフガス化するために装備される。本明細書のシステムに記載された反応容器は揮発性物質を除去するように装備される。いくつかの実施形態では、揮発性物質はアンモニア及び他のガスを含む。本明細書のシステムに記載された反応容器は、本明細書に記載された流れのいずれかを移動させるように装備される。い

10

20

30

40

50

いくつかの変形例では、反応容器は、本明細書のシステムに記載されているように、任意の他の反応容器からの流れを受け入れるように構成される。他の変形例では、反応容器は、本明細書のシステムに記載されているように、任意の他の反応容器に流れを排出するように構成される。いくつかの変形例では、反応容器は、下流プラント若しくは貯蔵装置又はそれらの任意の組み合わせへ流れを排出するように構成される。

【0052】

いくつかの変形例では、本明細書に記載されたシステムのいずれかは、連続方法で作動するように構成することができる。他の変形例では、本明細書に記載された反応システムのいずれかは、バッチ方法で作動するように構成することができる。他の変形例では、本明細書に記載された反応システムのいずれかは、半バッチ方法で作動するように構成することができる。他の変形例では、本明細書に記載された反応システムのいずれかは、半連続方法で作動するように構成することができる。いくつかの変形例では、本明細書のシステムに記載された反応器は、目的の反応に参与する試薬及び生成物を収容するのに適した任意の容器であることができる。反応器は、容器、槽、チャンパー、圧力容器、ウェル、又は固体、液体を収容することができる他の構造として構成され、ガス状反応混合物を収容するように密封されてもよい。反応器には、試薬を提供するための1つ以上の入口、並びに/又は中間体及び/又は生成物を除去するための出口が含まれる。反応器は独立したユニットであってもよいし、複数のユニットの配列の1つであってもよい。反応器の容積は、本発明の範囲内で変化し得る。反応容器の材料は、目的の反応の前、最中、後に、目的の反応に参与する試薬及び生成物を収容するのに適切なあらゆる材料であることができる。反応器には、目的の反応に参与する試薬及び生成物に熱を与える手段が含まれていてもよい。そのような手段としては、加熱ジャケット、加熱コイル、加熱管若しくは熱交換器、又はそれらの任意の組み合わせの使用が挙げられる。反応器には、目的の反応に参与する試薬及び生成物を混合するための手段が含まれていてもよい。このような手段には、機械的攪拌器の使用が挙げられる。機械的攪拌機の例としては、軸流羽根車及び半径方向羽根車が挙げられる。

【0053】

統合された方法及びシステムの様々な態様を、カルボニル化生成物流、混合供給物流、ヒドロキシプロパンアミド流、及び生成物流をはじめとして、以下でさらに詳細に検討する。また、統合された方法を用いて生成することができるアクリルアミド化合物及びアクリロニトリル化合物及び他の化合物、並びにそれらの生成で利用することができるアミド、ラクトン、溶媒、脱水剤、及び様々な他の成分についても以下で検討する。

【0054】

<カルボニル化生成物流>

カルボニル化生成物流は、カルボニル化触媒及び溶媒の存在下でのエポキシドのカルボニル化から生じる生成物である。カルボニル化反応には、任意の適切な方法及び条件を用いることができる。例えば、WO2013/063191号及びWO2016/130977号を参照されたい。いくつかの実施形態では、カルボニル化触媒は、金属カルボニル部分と配位した金属ポルフィリン部分を含む。いくつかの変形例では、金属ポルフィリン部分は置換されていてもよいポルフィリンを含む。他の変形例では、金属ポルフィリン部分は置換されていてもよいテトラフェニルポルフィリンを含む。他の実施形態では、カルボニル化触媒は、金属カルボニル部分と配位した金属サレン部分を含む。いくつかの変形例では、金属サレン部分は置換されていてもよいサレンを含む。さらに他の変形例では、金属ポルフィリン部分はアルミニウム又はクロムを含む。さらに他の変形例では、金属ポルフィリン部分はアルミニウム(III)又はクロム(III)を含む。さらに他の変形例では、金属サレン部分はアルミニウム又はクロムを含む。さらに他の変形例では、金属サレン部分はアルミニウム(III)又はクロム(III)を含む。いくつかの実施形態では、金属カルボニル部分は、周期表の第5族、第7族、又は第9族の任意の金属のモノアニオン性カルボニル錯体を含む。他の実施形態では、金属カルボニル部分は、周期表の第4族又は第8属の任意の金属のジアニオン性カルボニル錯体を含む。金属カルボニル部

10

20

30

40

50

分がジアニオン性である場合、典型的には、各ジアニオン性金属カルボニル部分と配位した2つの金属ポルフィリン又は2つの金属サレン部分が存在するであろうことを理解すべきである。いくつかの変形例では、金属カルボニル部分はコバルトを含む。他の変形例では、金属カルボニル部分はマンガンを含む。さらに他の変形例では、金属カルボニル部分はロジウムを含む。いくつかの実施形態では、金属カルボニル部分は、 $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ 、 $[\text{Ti}(\text{CO})_6]^{2-}$ 、 $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ 、 $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^-$ 、 $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Ru}(\text{CO})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Os}(\text{CO})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]^{2-}$ 、 $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{2-}$ 、 $[\text{Tc}(\text{CO})_5]^-$ 、 $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$ 若しくは $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ 、又はそれらの任意の組み合わせを含む。他の変形例では、金属カルボニル部分は $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ を含む。

10

【0055】

上記の他の変形例では、カルボニル化触媒は、本明細書に記載されたシステム及び方法で使用される1種以上の溶媒とさらに配位され得る。1つの変形例では、カルボニル化触媒はさらにTHFを含む。特定の変形例では、THFは金属ポルフィリン部分のアルミニウム又はクロムに配位する。他の変形例では、THFは金属ポルフィリン部分のアルミニウムに配位する。他の変形例では、少なくとも1つのTHFが金属ポルフィリン部分のアルミニウムに配位する。特定の変形例では、THFは金属サレン部分のアルミニウム又はクロムに配位する。他の変形例では、THFは金属サレン部分のアルミニウムに配位する。他の変形例では、少なくとも1つのTHFは金属サレン部分のアルミニウムに配位する。

【0056】

20

また、任意の適切なカルボニル化触媒を使用することができる。例えば、WO2016/015019号及びWO2012/158573号を参照されたい。カルボニル化触媒は均一であっても不均一であってもよい。カルボニル化触媒が均一であるいくつかの実施形態では、得られるカルボニル化生成物流は、式(1)の化合物及び使用されるカルボニル化反応溶媒に加えて、カルボニル化触媒を含む。この方法は、図1に示されるように、カルボニル化生成物流中のカルボニル化触媒の少なくとも一部、又は全てを除去するための分離工程をさらに必要とする場合がある。カルボニル化生成物流からカルボニル化触媒を除去又は単離するための任意の適切な方法又は技術を使用することができる。例えば、ナノ濾過膜などの膜を使用することができる。カルボニル化触媒は、カルボニル化反応にさらに使用するために、カルボニル化反応器に再循環させてもよい。カルボニル化触媒が不均一である(例えば、カルボニル化反応器内の固定床に存在する)他の実施形態では、カルボニル化触媒は、得られたカルボニル化生成物中に存在しないことがあり、カルボニル化触媒を除去するために追加の分離工程は必要とされない可能性がある。任意の適切なカルボニル化反応溶媒を使用することができる。例えば、WO2016/130977号を参照されたい。いくつかの変形例では、溶媒は極性溶媒を含む。他の変形例では、溶媒はエーテルを含む。1つの変形例では、溶媒はテトラヒドロフランを含む。

30

【0057】

本明細書に記載された統合された方法及びシステムは、ヒドロキシプロパンアミドを生成するために使用される供給物流からの溶媒の除去を必要としない。実際、その溶媒は統合された方法を通して持ち越され得、アミド生成物及び/又はニトリル生成物を含む最終生成流から除去され得る(例えば、図1及び2の例示的な反応スキームでは、流れ4を生成することを参照されたい)。

40

【0058】

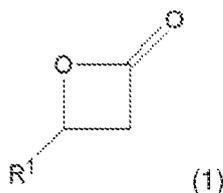
<混合供給物流>

例えば、図1に示すような混合供給物流は、カルボニル化触媒を除去するためにカルボニル化流を処理することから得られる。いくつかの実施形態では、混合供給物流は、式(1)の化合物などのベータラクトン及び溶媒を含む。いくつかの変形例では、式(1)の化合物は以下のものであり、

【0059】

50

【化 1 1】



式中、 R^1 はH、アルキル、アルケニル、シクロアルキル、又はアリールである。いくつかの実施形態では、 R^1 はH又はアルキルである。

【0060】

しかし、不均一カルボニル化触媒が使用される統合された方法の実施形態では、カルボニル化触媒を除去するための上述の処理工程は必要とされない場合があることを理解すべきである。上述のように、溶媒は統合された方法を通して持ち越され得、アミド生成物及び/又はニトリル生成物を含む最終生成物流から除去されてもよい(例えば、図1及び2の例示的な反応スキームでは、流れ4を生成することを参照されたい)。混合供給物流中に存在する溶媒を用いて、いくつかの実施形態では、混合供給物流は均質である。他の実施形態では、式(1)の化合物は、混合供給物流に少なくとも部分的に可溶である。他の実施形態では、式(1)の化合物は、混合供給物流に可溶である。いくつかの変形例では、式(1)の化合物は、本明細書に記載された全ての操作温度で混合供給物流に可溶である。

【0061】

<ヒドロキシプロパンアミド流>

ヒドロキシプロパンアミド流は、例えば、図1に示されるように、本明細書に記載される混合供給物流をアンモニアと反応させて、ヒドロキシプロパンアミドを生成することから得ることができる。式(2)の化合物は以下のものであることができ、

【0062】

【化 1 2】



式中、 R^1 はH、アルキル、アルケニル、シクロアルキル、又はアリールである。いくつかの実施形態では、 R^1 はH又はアルキルである。

【0063】

したがって、いくつかの実施形態では、ヒドロキシプロパンアミド流は、式(2)の化合物、溶媒及びアンモニアを含む。図1の例示的な反応スキームに示されるように、このようなヒドロキシプロパンアミド流がエポキシドのカルボニル化から生じる場合、溶媒及びアンモニアは、ヒドロキシプロパンアミド流中に存在することがある。いくつかの実施形態では、そのような溶媒及びアンモニアは、統合された方法を通して持ち越され得、アミド生成物及び/又はニトリル生成物を含む最終生成物流から除去されてもよい(例えば、図1の例示的な反応スキームでは、流れ4を生成することを参照されたい)。統合されたシステム及び方法の他の変形例では、ヒドロキシプロパンアミド流は、溶媒及び/又はその中に存在するアンモニアの少なくとも一部を除去するためにさらなる処理を受けることができる。

【0064】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載されたヒドロキシプロパンアミド流のいずれかは、式(2-I)の化合物などのヒドロキシプロパンアミド及び/又はオリゴマーなどの追加の生成物をさらに含む。いくつかの変形例では、式(2-I)の化合物は以下のものであり、

10

20

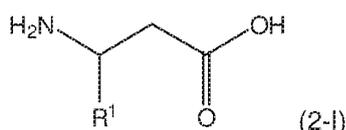
30

40

50

【 0 0 6 5 】

【 化 1 3 】



式中、 R^1 はH、アルキル、アルケニル、シクロアルキル、又はアリールである。いくつかの実施形態では、 R^1 はH又はアルキルである。例えば、いくつかの変形例では、 R^1 はHであり、式(2-I)の化合物はベータ-アラニンである。

10

【 0 0 6 6 】

いくつかの実施形態では、ヒドロキシプロパンアミド流は、100:1~約1:1の間、100:1~約10:1の間、若しくは100:1~約50:1の間、又は約100:1、約50:1、又は約10:1の式(2)の化合物対追加の生成物のモル比を有する。いくつかの変形例では、ヒドロキシプロパンアミド流は、微量の追加の生成物を含む。他の変形例では、ヒドロキシプロパンアミド流は実質的に追加の生成物を含まない。1つの変形例では、「実質的に追加の生成物を含まない」とは、1%未満(w/w)、5%未満(w/w)、10%未満(w/w)、15%未満(w/w)又は20%未満の、該流れ中に存在する追加の生成物を意味する。他の変形例では、「実質的に追加の生成物を含まない」とは、20重量%(w/w)までの、該流れ中に存在する追加の生成物を意味する。

いくつかの変形例では、ヒドロキシプロパンアミド流は、100:1~約1:1の間、100:1~約10:1の間、若しくは100:1~約50:1の間、又は約100:1、約50:1若しくは約10:1の式(2)の化合物対ベータ-アラニンのモル比を有する。いくつかの実施形態では、ヒドロキシプロパンアミド流は微量のベータ-アラニンを含む。他の実施形態では、ヒドロキシプロパンアミド流は実質的にベータ-アラニンを含まない。1つの変形例では、「実質的にベータ-アラニンを含まない」とは、1%未満(w/w)、5%未満(w/w)、10%未満(w/w)、15%未満(w/w)又は20%未満の、該流れ中に存在するベータ-アラニンを意味する。いくつかの変形例では、ヒドロキシプロパンアミド流は、100:1~約1:1の間、100:1~約10:1の間、若しくは100:1~約50:1の間、又は約100:1、約50:1若しくは約10:1の式(2)の化合物対オリゴマーのモル比を有する。いくつかの実施形態では、ヒドロキシプロパンアミド流は微量のオリゴマーを含む。他の実施形態では、ヒドロキシプロパンアミド流は、実質的にオリゴマーを含まない。1つの変形例では、「実質的にオリゴマーを含まない」とは、1%未満(w/w)、5%未満(w/w)、10%未満(w/w)、15%未満(w/w)又は20%未満の、該流れ中に存在するオリゴマーを意味する。他の変形例では、「実質的にオリゴマーを含まない」とは、20重量%(w/w)までの、該流れ中に存在するオリゴマーを意味する。

20

30

【 0 0 6 7 】

いくつかの実施形態では、ヒドロキシプロパンアミド流は、式(2-I)の化合物及び/又はオリゴマーなどの追加の生成物をヒドロキシプロパンアミド流から除去又は単離するために処理される。いくつかの実施形態では、ヒドロキシプロパンアミド流は均質である。他の実施形態では、式(2)の化合物は、ヒドロキシプロパンアミド流に少なくとも部分的に可溶である。さらに他の実施形態では、式(2)の化合物はヒドロキシプロパンアミド流に可溶である。いくつかの変形例では、式(2)の化合物は、本明細書に記載された全ての操作温度でヒドロキシプロパンアミド流に可溶である。上述のように、ヒドロキシプロパンアミド流は、本明細書に記載された混合供給物流から得られ得るので、混合供給物流を生成するための反応に存在する任意の追加の成分が、ヒドロキシプロパンアミド流に持ち越されることがある。例えば、統合された方法のいくつかの実施形態では、混合供給物流及びアンモニア(例えば、無水アンモニアを含む)を塩基とさらに組み合わせ、ヒドロキシプロパンアミドを生成することができる。このような実施形態では、ヒド

40

50

ロキシプロパンアミド流は、上記のような他の成分に加えて、塩基をさらに含むであろう。塩基がヒドロキシプロパンアミド流中に存在する場合、統合された方法は、アミド生成物及び/又はニトリル生成物を生成するための脱水反応の前に、塩基の少なくとも一部を除去する追加の工程をさらに含むことができる。

【0068】

別の変形例では、キャリアガスをヒドロキシプロパンアミド流に加えてもよく、又はキャリアガスをアミド生成物及び/若しくはニトリル生成物を生成するための反応中でヒドロキシプロパンアミド流と組み合わせてもよい。例えば、1つの態様では、ヒドロキシプロパンアミド流を不均一脱水剤と接触させて、生成物流（本明細書に記載される）を生成することを含む方法であって、ヒドロキシプロパンアミド流は式（2）の溶融した化合物（本明細書に記載される）及びキャリアガスを含む方法が提供される。別の態様では、ヒドロキシプロパンアミド流及びキャリアガスを不均一脱水剤と接触させて、生成物流（本明細書に記載される）を生成することを含む方法であって、ヒドロキシプロパンアミド流は式（2）の溶融した化合物を含む方法が提供される。上記の態様のいくつかの変形例では、ヒドロキシプロパンアミド流はさらにアンモニア及び/又は気化された溶媒を含む。別の変形例では、ヒドロキシプロパンアミド流は、アンモニアをさらに含み、気化された溶媒とさらに組み合わせられる。統合された方法の特定の実施形態では、ヒドロキシプロパンアミド流は形成されない、及び/又は単離されないことがあることを理解すべきである。例えば、図2を再び参照すると、混合供給物流がアンモニア及び脱水反応と一緒に、又は1つの反応容器中で反応してアミド生成物及び/又はニトリル生成物を生成する場合、ヒドロキシプロパンアミド流は生成及び/又は単離されないことがある。

10

20

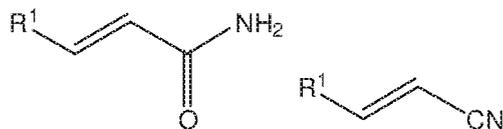
【0069】

<生成物流>

生成物流はヒドロキシプロパンアミドから生成されたアミド生成物及び/又はニトリル生成物を含む。いくつかの変形例では、生成物は不飽和ニトリル化合物又は不飽和アミド化合物である。生成物は式（3-I）の化合物及び/又は式（3）の化合物又はそれらの異性体に相当することができる。

【0070】

【化14】



30

（3-I）又は式（3）

式中、R¹はH、アルキル、アルケニル、シクロアルキル、又はアリアルである。いくつかの実施形態では、R¹はH又はアルキルである。したがって、いくつかの実施形態では、生成物流は、式（3-I）の化合物又はその異性体、式（3）の化合物又はその異性体、溶媒、及びアンモニアを含む。図1及び2の例示的な反応スキームに示されているように、このような生成物流がエポキシドのカルボニル化から生じる場合、溶媒及びアンモニアは生成物流中に存在することがある。いくつかの実施形態では、そのような溶媒及びアンモニアは、統合された方法を通して持ち越され得、その後生成物流から除去することができる。

40

【0071】

いくつかの変形例では、統合された方法は、さらに、生成物流の1種以上の成分を分離することを含む。任意の適切な方法を用いて、生成物流中の成分を分離することができる。例えば、1つの変形例では、蒸留を使用することができる。例えば、1つの変形例では、統合された方法は、式（3-I）の化合物及び/若しくは式（3）の化合物、又はそれらの異性体を単離することをさらに含む。アミド生成物及び/又はニトリル生成物を単離する以外に、生成物流中に存在する1種以上の他の成分を単離し、回収することもできる

50

。例えば、特定の変形例では、この方法はさらにアンモニア及び/又は溶媒を単離することを含む。そのような回収されたアンモニア及び/又は溶媒は、本明細書に記載された方法又はシステムのいずれかで再利用することができる。上述のように、生成物流は、本明細書に記載された混合供給物流から得られ得るので、混合供給物流を生成するための反応に存在する任意の追加の成分が、生成物流に持ち越され得る。例えば、統合された方法のいくつかの実施形態では、混合供給物流及びアンモニア（例えば、無水アンモニアを含む）を塩基とさらに組み合わせて、ヒドロキシプロパンアミドを生成することができる。このような実施形態では、ヒドロキシプロパンアミド流は、上記のような他の成分に加えて、塩基をさらに含むであろう。ヒドロキシプロパンアミド流に存在する塩基が脱水反応の前に除去されない場合、生成物流にも塩基が含まれる。したがって、生成物流中に塩基が存在するいくつかの変形例では、生成物流は、塩基を単離し、回収するためにさらなる処理を受けてもよい。このような回収された塩基は、本明細書に記載された方法又はシステムのいずれかで再利用することができる。同様に、上述のように、アミド生成物及び/又はニトリル生成物へのヒドロキシプロパンアミドの変換にキャリアガスが存在する場合、キャリアガスも生成物流中に存在することがある。キャリアガスが生成物流中に存在する場合、生成物流は、キャリアガスを単離し、回収するためにさらなる処理を受けてもよい。このように回収されたキャリアガスは、本明細書に記載された方法又はシステムのいずれかで再利用することができる。

10

【0072】

<アクリロニトリル化合物及び他のニトリル化合物>

20

いくつかの実施形態では、本明細書の方法に従って生成されるアクリロニトリル化合物及び他のニトリル化合物は式(3)の化合物又はその異性体である。

【0073】

【化15】



式中、 R^1 はH、アルキル、アルケニル、シクロアルキル、又はアリールである。「アルキル」とは、モノラジカル(monoradical)の非分枝又は分枝の飽和炭化水素鎖を意味する。いくつかの実施形態では、アルキルは、1~10個の炭素原子(すなわち、 C_{1-10} アルキル)、1~9個の炭素原子(すなわち、 C_{1-9} アルキル)、1~8個の炭素原子(すなわち、 C_{1-8} アルキル)、1~7個の炭素原子(すなわち、 C_{1-7} アルキル)、1~6個の炭素原子(すなわち、 C_{1-6} アルキル)、1~5個の炭素原子(すなわち、 C_{1-5} アルキル)、1~4個の炭素原子(すなわち、 C_{1-4} アルキル)、1~3個の炭素原子(すなわち、 C_{1-3} アルキル)、又は1~2個の炭素原子(すなわち、 C_{1-2} アルキル)を有する。アルキルの例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ペンチル、2-ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、ヘキシル、2-ヘキシル、3-ヘキシル、3-メチルペンチルなどが挙げられる。特定の数の炭素原子を有するアルキル残基が命名される場合には、その数の炭素原子を有する全ての幾何異性体が包含され得る。したがって、例えば、「ブチル」は、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、イソブチル及び*t*-ブチルを含み得、「プロピル」は、*n*-プロピル及びイソプロピルを含み得る。さらに、値の範囲が列挙される場合には、その範囲内の各値及び下位の範囲を包含することが意図されることを理解すべきである。例えば、「 C_{1-6} アルキル」(これは1~6Cアルキル、 C_1 ~ C_6 アルキル又は C_{1-6} アルキルとも呼ばれることがある)は、 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 、 C_6 、 C_{1-6} 、 C_{1-5} 、 C_{1-4} 、 C_{1-3} 、 C_{1-2} 、 C_{2-6} 、 C_{2-5} 、 C_{2-4} 、 C_{2-3} 、 C_{3-6} 、 C_{3-5} 、 C_{3-4} 、 C_{4-6} 、 C_{4-5} 及び C_{5-6} アルキルを含むことが意図される。「アルケニル」は、オレフィン性不飽和の少なくとも1つの部位を有する(すなわち、式 $C=C$ の少なくとも1つの部分を有する)不飽和直鎖又は分枝の一価の炭化水素鎖又はその組み合わせを意味する。いくつかの実施形態では、アルケニルは2~10個の炭

30

40

50

素原子を有する（すなわち、 $C_2 \sim 10$ アルケニル）。アルケニル基は、「シス」若しくは「トランス」立体配置、又は「E」若しくは「Z」立体配置であることができる。アルケニルの例としては、エテニル、アリル、プロパ-1-エニル、プロパ-2-エニル、2-メチルプロパ-1-エニル、ブタ-1-エニル、ブタ-2-エニル、ブタ-3-エニル、それらの異性体などが挙げられる。「シクロアルキル」は、環状炭素原子を介して結合している炭素環非芳香族基を意味する。シクロアルキルの例としては、シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。「アリール」は、単一の環、又は多数の縮合環を有する環系を有する6~18個の環状炭素原子の一価の芳香族炭素環基を指す。アリールの例としては、フェニル、ナフチルなどが挙げられる。いくつかの変形例では、 R^1 のアルキル、アルケニル、シクロアルキル、又はアリールは置換されていてもよい。「置換されていてもよい」という用語は、特定の基が置換されていないか、又は1つ以上の置換基で置換されていることを意味する。特定の変形例では、任意の置換基は、ハロ、 $-OSO_2R_2$ 、 $-OSiR_4$ 、 $-OR$ 、 $C=CR_2$ 、 $-R$ 、 $-OC(O)R$ 、 $-C(O)OR$ 、及び $C(O)NR_2$ を含むことができ、Rは、独立して、H、置換されていてもよいアルキル、置換されていてもよいアルケニル、又は置換されていてもよいアリールである。いくつかの実施形態では、Rは、独立して、非置換アルキル、非置換アルケニル、又は非置換アリールである。いくつかの実施形態では、Rは、独立して、H、メチル(Me)、エチル(Et)、プロピル(Pr)、ブチル(Bu)、ベンジル(Bn)、アリル、フェニル(Ph)、又はハロアルキルである。特定の実施形態では、置換基としては、F、Cl、 $-OSO_2Me$ 、 $-OTBS$ （「TBS」はtert-ブチル（ジメチル）シリルである）、 $-OMOM$ （「MOM」は、メトキシメチルアセタールである）、 $-OMe$ 、 $-OEt$ 、 $-OiPr$ 、 $-OPh$ 、 $-OCH_2CHCH_2$ 、 $-OBn$ 、 $-OCH_2$ （フリル）、 $-OCF_2CHF_2$ 、 $-C=CH_2$ 、 $-OC(O)Me$ 、 $-OC(O)nPr$ 、 $-OC(O)Ph$ 、 $-OC(O)C(Me)CH_2$ 、 $-C(O)OMe$ 、 $-C(O)OnPr$ 、 $-C(O)NMe_2$ 、 $-CN$ 、 $-Ph$ 、 $-C_6F_5$ 、 $-C_6H_4OMe$ 、及び $-OH$ を挙げることができる。特定の実施形態では、 R^1 はH又はアルキルである。いくつかの変形例では、 R^1 はHであり、以下の式(3)の化合物は以下のものに相当し、

【0074】

【化16】



当該技術分野ではアクリロニトリルとしても知られている。他の変形例では、 R^1 はアルキルである。特定の変形例では、 R^1 は $C_1 \sim 6$ アルキルである。1つの変形例では、 R^1 はメチル又はエチルである。 R^1 がメチルの場合、式(3)の化合物は、以下のもの又はその異性体（当該技術分野ではクロトノニトリルとしても知られている）である。

【0075】

【化17】



R^1 がエチルの場合、式(3)の化合物は、以下のもの又はその異性体（当該技術分野では2-ペンテンニトリルとしても知られている）である。

【0076】

【化18】



【0077】

10

20

30

40

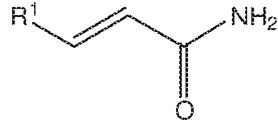
50

< アクリルアミド及び他のアミド >

いくつかの実施形態では、アクリルアミド又は他のアミドを用いて、アクリロニトリル化合物及び他のニトリル化合物を生成することができる。いくつかの変形例では、そのようなアミドは式(3-I)に相当する。

【0078】

【化19】



10

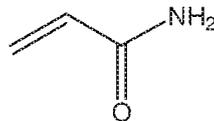
式中、R¹は、H、アルキル、アルケニル、シクロアルキル、又はアールである。特定の実施形態では、R¹はH又はアルキルである。

【0079】

いくつかの変形例では、R¹はHであり、化合物は式(3-I)に相当し、アクリルアミドとしても知られている。

【0080】

【化20】

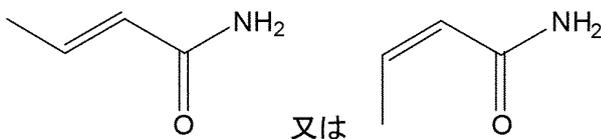


20

他の変形例では、R¹はアルキルである。特定の変形例では、R¹はC₁-6アルキルである。1つの変形例では、R¹はメチル又はエチルである。R¹がメチルの場合、式(3-I)の化合物は以下のものである(当該技術分野では「ブタ-2-エナミド」としても知られている)。

【0081】

【化21】

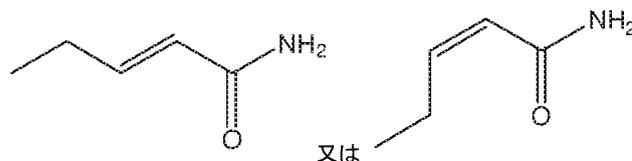


30

R¹がエチルの場合、式(2)の化合物は以下のものである(当該技術分野では「ペンタ-2-エナミド」としても知られている)。

【0082】

【化22】



40

式(3-I)の化合物又はそれらの異性体を用いて、式(3)の化合物又はその異性体を生成する場合、式(3-I)のR¹は式(3)について定義された通りであることを一般に理解すべきである。アクリルアミド及び式(3-I)の化合物などの他のアミドは、本明細書に記載された方法、又は任意の市販の供給源から得られるか、又は当該技術分野で知られた方法に従って生成することができる。特定の態様では、本明細書の方法に従って

50

生成された式(3-I)の化合物を単離することができる。いくつかの変形例では、本明細書の方法に従って生成された式(3-I)の化合物は単離され、精製され得る。本明細書の方法に従って生成された式(3-1)の化合物を単離することができる。

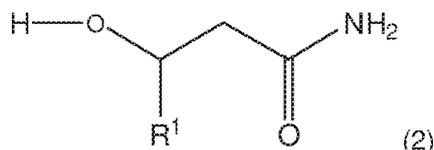
【0083】

<ベータヒドロキシアミド及び他のヒドロキシアミド>

いくつかの実施形態では、本明細書の方法に従ってアクリロニトリル化合物及び他のニトリル化合物を生成するために使用することができるベータ-ヒドロキシアミド及び他のヒドロキシアミドは、式(2)の化合物である。

【0084】

【化23】

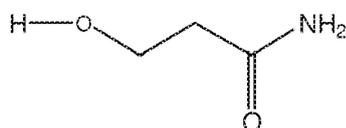


10

式中、R¹は、H、アルキル、アルケニル、シクロアルキル、又はアリアルである。特定の実施形態では、R¹はH又はアルキルである。いくつかの変形例では、R¹はHであり、式(2)の化合物は以下のもの(又は3-ヒドロキシプロパンアミド)である。

【0085】

【化24】

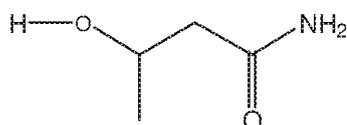


20

他の変形例では、R¹はアルキルである。特定の変形例では、R¹はC₁-6アルキルである。1つの変形例では、R¹はメチル又はエチルである。R¹がメチルの場合、式(2)の化合物は以下のもの(又は3-ヒドロキシブタンアミド)である。

【0086】

【化25】

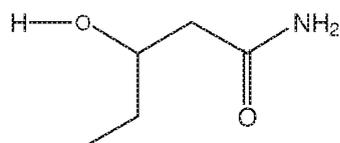


30

R¹がエチルの場合、式(2)の化合物は以下のもの(又は3-ヒドロキシペンタンアミド)である。

【0087】

【化26】



40

【0088】

式(2)の化合物を用いて式(3)の化合物又はその異性体を生成する場合、式(2)のR¹は式(3)について定義された通りであることを一般に理解すべきである。ベータ-ヒドロキシアミド、及び式(2)の化合物のような他のアミドは、本明細書に記載された方法、又は任意の市販の供給源から得ることができ、又は当技術分野で知られている任

50

意の方法に従って生成することができる。特定の態様では、本明細書の方法に従って生成される式(2)の化合物を単離することができる。いくつかの変形例では、本明細書の方法に従って生成される式(2)の化合物を単離し、精製することができる。本明細書の方法に従って生成された式(2)の化合物を単離することができる。

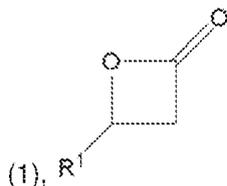
【0089】

<ベータ-ラクトン及び他のラクトン>

いくつかの実施形態では、ベータ-ラクトンは、本明細書の方法に従ってベータ-ヒドロキシアミド、アクリルアミド、アクリロニトリル及び他の化合物を生成するために使用され得る。特定の実施形態では、ベータ-ラクトンは式(1)の化合物である。

【0090】

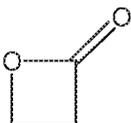
【化27】



式中、R¹は、H、アルキル、アルケニル、シクロアルキル、又はアリアルである。特定の実施形態では、R¹はH又はアルキルである。いくつかの変形例では、R¹はHであり、式(1)の化合物は、当該技術分野における以下のものである(ベータ-プロピオラクトンとしても知られている)。

【0091】

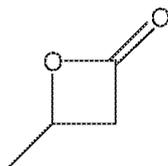
【化28】



他の変形例では、R¹はアルキルである。特定の变形例では、R¹はC₁~₆アルキルである。1つの変形例では、R¹はメチル又はエチルである。R¹がメチルである場合、式(1)の化合物は以下のものである(当該技術分野ではベータ-ブチロラクトンとしても知られている)。

【0092】

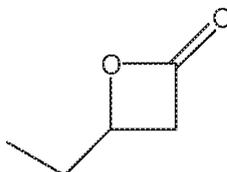
【化29】



R¹がエチルである場合、式(1)の化合物は以下のものである(当該技術分野ではベータ-バレロラクトンとしても知られている)。

【0093】

【化30】



10

20

30

40

50

【 0 0 9 4 】

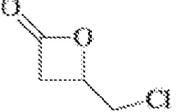
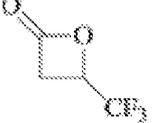
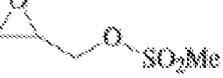
式(1)の化合物のようなベータ-ラク톤は、任意の市販の供給源から得ることができるか、又は当該技術分野で知られている任意の方法に従って生成することができる。例えば、適切な条件下でエチレンオキシド及び一酸化炭素を反応させてベータ-プロピオラク톤を得ることができる。いくつかの変形例では、アミド生成物及び/又はニトリル生成物は、以下の表AのB欄に提供されるベータ-ラク톤のいずれかから生成され得る。表Aに示すように、B欄中のこのようなベータ-ラク톤は、該表のA欄の対応するエポキシドから生成することができる。

【 0 0 9 5 】

【表1】

10

表A.

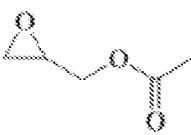
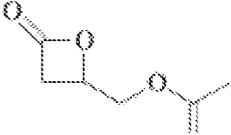
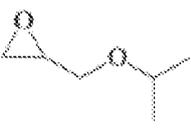
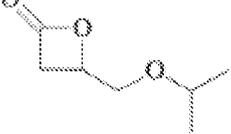
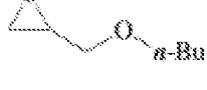
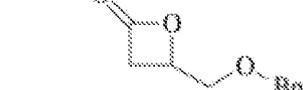
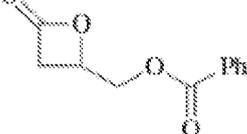
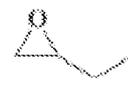
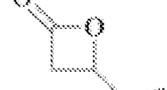
A欄	B欄
	
	 及び/又は
	
	
	
	
	

20

30

40

50

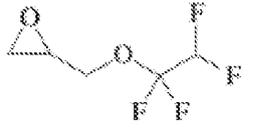
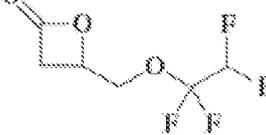
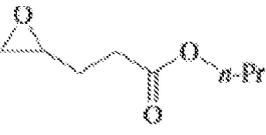
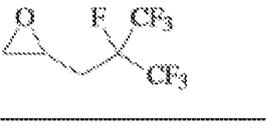
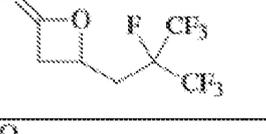
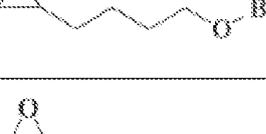
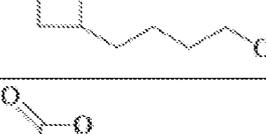
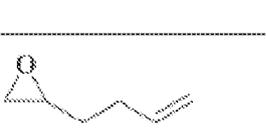
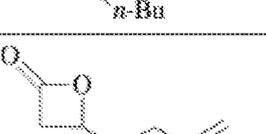
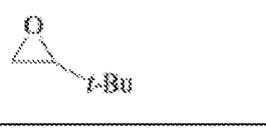
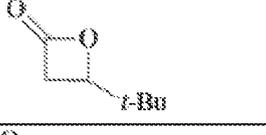
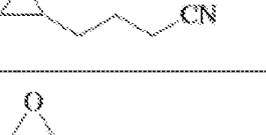
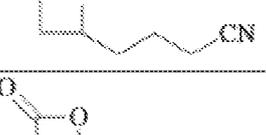
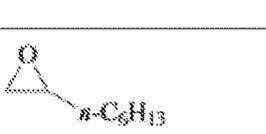
10

20

30

40

50

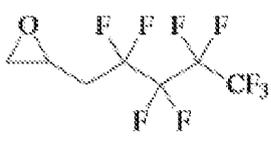
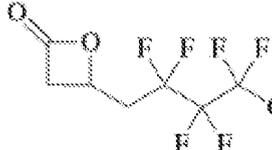
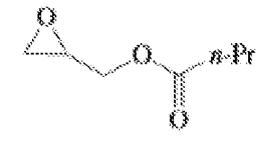
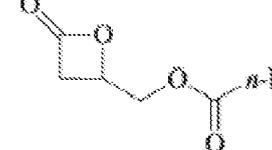
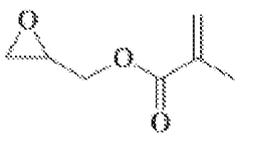
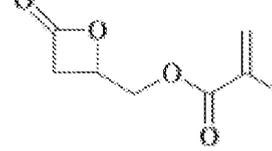
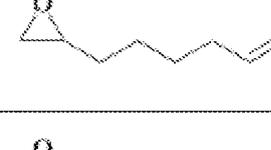
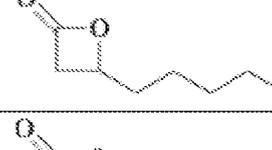
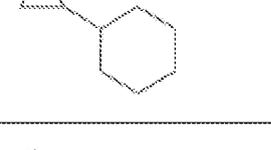
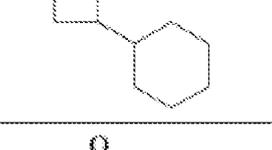
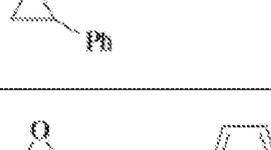
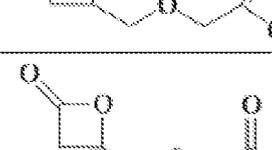
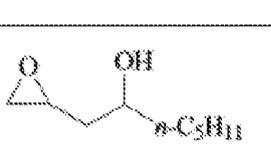
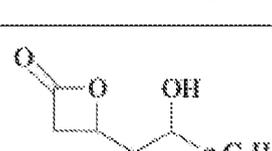
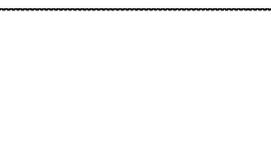
10

20

30

40

50

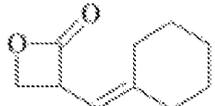
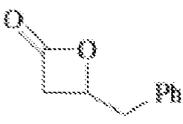
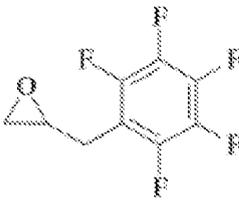
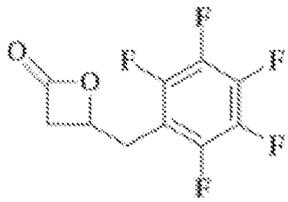
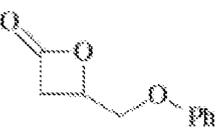
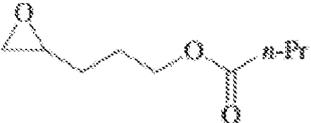
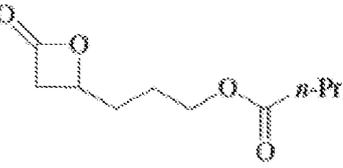
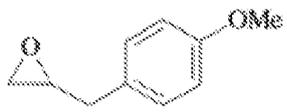
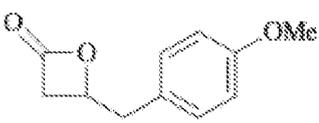
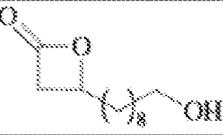
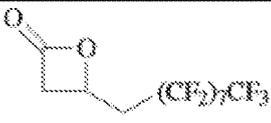
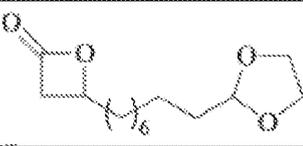
10

20

30

40

50

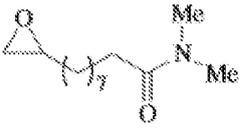
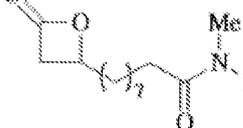
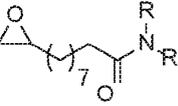
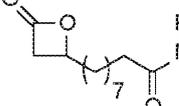
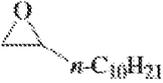
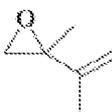
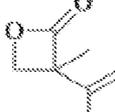
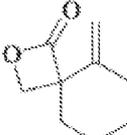
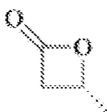
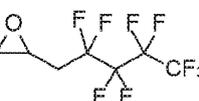
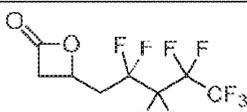
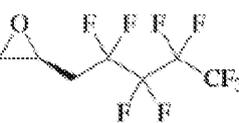
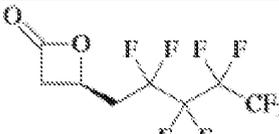
10

20

30

40

50

	
	
	
	 及び/又は 
	
	
	
	
	

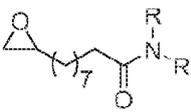
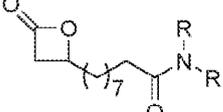
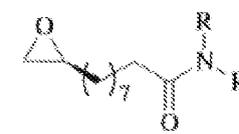
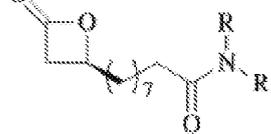
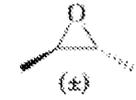
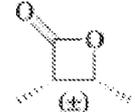
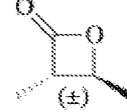
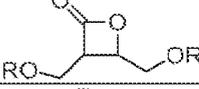
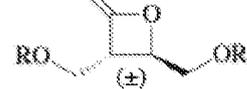
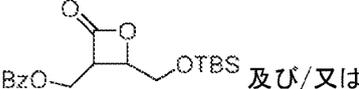
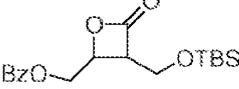
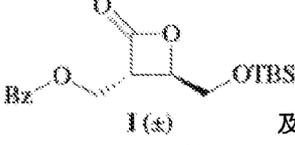
10

20

30

40

50

	
	
	
	
	
	
	
	 及び/又は 
	 I (±) 及び/又は  II (±)

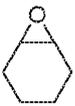
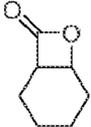
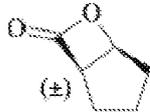
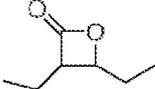
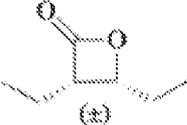
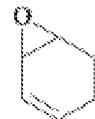
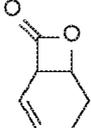
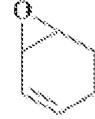
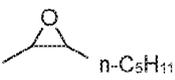
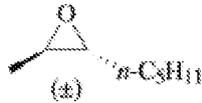
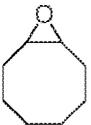
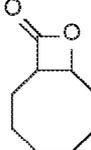
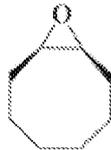
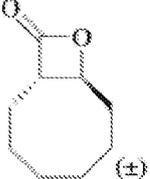
10

20

30

40

50

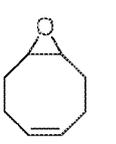
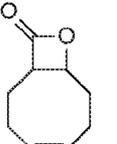
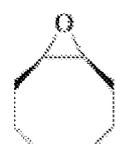
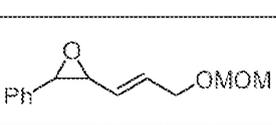
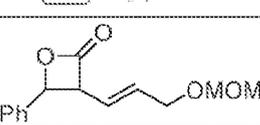
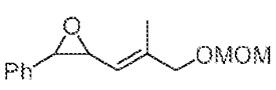
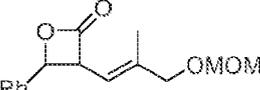
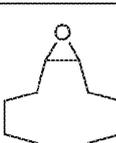
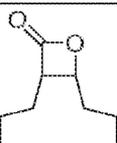
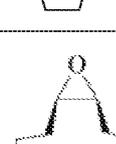
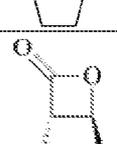
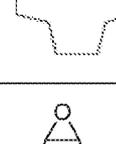
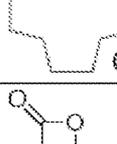
10

20

30

40

50

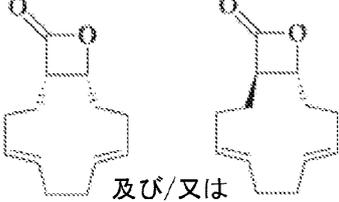
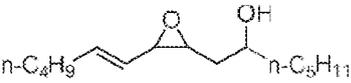
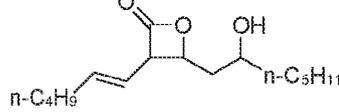
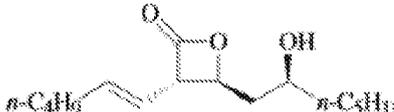
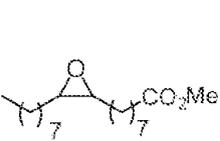
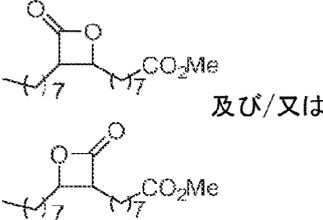
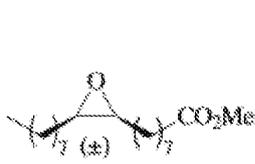
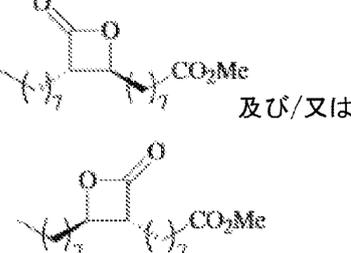
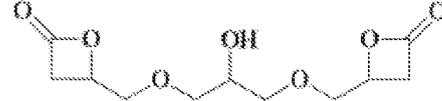
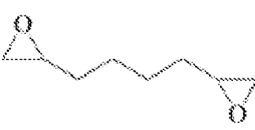
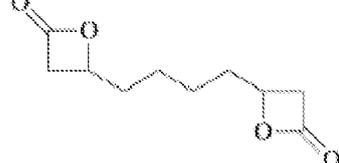
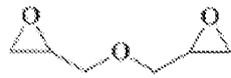
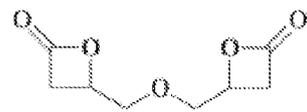
10

20

30

40

50

 <p>(8)</p>	 <p>及び/又は</p>
	
	
	 <p>及び/又は</p>
 <p>(9)</p>	 <p>及び/又は</p>
	
	
	

10

20

30

40

【 0 0 9 6 】

式(1)の化合物のようなベータ-ラクトンは、再生可能な供給原料から得ることができる。例えば、エチレンオキシド及び一酸化炭素からベータ-プロピオラクトンが生成される場合、エチレンオキシド及び一酸化炭素のどちらか又は両方を、当該技術分野で知られている方法を用いて再生可能な供給原料から得ることができる。式(1)の化合物のようなベータ-ラクトンが再生可能な供給原料から部分的又は完全に得られる場合、そのようなベータ-ラクトンから本明細書に記載された方法に従って生成されるポリアミドは、0%を超える生物含有率を有する。材料の生物含有率を決定するために、様々な技術が当該技術分野で知られている。例えば、いくつかの変形例では、材料の生物含有率はA S T

50

M D 6 8 6 6 方法を用いて測定することができ、これは加速器質量分析、液体シンチレーション計数、及び同位体質量分析による放射性炭素分析を用いて材料の生物含有率の決定を可能にする。生物含有率の結果は、100%を107.5 pMC (パーセントモダンカーボン) に等しく、0%を0 pMC に等しく割り当てることによって導き出され得る。例えば、99 pMC を測定した試料は、93%という等価生物含有率の結果を与える。1つの変形例では、ASTM D 6 8 6 6 改訂 1 2 (すなわち、ASTM D 6 8 6 6 - 1 2) に従って生物含有率を決定してもよい。別の変形例では、ASTM - D 6 8 6 6 - 1 2 の方法 B の手順に従って生物含有率を測定してもよい。材料の生物含有率を評価するための他の技術は、米国特許第 3, 8 8 5, 1 5 5 号、同第 4, 4 2 7, 8 8 4 号、同第 4, 9 7 3, 8 4 1 号、同第 5, 4 3 8, 1 9 4 号、及び同第 5, 6 6 1, 2 9 9 号、並びに WO 2 0 0 9 / 1 5 5 0 8 6 号に記載されている。

10

【0097】

<アンモニア>

本明細書に記載されるアンモニアは、任意の商業的に入手可能な供給源から得られ得るか、又は当技術分野で知られた任意の方法に従って生成され得る。いくつかの実施形態では、アンモニアは無水アンモニアを含む。他の実施形態では、アンモニアは液体アンモニアを含む。さらに他の実施形態では、アンモニアは液体の無水アンモニアを含む。いくつかの変形例では、アンモニアは無水アンモニアである。他の変形例ではアンモニアは液体アンモニアである。さらに他の変形例では、アンモニアは液体の無水アンモニアである。上記のいくつかの変形例では、アンモニアはさらに水を含むことができる。そのような変形例では、アンモニアは、少なくとも0.1重量%、少なくとも1重量%、少なくとも5重量%、少なくとも10重量%、少なくとも15重量%、又は少なくとも30重量%の水を含む。他の変形例では、アンモニアは、少なくとも40重量%、少なくとも50重量%、少なくとも60重量%、少なくとも70重量%、少なくとも80重量%、又は少なくとも90重量%の水を含む。さらに他の変形例では、アンモニアは、約0.1重量%~約15重量%の水、0.1重量%~約10重量%の水、又は0.1重量%~約1重量%の水を含む。いくつかの実施形態では、アンモニアは、本明細書に記載されたシステム及び方法のいずれかにおけるキャリアガスである。他の実施形態では、アンモニアは、本明細書に記載されたシステム及び方法のいずれかにおけるキャリアガスの成分である。このような場合、キャリアガスの他の成分は、窒素、気化された溶媒、又はそれらの組み合わせを含むことができる。いくつかの実施形態では、アンモニアは、本明細書に記載された方法又はシステムのいずれかにおいて過剰に存在する。いくつかの実施形態では、アンモニアは揮発性である。他の実施形態では、アンモニアは揮発性であり、蒸留によって本明細書に記載されたシステム又は方法のいずれかから除去される。いくつかの変形例では、蒸留は真空蒸留を含む。他の変形例では、アンモニアは、真空によって本明細書に記載されたシステム又は方法のいずれかから除去される。さらに他の変形例では、アンモニアは、アンモニアをオフガス化することによって、本明細書に記載されたシステム又は方法のいずれかから除去される。いくつかの変形例では、アンモニアはヒドロキシプロパンアミド流から除去される。いくつかの変形例では、アンモニアはヒドロキシプロパンアミド流からアンモニアをオフガス化することによってヒドロキシプロパンアミド流から除去される。他の変形例では、アンモニアは生成物流から除去される。他の変形例では、アンモニアは生成物流からアンモニアをオフガス化することによって生成物流から除去される。さらに他の実施形態では、アンモニアの少なくとも一部はオフガス化することが許容されるが、アンモニアの一部は式(2)の化合物を可溶化するためにヒドロキシプロパンアミド流と共に滞留する。いくつかの変形例では、式(2)の化合物は3-ヒドロキシプロパンアミド(3-HPA)である。そのような変形例では、アンモニアに溶解した3-HPAを部分的にオフガス化することにより、溶融した3-HPAの代替として使用され得る半粘性液体が提供され得る。上述の実施形態のいずれかでは、除去されたアンモニアは保存するために回収され、及び/又は本明細書に記載された方法又はシステムのいずれかで再利用され得る。

20

30

40

50

【 0 0 9 8 】

< 溶媒 >

本明細書に記載された溶媒は、任意の市販の供給源から得られ得るか、又は当技術分野で知られた任意の方法に従って生成され得る。図 1 及び図 2 を参照すると、統合された方法を通して存在する溶媒は、カルボニル化生成物流を生成するために図 1 及び図 2 における例示的反応の第 1 の工程で用いられるカルボニル化溶媒であることができることを理解すべきである。したがって、いくつかの変形例では、溶媒はカルボニル化溶媒と呼ばれることもある。いくつかの実施形態では、溶媒は極性溶媒を含む。他の実施形態では、溶媒は極性非プロトン性溶媒を含む。いくつかの変形例では、溶媒はエーテルを含む。他の変形例では、溶媒はテトラヒドロフランを含む。いくつかの実施形態では、溶媒は極性プロトン性溶媒を含む。いくつかの変形例では、溶媒はアルコール性溶媒を含む。他の変形例では、溶媒はアルコールを含む。さらに他の変形例では、アルコールは C₁ ~ C₁₀ アルコールを含む。いくつかの実施形態では、アルコールはエタノールを含む。いくつかの実施形態では、溶媒はエタノールを含む。いくつかの実施形態では、溶媒は極性非プロトン性溶媒及びアルコールを含む。いくつかの変形例では、溶媒はエーテル及びアルコールを含む。1 つの変形例では、エーテルはテトラヒドロフランである。別の変形例では、アルコールはエタノールである。いくつかの実施形態では、溶媒は、本明細書に記載されたシステム及び方法のいずれかにおいてキャリアガスとして使用される。他の実施形態では、溶媒は、本明細書に記載されたシステム及び方法のいずれかにおいてキャリアガスの成分として使用される。前記実施形態では、溶媒は気化される。このような例では、キャリアガスの他の成分は、窒素、アンモニア、又はそれらの組み合わせを含むことができる。いくつかの実施形態では、溶媒は蒸留によって本明細書に記載されたシステム又は方法のいずれかから除去される。いくつかの変形例では、蒸留は真空蒸留を含む。他の変形例では、溶媒は、真空により本明細書に記載されたシステム又は方法のいずれかから除去される。いくつかの変形例では、溶媒はヒドロキシプロパンアミド流から除去される。他の変形例では、溶媒は生成物流から除去される。上述の実施形態のいずれかでは、除去された溶媒は、保存するために回収され、及び / 又は本明細書に記載される方法又はシステムのいずれかにおいて再利用され得る。

【 0 0 9 9 】

< キャリアガス >

本明細書に記載されたキャリアガスは、任意の市販の供給源から得ることができるか、又は当技術分野で知られた任意の方法に従って生成することができる。いくつかの実施形態では、本明細書に記載されたキャリアガスは、本明細書に記載されたベータ - ヒドロキシアミドのいずれかが本明細書に記載された脱水剤のいずれかを通過することを容易にする。他の変形例では、本明細書に記載されたキャリアガスは、本明細書に記載されたヒドロキシプロパンアミド流のいずれかが本明細書に記載された脱水剤のいずれかを通過することを容易にする。さらに他の変形例では、本明細書に記載されたキャリアガスは、本明細書に記載された混合供給物流のいずれかが本明細書に記載された脱水剤のいずれかを通過することを容易にする。上記のいくつかの変形例では、脱水剤は不均一である。上記のいくつかの変形例では、脱水剤は不均一脱水剤である。他の変形例では、本明細書に記載されたベータ - ヒドロキシアミド、ヒドロキシプロパンアミド流、又は混合供給物流のいずれかをキャリアガスと混合 / 気化し、脱水剤を充填した固定床反応器に連続的に供給する。さらに他の変形例では、本明細書に記載されたベータ - ヒドロキシアミド、ヒドロキシプロパンアミド流、又は混合供給物流のいずれかを、追加のキャリアガスの不在下で気化し、脱水剤を充填した固定床反応器に連続的に供給する。このような例では、ベータ - ヒドロキシアミド、ヒドロキシプロパンアミド流、又は混合供給物流の様々な成分がキャリアガスを含み得る。例えば、式 (2)、溶媒、及びアンモニアの化合物を含むヒドロキシプロパンアミド流の場合には、気化された溶媒及び / 又はアンモニアがキャリアガスを含み得る。いくつかの実施形態では、キャリアガスは窒素を含む。他の実施形態では、キャリアガスはアンモニアを含む。いくつかの変形例では、キャリアガスは窒素及びアンモ

10

20

30

40

50

ニアを含む。他の変形例では、キャリアガスは窒素、アンモニア、及び気化された溶媒を含む。さらに他の変形例では、キャリアガスは窒素及び気化された溶媒を含む。さらに他の変形例では、キャリアガスはアンモニア及び気化された溶媒を含む。いくつかの変形例では、キャリアガスは、窒素及びアンモニアを含み、アンモニアガスの相対体積は、窒素ガスに対して約1%～約99%、約30%～約99%、約60%～約99%、約90%～約99%、約1%～約60%、約1%～約30%、又は約1%～約10%の範囲である。

【0100】

<塩基>

本明細書に記載された塩基は、任意の市販の供給源から得られるか、又は当該技術分野で知られている任意の方法に従って生成され得る。いくつかの実施形態では、本明細書に記載された塩基は、本明細書に記載されたベータ-ラク톤のいずれかの開環を促進する。いくつかの実施形態では、本明細書に記載された塩基は、本明細書に記載された方法又はシステムのいずれかに従って、ベータ-ヒドロキシアミド、アクリルアミド、アクリロニトリル及び本明細書に記載された他の化合物のいずれかを生成するために本明細書に記載されたベータ-ラク톤のいずれかの変換を促進する。いくつかの実施形態では、塩基はアミンを含む。いくつかの変形例では、塩基は脂肪族アミンを含む。他の変形例では、塩基は芳香族アミンを含む。塩基は、第三級アミン、第二級アミン、又は第一級アミンであることができる。いくつかの変形例では、塩基はトリエチルアミンを含む。他の変形例では、塩基はトリメチルアミンを含む。他の変形例では、塩基はピリジンを含む。いくつかの実施形態では、塩基は、金属アミド、金属酸化物、混合金属酸化物、若しくは金属水酸化物、又はそれらの任意の組み合わせを含む。いくつかの実施形態では、塩基は金属アミドを含む。いくつかの変形例では、塩基はナトリウムアミドを含む。他の実施形態では、塩基は金属酸化物を含む。いくつかの変形例では、塩基は酸化カルシウムを含む。さらに他の実施形態では、塩基は金属水酸化物を含む。いくつかの変形例では、塩基はテトラメチルアンモニウムヒドロキsidを含む。さらに他の実施形態では、塩基は不均一である。いくつかの変形例では、塩基はゼオライト若しくは粘土鉱物、又はそれらの組み合わせを含む。いくつかの実施形態では、塩基は揮発性である。他の実施形態では、塩基は揮発性であり、蒸留によって本明細書に記載されたシステム又は方法のいずれかから除去される。いくつかの変形例では、蒸留は真空蒸留を含む。他の変形例では、塩基は、真空により本明細書に記載されたシステム又は方法のいずれかから除去される。いくつかの変形例では、塩基はヒドロキシプロパンアミド流から除去される。他の変形例では、塩基は生成物流から除去される。上述の実施形態のいずれかでは、除去された塩基は保存のために回収され、及び/又は本明細書に記載された方法又はシステムのいずれかにおいて再利用され得る。

【0101】

<脱水剤>

脱水は一般に、炭素-炭素単結合を炭素二重結合に変換することを含み、水分子を生成する。本明細書中に記載される脱水反応は、適切な均一又は不均一触媒の存在下で起こることができる。いくつかの実施形態では、適切な脱水触媒は、酸、塩基及び酸化物を含むことができる。適切な酸の例としては、 H_2SO_4 、 HCl 、チタン酸、金属酸化物水和物、金属硫酸塩(MSO_4 、ここでMはZn、Sn、Ca、Ba、Ni、Co、又は他の遷移金属であることができる)、金属酸化物硫酸塩、金属リン酸塩(例えば、 $M_3(PO_4)_2$ 、ここでMはCa、Baであることができる)、金属リン酸塩、金属酸化物リン酸塩、炭素(例えば、炭素支持体上の遷移金属)、鉱酸、カルボン酸、その塩、酸性樹脂、酸性ゼオライト、粘土、 SiO_2/H_3PO_4 、フッ化 Al_2O_3 、リタンゲステン酸、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸、ケイタンゲステン酸及び二酸化炭素を挙げることができる。適切な塩基の例としては、 $NaOH$ 、アンモニア、ポリビニルピリジン、金属水酸化物、 $Zr(OH)_4$ 、及び置換アミンを挙げることができる。適切な酸化物の例としては、 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZnO_2 、 SnO_2 、 WO_3 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 、及び V_2O_5 を挙げることができる。いくつかの実施形態では

、本記載の方法で使用される脱水剤は、五酸化リン、有機リン化合物、カルボジイミド化合物、トリアジン化合物、有機ケイ素化合物、混合酸化物、遷移金属錯体、又はアルミニウム錯体を含む。特定の実施形態では、本明細書に記載の方法で使用される脱水剤は、固体支持体をさらに含むことができる。適切な固体支持体は、例えば、ヒドロタルサイトを含むことができる。脱水剤は、任意の市販の供給源から得ることができるか、又は当技術分野で知られた任意の方法に従って調製することができる。

【0102】

<リン化合物>

本明細書に記載された方法で使用される脱水剤は、リン化合物を含むことができる。1つの変形例では、脱水剤は五酸化リンを含む。いくつかの変形例では、脱水剤は有機リン化合物を含む。特定の変形例では、有機リン化合物は有機リン酸塩である。特定の変形例では、有機リン化合物は、ハロリン酸アルキル又はハロリン酸シクロアルキルである。1つの変形例では、ハロリン酸アルキルは、ジハロリン酸アルキル又はハロリン酸ジアルキルである。別の変形例では、ハロリン酸シクロアルキルはジハロリン酸シクロアルキル、又はハロリン酸ジシクロアルキルである。上記有機リン化合物のいくつかの変形例では、アルキルはC₁ ~ C₁₀アルキルである。上記有機リン化合物の他の変形例では、シクロアルキルはC₃ ~ C₁₀シクロアルキルである。いくつかの変形例では、シクロアルキルは置換されていないときにはC及びHのみを含む。他の変形例では、シクロアルキルは1つの環又は複数の環を有することができる。他の変形例では、2つ以上の環を有するシクロアルキルは、C-C結合によって互いに結合されているか、縮合されているか、スピロであるか、若しくは架橋されているか、又はそれらの組み合わせであることができる。いくつかの実施形態では、シクロアルキルはC₃ ~ C₁₀シクロアルキルである。上記有機リン化合物のさらに他の変形例では、ハロリン酸塩はクロロリン酸塩である。上記有機リン化合物のさらに他の変形例では、ハロリン酸塩はフルオロリン酸塩である。本明細書に記載された方法で使用される好適な有機リン化合物は、例えば、ジクロロリン酸エチル、クロロリン酸ジエチル、ジクロロリン酸メチル、クロロリン酸ジメチル、ジフルオロリン酸エチル、フルオロリン酸ジエチル、ジフルオロリン酸メチル、若しくはフルオロリン酸ジメチル、又はそれらの任意の組み合わせを含むことができる。

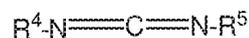
【0103】

<カルボジイミド化合物>

特定の実施形態では、脱水剤はカルボジイミドを含む。カルボジイミド化合物は、以下の式に対応することができる、

【0104】

【化31】



式中、各R⁴及びR⁵は独立してアルキル又はシクロアルキルである。上記の特定の変形例では、R⁴及びR⁵は異なる。上記の他の変形例では、R⁴及びR⁵は同じである。他の変形例では、R⁴及びR⁵はそれぞれ独立してシクロアルキルである。特定の変形例では、R⁴及びR⁵はそれぞれ独立してアルキルである。特定の変形例では、R⁴及びR⁵はそれぞれ独立してC₁ ~ C₆アルキルである。1つの変形例では、R⁴及びR⁵はそれぞれ独立してメチル、エチル、プロピルである。別の変形例では、R⁴及びR⁵は両方ともメチル、エチル、又はプロピルである。別の変形例では、R⁴及びR⁵は両方ともシクロヘキシルである。さらに他の変形例では、R⁴はアルキルであり、R⁵はシクロアルキルである。

【0105】

本明細書に記載された方法で使用される適切なカルボジイミド化合物は、例えば、以下を含むことができ(N, N'-ジシクロヘキシルカルボジイミドとしても当技術分野で知られている)、

10

20

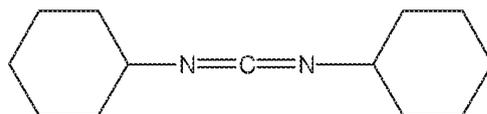
30

40

50

【 0 1 0 6 】

【 化 3 2 】



式中、 R^4 及び R^5 は両方ともシクロヘキシルである。

【 0 1 0 7 】

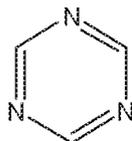
< トリアジン化合物 >

特定の実施形態では、脱水剤は、トリアジン化合物を含む。1つの変形例では、トリアジン化合物は 1, 3, 5 - トリアジンであり、これは以下の構造を有する。

10

【 0 1 0 8 】

【 化 3 3 】

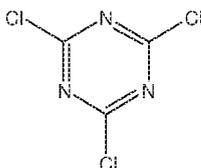


本明細書に記載されたトリアジン化合物は、1つ以上の置換基で置換されていてもよい。いくつかの変形例では、トリアジン化合物は1つ、2つ、又は3つの置換基で置換される。特定の変形例では、置換基はハロ基であることができる。例えば、特定の変形例では、トリアジン化合物は、ハロ置換トリアジン化合物である。特定の変形例では、トリアジン化合物は1つ、2つ又は3つのハロ基で置換された 1, 3, 5 - トリアジンである。1つの変形例では、トリアジン化合物はハロ置換 1, 3, 5 - トリアジンである。本明細書に記載された方法で使用される例示的なトリアジン化合物には、例えば、以下のものが含まれる。

20

【 0 1 0 9 】

【 化 3 4 】



30

塩化シアヌル

【 0 1 1 0 】

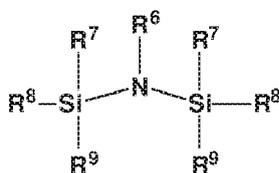
< 有機ケイ素化合物 >

特定の実施形態では、脱水剤は有機ケイ素化合物を含む。いくつかの変形例では、有機ケイ素化合物はシラザンである。シラザンは置換されていなくても、置換されていてもよい。1つの変形例では、シラザンは、アリール、ハロ、アルキル、アルコキシ又はアミノ基で置換される。特定の実施形態では、有機ケイ素化合物は以下のものであり、

40

【 0 1 1 1 】

【 化 3 5 】



ここで、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 (各出現では) は、それぞれ独立して、H、アルキル

50

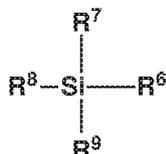
、シクロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、ハロ、アミノ、又はアルコキシである。他の変形例では、有機ケイ素化合物はシランである。シランは置換されていなくても（例えば、ヒドロシラン）、置換されていてもよい。いくつかの変形例では、シランは1つ、2つ、3つ、又は4つの置換基で置換される。1つの変形例では、シランは、アリール、ハロ、アルキル、アルコキシ又はアミノ基で置換される。

【0112】

特定の実施形態では、有機ケイ素化合物は以下のものであり、

【0113】

【化36】



ここで、 R^6 、 R^7 、 R^8 及び R^9 は、独立して、H、アルキル、シクロアルキル、ヘテロアルキル、ヘテロシクロアルキル、アリール、ヘテロアリール、ハロ、アミノ、又はアルコキシである。1つの実施形態では、有機ケイ素化合物はアリールシランである。いくつかの変形例では、アリールシランは1つ、2つ、又は3つのアリール基を含む。上記のアリール基の変形例では、アリール基はフェニルである。適切なアリールシランには、例えば、ジフェニルシラン及びフェニルシランが含まれ得る。1つの変形例では、有機ケイ素化合物は Ph_2SiH_2 である。別の変形例では、有機ケイ素化合物は $PhSiH_3$ である。他の実施形態では、有機ケイ素化合物は、ハロシラン、アルコキシシラン、又はアミノシランである。1つの実施形態では、有機ケイ素化合物はハロシランである。いくつかの変形例では、ハロシランは、1つ、2つ又は3つのハロ基を含む。特定の変形例では、ハロシランはさらに1つ以上の置換基（ハロ以外）で置換されていてもよい。1つの変形例では、ハロシランはさらに1つ、2つ又は3つの置換基（ハロ以外）で置換される。上記の変形例では、ハロシランの置換基は独立してアルキル又はアリールである。上記の1つの変形例では、ハロシランのアルキル置換基は C_{1-6} アルキルである。別の変形例では、ハロシランの置換基は独立してメチル又はフェニルである。適切なハロシランは、例えば、ジアルキルジハロシラン、アリールトリハロシラン、アリールアルキルジハロシラン、又はアリールトリハロシランを含むことができる。特定の変形例では、ハロシランはクロロシランである。適切なクロロシランは、例えば、ジメチルジクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、又はフェニルメチルジクロロシランを含むことができる。別の実施形態では、有機ケイ素化合物はアルコキシシランである。特定の変形例では、アルコキシシランはアルキルケイ酸塩を含む。1つの変形例では、アルコキシシランは C_{1-6} アルキルケイ酸塩を含む。適切なアルキルケイ酸塩は、例えば、*n*-ブチルシリケートを含む。他の変形例では、アルコキシシランは1つ、2つ又は3つのアルコキシ基を含む。上記の特定の変形例では、アルコキシシランはさらに1つ、2つ、又は3つの置換基（アルコキシ以外）で置換されていてもよい。1つの変形例では、アルコキシシランの置換基は独立してアルキル又はアリールである。上記の1つの変形例では、アルコキシシランのアルキル置換基は C_{1-6} アルキルである。別の変形例では、アルコキシシランの置換基は独立してメチル又はフェニルである。適切なアルコキシシランは、例えば、ジメトキシ（メチル）フェニルシランを含むことができる。さらに別の実施形態では、有機ケイ素化合物はアミノシランである。特定の変形例では、アミノシランはアルキルアミノシランである。上記の特定の変形例では、アミノシランはさらに1つ、2つ、又は3つの置換基（例えば、アルキルアミノ基をはじめとして、アミノ基以外）で置換されていてもよい。1つの変形例では、アミノシランの置換基はアルコキシ基である。上記の1つの変形例では、アミノシランのアルコキシ置換基は C_{1-6} アルコキシである。別の変形例では、アミノシランの置換基は独立してメトキシ又はエトキシである。適切なアミノシランは、例えば、（3アミ

10

20

30

40

50

ノプロピル)トリエトキシシランを含むことができる。他の実施形態では、有機ケイ素化合物は、ビス(トリアルキルシリル)アミンである。1つの変形例では、有機ケイ素化合物は、ビス(トリメチルシリル)アミンである。上記のいくつかの変形例では、本明細書に記載されたシランは、脱水剤としてハロゲン化アルキルアンモニウムと組み合わせて使用することができる。1つの変形例では、ハロゲン化アルキルアンモニウムは、塩化テトラブチルアンモニウム又はフッ化テトラブチルアンモニウムなどのハロゲン化テトラブチルアンモニウムである。特定の変形例では、有機ケイ素化合物及びハロゲン化アルキルアンモニウムは混合物(例えば、溶媒中)として、又は別々に組み合わせて提供される。

【0114】

<遷移金属錯体>

特定の実施形態では、脱水剤は遷移金属錯体を含む。いくつかの変形例では、遷移金属錯体は、少なくとも1つのハロゲン化物又は酸化物配位子を含む。ハロゲン化物又は酸化物配位子は遷移金属と会合するか、又は錯体化することができる。上記の特定の変形例では、遷移金属錯体は溶媒中に提供される。他の変形例では、遷移金属錯体は、水若しくはアセトニトリル、又はその混合物中に提供される。1つの実施形態では、遷移金属錯体はハロゲン化金属である。いくつかの変形例では、ハロゲン化金属は、第10族金属又は第12族金属を含む。特定の変形例では、ハロゲン化金属はパラジウム又は亜鉛を含む。特定の変形例では、ハロゲン化金属はクロロを含む。適切なハロゲン化金属は、例えば、塩化パラジウム又は塩化亜鉛を含むことができる。上記のいくつかの変形例では、ハロゲン化金属は溶媒中で提供される。1つの変形例では、ハロゲン化金属は水、アセトニトリル又はその混合物中に提供される。例えば、本明細書に記載された方法で使用される遷移金属錯体は、水、アセトニトリル又はその混合物中に提供された塩化パラジウム又は塩化亜鉛であることができる。別の実施形態では、遷移金属錯体は第5族金属を含む。いくつかの変形例では、遷移金属錯体は酸化バナジウムを含む。1つの変形例では、酸化バナジウムはモノマーの酸化バナジウムである。特定の変形例では、脱水剤は、酸化バナジウム及びヒドロタルサイトを含む。1つの変形例では、脱水剤は、モノマーの酸化バナジウム及びヒドロタルサイトを含む。酸化バナジウム(例えば、モノマーの酸化バナジウムを含む)は、ヒドロタルサイトの表面に取り込まれ得る。

【0115】

<アルミニウム錯体>

特定の実施形態では、脱水剤はアルミニウム錯体を含む。いくつかの変形例では、アルミニウム錯体はハロゲン化アルミニウムを含む。特定の変形例では、アルミニウム錯体は、水、アセトニトリル、若しくはアルカリ金属塩、又はそれらの混合物と錯体を形成する。いくつかの変形例では、アルカリ金属塩はナトリウム塩又はカリウム塩である。いくつかの変形例では、アルカリ金属塩はアルカリ金属ハロゲン化物塩である。いくつかの変形例では、アルカリ金属ハロゲン化物塩はアルカリ金属ヨウ化物塩である。いくつかの変形例では、アルカリ金属ハロゲン化物塩はヨウ化ナトリウム又はヨウ化カリウムである。いくつかの変形例では、アルミニウム錯体は $AlCl_3 \cdot H_2O / KI / H_2O / CH_3CN$ である。いくつかの変形例では、アルミニウム錯体は $AlCl_3 \cdot NaI$ である。

【0116】

<他の不均一脱水剤>

いくつかの変形例では、脱水剤は不均一である。例えば、特定の変形例では、脱水剤は、固体金属酸化物、固体酸、酸、弱酸、強酸、イオン交換樹脂、アルミノケイ酸塩、又はそれらの任意の組み合わせを含む。特定の変形例では、脱水剤は固体金属酸化物を含む。1つの変形例では、脱水剤は、 TiO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZnO_2 、 SnO_2 、 WO_3 、 MnO_2 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 / Al_2O_3 、 ZrO_2 / WO_3 、 ZrO_2 / Fe_2O_3 、若しくは ZrO_2 / MnO_2 、又はそれらの任意の組み合わせを含む。特定の変形例では、脱水剤は、チタン酸、金属酸化物水和物、金属硫酸塩、金属酸化物硫酸塩、金属リン酸塩、金属酸化物リン酸塩、鉱酸、カルボン酸若しくはその塩、酸性樹脂、酸性ゼオライト、粘土、又はそれらの任意の組み合わせを含む。特定の変形例では、脱水

10

20

30

40

50

剤は、 H_3PO_4/SiO_2 、フッ化 Al_2O_3 、 Nb_2O_3/PO_4^{-3} 、 Nb_2O_3/SO_4^{-2} 、 Nb_2O_5 、 H_3PO_4 、リン酸塩、リンタングステン酸、リンモリブデン酸、ケイモリブデン酸、ケイタングステン酸、 $Mg_2P_2O_7$ 若しくは $MgHPO_4$ 、又はこれらの任意の組み合わせを含む。いくつかの変形例では、脱水剤はゼオライトを含む。特定の変形例では、ゼオライトは水素型若しくはアンモニア型、又は金属交換ゼオライトである。1つの変形例では、金属交換ゼオライトは Li 、 Na 、 K 、 Ca 、 Mg 、又は Cu を含む。別の変形例では、ゼオライトは直径1～10オングストロームの範囲の細孔径を有する。1つの変形例では、ゼオライトは中程度の孔のゼオライトである。いくつかの変形例では、ゼオライトは、約5～6オングストローム、又は約 5.6×6.0 オングストローム、又は約 $5.1 \times 5.5 \sim 5.3 \times 5.6$ オングストロームの細孔径を有する。別の変形例では、ゼオライトは大きな孔のゼオライトである。適切なゼオライトには、例えば、 $ZSM-12$ 、 $ZSM-5$ 、モルデナイト、フォージャサイト、又はゼオライト Y が含まれ得る。上記のような不均一脱水剤を使用する変形例では、式(2)の化合物は、脱水剤を含む加熱した反応器を通して気相中に式(2)の化合物を通すことにより、式(3-I)の化合物若しくは式(3)の化合物、又はそれらの組み合わせを生成するために、脱水される。1つの変形例では、反応器は充填床反応器、流動床反応器、又は移動床反応器である。

10

【0117】

<脱水剤の組み合わせ>

いくつかの変形例では、「脱水剤」という用語は、薬剤の組み合わせを含むことができることを理解すべきである。本明細書に記載された方法のいくつかの変形例では、本明細書に記載された脱水剤の組み合わせが使用され得る。いくつかの実施形態では、脱水剤は、有機ケイ素化合物及び遷移金属錯体の組み合わせを含む。上記組み合わせの特定の変形例では、有機ケイ素化合物は N -メチル- N -(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミドである。上記組み合わせのいくつかの変形例では、遷移金属錯体は金属トリフラート又は金属ハロゲン化物である。1つの変形例では、金属トリフラートは亜鉛トリフラートである。別の変形例では、ハロゲン化金属は塩化銅である。他の実施形態では、脱水剤は、シラン及び遷移金属錯体の組み合わせを含む。上記組み合わせの特定の変形例では、遷移金属錯体は鉄錯体である。1つの変形例では、脱水剤は、シラン及び鉄錯体の組み合わせを含む。シラン及び遷移金属錯体の組み合わせの他の変形例では、遷移金属錯体は金属炭酸塩である。特定の変形例では、金属炭酸塩は鉄を含む。特定の変形例では、金属炭酸塩は炭酸鉄である。適切な金属炭酸塩には、例えば、 $Fe_2(CO)_9$ が含まれる。上記組み合わせのいくつかの変形例では、有機ケイ素化合物はアルコキシアルキルシランである。特定の変形例では、アルコキシアルキルシランはジエトキシメチルシランである。1つの変形例では、脱水剤は、炭酸鉄及びアルコキシアルキルシランの組み合わせを含む。本明細書に記載された方法で使用され得る脱水剤の例示的な組み合わせは、トリフラート亜鉛及び N -メチル- N -(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド、塩化銅及び N -メチル- N -(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド、鉄錯体及びシラン、並びに炭酸鉄及びジエトキシメチルシランを含む。

20

30

【0118】

<特定の脱水剤>

特定の変形例では、脱水剤は TiO_2 及び/又は SiO_2 を含む。脱水剤のこれらの変形例については、以下でさらに詳細に検討する。本明細書に記載された TiO_2 は、ルチル型又はアナターゼ型をはじめとする任意の適切な鉱物形態で提供され得ることを理解すべきである。特定の変形例では、本明細書に記載された方法及びシステムのいずれかにおける脱水剤としての TiO_2 の使用は、式(3-I)の化合物の全部又は少なくとも部分的排除まで、予想外に式(3)の化合物の生成をもたらした。例えば、いくつかの実施形態では、式(2)の化合物、溶媒、及びアンモニアを含むヒドロキシプロパンアミド流を TiO_2 と組み合わせ、式(3)の化合物又はその異性体、溶媒、及びアンモニアを含む生成物流を生成する。上記のいくつかの変形例では、ヒドロキシプロパンアミド流は、

40

50

約300 ~ 約450 の温度でTiO₂と組み合わせられる。他の変形例では、ヒドロキシプロパンアミド流は350 ~ 約400 の温度でTiO₂と組み合わせられる。さらに他の変形例では、ヒドロキシプロパンアミド流は約400 の温度でTiO₂と組み合わせられる。さらに他の変形例では、ヒドロキシプロパンアミド流は350 ~ 400 の温度でTiO₂と組み合わせられる。上記のいくつかの変形例では、式(3)の化合物はアクリロニトリルであり、式(2)の化合物は3-ヒドロキシプロパンアミドである上記のさらに他の変形例では、溶媒はテトラヒドロフランを含む。上記のさらに他の変形例では、溶媒はエタノールを含む。上記のさらに他の変形例では、溶媒はテトラヒドロフラン及びエタノールを含む。上記のいくつかの変形例では、生成物流はさらに式(3-I)の化合物を含む。いくつかの変形例では、生成物流は微量の式(3-I)の化合物を含む。

10

【0119】

特定の変形例では、本明細書に記載された方法及びシステムのいずれかにおける脱水剤としてのSiO₂の使用は、式(3-I)の化合物の全部又は少なくとも部分的排除まで、式(3-I)の化合物の生成を予想外にもたらした。例えば、いくつかの実施形態では、式(2)の化合物、溶媒及びアンモニアを含むヒドロキシプロパンアミド流をSiO₂と組み合わせ、式(3-I)の化合物又はその異性体、溶媒、及びアンモニアを含む生成物流を生成する。上記のいくつかの変形例では、ヒドロキシプロパンアミド流は、約250 ~ 約350 の温度でSiO₂と組み合わせられる。他の変形例では、ヒドロキシプロパンアミド流は250 ~ 約300 の温度でSiO₂と組み合わせられる。さらに他の変形例では、ヒドロキシプロパンアミド流は約300 の温度でSiO₂と組み合わせられる。さらに他の変形例では、ヒドロキシプロパンアミド流は300 の温度でSiO₂と組み合わせられる。上記のいくつかの変形例では、式(3-I)の化合物はアクリルアミドであり、式(2)の化合物は3-ヒドロキシプロパンアミドである。上記のさらに他の変形例では、溶媒はテトラヒドロフランを含む。上記のさらに他の変形例では、溶媒はエタノールを含む。上記のさらに他の変形例では、溶媒はテトラヒドロフラン及びエタノールを含む。上記のいくつかの変形例では、生成物流はさらに式(3)の化合物を含む。いくつかの変形例では、生成物流は、微量の式(3)の化合物を含む。

20

【0120】

いくつかの実施形態では、脱水剤はTiO₂及びSiO₂を含む。本明細書に記載された方法及びシステムのいずれかにおける脱水剤としてのTiO₂及びSiO₂の組み合わせの使用は、式(3-I)の化合物の全部又は少なくとも部分的排除まで、式(3)の化合物の生成をもたらすことが予想外に発見された。例えば、いくつかの実施形態では、式(2)の化合物、溶媒及びアンモニアを含むヒドロキシプロパンアミド流を、TiO₂及びSiO₂を含む脱水剤と組み合わせ、式(3)の化合物又はその異性体、溶媒、及びアンモニアを含む生成物流を生成する。上記のいくつかの変形例では、ヒドロキシプロパンアミド流は、約250 ~ 約450 の温度でTiO₂及びSiO₂と組み合わせられる。上記のいくつかの変形例では、ヒドロキシプロパンアミド流は、カラム中でTiO₂及びSiO₂と組み合わせられ、ここで、カラムは、TiO₂を含むゾーンを有し、別にSiO₂を含むゾーンを有する。いくつかの変形例では、ヒドロキシプロパンアミド流はまずSiO₂を含むゾーンを通過し、次にTiO₂を含むゾーンを通過する。他の変形例では、ヒドロキシプロパンアミド流はまずTiO₂を含むゾーンを通過し、次にSiO₂を含むゾーンを通過する。いくつかの変形例では、カラムは多温度段階カラムである。いくつかの変形例では、TiO₂を含むゾーンは第1の温度で作動し、SiO₂を含むゾーンは第2の温度で作動し、第1の温度と第2の温度は異なる。いくつかの変形例では、第1の温度は第2の温度よりも高い。その他の変形例では、第1の温度は390 ~ 400、第2の温度は約250 ~ 300 である。上記のいくつかの変形例では、式(3)の化合物はアクリロニトリルであり、式(2)の化合物は3-ヒドロキシプロパンアミドである。上記の他の変形例では、溶媒はテトラヒドロフランを含む。上記のさらに他の変形例では、溶媒はエタノールを含む。上記のさらに他の変形例では、溶媒はテトラヒドロフラン及びエタノールを含む。上記のさらに他の変形例では、溶媒は存在しない。そのような変形例

30

40

50

では、式(2)の化合物をアンモニアに溶解してもよい。上記のいくつかの変形例では、生成物流はさらに式(3-I)の化合物を含む。いくつかの変形例では、生成物流は微量の式(3-I)の化合物を含む。

【0121】

<軽質物質>

カルボニル化生成物流、混合供給物流、ヒドロキシプロパンアミド流及び/又は生成物流をはじめとする、本明細書に記載された統合された方法及びシステムにおける様々な流れは、軽質物質をさらに含むことができる。いくつかの変形例では、軽質物質は、蒸留によって単離されない任意の上流工程からの低沸点成分である。いくつかの変形例では、軽質物質は、任意の上流工程からの溶媒又は反応物を含む。他の変形例では、軽質物質は、エチレンオキシド、アセトアルデヒド、若しくは一酸化炭素、又はそれらの任意の組み合わせを含む。所定の流れからの軽質物質は、方法の任意の時点で除去され得るか、又は方法を通して持ち越され、最終生成物流中で除去され得る。したがって、本明細書に記載された統合された方法及びシステムのいくつかの変形例では、軽質物質の少なくとも一部を除去することができ、所定の流れは、10重量%未満、5重量%未満、1重量%未満、又は0.1重量%未満の軽質物質を有することがある。例えば、特定の変形例では、混合供給物流は、10重量%未満、5重量%未満、1重量%未満、又は0.1重量%未満の軽質物質を有する。

10

【0122】

<下流の使用>

本明細書に記載された統合された方法に従って生成され、本明細書に記載された統合されたシステムを使用して生成されたアクリルアミド、アクリロニトリル、及び他の化合物は、いくつかの変形例では、ポリマーの工業生産のためのモノマーとして使用され得る。生成された式(3-I)の化合物は、1種以上の下流生成物を生成するために使用することができる。例えば、本明細書に記載された方法に従って生成されたアクリルアミドは、ポリアクリルアミドの生成で使用することができる。したがって、特定の態様では、本明細書のいずれかの方法に従って式(3-I)の化合物を生成し、式(3-I)の化合物を重合させることを含む方法が提供される。1つの変形例では、ポリアクリルアミドを生成する方法であって、本明細書のいずれかの方法に従ってアクリルアミドを生成し、アクリルアミドを重合してポリアクリルアミドを生成することを含む方法が提供される。

20

30

【0123】

生成された式(3)の化合物を用いて、1つ以上の下流生成物を生成することができる。例えば、本明細書に記載された方法に従って生成されたアクリロニトリルは、ポリアクリロニトリルの生成に使用され得る。したがって、特定の態様では、本明細書の方法のいずれかに従って式(3)の化合物を生成し、式(3)の化合物を重合することを含む方法が提供される。1つの変形例では、ポリアクリロニトリルを生成する方法であって、本明細書のいずれかの方法に従ってアクリロニトリルを生成し、アクリロニトリルを重合してポリアクリロニトリルを生成することを含む方法が提供される。ポリアクリロニトリルは、炭素繊維をはじめとする様々な用途に適している。他の態様では、本明細書に記載された方法に従って生成されたか、又は本明細書に記載されたシステムで生成されたアクリロニトリルは、アクリル酸及び/又はアクリルアミドの生成に使用され得る。

40

【実施例】

【0124】

以下の実施例は単なる例示であり、いずれにせよ本開示の態様を限定することを意味するものではない。

【0125】

[実施例1 3-ヒドロキシプロパンアミド(3-HPA)の合成]

【0126】

この実施例は、ベータ-プロピオラクトン(BPL)及びテトラヒドロフラン(THF)を含む混合供給物流を無水アンモニアと組み合わせることによる3-ヒドロキシプロパ

50

ンアミド(3-HPA)の合成方法を実証する。

【0127】

方法：-78のアセトン/ドライアイス浴中の100mL加圧容器に1L無水アンモニアボトルからステンレス鋼ライン及び磁気攪拌棒を通して供給された無水アンモニア30mLを仕込んだ。THF中のBPLの溶液(GC分析により20重量%)を15分間かけて導入した。加圧管を密封した。この溶液を-78で10分間攪拌した後、10分間かけて0~3に加温し、その温度で2時間攪拌した。その後、溶液を-78まで冷却し、加圧頂部を開いた後、容器を加温し、アンモニアを-30~3のオフガスにした。50分後、容器の側面に不溶性の白色3-HPAと一緒に、アンモニアガスの発生は見られなかった。紫色のTHF相をデカンテーションし、GC分析に送った。GC分析によりBPLの完全な変換を確認した後、残留生成物をエタノールに溶解し、減圧下で濃縮して固体生成物を得た。

10

【0128】

結果：実験2を参考に、結果を以下の表1に示す。表1は、BPL及びアンモニア水を、表の実験1で述べた条件で使用した実験の結果も示す。

【0129】

【表2】

表1.

供給物	3-HPA	β -アラニン	オリゴマー	温度(°C)
β PL+NH ₃ +H ₂ O(水性)	82%	8%	10%	室温で添加
β PL(THF中の20% w/w)+NH ₃ (無水)	66%	微量	33%	78°Cで添加、-30°Cまで加温、次いで2°Cで1時間保持

20

THF中の β PLが液体アンモニア(無水)に滴下された場合、実験2では β -アラニンは検出されなかった。

【0130】

上記の条件(実験2)を用いて3-HPAを合成したところ、生成物混合物中に予期せず微量の β -アラニンしか観察されなかった。換言すれば、3-HPA開環生成物に有利な位置選択性の向上が認められた。これに対し、NH₃・H₂Oを用いて3-HPAを合成した場合(実験1)、生成物混合物中に8%の β -アラニンが観察された。

30

【0131】

[実施例2 3-ヒドロキシプロパンアミド(3-HPA)溶液を用いるアクリロニトリルの合成]

【0132】

この実施例は、気化した3-HPA及び溶媒(窒素キャリアガスの存在下)を脱水剤に通すことによるアクリロニトリルの合成方法を実証する。方法：50mLのステンレス製ショットタンクに7gの3-HPAを仕込み、これを8mLのEtOH及び20mLのTHFに溶解した。次に、これを380~390でTiO₂カラムに通した。17:1というN₂対3-HPAのモル比を、毎分19mmolのN₂の速度で使用した。

40

結果：結果を以下の表2に示す。

【0133】

50

【表 3】

表2.

供給物	変換率 %	ACN %	アクリル アミド %	オリゴマー %	質量収支 %
3-HPA	100	82 *	5 **	13 **	89
3-HPA+エタノール+テトラヒドロフラン	60	34 **	10 **	16**	95

* 実験1についてのACNの単離された収率。

** 実験2について¹H NMRによって推定されたACN収率。

** ¹H NMR によって推定されたアクリルアミド及びオリゴマーの重量パーセント。

10

【 0 1 3 4 】

[実施例 3 3 - ヒドロキシプロパンアミド (3 - H P A) を合成するための半バッチ法]

【 0 1 3 5 】

この実施例では、B P L 供給流を液相で過剰のアンモニアと反応させた場合の 3 - H P A の収率及び選択率を検討する。B P L の供給流を次の 2 つのシナリオ、すなわち、(A) ガラス加圧管内で撹拌せず、カルボニル化反応濾過生成物、軽質物質を除去した濾過生成物、及び蒸留した B P L を制御しつつ添加する、(B) ガラス加圧管内で磁性針を用いて液体 N H ₃ を撹拌し、カルボニル化反応濾過生成物、軽質物質を除去した濾過生成物、及び蒸留した B P L を制御しつつ添加して液体アンモニア表面の上下に加える。3 - H P A の収率及び選択率を測定する。

20

【 0 1 3 6 】

[実施例 4 アクリロニトリル (A C N) の連続法]

【 0 1 3 7 】

この実施例では、純粋な T i O ₂ 又は T i O ₂ 及び S i O ₂ の混合触媒を用い、380 ~ 390 で N H ₃ 又は N H ₃ 及び N ₂ の混合キャリアガスで連続充填床気相反応器に通して上記実施例 3 の粗製供給物を脱水した場合の A C N の収率及び選択率を研究する。この供給物は上記実施例 3 の反応 A - i、A - i i、A - i i i、B - i、B - i i 及び B - i i i の生成物である。温度は 380 ~ 390 である。キャリアガスは N H ₃ 又は N H ₃ + N ₂ である。

30

【 0 1 3 8 】

充填床反応器を通過する N H ₃ 及び H ₂ O の流れ (10 重量 % の水)、N H ₃ の流れ、T H F 及び H ₂ O の流れ (10 重量 % の水)、及び T H F の流れを用いていくつかのベースライン実験を行い、キャリア流体に対する触媒及び操作条件の効果を確認する。A C N の収率及び選択率、並びに加重された 1 時間当たりの空間速度 (W H S V) を測定する。

【 0 1 3 9 】

[実施例 5 3 - H P A を合成するための連続方法とそれに続く A C N への連続変換]

【 0 1 4 0 】

この実施例では、B P L 供給流を気相で過剰のアンモニアと反応させた場合の 3 - H P A 及び A C N の収率及び選択率を研究した。この実施例の例示的な構成を図 5 に提供する。B P L 供給流を噴霧し、N H ₃ ガスの向流と共に反応器に供給してもよい。不活性な充填床で気 - 液反応を起こすことができる。未反応の N H ₃ 及び B P L 供給流からの揮発性物質を頂部から除去し、一方生成物を反応器の底部で取り出すことができる。相変化及び体積流量は反応器の運転温度及び圧力によって決まる。次いで、液体 3 - H P A の生成物を第 2 の反応器に連続的に供給し、そこでアクリロニトリルに変換する。3 - H P A 及び A C N の収率及び選択率を測定する。

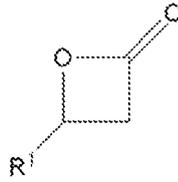
40

【 0 1 4 1 】

[実施例 6 3 - ヒドロキシプロパンアミド (3 - H P A) の合成]

50

【化39】



[式中、R¹ は式 (3 - I) 及び (3) について上で定義された通りである。]

3 . 組み合わせることが、 - 1 0 0 ~ 約 3 5 の間の温度でアンモニアを提供し、混合供給物流をアンモニアに加えて、ヒドロキシプロパンアミド流を生成することを含む、実施形態 2 に記載の方法。

10

4 . 混合供給物流をアンモニアと組み合わせることが等温的に制御される、実施形態 2 又は 3 に記載の方法。

5 . カルボニル化触媒及び溶媒の存在下でエポキシドを一酸化炭素でカルボニル化して、混合供給物流を生成することをさらに含む、実施形態 2 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の方法。

6 . カルボニル化触媒及び溶媒の存在下でエポキシドを一酸化炭素でカルボニル化して、式 (1) の化合物、溶媒、及びカルボニル化触媒を含むカルボニル化生成物流を生成し、カルボニル化触媒をカルボニル化生成物流から分離して、混合供給物流を生成することをさらに含む、実施形態 2 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の方法。

20

7 . 生成物流を蒸留して、式 (3 - I) の化合物及び / 又は式 (3) の化合物、又はそれらの異性体、溶媒、及びアンモニアの 1 種以上を単離することをさらに含む、実施形態 1 ~ 6 のいずれか 1 つに記載の方法。

8 . ヒドロキシプロパンアミド流が、式 (2) の溶融した化合物を含む、実施形態 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載の方法。

9 . ヒドロキシプロパンアミド流が、式 (2) の溶融した化合物及びキャリアガスを含む、実施形態 1 ~ 7 のいずれか 1 つに記載の方法。

1 0 . 脱水剤が不均一であり、ヒドロキシプロパンアミド流を不均一脱水剤上で接触させて、生成物流が生成される、実施形態 9 に記載の方法。

1 1 . 前記溶媒が、極性非プロトン性溶媒、アルコール、又はそれらの組み合わせを含む、実施形態 1 ~ 1 0 のいずれか 1 つに記載の方法。

30

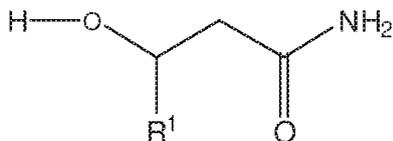
1 2 . 溶媒が気化される、実施形態 1 ~ 1 1 のいずれか 1 つに記載の方法。

1 3 . 実施形態 1 ~ 1 2 のいずれか 1 つの方法に従って、式 (3 - I) の化合物及び / 若しくは式 (3) の化合物又はそれらの異性体を生成すること、並びに式 (3 - I) の化合物及び / 若しくは式 (3) の化合物又はそれらの異性体を重合させることを含む、ポリマーを生成する方法。

1 4 . 式 (2) の化合物、溶媒及びアンモニアを含むヒドロキシプロパンアミド流を生成する方法であって、式 (2) の化合物が以下のものであり、

【 0 1 4 9 】

【化40】



40

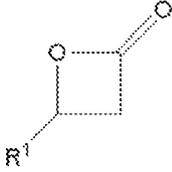
[式中、R¹ は H 又はアルキルである。]

式 (1) の化合物及び溶媒を含む混合供給物流をアンモニアと組み合わせて、ヒドロキシプロパンアミド流を生成し、式 (1) の化合物が以下のものである、方法

【 0 1 5 0 】

50

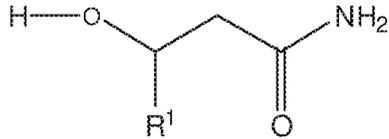
【化 4 1】

[式中、R¹ は式 (2) に関するものと同じである。]

15 . 式 (2) の化合物を生成する方法であって、

【 0 1 5 1】

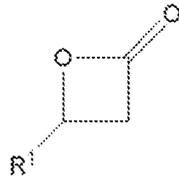
【化 4 2】

[式中、R¹ は H 又はアルキルである。]

式 (1) の化合物を - 1 0 0 ~ 3 5 の間の温度で無水アンモニアと組み合わせて、式 (2) の化合物を生成することを含み、式 (1) の化合物は以下のものである、方法。

【 0 1 5 2】

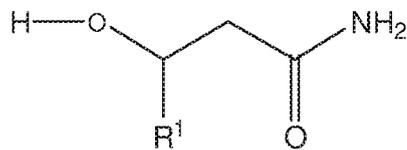
【化 4 3】

[式中、R¹ は式 (2) に関するものと同じである。]

16 . 式 (2) の化合物を生成する方法であって、

【 0 1 5 3】

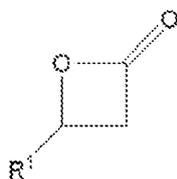
【化 4 4】

[式中、R¹ は H 又はアルキルである。]

式 (1) の化合物及び溶媒を含む混合供給物流を、 - 1 0 0 ~ 3 5 の間の温度で無水アンモニアと組み合わせて、式 (2) の化合物を含むヒドロキシプロパンアミド流を生成させることを含み、式 (1) の化合物は以下のものである、方法。

【 0 1 5 4】

【化 4 5】

[式中、R¹ は式 (2) に関するものと同じである。]

10

20

30

40

50

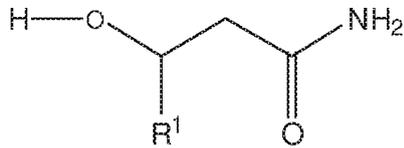
17. 溶媒中の式(1)の化合物、前記混合供給物流が、20重量%の溶液を含む、実施形態16に記載の方法。

18. 前記式(2)の化合物が、50%を超える選択率で生成される、実施形態16又は17に記載の方法。

19. ヒドロキシプロパンアミド流がさらに式(2-I)の化合物、オリゴマー、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される追加の生成物を含み、式(2-I)の化合物が以下のものであり、

【0155】

【化46】



10

[式中、R¹は式(3)について上で定義した通りである。]

ヒドロキシプロパンアミド流が、10:1の式(2)の化合物対追加の生成物のモル比を有する、実施形態16~18のいずれか1つに記載の方法。

20. 混合供給物流及び無水アンモニアが、塩基とさらに組み合わせられる、実施形態16~19のいずれか1つに記載の方法。

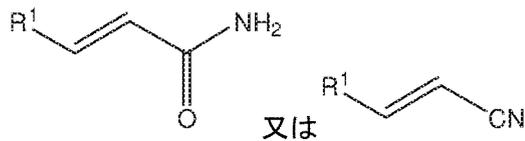
20

21. ヒドロキシプロパンアミド流が塩基をさらに含み、方法が、ヒドロキシプロパンアミド流から塩基を除去することをさらに含む、実施形態20に記載の方法。

22. 式(3-I)の化合物及び/又は式(3)の化合物、又はそれらの異性体を生成する方法であって、

【0156】

【化47】



30

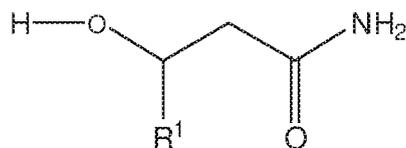
(3-I)又は(3)

[式中、R¹はH又はアルキルである。]

式(2)の溶融した化合物及びキャリアガスを含むヒドロキシプロパンアミド流を不均一脱水剤に接触させて、式(3-I)及び/又は式(3)の化合物、又はそれらの異性体、及び任意に溶媒を含む生成物流を生成することを含む、方法。

【0157】

【化48】



40

[式中、R¹は式(3-I)及び(3)について上で定義した通りである。]

23. ヒドロキシプロパンアミド流がアンモニアをさらに含む、実施形態22に記載の方法。

24. キャリアガスが窒素及びアンモニアを含み、アンモニアガスの相対的体積が、窒素ガスに対して約1%~約99%の範囲である、実施形態23に記載の方法。

25. ヒドロキシプロパンアミド流が気化された溶媒をさらに含む、実施形態22~

50

24のいずれか1つに記載の方法。

26. ヒドロキシプロパンアミド流が、気化された溶媒とさらに組み合わせられる、実施形態22~24のいずれか1つに記載の方法。

27. 溶媒が極性溶媒を含む、実施形態25又は26に記載の方法。

28. 溶媒がエーテルを含む、実施形態25又は26に記載の方法。

29. 溶媒がテトラヒドロフランを含む、実施形態25又は26に記載の方法。

30. 溶媒がアルコールを含む、実施形態25又は26に記載の方法。

31. 前記溶媒がアルコールをさらに含む、実施形態25~29のいずれか一項に記載の方法。

32. アルコールがC₁~C₁₀アルコールである、実施形態30又は31に記載の方法。 10

33. 脱水剤が、TiO₂若しくはSiO₂、又はその組み合わせを含む、実施形態22~32のいずれか1つに記載の方法。

34. 脱水剤がTiO₂及びSiO₂を含む、実施形態33に記載の方法。

35. 脱水剤がカラム中に提供され、カラムがTiO₂を含むゾーンを有し、別にSiO₂を含むゾーンを有する、実施形態34に記載の方法。

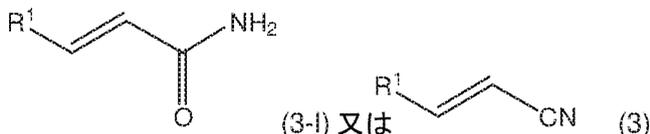
36. TiO₂を含むゾーンが第1の温度で作動し、SiO₂を含むゾーンが第2の温度で作動し、第1の温度及び第2の温度が異なる、実施形態35に記載の方法。

37. 第1温度が第2温度よりも高い、実施形態36に記載の方法。

38. 式(3-I)の化合物及び/又は式(3)の化合物、又はそれらの異性体を生成する方法であって、 20

【0158】

【化49】

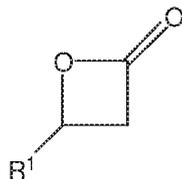


[式中、R¹はH又はアルキルである。]

式(1)の化合物及び溶媒を含む混合供給物流を、アンモニア及び脱水剤と組み合わせ、式(3-I)及び/若しくは式(3)の化合物又はそれらの異性体、溶媒、及びアンモニアを含む生成物流を生成することを含み、式(1)の化合物は、以下のものである、方法。 30

【0159】

【化50】

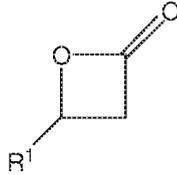


[式中、R¹は式(3-I)及び(3)について上で定義した通りである。]

39. (i)式(1)の化合物及び溶媒を含む混合供給物流、及び(ii)アンモニアを受け入れるように構成された少なくとも1つの入口であって、式(1)の化合物が以下のものである入口；

【0160】

【化 5 1】



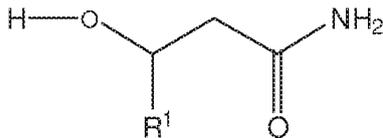
[式中、R¹ は H 又はアルキルである。]

並びに、

式 (2) の化合物、溶媒、及びアンモニを含むヒドロキシプロパンアミド流を放排出するように構成された出口であって、式 (2) の化合物は以下のものである出口、

【 0 1 6 1】

【化 5 2】



[式中、R¹ は式 (1) について上で定義した通りである。]

を有する反応器を備える、システム。

40 . 反応器が、混合供給物流を過剰のアンモニアに加えるように構成される、実施形態 39 に記載のシステム。

41 . 反応器が、混合供給物流を前記温度の維持に適した速度でアンモニアに加えるように構成される、実施形態 39 又は 40 に記載のシステム。

42 . 反応器が、液体形態のアンモニア及び混合供給物流を受け入れるように構成される、実施形態 39 ~ 41 のいずれか 1 つに記載のシステム。

43 . ヒドロキシプロパンアミド流が均質である、実施形態 39 ~ 42 のいずれか 1 つに記載のシステム。

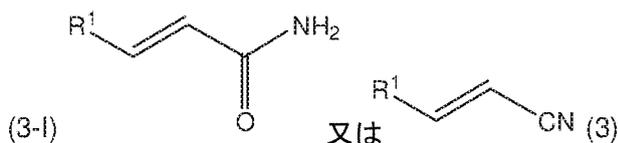
44 . 少なくとも 1 つの入口が塩基を受け入れるように構成される、実施形態 39 ~ 43 のいずれか 1 つに記載のシステム。

45 . ヒドロキシプロパンアミド流を受け入れ、及び脱水剤の存在下で生成物流を生成するように構成された反応器を有し、

生成物流が、式 (3 - I) の化合物及び / 若しくは式 (3) の化合物又はそれらの異性体、溶媒、及びアンモニアを含み、式 (3 - I) の化合物及び / 又は式 (3) の化合物が以下のものである、実施形態 39 ~ 44 のいずれか 1 つに記載のシステム。

【 0 1 6 2】

【化 5 3】



[式中、R¹ は式 (1) について上で定義した通りである。]

46 . 追加の反応器が多温度段階カラムをさらに含む、実施形態 45 に記載のシステム。

47 . 追加の反応器がキャリアガスを受け入れるようにさらに構成される、実施形態 45 又は 46 に記載のシステム。

48 . 以下：

i) 式 (3 - I) の化合物及び / 若しくは式 (3) の化合物、

【 0 1 6 3】

10

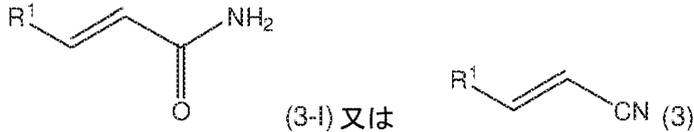
20

30

40

50

【化54】



[式中、R¹ は式について上で定義した通りである。]

i i) 溶媒、若しくはアンモニア、又は
上記 i) ~ i i i) の任意の組み合わせ。

を収集するように構成された蒸留ユニットをさらに含む、実施形態 45 ~ 47 のいずれか
1 つに記載のシステム。 10

49 . 蒸留ユニットが、塩基、キャリアガス、又はそれらの組み合わせを収集するよ
うにさらに構成される、実施形態 48 に記載のシステム。

50 . エポキシド及び一酸化炭素を受け入れ、カルボニル化触媒及び溶媒の存在下で
、(1) の化合物、溶媒、及びカルボニル化触媒を含むカルボニル化生成物流を生成する
ように構成されたカルボニル化反応器、並びにカルボニル化生成物流を受け入れ、カルボ
ニル化触媒の少なくとも一部を分離して、混合供給物流を生成するように構成された分離
ユニットをさらに含む、実施形態 39 ~ 49 のいずれか 1 つに記載のシステム。

51 . エポキシド及び一酸化炭素を受け入れ、不均一カルボニル化触媒及び溶媒の存
在下で、式 (1) の化合物及び溶媒を含む混合供給物流を生成するように構成されたカル
ボニル化反応器をさらに含む、実施形態 39 ~ 49 のいずれか 1 つに記載のシステム。 20

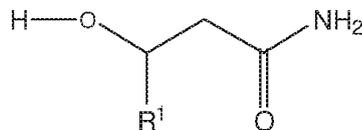
52 . 脱水剤の存在下で生成物流を生成するように構成された反応器を備えるシステ
ムであって、

反応器が、

式 (2) の化合物、溶媒、及びアンモニアを含むヒドロキシプロパンアミド流を受け入れ
るように構成され、(2) の化合物は以下のものである入口；

【0164】

【化55】



30

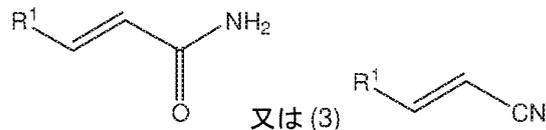
[式中、R¹ は H 又はアルキルである。]

並びに、

生成物流を排出するように構成され、生成物流は式 (3 - I) の化合物及び / 若しくは式
(3) の化合物、又はそれらの異性体、溶媒、及びアンモニアを含み、式 (3 - I) の化
合物及び / 又は式 (3) の化合物は以下のものである出口、

【0165】

【化56】



40

[式中、R¹ は式 (2) について上で定義した通りである。]

を有する、システム。

53 . 脱水剤の存在下で生成物流を生成するように構成された反応器を備えるシステ
ムであって、

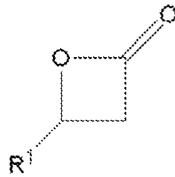
反応器は、

50

(i) 式 (1) の化合物及び溶媒を含む混合供給物流、及び (i i) アンモニアを受け入れるように構成され、式 (1) の化合物は以下のものである少なくとも 1 つの入口；

【 0 1 6 6 】

【 化 5 7 】



10

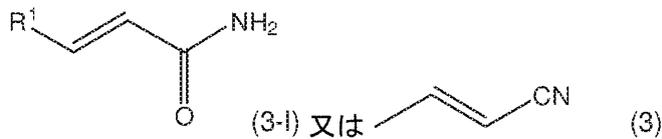
[式中、R¹ は H 又はアルキルである。]

並びに、

生成物流を排出するように構成され、生成物流は式 (3 - I) の化合物及び / 若しくは式 (3) の化合物、又はそれらの異性体、溶媒、及びアンモニアを含み、式 (3 - I) の化合物及び / 又は式 (3) の化合物は以下のものである出口、

【 0 1 6 7 】

【 化 5 8 】



20

[式中、R¹ は式 (1) について上で定義した通りである。]
を含む、システム。

54 . 反応器が、混合供給物流を過剰のアンモニアに加えるように構成される、実施形態 53 に記載のシステム。

55 . 反応器が混合供給物流を前記温度の維持に適した速度でアンモニアに加えるように構成される、実施形態 53 又は 54 に記載のシステム。

56 . 反応器が、液体形態のアンモニア及び混合供給物流を受け入れるように構成される、実施形態 53 ~ 55 のいずれか 1 つに記載のシステム。

30

57 . 少なくとも 1 つの入口が塩基を受け入れるように構成される、実施形態 53 ~ 56 のいずれか 1 つに記載のシステム。

58 . 反応器が多温度段階カラムをさらに含む、実施形態 53 ~ 57 のいずれか 1 つに記載のシステム。

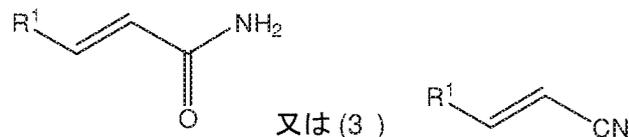
59 . 反応器がキャリアガスを受け入れるように構成される、実施形態 53 ~ 58 のいずれか 1 つに記載のシステム。

60 . 以下：

i) 式 (3 - I) の化合物及び / 若しくは式 (3) の化合物、

【 0 1 6 8 】

【 化 5 9 】



40

[式中、R¹ は式 (1) について上で定義したとおりである。]

i i) 溶媒、又は

i i i) アンモニア、又は

上記 i) ~ i i i) のいずれかの組み合わせ。

を収集するように構成された蒸留ユニットをさらに含む、実施形態 53 ~ 59 のいずれか

50

1つに記載のシステム。

61. 蒸留ユニットが、塩基、キャリアガス、又はそれらの組み合わせを収集するように構成される、実施形態60に記載のシステム。

【図面】

【図1】

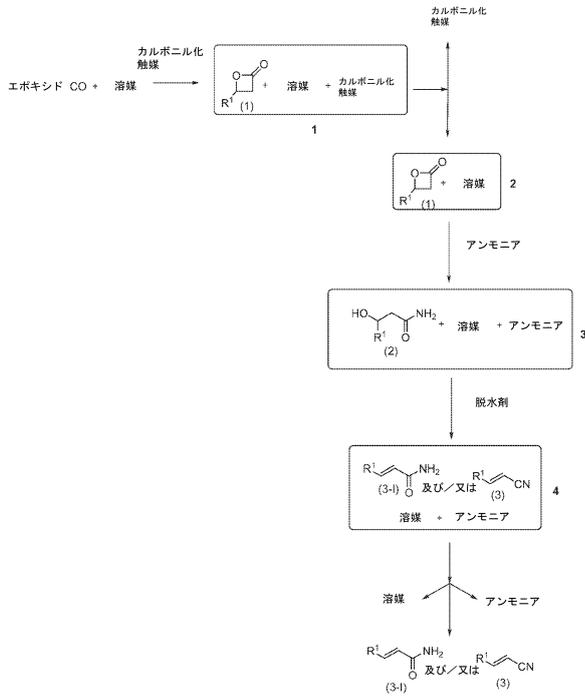


FIG. 1

【図2】

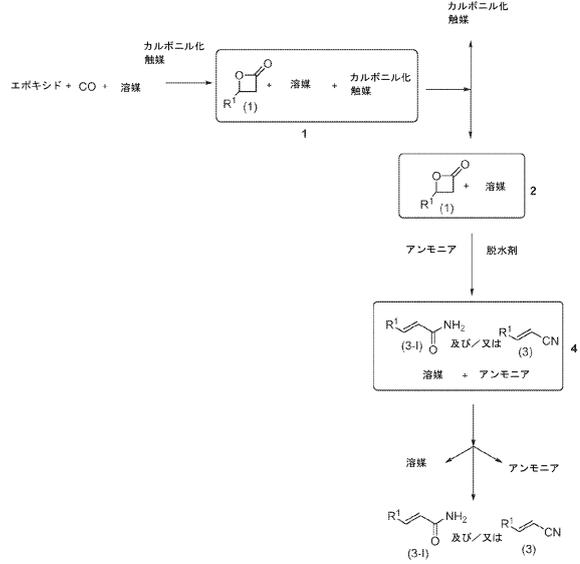


FIG. 2

【図3】

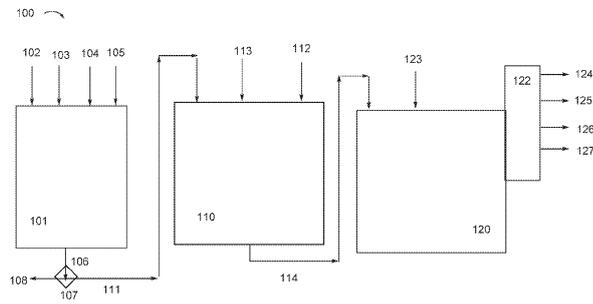


FIG. 3

【図4】

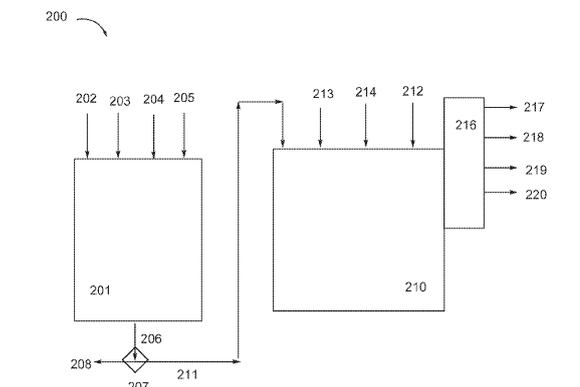


FIG. 4

10

20

30

40

50

【 5 】

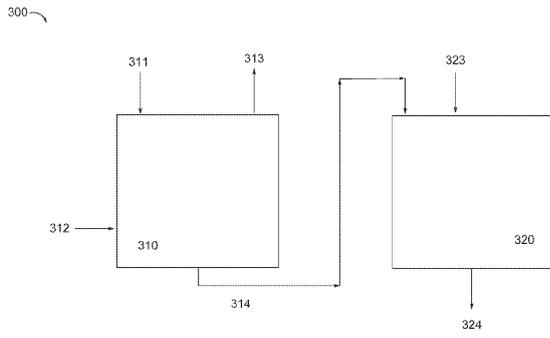


FIG. 5

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- ド・２７５、ノボマー・インコーポレイテッド気付
- (72)発明者 ヤン, ユアン
アメリカ合衆国、ニュー・ヨーク・１４６２４、ロチェスター、ビュエル・ロード・２７５、ノボ
マー・インコーポレイテッド気付
- (72)発明者 スクラジ, サデシュ・エイチ
アメリカ合衆国、ニュー・ヨーク・１４６２４、ロチェスター、ビュエル・ロード・２７５、ノボ
マー・インコーポレイテッド気付
- 審査官 高橋 直子
- (56)参考文献 特開平０８ - １６９８６７ (J P , A)
特開平０３ - ２２０１６６ (J P , A)
米国特許第 ０ ２ ３ ７ ５ ０ ０ ５ (U S , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
C 0 7 C 2 3 1 / 1 2
C 0 7 C 2 3 3 / 0 9
C 0 7 C 2 5 5 / 0 8
C 0 7 C 2 5 3 / 2 0