

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-514087

(P2006-514087A)

(43) 公表日 平成18年4月27日(2006.4.27)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>C07C 29/80</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 C	29/80	4 H O O 6
<b>C07C 31/20</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 C	31/20	
			Z	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 13 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2004-568836 (P2004-568836)</p> <p>(86) (22) 出願日 平成15年2月24日 (2003.2.24)</p> <p>(85) 翻訳文提出日 平成17年10月13日 (2005.10.13)</p> <p>(86) 国際出願番号 PCT/US2003/005606</p> <p>(87) 国際公開番号 W02004/076392</p> <p>(87) 国際公開日 平成16年9月10日 (2004.9.10)</p> <p>(81) 指定国 AP (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OA (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, B B, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, M X, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW</p>	<p>(71) 出願人 590002105 シエル・インターナショナル・リサーチ・ マートスハツペイ・ペー・ヴェー オランダ国、ザ・ハーグ・2596・ハー ・エル、カレル・ファン・ビュランドトラ ーン・30</p> <p>(74) 代理人 100062007 弁理士 川口 義雄</p> <p>(74) 代理人 100114188 弁理士 小野 誠</p> <p>(74) 代理人 100119253 弁理士 金山 賢教</p> <p>(74) 代理人 100103920 弁理士 大崎 勝真</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蒸留による 1, 3-プロパンジオールの精製

## (57) 【要約】

本発明は、(a)粗製 1, 3-プロパンジオール混合物から、水またはその他の溶媒を場合によって除去すること、(b) 1, 3-プロパンジオールおよび 1, 3-プロパンジオールより軽質な成分からの、1, 3-プロパンジオールより重質な混合物成分の分離が最大になる条件下で、前記粗製 1, 3-プロパンジオール混合物を蒸留すること、(c) 1, 3-プロパンジオールの少なくとも大部分、および 1, 3-プロパンジオールより軽質な混合物成分の少なくとも一部を含んだストリームを抜き出すこと、ならびに (d) (c) のストリームを蒸留することにより、1, 3-プロパンジオールより軽質なストリーム中の成分、および 1, 3-プロパンジオールより重質な任意の残留成分から、1, 3-プロパンジオールを分離することを含む、逆転した蒸留シーケンスによる 1, 3-プロパンジオール (PDO) を精製する方法である。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

(a) 粗製 1, 3 - プロパンジオール混合物から、水またはその他の溶媒を場合によって除去すること、

(b) 1, 3 - プロパンジオールおよび 1, 3 - プロパンジオールより軽質な成分からの、1, 3 - プロパンジオールより重質な混合物成分の分離が最大になる条件下で、前記粗製 1, 3 - プロパンジオール混合物を蒸留すること、

(c) 1, 3 - プロパンジオールの少なくとも大部分、および 1, 3 - プロパンジオールより軽質な混合物成分の少なくとも一部を含んだストリームを抜き出すこと、ならびに

(d) (c) のストリームを蒸留することにより、1, 3 - プロパンジオールより軽質なストリーム中の成分、および 1, 3 - プロパンジオールより重質な任意の残留成分から

を含む、1, 3 - プロパンジオールの粗製混合物を精製する方法。

10

**【請求項 2】**

前記蒸留を、(c) のストリームの蒸留前に回分式で行い、重質成分を除去する請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 3】**

前記蒸留を半連続方式で行い、(c) のストリームをステップ (d) 前のある期間貯蔵する請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 4】**

前記蒸留を少なくとも 2 本の蒸留塔を用いて連続方式で行い、1, 3 - プロパンジオールより軽質な成分を、第 2 または後続の蒸留塔から蒸留塔頂ストリーム中に除去する請求項 1 に記載の方法。

20

**【請求項 5】**

少なくとも第 2 蒸留塔からの蒸留残液ストリームを、第 1 蒸留塔に再循環する請求項 4 に記載の方法。

**【請求項 6】**

第 2 または後続の蒸留塔からの蒸留塔頂ストリームを蒸留し、追加の 1, 3 - プロパンジオールを回収する請求項 4 に記載の方法。

**【請求項 7】**

(c) のストリームが、(b) の混合物中に含まれる、1, 3 - プロパンジオールより重質な成分を、少量で含む請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

30

**【請求項 8】**

(c) のストリームが、1, 3 - プロパンジオールより重質な成分を約 1 重量パーセント以下含む請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 9】**

(c) のストリームが、1, 3 - プロパンジオールより重質な成分を約 1000 ppm 以下含む請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 10】**

1 本または複数の蒸留塔を、フラッシュ蒸発器または蒸発器で代用する請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の方法。

40

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、1, 3 - プロパンジオールの精製に関する。より詳細には、本発明は、反応性重質成分の非存在下における PDO の効率的精製を可能にするために、1 つまたは複数の最終蒸留および精製ステップの前に、反応性重質成分が除去される、最低限 2 ステップの蒸留による精製に関する。

**【背景技術】****【0002】**

50

米国特許第5008473号には、特にアクロレインの水による水和により製造された、シクロヘキサンによる抽出により1,3-プロパンジオール(PDO)を精製する方法が記載されている。この方法は、PDOから濁りを潜在的に除去するに過ぎないという欠点、ならびにPDOの着色または純度およびPDOから製造された生成物(ポリエステルなど)の特性および性能に悪影響を与え得る成分の除去には特異的でないという欠点に苦慮している。

#### 【0003】

米国特許第5527973号には、酸性水性媒体中にPDOの溶液を形成すること、水性媒体に十分量の塩基を加えて、7を超えるpHを有する塩基性溶液を形成すること、水の大部分をそれから蒸留するのに効果的な条件下で塩基性溶液を加熱すること、およびPDOの大部分をそれから蒸留するのに効果的な条件下で塩基性溶液を加熱して、出発時のカルボニル含有PDO組成物より、カルボニル含量の少ないPDO組成物を提供することを含んだ、PDOの精製方法が記載されている。この方法は、有意のカルボニルおよび着色体の除去を達成するために、いくつかの酸/塩基サイクルを必要とし、それによって、有意の副生成物塩が生成し、かつ反復する回分サイクル処理による、有意の資金の出資、または延長した処理時間の所要量を必要とするという欠点に苦慮している。

10

#### 【0004】

国際特許出願WO00/10953にはまた、PDOの精製方法が記載されている。この方法のステップは、不純物が反応するのに必要な温度を超え、かつ大量のエーテル形成に必要な温度未満でPDOを酸触媒と接触させること、ならびに精製されたPDOを不純物、反応した不純物、および酸触媒から単離することを含んでいる。この方法は、最終PDO生成物中の着色体または着色体前駆体となるであろう、特定のエステルまたは酸成分を除去しないという欠点に悩まされる。

20

#### 【0005】

ジオールまたはその他の石油化学製品の標準的な精製方法は、1本または複数の塔中で実施される逐次蒸留であり、そこでは、最初に最も軽質の成分(より揮発性の高い)が除去され、続いて、所望の生成物(この場合は、PDO)のオーバーヘッドまたはサイドドロ生成物としての回収を含めた、連続的に低下する揮発性の(より重質の)生成物および副生成物の留分(「カット」)を、オーバーヘッドまたはサイドドロ生成物として逐次に除去するための連続的蒸留が行われ、最後に、最終蒸留ステップで塔底から低揮発性成分を含んだ重質成分ストリームが生成される。それによって、成分すべてが分離され、その揮発性の順に回収される。蒸留「ステップ」は、単一の塔中で回分式に、または1本または複数の連続する蒸留塔を用い、残液を次の連続的蒸留シーケンスに供給するために回収して、キャンペーン方式で半連続的に、あるいは多重の蒸留塔が直列で使用される、完全に連続的な方法で実施してもよい。

30

#### 【0006】

非常に驚くべきことに、この方法は、蒸留中に水が除去されるにつれて、PDOと3-ヒドロキシプロピオン酸(3-HP酸、不純物の1つ)が反応して重質のジ-ヒドロキシエステルを形成するので、PDOには効果的に使用することはできない。この重質エステルはPDOより低い揮発性を有する。しかし、水が生成物混合物からさらに除去されるにつれ、この成分は脱水反応を受けて、アクリル酸3-ヒドロキシプロピルを形成し、これはPDOより揮発性であり、したがって塔を上昇させる。この理由で、純粋なPDOストリームを蒸留塔から得ることができない。なぜなら、塔残液中の重質成分の反応により、軽質のアクリレート不純物が形成されるからである。このことにより、この軽質アクリレート成分の「汚染」が、塔底から塔頂まで塔全体にわたって生じる。

40

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0007】

本発明は、前述の問題を克服する、PDOの精製のための蒸留スキームを提供する。

#### 【課題を解決するための手段】

50

## 【0008】

本発明は、

(a) 粗製 1, 3 - プロパンジオール混合物から、水またはその他の溶媒を場合によって除去すること、

(b) 1, 3 - プロアパンジオールおよび 1, 3 - プロパンジオールより軽質な成分からの、1, 3 - プロパンジオールより重質な混合物成分の分離が最大になる条件下で、前記粗製 1, 3 - プロパンジオール混合物を蒸留すること、

(c) 1, 3 - プロパンジオールの少なくとも大部分、および 1, 3 - プロパンジオールより軽質な混合物成分の少なくとも一部を含んだストリームを抜き出すこと、ならびに

(d) (c) のストリームを蒸留することにより、1, 3 - プロパンジオールより軽質なストリーム中の成分、および 1, 3 - プロパンジオールより重質な任意の残留成分から、1, 3 - プロパンジオールを分離することを含む、逆転した蒸留シーケンスにおける粗製 PDO 混合物を精製する方法である。

10

## 【0009】

したがって、重質成分 (PDO より重質であり、揮発性がより低い成分) のわずかな部分が、「ボトミングステップ」の後で、主要部分をなす PDO 生成物ストリームと共に下流の蒸留塔に移動し得る。(c) のストリームは好ましくは、(b) の混合物が含んでいるより少ない量、好ましくは約 1 重量% 以下の、PDO より重質な成分を含んでいる。比較的着色のない PDO 製品を得るためには、PDO を、蒸留シーケンスの「ボトミング」ステップにおいて、PDO からの重質エンドの分離中に、PDO に付随する反応性重質成分が約 10,000 ppm 未満、好ましくは約 1,000 ppm 未満、最も好ましくは約 100 ppm 未満の程度に精製しなければならない。

20

## 【0010】

連続法では、1つまたは複数の後続の蒸留ステップの塔底からの重質成分 (反応性および非反応性の成分を含み得る) が、元の「ボトミング」蒸留塔に再循環されることが好ましい。その理由は、PDO 全体回収効率は、この工程からただ1つの最終重質成分の留出ストリームが存在する場合に最良となるからである。

## 【0011】

本発明の方法は、1本または複数の蒸留塔を、単段分離を行うフラッシュ蒸発器または蒸発器で代用することにより実施することもできる。

30

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0012】

1, 3 - プロパンジオール (PDO) は、繊維およびフィルム用ポリエステル製造における中間体である。PDO は、エチレンオキシドの合成ガス、 $H_2 / CO$  との反応による中間体 3 - ヒドロキシプロパノール (HPA) への、触媒を用いたヒドロホルミル化に関わる 2 ステップの工程で生成される。HPA は続いて水素化されて PDO を形成する。最初のヒドロホルミル化工程は、実用的な速度を達成するために、100 を超える温度および高い合成ガス圧で実施され得る。

## 【0013】

PDO は、その他の経路で生成することができる。たとえば、アクロレインと水との反応により PDO を生成する商業的に使用される方法がある。生物原料の直接発酵により、直接 PDO が得られるか、または中間体として 3 - ヒドロキシプロピオン酸の生成を経る、PDO のバイオ主体の合成が提案されてきた。

40

## 【0014】

上記ヒドロホルミル化 / 水素化法において、粗製 PDO は、水、痕跡の溶媒、およびエタノール / プロパノール、またはその他の揮発性副産物を除去するために、常圧蒸留により容易に生成される。PDO は、なかでも、ポリエステル重合の反応物として使用され得る。さらなる精製により、カルボニルを含めた着色体前駆体、および PDO からのポリトリメチレンテトラフタレート (PTT) の重合において、分子量を制限する一官能性種を除去する必要がある。必要な精製の程度は、完成したポリマーのキャラクタリゼーション

50

によりあらかじめ立証されている。ポリマーは、PDOが製造された後数ヶ月してはじめて製造されることがしばしばであるので、このことは困難である。

【0015】

低カルボニルPDO(1000ppm未満の「カルボニル」またはカルボニル前駆体を含んだ)は、上記のヒドロホルミル化法の材料から生成することは困難である。イオン交換樹脂、炭素、ゼオライト等による吸収および/または処理、液体抽出、ならびに抽出蒸留を含む、蒸留の代替法は、カルボニルを低レベルまで減少させないか、あるいは高価な分離装置または精製材料が必要である。痕跡のアセタールまたはカルボニル着色体前駆体を除去するための過酷な水素化は功を奏するが、水素化の能力に多大な資金の出資が必要である。本発明は、ポリマーグレードのPDOの製造において、経済的であり好結果をもたらすことが分かった。

10

【0016】

本発明のPDO精製スキームは、アクリレート不純物の汚染が塔頂から塔底まで塔を通して生じる、第1蒸留塔における「反応蒸留」により引き起こされる問題を解決する。第1蒸留塔における3-ヒドロキシプロピオン酸とPDOの重質エステルからの、軽質のアクリル酸3-ヒドロキシプロピルの形成により、アクリレートを含まないPDOを生成するために、使用される理論段数にかかわらず、第2塔の使用が必要になる。

【0017】

本発明は、任意の上記の方法または任意のその他の方法により生成されたPDOを精製するために使用され得る。水以外の溶媒が使用された場合は、これらの溶媒は、反応後に任意の従来の手段により除去される。水が溶媒である場合は、そこで乾燥されたPDOが取り出されて精製工程、具体的には本発明の「ボトミング」蒸留ステップのための供給原料となる、蒸留塔などの乾燥装置において除去することが好ましい。

20

【0018】

従来の蒸留は、任意の数の塔または回分ステップに区分でき、そこでは最も軽質、あるいは揮発性のより高い生成物が最初に除去され、それに続いて次第に低揮発性の生成物または不純物が除去される。本発明の方法は、蒸留シーケンスを逆転させる。着色体前駆体が少ない高純度のPDOを製造するために、本発明の非慣習的な「ボトミング」ステップが実行されなければならない。

【0019】

このシーケンスは、PDOがその揮発性に従って逐次に除去されない点で従来と異なる。むしろ、生成物(PDO)混合物のさらなる蒸留の前に、混合物から最も重質な成分を除去するために、生成物ストリームが「ボトム化」されて(工程条件を、高いパーセントのより重質な成分の除去が促進されるように選択する)、別の引き続く蒸留ステップまたは蒸留塔において、高純度のPDOが生成する。

30

【0020】

「ボトミング」は、PDOより揮発性の低い、大部分の3-HP酸およびこの酸のエステルが、大部分のPDO生成物から分離されるように実施しなければならない。このようにして生成されたPDOストリームは、次いで、酸およびエステル副生成物が関与する反応の不在下で、高純度までさらに蒸留される。ボトミングシーケンスは、第1蒸留からの主要部分をなすPDOストリーム中の重質の酸および酸から誘導された重質不純物を、約1000ppm未満、好ましくは約100ppm未満に除去するように図るべきである。蒸留における有限の分離効率の結果、酸および酸誘導体を含んだ重質成分から、PDOのすべてを分離することは常に不可能である。したがって、一部のPDOは、重質成分ストリームに「失われ」よう。重質成分ストリーム中の重質成分プラス残留するPDOの総量は、PDOを合成するのに使用した反応ステップの選択性により決まる。経済的な方法では、残留生成物は、典型的には20重量%未満、好ましくは10%未満のPDO生成物ストリームを占める。

40

【0021】

図1は、この方法の全般的な概観を示す。粗製PDOは、混合物(ストリーム1)とし

50

て塔 A に供給される。一部の軽質成分は、ストリーム 2 としてオーバーヘッドで除去し得る。反応性重質成分を含めた重質成分は、ストリーム 4 として除去される。反応性重質成分から分離された PDO (ストリーム 3) は、第 2 蒸留ステップ (塔「B」) に供給され、残留する軽質成分 (ストリーム 5) および残留する重質成分 (ストリーム 7 A) から分離され、より高純度の PDO 生成物 (ストリーム 6) が生成される。塔「B」からの重質成分は、上記のように PDO の回収を向上させるために、場合によって塔「A」(ストリーム 7 B) に戻して供給される。

#### 【0022】

回分法蒸留：

本発明を回分方式で実行するために、粗製 PDO 生成物を蒸留塔 (塔 A) に投入する。望むならば、粗製 PDO は、予備的な軽質成分除去ステップおよび / または水の除去ステップにかけてもよい。蒸留は、塔底に熱を加えて、混合物の沸騰を開始することにより実施される。最初は、混合物から最も軽質な (最も揮発性の) 成分を除去するために、大気圧またはわずかに超えて、塔頂から除去されたとき、液化するために蒸気を冷却する冷却システムを必要としないで、蒸気が液体に凝縮できる条件 (圧力) 下で、塔を運転するのが一般的な慣行である。

10

#### 【0023】

最初に蒸留した留分は、合成ステップからの溶媒およびその他の軽質不純物、または副生成物を場合によって含んでもよい。これらの軽質成分を、分離した留分として除去した後、塔に熱を加え続けることにより、および PDO などの揮発性が次第に低下する成分の蒸発を容易にするために、典型的には真空を適用して蒸留を続ける。オーバーヘッド留分は、かなりの濃度の PDO を含んでいる。これらの留分は、後続の蒸留のために収集される。

20

#### 【0024】

「ボトミング」蒸留は、重質成分ストリームから PDO オーバーヘッドを蒸留するのに必要な、任意の温度および圧力で実施してもよい。蒸留が、大気圧またはわずかに超えて (約 100 ~ 約 130 kPa) 実施される場合は、重質エンド残液相に必要な温度は、約 200 を超えて、約 250 もの高さであろう。PDO の副生成物の不純物へのさらなる分解が、これらの条件下で起こり得る。したがって、塔中の部分的真空条件下、約 0.1 ~ 約 30 kPa、最も典型的には約 1 ~ 約 10 kPa の絶対圧力、および約 140 ~ 約 190、最も典型的には約 150 ~ 約 170 の最終残液温度 (回分操作に対して) で、蒸留を実施することが好ましい。一般に、絶対圧力が低いほど (より高い真空) 蒸留残液の温度が低下し、真空装置のコストは高くなるが、PDO 生成物の分解または反応が減少する。

30

#### 【0025】

蒸留が進行するにつれて、オーバーヘッド留分の PDO 含量が減少し、重質成分の残液留分を残す。これらの成分は、蒸留シーケンスの「ボトミング」ステップの結果として廃棄される。残液中の反応性成分は、別の方法では、PDO の高純度の留分の生成を阻止するはずである (上記のアクリル酸 3 - ヒドロキシプロピルの形成のため)。

#### 【0026】

重質成分の留分を除去および単離した後、実質上 PDO を含んだ、種々のオーバーヘッド留出物の留分を再び組み合わせ、この方法が反復される後続の蒸留ステップに単独で供給される。反応性重質成分を含んだ、最も重質な反応性成分はもはや有意の濃度では存在しないので、蒸留は標準的な方法で実施してもよい。最初の留分の軽質または揮発性不純物は、おそらく一部は、蒸留ステップの進行中に重質成分が分解する結果として生成されよう。軽質成分の除去後、より高純度の PDO の蒸留カットまたは留分が得られる。中程度に重質な不純物が濃縮された残液留分が、再び得られる。しかし、「ボトミング」後の、後続の蒸留ステップからの残液留分は、実質上低濃度の反応性重質成分または着色体前駆体、典型的には 1000 ppm 未満、理想的には 100 ppm 未満のカルボニルまたは着色体前駆体を有する。

40

50

## 【0027】

選択された特定の蒸留塔によりもたらされる分離効率の限界により、所望のPDO生成物の純度が得られなかった場合は、PDOに富む留出物カットを再び組み合わせ、さらに別の蒸留にかけ得る。第3の蒸留を行う必要性は、一部には、最初の「ボトミング」分離において、すべての反応性重質成分が不完全に分離することから生じることもあり、あるいは、これは、PDOから分離することが困難なその他の成分を分離する段数を有効に増やすために、単に望ましいこともある。

## 【0028】

## 連続法の説明

図1は、本発明を具体化する連続的蒸留法の典型的な実行を説明する。粗製PDOは、ストリーム1として「ボトミング塔」「A」に入る前に、水または軽質成分の一部を除去するために、精製および/または蒸留および/または乾燥の1つまたは複数のステップに場合によりかけてもよい。反応性成分、3-HP酸、および/またはPDOによる3-HP酸のエステル化で形成されたジヒドロキシエステルを含み得る重質成分を、「ボトミングステップ」のストリーム4中の反応混合物から除去する。さらなる軽質成分を、ストリーム2としてPDOから場合によって分離して、PDOをストリーム3として取り出してもよい。あるいは、軽質成分およびPDOを共に、単一の蒸留塔頂ストリームとして取り出してもよい。いずれの場合も、PDOストリームは、塔Bにおける後続の蒸留ステップに供給される。

10

## 【0029】

さらなる精製のために、塔AからのPDOに富むストリームを塔Bに供給する。残留重質成分が存在し得て、残液ストリーム7Aを経て除去することができる。このストリームは、塔Aの塔底(ストリーム4)中に存在するより実質上少ない反応性重質成分を含んでいよう。重質成分ストリームは、PDO全体の回収を改善するために、ストリーム7Bに示したように、塔Aに場合によって再循環される。

20

## 【0030】

塔Bにおいて、軽質成分をPDO(ストリーム6)から分離する(ストリーム5)。あるいは、両ストリームが、オーバーヘッド留出物として生成され、軽質成分からPDOを分離する別の塔に経路をとる。ストリーム5中の軽質成分の一部は、塔Aの塔底における重質成分の分解の結果生じ得る。アクリル酸3-ヒドロキシプロピルは、こうした種の1つである。この反応は、塔Aにおいて得られた理論段数(蒸留塔分離効率の測度)にかかわらず、塔Aからの(ストリーム3)高純度PDOの生成を妨げる。塔Aにおいて無限数未満の理論段を仮定すれば、ストリーム5中出现する軽質成分の一部はまた、塔Aのストリーム2中出现する軽質成分の不完全な分離からも生じる。

30

## 【0031】

第1蒸留の運転の鍵となる要素は、残液ストリーム4を通して、最大限の量、できれば実質上すべての反応性重質成分を除去するように、条件が選択されることである。除去すべき重質成分の量は、PDO反応合成ステップの選択性により決まるであろう。典型的には、このストリームは、本質的にはすべての重質反応副生成物を含み、これは実利的な方法では、典型的にはPDO生成物ストリームの20%未満、好ましくはPDO生成物ストリームの10%未満であろう。第1塔は、あまりに激しく沸騰することはできない、さもなければ反応性重質成分が第2蒸留塔中に渡って行き、この望ましくない重質の反応性不純物が、その塔から離れるPDOを汚染し、第2塔中でさらに反応するであろう。一般に、目標は、第1塔から離れるPDOにおいて、約10,000ppm未満、好ましくは約1000ppm未満、最も好ましくは約100ppm未満の、反応性重質成分の含量を達成することである。

40

## 【0032】

蒸留における有限の分離効率のために、すべてのPDOをPDO生成物ストリーム中に分離し、同時にすべての反応性重質成分を残液重質成分ストリーム中に保持することは不可能であるので、常に一部のPDOが、重質成分残液ストリーム4と共に「失われ」よう

50

。典型的には、重質成分ストリームと共に失われる P D O の量は、このストリームの質量流量の 5 0 % 未満であろう（実利的な方法では）。この残液ストリームを、他の精製ステップ（抽出、さらなる蒸留、水素化）にかけて、この P D O の一部を回収してもよい。

【実施例 1】

【0033】

軽質および重質反応副生成物と共に、27.5%の1,3-プロパンジオール（P D O）を含んだ粗製の水性中間体ストリームを、3リットルパイロットプラント中でエチレンオキシドの連続的ヒドロホルミル化により、水抽出による単離で得た。この試料を分析して、0.3重量%の弱酸（3-ヒドロキシプロピオン酸）を含んでいることが決定され、これを水酸化ナトリウムの添加によりpH5.7に部分的に中和した。続いて、パイロットユニットを用いた連続的フラッシュ蒸留により、水の一部を除去した。

10

【0034】

この材料100.1グラムを、27インチの蒸留用突起状金属充填材を有する、直径1インチの真空ジャケット付きの塔を備えた回分式蒸留アセンブリに投入した。水の残りおよび軽質エンドを除去するために、最初の蒸留を、大気圧（760mmHg；100kPa）で実施して、93重量パーセントの1,3-P D Oと分析された498グラムの生成物を得た。

【0035】

次いで、真空を適用して、13~18mmHgの圧力（1.7~2.4kPa）を得て、P D Oの蒸留および精製を行うために、蒸留フラスコを121~124に加熱した。蒸留ヘッド上の時間調節式還流スプリッタにより、還流比を10:1還流量/留出量に調整した。

20

【0036】

蒸留「カット」（蒸留塔頂から収集される留分と定義される）を22~38グラムの留分に単離し、ガスクロマトグラフィー（gc）により分析した。図2は、gcで測定した値、1.57重量%に比較して、始めに計算した濃度、1.41重量%に相当する、14.1グラムの環状アセタールMW132（2-ヒドロキシエチル-1,3-ジオキサン=P D OとHPAとの縮合物）の回収を示す結果を表している（かなりの一致）。この試験により、MW132ヒドロキシアセタールは、P D Oより揮発性であることが明らかになった。したがって、アセタールMW132は初期の留出物カット中に排出され、後の蒸留においてこの不純物を含まないP D Oを生成させた。

30

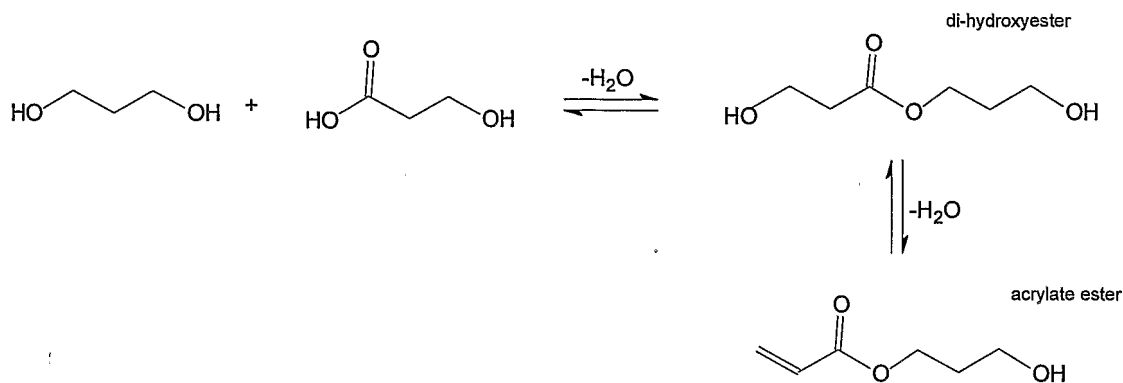
【0037】

最初の供給原料において明らかでない新しい種が、後の回分式蒸留カットにおいて支配的になった。質量分析法により、これはアクリル酸3-ヒドロキシプロピルであると示された。0.8重量%と示された蒸留カット中で明らかなアクリレート量の物質収支では、蒸留のための元の供給原料中に存在していたはずである。しかし、gcによるトレースでは、0.05重量%未満の分解能でこの種の証拠は示されなかった。逐次的な回分式蒸留カットの増加にもかかわらず（図2）、この種はまた、蒸留残液中に測定可能な濃度でははっきり分からなかった。この挙動は、蒸留中に揮発性の種の反応性の形成を示している。このアクリレートは、最初の供給原料中に存在することが知られている3-ヒドロキシ

40

【0038】

## 【化 1】



10

## 【実施例 2】

## 【0039】

## オーバーヘッド生成物の再蒸留

残留する重質成分を、蒸留フラスコから移し、それに続いて注意深く洗浄した。次いで、今や重質成分を含まない、オーバーヘッド生成物の「カット」または留分を再混合し、蒸留ポットに戻して投入した。前と同じ条件下で、蒸留を実施した。しかし、MW 132 アセタールおよびアクリレート不純物は共に、逐次的オーバーヘッド蒸留カットと共に減少して、今やこれらの不純物をほとんど含まないPDO留分を得ることができた。この挙動は、反応が存在することなく、重質のPDO生成物から軽質の不純物を除去する、単純な蒸留の特徴である。この結果を図3に示す。

20

## 【図面の簡単な説明】

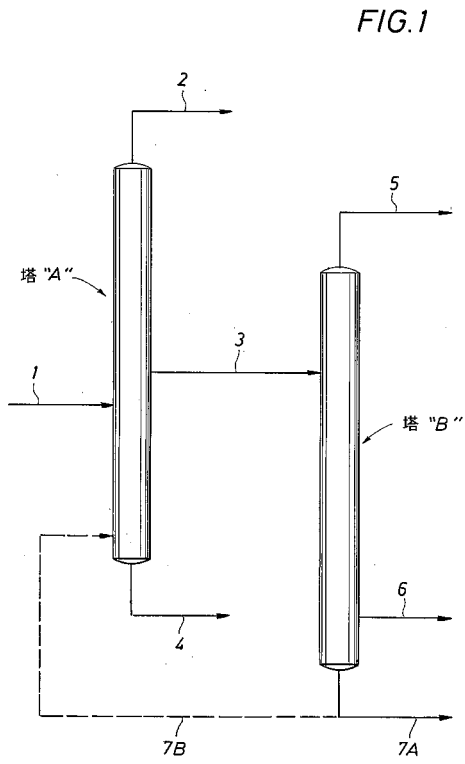
## 【0040】

【図 1】本発明の方法の流れ図である。

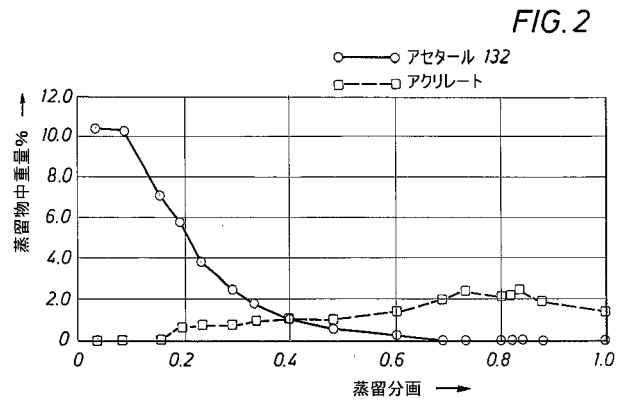
【図 2】実施例 1 の第 1 通過蒸留のガスクロマトグラフィー分析である。

【図 3】実施例 2 の第 2 通過蒸留のガスクロマトグラフィー分析である。

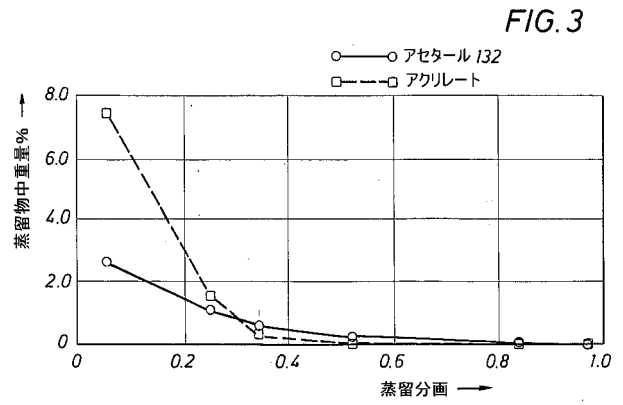
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/US 03/05606

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07C29/80 C07C31/20		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 201 633 A (DU PONT) 2 May 2002 (2002-05-02) page 2, line 45 - line 46	1-10
A	EP 0 577 972 A (DEGUSSA) 12 January 1994 (1994-01-12) page 3, line 13 - line 14	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
4 November 2003	11/11/2003	
Name and mailing address of the ISA Europaan Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Janus, S	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/US 03/05606

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1201633	A	02-05-2002	EP 1201633 A1	02-05-2002
EP 0577972	A	12-01-1994	DE 4222708 A1	13-01-1994
			AT 133402 T	15-02-1996
			CA 2100229 A1	11-01-1994
			DE 59301494 D1	07-03-1996
			EP 0577972 A1	12-01-1994
			JP 3380295 B2	24-02-2003
			JP 6157378 A	03-06-1994
			KR 276538 B1	15-12-2000
			US 5364987 A	15-11-1994

---

フロントページの続き

(74)代理人 100124855

弁理士 坪倉 道明

(72)発明者 パウエル, ジョゼフ・ブラウン

アメリカ合衆国、テキサス・77070、ヒューストン、ノーモント・ドライブ・10506

(72)発明者 ファン, ツェン - プー

アメリカ合衆国、テキサス・77401、ベルエア、フローレンス・4823

(72)発明者 ウエイダー, ポール・リチャード

アメリカ合衆国、テキサス・77083、ヒューストン、トラモア・ドライブ・15014

Fターム(参考) 4H006 AA02 AD11 BD60 FE11 FG28