

【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 25 年 5 月 16 日 (2013.5.16)

【公表番号】特表 2012-522819 (P2012-522819A)

【公表日】平成 24 年 9 月 27 日 (2012.9.27)

【年通号数】公開・登録公報 2012-039

【出願番号】特願 2012-503955 (P2012-503955)

【国際特許分類】

C 0 7 C 29/153 (2006.01)

C 0 7 C 31/20 (2006.01)

B 0 1 J 35/10 (2006.01)

B 0 1 J 23/46 (2006.01)

B 0 1 J 23/755 (2006.01)

B 0 1 J 23/75 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【F I】

C 0 7 C 29/153

C 0 7 C 31/20 Z

B 0 1 J 35/10 3 0 1 J

B 0 1 J 23/46 3 0 1 Z

B 0 1 J 23/74 3 2 1 Z

B 0 1 J 23/74 3 1 1 Z

C 0 7 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成 25 年 3 月 26 日 (2013.3.26)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸素または酸素含有ガスを用いてシクロヘキサンのシクロヘキサノン/シクロヘキサノールへの接触酸化の副生成物として反応混合物の水抽出によって得られる、アジピン酸、6-ヒドロキシカプロン酸、6-オキソカプロン酸、4-ヒドロキシシクロヘキサノン、ギ酸、ならびにアジピン酸とヒドロキシカプロン酸との合計に対して 0.5～5 質量%の 1,4-シクロヘキサンジオールを含有するカルボン酸混合物から出発して、エステル化し、かつ、部分流を水素化することによって 1,6-ヘキサンジオールにする、1,6-ヘキサンジオールを製造する方法において、

a) 水性カルボン酸混合物中に含まれるアルデヒドおよびケトンのみを、50～200 の水素化温度で、かつ 5～35 バール（絶対圧）の反応圧で、相当するアルコールに接触水素化し、かつ混合物中に含まれるギ酸が 50% を上回って分解され、

b) 水性反応混合物中に含まれるモノカルボン酸およびジカルボン酸を脱水後、低分子量アルコールを用いて相当するカルボン酸エステルに変換し、

c) 得られたエステル化混合物から、第一蒸留工程中で、過剰量のアルコールおよび低沸成分を分離し、

d) 塔底生成物から、第 2 の蒸留工程中で、1,4-シクロヘキサンジオールを減少させたエステル留分と 1,4-シクロヘキサンジオールを含む留分とに分離し、

e) (d) からのエステル留分を接触水素化し、かつ自体公知の方法で水素化生成物の蒸留によって 1, 6 - ヘキサンジオールを得る、
ことを特徴とする、前記 1, 6 - ヘキサンジオールを製造する方法。

【請求項 2】

工程 a) 中の水素化のための触媒が、ルテニウム、ニッケル、コバルト、レニウムおよび銅から成る群から選択された少なくとも 1 種の金属を、金属の形またはその化合物として含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

工程 a) 中の水素化のための触媒が、二酸化チタン成形体または活性炭成形体上に担持されたルテニウム、コバルトまたはニッケルを含む、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

工程 a) 中の水素化のための触媒が、触媒活性金属および担体からなる触媒の全質量に対して 0.01 ~ 10 質量% の範囲の金属含量および DIN 66131 により測定された $5 \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲の BET 表面積を有する、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項 に記載の方法。

【請求項 5】

工程 a) 中の水素化のための触媒が、ルテニウムを含む、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

エステル化を 1 ~ 3 個の炭素原子を有するアルコールを用いて行う、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項 に記載の方法。

【請求項 7】

エステル化を 4 ~ 10 個の炭素原子を有するアルコールを用いて行う、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項 に記載の方法。

【請求項 8】

エステル化をメタノールを用いて行い、かつ蒸留工程 c) 中で、塔頂で実質的に 1, 4 - シクロヘキサンジオール不含のカルボン酸メチルエステル留分を得て、かつ、高沸成分および 1, 4 - シクロヘキサンジオールを含有する塔底留分を得て、かつカルボン酸メチルエステル留分を、第 3 の蒸留工程 d) 中に連行する、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項 に記載の方法。

【請求項 9】

エステル化を n - ブタノールまたは i - ブタノールを用いて行い、かつ蒸留工程 c) 中で、1, 4 - シクロヘキサンジオールを低沸成分と一緒に塔頂を介して分離し、かつカルボン酸ブチルエステルを側流として、あるいはこれを含有する塔底生成物として得て、かつ第 3 の蒸留工程 d) に連行する、請求項 1 から 5 または 7 のいずれか 1 項 に記載の方法。

【請求項 10】

蒸留工程 c) および d) を単一の塔内で行う、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項 に記載の方法。

【請求項 11】

工程 c) の塔底生成物を少なくとも部分的に、低分子量アルコールおよびエステル化触媒のさらなる添加により再度エステル化し、かつ b) および c) と同様に、別個の蒸留工程中で分離するか、あるいは 1, 4 - シクロヘキサンジオールを分離した後にのみ、再度エステル化し、かつカルボン酸エステルを含有する留分を水素化工程 d) に導く、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項 に記載の方法。