

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第2区分

【発行日】平成18年5月11日(2006.5.11)

【公表番号】特表2002-507587(P2002-507587A)

【公表日】平成14年3月12日(2002.3.12)

【出願番号】特願2000-537838(P2000-537838)

【国際特許分類】

C 07 C	31/20	(2006.01)
C 07 B	61/00	(2006.01)
C 07 C	29/149	(2006.01)
C 07 C	29/17	(2006.01)
C 07 D	307/08	(2006.01)
C 07 D	307/20	(2006.01)
C 07 C	67/08	(2006.01)
C 07 C	69/60	(2006.01)

【F I】

C 07 C	31/20	B
C 07 B	61/00	3 0 0
C 07 C	29/149	
C 07 C	29/17	
C 07 D	307/08	
C 07 D	307/20	
C 07 C	67/08	
C 07 C	69/60	

【手続補正書】

【提出日】平成18年3月16日(2006.3.16)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ブタン-1,4-ジオール、-ブチロラクトン及びテトラヒドロフランから選択される少なくとも1つのC₄化合物を製造する方法であって、不均質水素化触媒の存在下でのC₄カルボン酸誘導体の気相における水素化工程を含み、該C₄カルボン酸誘導体は無水マレイン酸、C₁～C₄カルボン酸誘導体のジ-（C₁～C₄アルキル）エステルから選択され、

(a) 吸収ゾーンにおいて、大気圧における沸点が無水マレイン酸の沸点よりも少なくとも約30高い第1の高沸点溶媒に、無水マレイン酸蒸気、水蒸気、及び酸化炭素類を含む蒸気流(vaporous stream)を接触させ、これにより、無水マレイン酸の第1の高沸点溶媒溶液を生成し；

(b) 吸収ゾーンから、前記第1の高沸点溶媒の少量を含む廃棄ガス流を回収し；

(c) スクラビングゾーンにおいて前記工程(b)の廃棄ガス流を、大気中における沸点が前記第1の高沸点溶媒の沸点よりも少なくとも約30高い第2の高沸点溶媒に接触させ、これにより、第1の高沸点溶媒の第2の高沸点溶媒中の溶液を形成し、且つ洗浄された廃棄ガスを生じ；

(d) 工程(a)にリサイクルするために、前記工程(c)溶液から第1の高沸点溶媒を回収し；

- (e) 残余の第 2 の高沸点溶媒を工程(d)から工程(c)へリサイクルし;
- (f) 工程(c)の洗浄された廃棄ガスをバージし;
- (g) 前記工程(a)の前記溶液中の無水マレイン酸を、必要であれば、前記 C₄ カルボン酸誘導体へ変換し;
- (h) 前記 C₄ カルボン酸誘導体の前記第 1 の高沸点溶媒中の溶液を、水素を含むガス流に接触させ、これにより前記 C₄ カルボン酸誘導体をそれからストリップし、水素と前記 C₄ カルボン酸誘導体を含む蒸気流を形成し;
- (i) 水素化ゾーンにおいて工程(h)の蒸気流の物質を水素化条件下で不均質水素化触媒に接触させ、これにより、前記 C₄ カルボン酸誘導体を、ブタン - 1,4 - ジオール、 - ブチロラクトン及びテトラヒドロフランから選択される少なくとも 1 つの C₄ 化合物へと転化し; 及び
- (j) 水素化ゾーンから前記少なくとも 1 つの C₄ 化合物を含む生成物流を回収する、ことを含む方法。

【請求項 2】 前記工程(a)の蒸気流が、分子酸素を使用する部分酸化触媒の存在下で炭化水素原料を部分酸化することによって製造される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】 前記炭化水素原料が n - ブタンである、請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】 前記部分酸化触媒が五酸化バナジウムを含み、且つ、部分酸化条件が、約 350 から約 450 の温度及び約 1 バール(bar)から約 3 バールの圧力、約 15 : 1 から約 50 : 1 の空気対 n - ブタンの割合、及び、約 0.01 秒から約 0.5 秒の接触時間を用いることを含む、請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】 前記工程(a)において、第 1 の高沸点溶媒中に前記 C₄ ジカルボン酸誘導体を含む溶液を形成する様に、無水マレイン酸の蒸気流が、約 60 ~ 約 160 の範囲の温度及び、約 1 バール ~ 約 3 バールの範囲の圧力で第 1 の高沸点溶媒に接触される、請求項 1 から 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】 前記接触工程が、気 - 液接触装置中で、上昇してくる蒸気流が第 1 の高沸点溶媒の下降流によって接触される、対向流接触装置で行われる、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】 前記第 1 の高沸点溶媒が、メチルエステルである、請求項 1 から 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】 前記メチルエステルが、ジメチルフタレートである、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】 前記メチルエステルが、メチルエステル、あるいは長鎖脂肪酸又は 14 から 30 個の炭素原子を含む酸のメチルエステルの混合物である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】 前記第 1 の高沸点溶媒が、ナフタレン - 2,6 - ジカルボン酸ジメチルである、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 11】 前記第 1 の高沸点溶媒が、ベンゼン - 1,2,4 - トリカルボン酸トリメチルである、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 12】 前記第 2 の高沸点溶媒が、ブチルエステルである、請求項 7 から 11 のいずれかに記載の方法。

【請求項 13】 前記ブチルエステルがジ - n - ブチルフタレートである、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】 前記ブチルエステルが、ブチルエステル、あるいは長鎖脂肪酸又は 14 から 30 個の炭素原子を含む酸のブチルエステルの混合物である、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 15】 前記第 2 の高沸点溶媒が、ナフタレン - 2,6 - ジカルボン酸ジ - n - ブチルである、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 16】 前記第 2 の高沸点溶媒が、ベンゼン - 1,2,4 - トリカルボン酸トリ - n - ブチルである、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 17】 前記水素ストリッピング工程が、実質的に水素化ゾーンへの入口

圧力で行われる、請求項 1 から 16 のいずれかに記載の方法。

【請求項 18】水素ストリッピング工程が、水素化ゾーンへの入口温度から水素化ゾーンへの入口温度より約20 低い温度までの範囲の温度で行われる、請求項 1 から 17 のいずれかに記載の方法。

【請求項 19】 C_4 カルボン酸誘導体が、無水マレイン酸である、請求項 1 から 18 のいずれかに記載の方法。

【請求項 20】水素化工程が、約150 から約300 の温度及び約5 バールから約100 バールの圧力において、活性化された銅触媒(promoted copper catalyst)を用いて気相中で行われる、請求項 19 に記載の方法。

【請求項 21】 C_4 カルボン酸誘導体が、マレイン酸、フマル酸又はそれらの混合物のジ - ($C_1 \sim C_4$ アルキル)エステルである、請求項 1 から 20 のいずれかに記載の方法。

【請求項 22】工程(g)が、工程(a)の無水マレイン酸の溶液中の無水マレイン酸を、エステル化ゾーンにおいてエステル化条件下で、 $C_1 \sim C_4$ アルカノールに接触させて、対応するマレイン酸ジ - ($C_1 \sim C_4$ アルキル)を生成する工程を含む、請求項 21 に記載の方法。

【請求項 23】エステル化ゾーンが、非触媒反応器を含み、その中で高沸点エステル中の溶液中の無水マレイン酸が、触媒の添加なしに $C_1 \sim C_4$ アルカノールと反応し、対応するマレイン酸モノ - ($C_1 \sim C_4$ アルキル)を生成する、請求項 22 に記載の方法。

【請求項 24】触媒エステル化ステージが、それぞれ固体のエステル化触媒の仕込み量を保持する複数のエステル化トレイを具備するコラム反応器を有し、蒸気が下からトレイに入れるようにし、トレイ上の乱流ゾーンで液体と固体エステル化触媒との混合物を攪拌し、且つ、触媒粒子を懸濁状態に保持しておくための蒸気上昇手段と、1つのトレイから下方にある次のトレイに、触媒粒子は流さず、液体を流下させるための下降手段とを有し、前記コラム反応器は、 $C_1 \sim C_4$ アルカノールの蒸気流が最も下方のエステル化トレイの下に、又、無水マレイン酸、あるいは、 $C_1 \sim C_4$ アルキル基が $C_1 \sim C_4$ アルカノール又はそれらの混合物から誘導されるマレイン酸モノ - ($C_1 \sim C_4$ アルキル)から選択される物質を含む高沸点エステルが、エステル化トレイの上方に供給される、請求項 1 から 23 のいずれかに記載の方法。

【請求項 25】各トレイの床部が、液の下の触媒粒子の安息角を超える勾配に於いて乱流ゾーンに向けて傾斜する、請求項 24 に記載の方法。

【請求項 26】エステル化ゾーンが自己触媒エステル化ゾーンを含み、そこではエステル化条件が約70 から約250 の温度及び約1 バールから約50 バールの圧力の使用を含み、且つ無水マレイン酸が $C_1 \sim C_4$ アルカノールとの反応によって、少なくとも一部が対応するマレイン酸モノ - ($C_1 \sim C_4$ アルキル)に変換される、請求項 22 から 25 のいずれかに記載の方法。

【請求項 27】エステル化ゾーンが、触媒エステル化ゾーンを含み、そこではエステル化条件が約65 から約135 の温度、及び垂下のスルホン酸基含有のイオン交換樹脂を含む固体のエステル化触媒の使用を含む、請求項 22 から 26 のいずれかに記載の方法。

【請求項 28】 $C_1 \sim C_4$ アルカノールがメタノールであり、且つ、前記マレイン酸ジ - ($C_1 \sim C_4$ アルキル)がマレイン酸ジメチルである、請求項 22 から 27 のいずれかに記載の方法。

【請求項 29】第1の高沸点溶媒がアルキルエステルであり、そのアルキル部分がエステル化工程中に使用される $C_1 \sim C_4$ アルカノールと同じアルカノールから誘導されるものである、請求項 22 から 28 のいずれかに記載の方法。

【請求項 30】 $C_1 \sim C_4$ アルカノールがメタノールであり、マレイン酸ジ - ($C_1 \sim C_4$ アルキル)がマレイン酸ジメチルであり、且つ第1の高沸点溶媒もまたメチルエステルである、請求項 22 から 29 のいずれかに記載の方法。

【請求項 3 1】 水素化工程が、約150 から約240 の温度及び約5 バールから約100バールの圧力において、還元活性化された銅触媒を使用する気相中で行われる、請求項 2 2 から 3 0 のいずれかに記載の方法。

【請求項 3 2】 工程(c)の溶液からの第1の高沸点溶媒の回収が、空気又はその他の非凝縮性ガスでストリッピングすることを含む、請求項 1 から 3 1 のいずれかに記載の方法。

【請求項 3 3】 工程(c)の溶液からの第1の高沸点溶媒の回収が、蒸留によって行われる、請求項 1 から 3 1 のいずれかに記載の方法。

【請求項 3 4】 水素化ゾーンから水素化生成物混合物が回収され、これはブタン-1,4-ジオールに加えて、少量のテトラヒドロフラン及び - ブチロラクトンもまた含む、請求項 1 から 3 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 3 5】 水素化生成物混合物が1つ又はより多くのステージで蒸留により精製され、テトラヒドロフラン、及び *n*-ブタノールを含む混合物の揮発性成分の塔頂留出物(オーバーヘッド)を分離するための軽留分コラム(light ends)における蒸留を含む、請求項 3 4 に記載の方法。

【請求項 3 6】 軽留分コラムからの底部生成物が、1つ又はより多くのステージにおいて蒸留により更に精製されて、純粋なブタン-1,4-ジオールを生ずる、請求項 3 5 に記載の方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0041】

コラム反応器において、エステル化反応トレイはそれが固体のエステル化触媒の仕込量(charge)を保持する。各トレイは、蒸気が下からトレイに入れるようにし、トレイ上の乱流ゾーンで液体と固体エステル化触媒との混合物を攪拌し、且つ、触媒粒子を懸濁状態に保持しておくための、蒸気上昇手段(vapour upcomer means)を有する。沈降した触媒粒子のポケット(pockets)の形成を介してトレイ上に”ホットスポット(hot spots)”が形成される危険を回避するために、各トレイの床部は、好ましくは、液の下の触媒粒子の安息角を超える勾配に於いて乱流ゾーンに向けて傾斜するよう設計される。更に、各エステル化反応トレイは、1つのトレイから下方にある次のトレイに、触媒粒子は流さず、液体を流下させるための、下降手段(downcomer means)を有する。このような下降手段は、通常触媒粒子が下方に向かって通過するのを防ぐためのスクリーン(screen)で提供される。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0049

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0049】

C₄ジカルボン酸誘導体が無水マレイン酸である場合、不均一水素化触媒を使用して水素化工程は気相中で有利に実施される。水素化触媒として典型的なものには、J. Org. Chem 150、第177~185頁に記載されているタイプのCu/Zn/Mn/Mg/Cr触媒などの活性化された銅ベース触媒が含まれる。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0050

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0050】

C₄ジカルボン酸誘導体がマレイン酸ジ-（C₁～C₄アルキル）、フマル酸ジ-（C₁～C₄アルキル）、又はこれらの混合物である場合、水素化は、例えば約150～約300、より普通は約180～約280の高温、及び約5バール～約100バール、より好ましくは約10バール～約70バールの圧力で実施される。この場合水素化工程は、不均一エステル水素化触媒を用いて、気相中で有利に実施される。典型的なエステル水素化触媒には、例えば、20 Eastbourne Terrace、London W2 6LEのKvaerner Process Technology LimitedからPG85/1の商品名で販売されている、還元銅クロマイト触媒などの還元活性化銅触媒(reduced promoted copper catalysts)が包含される。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0075

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0075】

この蒸気混合物は、ライン47を通って水素化プラント48に進み、これは、例えば、銅ベース触媒（例えば、活性化された銅触媒）が充填された断熱反応器を含み、180の入口温度、565psia(39バール)の入口圧力、及び200の出口温度で操作される。無水マレイン酸の仕込速度は、0.1 h⁻¹の液体毎時空間速度に相当する。プラントは、又、精製セクションを備え、そこで粗製の水素化生成物混合物がいくつかのステージで蒸留されてライン49に於いて純粋なブタン-1,4-ジオールが生ずる。- プチロラクトンとテトラヒドロフランを別々に回収するためのラインをそれぞれ、50と51で指示する。