

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6846202号
(P6846202)

(45) 発行日 令和3年3月24日 (2021.3.24)

(24) 登録日 令和3年3月3日 (2021.3.3)

(51) Int. Cl.	F I
C O 7 C 29/141 (2006.01)	C O 7 C 29/141
C O 7 C 31/20 (2006.01)	C O 7 C 31/20 A
C O 7 B 61/00 (2006.01)	C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 19 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2016-575924 (P2016-575924)	(73) 特許権者	590000282
(86) (22) 出願日	平成27年6月29日 (2015.6.29)		ハルドール・トブサー・アクチエゼルスカ
(65) 公表番号	特表2017-519793 (P2017-519793A)		ベツト
(43) 公表日	平成29年7月20日 (2017.7.20)		デンマーク国、2 8 0 0 コンゲンス・リ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/064693		ュンビュー、ハルドール・トブサーズ・ア
(87) 国際公開番号	W02016/001136		レー、1
(87) 国際公開日	平成28年1月7日 (2016.1.7)	(74) 代理人	100069556
審査請求日	平成30年2月6日 (2018.2.6)		弁理士 江崎 光史
(31) 優先権主張番号	14174977.0	(74) 代理人	100111486
(32) 優先日	平成26年6月30日 (2014.6.30)		弁理士 鍛冶澤 實
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100139527
			弁理士 上西 克礼
		(74) 代理人	100164781
			弁理士 虎山 一郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 糖からのエチレングリコールの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

C₁₋₃-含酸素化合物を含む気相組成物を触媒および水素の存在下で水素化するエチレングリコールの製造方法であって、

C₁₋₃-含酸素化合物を含む前記組成物がグリコールアルデヒドを含み、前記触媒が、Cuを含む、前記方法。

【請求項 2】

C₁₋₃-含酸素化合物を含む前記組成物が、さらに、グリオキサールを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

C₁₋₃-含酸素化合物を含む前記組成物が、ホルムアルデヒド、グリコールアルデヒド、グリオキサール、ピルバルデヒドおよびアセトールからなる群から選択される 1 つ以上の含酸素化合物を含む、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記触媒が、炭素、シリカ、アルミナ、炭化ケイ素、チタニアおよびジルコニアからなる群の 1 つ以上から選択される担体を含む、請求項 1 ～ 3 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 5】

一糖を熱分解することにより C₁₋₃-含酸素化合物を含む熱分解生成物を得る工程、その後、

一グリコールアルデヒドを含む C₁₋₃-含酸素化合物を Cu を含む触媒存在下において

10

20

水素化する工程を
含むエチレングリコールの製造方法。

【請求項 6】

糖が、グルコース、スクロース、フルクトース、キシロース、マンノース、アラビノースおよびガラクトースからなる群から選択される 1 つ以上の化合物である、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

C_2 - 含酸素化合物を含む組成物が $150^{\circ}C \sim 350^{\circ}C$ の温度で水素化される、請求項 1 ~ 6 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 8】

C_2 - 含酸素化合物を含む組成物が、 0.1 バール (bar) ~ 30 バールの圧力で水素化される、請求項 1 ~ 7 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか一つに記載の方法によって製造された生成組成物が、触媒、水素および溶媒の存在下で水素化される、請求項 1 ~ 8 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 10】

前記溶媒が、水、アルコールと水、およびアルコールからなる群から選択される、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

アルコールが、メタノール、エタノール、エチレングリコールおよびプロピレングリコールからなる群の 1 つ以上から選択される、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

請求項 9 に記載の前記触媒が、ルテニウム、ルテニウム合金、パラジウム、白金およびニッケルからなる群から選択される金属成分を含む、請求項 9 ~ 11 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 13】

請求項 9 ~ 12 のいずれか一つに記載の前記生成物が精製される、請求項 9 ~ 12 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 14】

エチレングリコールの収率が 50% 以上である、請求項 1 ~ 13 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 15】

プロピレングリコールが副生成物として生成され、ピルバルデヒドおよびアセトールのプロピレングリコールへの水素化に基づくプロピレングリコールの収率が 50% 以上である、請求項 1 ~ 14 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 16】

$1, 2$ - ブタンジオールが副生成物として生成され、 $1, 2$ - ブタンジオール : エチレングリコールの質量 / 質量比が $0.01 : 1$ であるか、それ以下である、請求項 1 ~ 15 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 17】

C_{1-3} - 含酸素化合物を含む前記熱分解生成物が、ホルムアルデヒド、グリコールアルデヒド、グリオキサール、ピルバルデヒドおよびアセトールからなる群から選択される 1 つ以上の含酸素化合物を含む、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 18】

C_{1-3} - 含酸素化合物を含む前記熱分解生成物が、 10 質量 % 以上の 2 - 含酸素化合物成分を含む、請求項 5 または 17 に記載の方法。

【請求項 19】

前記熱分解生成物が、前記熱分解生成物の濃縮の前に水素化される、請求項 5、17 または 18 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、糖からのエチレングリコールの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

エチレングリコールは、種々の経路によって製造することができる。発酵および水素化分解プロセスを介して、またはヒドロホルミル化によって製造することができる。

【0003】

発酵経路は、グルコースをエタノールおよび二酸化炭素に発酵させ、続いてエタノールをエチレン、エチレンをエチレンオキシドおよびエチレンオキシドをエチレングリコールに変換する5段階プロセスである。この方法の1つの欠点は、発酵されたグルコース1モルあたり、2モルの二酸化炭素が2モルのエタノールと一緒に生成され、これは、グルコース中に存在する炭素の理論上の最大67%がエタノールに変換され得るという効果を有する。

10

【0004】

水素化分解経路は、グルコースがソルビトールに還元され、その後ソルビトールがエチレングリコールに水素化分解される2段階プロセスであり、US 6, 297, 409 B1 および US 2008/0228014 A1 に示されている。エチレングリコールと比較してプロピレングリコールの有意な量が、水素化分解プロセスによって形成される。さらに、使用される触媒の量は重要であり、再使用するために再生することは困難であるようである。さらに、形成された副生成物、特にブタンジオールは、所望の生成物から分離することが困難である。特に、分離（精製）目的のための工業的に好ましい蒸留方法は、副生成物が最終生成物と非常に類似の沸点を有するため、応用が極めて困難であり、所望の生成物は、US 2014/0039224 A1 および US 5, 393, 542 B1 に示されるようにさらに反応する。

20

【0005】

ヒドロホルミル化経路は、US 4, 496, 781 B1 に示されるように、グリコールアルデヒドがホルムアルデヒド、一酸化炭素および水素から調製され、続いてグリコールアルデヒドがエチレングリコールに水素化される2段階工程である。ホルムアルデヒドをグリコールアルデヒドから分離し、水素化反応を進行させるために、複数の抽出段階が存在する。

30

【0006】

従って、糖からエチレングリコールを製造するための、代替的で改良された高収率で工業的に実現可能な方法を提供することが望まれている。さらなる利点は、最終生成物または商業的に利用できる副生成物中に存在する糖炭素原子の67%超の使用である。

【0007】

エチレングリコールは、2つの工程を含む方法によって調製することができることが見いだされた；すなわち、例えば、糖からのグリコールアルデヒドの製造およびそれに続くエチレングリコールへの水素化である。提案する工程の2つのステップは、次の段落で説明するように、独立して達成したと考えられる。

40

【0008】

グリコールを熱分解して、グリコールアルデヒド US 7, 094, 932 B2 のような含酸素化合物を含む熱分解生成組成物を得ることができていることが知られている。粗熱分解生成組成物は、ホルムアルデヒド、グリコールアルデヒド、グリオキサール、ピルバルデヒド (pyruvaldehyde) およびアセトールを含む C1-C3 含酸素化合物を含む。この反応の主生成物はグリコールアルデヒドである [US 7, 094, 932 B2]。水は反応の溶媒である。

【0009】

純粋なグリコールアルデヒドは、液相でエチレングリコールに水素化されてもよいことも知られている。US 4, 200, 765 B1 は、有機溶媒 [N-メチルピロリジン] お

50

よびパラジウム担持炭素〔Pd/Pd〕を用いて、高圧〔3000psi（約345バール）〕、高温〔150℃〕での厳しい条件下でのグリコールアルデヒドの水素化を開示している。C〕触媒を長時間（5時間）加熱した。US4,321,414B1およびUS4,317,946B1には、均一なルテニウム触媒によるグリコールアルデヒドの水素化が開示されており、US4,496,781B1には、低圧〔500psi（約35バール）〕、高温〔160℃〕でのルテニウムエチレングリコール中の炭素触媒〔Ru/C〕および溶媒としての微量アセトニトリルによる連続的フロー水素化が開示されている。

【0010】

上記のように、2つの工程、特にグリコールアルデヒドを得るためのグルコースの熱分解、および液相中の純粋なグリコールアルデヒドの水素化は、独立して実行可能と考えられる。しかしながら、熱分解生成組成物を水素化するためには、ホルムアルデヒドは水素化触媒の既知の毒であるので、熱分解生成組成物からホルムアルデヒドを除去するためには面倒な分離プロセスを使用しなければならない〔US5,210,337B1〕。US5,393,542B1は、グリコールアルデヒドを得るための溶媒により誘導される沈殿の後の複数の蒸留工程を含む例示的な精製方法を開示している。従って、ホルムアルデヒドがかなりの量で組成物中に存在するので、熱分解工程（熱分解生成組成物）の生成物を直接的に水素化することは不可能である。

【0011】

必要とされる処理工程の数を増加させるホルムアルデヒドの除去の要件に加えて、無毒の溶媒、例えば水を工業的に用いることも大きな利点となる。したがって、ホルムアルデヒドの存在下で、非毒性の溶媒を使用して、かつ先の（熱分解）反応の溶媒中で水素化工程を実施することができることは、十分な利点となると考えられる。

【0012】

グリコールアルデヒドの水素化に関しては、有機溶媒中で高収率を得るための適切な反応条件の提供があるが、溶媒としての水との反応はあまり成功しないと考えられる。US5,393,542B1は、90℃以上の温度に曝され、水が溶媒である場合の、グリコールアルデヒド（2-ヒドロキシアセトアルデヒド）の熱分解を開示している。

【0013】

EP000290B1には、110℃での水溶液中での種々の触媒の使用によるグリコールアルデヒド反応の水素化の収率（変換率および選択率）の変化が開示されている：ラネーニッケル〔100%変換率49.4%選択率〕、10%Pd/C〔62%変換率、61%選択率〕および10%Pt/C〔変換率100%、選択率73%〕。液体水中で使用される触媒のさらなる欠点は、触媒上の負荷である。特に、高温（>160℃）では、多くの支持体が安定せず、溶解し、劣化し、表面積が減少する；Energy & Fuels 2006, 20, 2337-2343。したがって、特別な触媒が必要であり、長期触媒性能はしばしば課題となり、その結果、触媒を頻繁に交換しなければならない（約3〜6ヶ月）。したがって、穏やかな反応条件は、工業規模における触媒の寿命を保証するために好ましい。

【0014】

さらに、触媒の選択は、触媒の存在下でのグリコールアルデヒドの分解に影響を及ぼし得る。US5,210,337B1は、ホルムアルデヒドを形成し、結果として水素化触媒を被毒するグリコールアルデヒドの「解凍」の問題を開示している。グリコールアルデヒドは、US5,210,337B1にも示されているように、別のC₁-C₃含酸素化合物で自己縮合または縮合することも可能である。さらに、触媒の選択およびグリコール生成物の安定性は、グリコールアルデヒドの還元の影響に及ぼし得る。触媒がグリコールアルデヒドをエタノールまたはエタンに還元する、すなわちグリコールアルデヒドを還元する可能性がある。

【0015】

さらに、温度の上昇、基質の濃度および存在する触媒の量および同一性は、グリコールアルデヒドの水素化反応の収率（変換率および選択率）に影響を及ぼすことが知られてい

10

20

30

40

50

る。Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis, Shigeo Nishimura, ISBN: 978-0-471-39698-7、2001年4月。

【0016】

示されているように、モノサッカライドの熱分解およびその後の液相での水素化を介して、単糖からエチレングリコールを製造するための工業規模のプロセスは、2つの観点から妨げられている。第1は、水素化を成功させるために、熱分解生成組成物からホルムアルデヒドを除去する必要があることである。第二は、高収率の穏やかな反応条件の提供である。これらの2つの欠点は、液相水素化反応に関するものである。

10

【0017】

従って、非毒性溶媒およびより安価な触媒を利用し、副生成物生成を減少させ；工業スケールでの精製を可能に、さらに、ホルムアルデヒドのような追加の化合物の存在によって影響を受けない；既知の方法よりも効率的な高収率の2段階の工程を提供することが望ましい。副生成物をエチレングリコール生成物から分離する能力は、エチレングリコールが重合体製造のような工程で使用されることを可能にする。ポリマーの製造には、基質が高純度の形態であることが必要とされる。これらの望ましい局面はすべて、工業的に魅力的であり、工程を商業的に実現可能にする改良された工程を実現する。

【0018】

水素化工程が気相にある場合、グリコールアルデヒドが水素化され得ることが見いだされている。重要な利点としては、気相水素化プロセスがホルムアルデヒドの存在下で進行することである。気相水素化法には、複数のさらなる利点があり、すなわち、単一液相プロセスと比較してより高収率であり、水素化分解法と比較して、水の存在下においてより少ない1, 2-ブタンジオール生成を伴い進むという、利点がある。

20

【0019】

さらに重要な利点は、商業的に価値のあるプロピレングリコール副生成物の収率が増加することである。これには2つの側面があり：第1に、商業的に貴重な副産物が大量に形成され；第2に、プロピレングリコール副産物のより高い収率は、1, 2-ブタンジオールなどの代替副生成物の収率に影響を及ぼし、その結果、より容易に精製される生成組成物を提供すると考えられる。

30

【0020】

さらなる利点は、使用される触媒のタイプである。銅およびニッケルなどの金属を含む触媒は、貴金属を含む触媒よりも著しく安価である。その結果、銅およびニッケルなどの金属を含む使用触媒は製造コストを低減する。

【0021】

さらなる利点は、生成組成物の濃縮なしに糖の熱分解から得られる熱分解生成組成物を直接水素化することができる点である。この利点は、糖からのエチレングリコールの製造のためのプロセス効率の有意な増加を可能とする。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0022】

【特許文献1】US 6, 297, 409 B1

【特許文献2】US 2008/0228014 A1

【特許文献3】US 2014/0039224 A1

【特許文献4】US 5, 393, 542 B1

【特許文献5】US 4, 496, 781 B1

【特許文献6】US 7, 094, 932 B2

【特許文献7】US 4, 200, 765 B1

【特許文献8】US 4, 321, 414 B1

【特許文献9】US 4, 317, 946 B1

50

【特許文献10】US 4, 496, 781 B1

【特許文献11】US 5, 210, 337 B1

【特許文献12】US 5, 393, 542 B1

【特許文献13】EP 000290 B1

【特許文献14】Energy & Fuels 2006、20、2337-2343

【特許文献15】US 5, 210, 337 B1

【特許文献16】Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis, Shigeo Nishimura、ISBN: 978-0-471-39698-7、2001年4月

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0023】

本発明の開示：

本発明は、 C_{1-3} -含酸素化合物を含む気相組成物を触媒の存在下で水素化して気相水素化生成組成物を得るエチレングリコールの製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0024】

気相組成物とは、水素化処理中に水素化（還元）される C_{1-3} -含酸素化合物を含む組成物が気相にあることを意味する。 C_{1-3} -含酸素化合物を含む組成物は、気相以外の相で反応容器に導入されることができる；しかしながら、化合物と触媒との接触は、化合物が気相にあるときに生じる。

20

【0025】

C_1-C_3 含酸素化合物とは、1つ、2つまたは3つの炭素原子の炭素鎖長を含む含酸素化合物を意味する。例えば、 C_1 含酸素化合物は、ホルムアルデヒドおよびギ酸のような1炭素原子の炭素鎖長を含み； C_2 含酸素化合物は、グリコールアルデヒド、グリオキサルおよび酢酸などの2つの炭素原子の炭素鎖長を含む。 C_3 含酸素化合物は、ピルバルデヒドおよびアセトールのような3炭素原子の炭素鎖長を含む。 C_1-C_3 含酸素化合物組成物は、ホルムアルデヒド、ギ酸、グリコールアルデヒド、グリオキサル、酢酸、ピルバルデヒドおよびアセトールからなる群から選択される1種以上の化合物を含む組成物を意味する。例えば、 C_1-C_3 含酸素化合物は、 C_2 -含酸素化合物を含む組成物を含み、 C_2 -含酸素化合物のみを含むことができる。 C_2 -含酸素化合物を含む組成物は、グリコールアルデヒドおよびグリオキサルからなる群から選択される1つ以上の化合物を含む組成物を意味する。 C_2 -含酸素化合物とは、例えば、グリコールアルデヒド（2-ヒドロキシアセトアルデヒド）およびグリオキサールのような、2つの炭素原子の炭素鎖長を含む含酸素化合物を意味する。 C_2 -含酸素化合物を含む組成物は、糖の熱分解によって得ることができ、またはグリコールアルデヒド、グリオキサルまたはグリコールアルデヒドおよびグリオキサルを含む溶液であり得る。 C_{1-3} -含酸素化合物を含む組成物が糖の熱分解によって得られる場合、典型的には C_1-C_3 含酸素化合物を含む組成物の C_2 -含酸素化合物成分は、例えば10質量%以上、30質量%以上である。本発明の実施形態では、 C_{1-3} -含酸素化合物を含む気相組成物がホルムアルデヒドを含む。

30

40

【発明を実施するための形態】

【0026】

本発明の第1の実施態様において、 C_{1-3} -含酸素化合物を含む組成物は、その製造方法のために気相中に存在する。例えば、 C_{1-3} -含酸素化合物を含む組成物は、糖類（US 7, 094, 932 B2に従って調製）の熱分解から得られ、以下の水素化反応に直接的に使用される。すなわち、単糖類の熱分解の生成物は、次の気相水素化反応の前に濃縮されないが；しかしながら、生成物をコンディショニング（例えば、濾過して固体を除去する）することができる。

50

【0027】

本発明の第2の実施形態において、単糖類の熱分解によって得られる C_{1-3} -含酸素化合物を含む組成物は液相中に存在し、水素化するために気相に移る。例えば、 C_{1-3} -含酸素化合物を含む組成物は、単糖（US7,094,932B2に従って調製された）の熱分解から得られ、US7,094,932B2の開示によれば液体組成物に濃縮される。液体組成物は気相に持ち込まれ、水素化される。すなわち、糖の熱分解の生成物は、気相に持ち込まれる前に濃縮され、その後水素化される。 C_{1-3} -含酸素化合物を含む液相組成物は、気相に移る前に、粗製または精製された形態であることができる。

【0028】

C_{1-3} -含酸素化合物を含む組成物を気相中にもたらすために、 C_{1-3} -含酸素化合物を含む組成物を、例えば、 C_{1-3} -含酸素化合物を含む組成物の分散を可能にするノズルを介して反応容器に導入する。気相以外の相で反応容器に導入される化合物は、熱により気相に変換される。

10

【0029】

本発明の第3の実施形態では、 C_{1-3} -含酸素化合物を含む組成物の溶液を気相中に入れ、水素化する。

【0030】

水素化する、または水素化は、 C_{1-3} -含酸素化合物を含む組成物が水素化反応条件に付されることを意味する。例えば、 C_{1-3} -含酸素化合物を含む組成物は触媒および水素に供され、ここで基質は還元され、例えば、グリコールアルデヒドが還元されてエチレングリコールが得られる。慣用の反応スキームおよび水素化反応の条件の例は、Encyclopaedia of Industrial Chemistry: Hydrogenation and Dehydrogenationに開示されている。

20

【0031】

触媒とは、金属を含む触媒を意味する。例示的な触媒は、Shigeo Nishimura著「Handbook for Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis」に開示されている。例示的な気相水素化触媒としては、Cu、Ni、Co、Mo、Fe、Pt、Pd、Ru、Rh、Ir、好ましくは銅またはニッケルからなる群から選択される1種以上の金属を含む不均一系触媒が挙げられる。触媒はさらに担体を含むことができる。担体は、例えば、炭素、シリカ、アルミナ、炭化ケイ素、チタニア及びジルコニアを含むことができる。触媒の例には、炭素担体上の銅、シリカ担体上の銅、アルミナ担体上の銅、炭化ケイ素担体上の銅、チタニア担体上の銅、ジルコニア担体上の銅、炭素担体上のニッケル、アルミナ担体上のニッケル、炭化ケイ素支持体上のニッケル、チタニア担体上のニッケル、ジルコニア担体上のニッケル、炭素担体上の白金、シリカ担体上の白金、アルミナ担体上の白金または炭化ケイ素担体上の白金が挙げられる。

30

【0032】

気相水素化生成組成物は、 C_{1-3} -含酸素化合物を含む気相組成物の水素化によって得られるエチレングリコールを含む組成物を意味する。気相水素化生成組成物は、プロピレングリコールおよびメタノールも含むことができ、ホルムアルデヒド、ピルバルデヒドおよびアセトールを含む C_{1-3} -含酸素化合物の還元生成物である。気相水素化生成組成物はまた、未反応 C_2 -含酸素化合物、すなわちグリコールアルデヒドを含んでもよい。第1の生成組成物はまた、未反応または半還元 C_{1-3} -含酸素化合物、すなわちホルムアルデヒド、グリコールアルデヒド、グリオキサール、ピルバルデヒド、アセトールを含んでもよい。

40

【0033】

本発明の生成物は、気相水素化反応によって得られるエチレングリコールを含む気相水素化から得られるかまたは得られる生成組成物であってもよい。あるいは、本発明の生成物は、精製された気相水素化生成組成物であってもよい。あるいは、本発明の生成物は、さらに水素化された気相水素化生成組成物の生成物であってもよい。続いて液相水素化生

50

成組成物を得ることができる。あるいは、本発明の生成物は、精製された後の液相水素化生成組成物であってもよい。

【0034】

糖は、単糖および二糖から選択される1つまたは複数の糖を意味する。好ましくは、糖とは、グルコース、スクロース、フルクトース、キシロース、マンノース、アラビノースおよびガラクトースからなる群から選択される1つ以上の糖を意味する。好ましくは、糖はグルコースである。糖は溶液の形態であってもよく、糖溶液は単糖および溶媒を含む。単糖溶液の溶媒は、水または水およびアルコールからなる群から選択される溶媒である。アルコールとは、メタノールおよびエタノールからなる群から選択される1つ以上のアルコールを意味する。例えば、糖溶液は、糖水溶液、好ましくは水性グルコース溶液として存在すればよい。

10

【0035】

本発明の一態様は、水素化反応の温度である。 C_{1-3} -含酸素化合物を含む組成物は、 $150^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ 、 $150^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、 $200^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 、 $200^{\circ}\text{C} \sim 280^{\circ}\text{C}$ の温度で水素化される。

【0036】

本発明の一態様は、水素化反応の圧力である。 C_{1-3} -含酸素化合物を含む組成物は、 0.1 bar （バール） $\sim 30\text{ bar}$ 、 $0.1 \sim 5\text{ bar}$ の圧力で水素化される。

【0037】

本発明の一態様は、気相水素化プロセスの間に C_{1-3} -含酸素化合物を含む組成物中に存在するホルムアルデヒドの量の減少である。ホルムアルデヒドは、その後の液相水素化を達成するために還元される。ホルムアルデヒドは、第1の生成組成物の水素化からの少なくとも50%のエチレングリコールの収率を達成するその後の液相水素化のために還元される。

20

【0038】

本発明の更なる態様においては、 C_{1-3} -含酸素化合物を含む組成物の気相水素化によって製造された C_2 -含酸素化合物からのエチレングリコールの収率が50%以上、60%以上、70%以上、75%以上である。

【0039】

本発明のさらなる態様において、 C_{1-3} -含酸素化合物を含む組成物の気相水素化によって製造された C_3 -含酸素化合物からのプロピレングリコールおよびアセトールの収率が、30%以上、35%以上、40%以上である。

30

【0040】

本発明の実施形態は、 C_{1-3} -含酸素化合物を含む組成物の気相水素化によって製造された気相水素化生成組成物の水素化である。気相水素化生成組成物は、続いて、触媒および溶媒の存在下で水素化されてもよく；その後、液相水素化生成組成物が得られる。後続の水素化工程は液相工程であってもよい。

【0041】

溶媒は、水；アルコールまたは水とアルコールからなる群から選択される溶媒である。アルコールとは、メタノール、エタノール、エチレングリコールおよびプロピレングリコールからなる群から選択される1種以上のアルコールを意味する。

40

【0042】

溶媒は、水とアルコールとの混合物であってもよい。溶媒が水およびアルコールである場合、水およびアルコールは95：5，90：10，80：20，70：30，60：40，50：50，40：60および30：70かそれ以上の比率であれば良い。

【0043】

任意の後続の液相水素化プロセスは、触媒金属成分、例えばルテニウム、ルテニウム合金、パラジウムまたはニッケルを含む不均一触媒の存在下で行われる。触媒金属成分は、炭素のような担体によって担持される。公知の水素化触媒としては、炭素担体上のルテニウムが挙げられる。例えば、その後の液相水素化プロセスは、炭素担体触媒上のルテニウム

50

ムのような触媒の存在下で行うことができる。例えば、その後の液相水素化プロセスは、炭素支持触媒上の５％または１０％ルテニウムなどの触媒の存在下で行うことができる。０．５～２％のルテニウムを含むルテニウム合金触媒の例は、WO 2014/066052 A1に開示されている。

【0044】

液相水素化プロセス触媒は、１：１～１５：１、１：１～１１：１、１：１～１０：１；１：１～７：１；１：１～５：１；３．０：１～１５：１；３．１：１～１５：１；３．２：１～１５：１のホルムアルデヒド：触媒金属成分の質量／質量比で反応溶液中に存在してもよい。好ましくは、液相水素化プロセス触媒は、１：１～１５：１、１：１～１１：１；１：１～１０：１；１：１～７：１；１：１～５：１；３．０：１～１５：１；

10

【0045】

続く液相水素化工程は、約１０bar～９０bar、１０bar～１２０bar、１０bar～１５０barの圧力で実施することができる。好ましくは、続く液相水素化工程は、約１０bar～９０bar、１０bar～１２０bar、１０bar～１５０barの圧力で行われる。

【0046】

続く液相水素化工程は、４０～１６０℃、５０～１４０℃、６０～１３０℃、好ましくは８０～１２０℃の温度で行うことができる。好ましくは、続く液相水素化工程は、４０～１６０℃、５０～１４０℃、６０～１３０℃、好ましくは８０～１２０℃の温度で行われる。

20

【0047】

続く液相水素化工程のためのエチレングリコールの収率は、８０％以上、８５％以上、９０％以上、９５％以上である。

【0048】

続く液相水素化工程のプロピレングリコールの収率は、８０％以上、８５％以上、９０％以上、９５％以上である。

【0049】

気相水素化工程およびその後の液相水素化工程のエチレングリコールの全収率は、７０％以上、７５％以上、８０％以上、８５％以上である。

30

【0050】

気相水素化工程およびその後の液相水素化工程のプロピレングリコールの全収率は、７０％以上、７５％以上、８０％以上、８２％以上である。

【0051】

本発明の一態様は、 C_{1-3} －含酸素化合物を含む組成物の水素化のための工程の持続時間である。生成組成物の水素化の持続時間は、６．０時間以下、３．０時間以下、２．５時間以下、２．０時間以下、１．０時間以下、０．５時間（３０分）以下、１５分以下である。単独の液相水素化法と比較して、気相水素化または気相水素化およびその後の液相水素化による C_{1-3} －含酸素化合物を含む組成物の水素化の持続時間を短縮することが本発明の一実施形態である。 C_{1-3} －含酸素化合物工程を含む組成物の水素化の持続時間の短縮は、提供されたバッチ条件によって説明される。連続流工程はバッチ条件に対応するが、温度、圧力、存在する触媒の量などの変数は工程の持続時間に影響を与える。本発明による水素化方法の持続時間の短縮は、液相水素化を気相または気相に続く液相と比較する場合に転換できることが意図される。

40

【0052】

本発明の一実施形態は、次の液相水素化工程（次の生成組成物の精製）の生成物の精製である。例えば、その後の液相生成組成物を精製する。

【0053】

気相および液相生成組成物の両方は、０．０１：１、０．００８：１、０．００７５：

50

1、0.005:1、0.004:1、0.003:1またはそれ以下の1, 2-ブタンジオール(1, 2-BDO):エチレングリコールの質量/質量比で含む。

【0054】

本発明の一実施形態は、2段階工程である。「2段階」工程は、糖の熱分解およびグルコースの熱分解から得られるグリコールアルデヒドの水素化の2つの化学変換を介して、糖をエチレングリコールに変換することを意味する。本発明の2段階工程は、単糖類を熱分解してC₁-C₃-含酸素化合物を含む組成物を得て、それに続いて気相水素化法、および、任意にその後の液相水素化法を行うことである。例えば、粗製熱分解生成組成物は、最初に気相中、次いで液相中で直接的に水素化される。あるいは、工程ステップの数は、全工程の反応の数であると考えられることができる。この理解において、この工程は、1つの熱分解反応(すなわち、気相)または2つの(気相および液相)水素化反応が続く2つまたは3つの工程である。

10

【0055】

精製とは、本発明の水素化方法によって得られる(水素化された)生成組成物の特定の化合物を分離することを意味する。すなわち、精製はエチレングリコール、プロピレングリコールおよび(水素化された)生成組成物の他の化合物の分離を意味する。例示的な分離工程は、US 8,177,980 B2およびUS 2014/0039224 A1に開示されている。そのような分離(精製)工程は、クロマトグラフィーおよび蒸留とすることができる。

20

【0056】

本発明に従って製造されたエチレングリコールは、化学薬品として使用することができる。例えば、エチレングリコールは、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエステル樹脂、繊維およびフィルムを含むポリマーの製造においてモノマーとして使用されることができる。エチレングリコールはまた、氷結防止剤、冷却剤、特に冷凍装置中において、不凍液または溶剤として使用することもでき、以下の記載のとおりである。<http://www.dow.com/ethyleneglycol/prod/meg.htm>

【実施例】

【0057】

例1

US 7,094,932 B2に記載されているように、20重量%の水性グルコース(D-グルコース-水和物; Sigma Aldrich)溶液の熱分解により、C₁-C₃-含酸素化合物を含む熱分解生成組成物を得た。熱分解生成組成物の典型的な組成を表1に示す。

30

【0058】

【表1】

表1: 実施例1の熱分解生成組成物の組成:

	GLA	GLO	PYR	FOR	ACE	EG	PG	MeOH
例1	145.9 g/l	5.4 g/l	17.8 g/l	16.5 g/l	5.7 g/l	—	—	—

GLA=グリコアルデヒド

GLO=グリオキサール

PYR=ピルバルデヒド

FOR=ホルムアルデヒド

ACE=アセトール

EG=エチレングリコール

PG=プロピレングリコール

MeOH=メタノール

40

【0059】

例2: 10% Cu/C触媒による液相水素化、6時間

表1に記載の実施例1の熱分解生成組成物(15.5 g)を、炭素上の10% Cu触媒

50

(10% Cu/C) (Calgon CarbonからのSulfisorb 12、0.40 g)と共にオートクレーブに充填した。触媒装填の前に、触媒を窒素中の5%水素流中で300℃で2時間活性化した。オートクレーブを水素で3回パージ（置換）し、続いて水素で90 bar（パール）に加圧した。混合物を室温から80℃に15分間かけて加熱し、80℃で6時間攪拌した。次いでオートクレーブを室温まで冷却し、水素圧の低下を認めた。

【0060】

水素化生成物混合物を濾過により触媒から単離し、HPLCおよびGCで分析した。

【0061】

エチレングリコールの最大理論収率は、グリオキサールおよびグリコールアルデヒドのエチレングリコールへの水素化に基づくものであった。プロピレングリコールの最大理論収率は、ピルバルデヒドおよびアセトールのプロピレングリコールへの水素化に基づくものであった。

10

【0062】

エチレングリコールの収率は<2%であり、プロピレングリコールの収率は<2%であった。

【0063】

グリコールアルデヒドの変換率は12.1%であった。

【0064】

実施例2は、熱分解生成組成物が、80℃で6時間のCu/C触媒による液相において十分に水素化されていないことを実証している。

20

【0065】

例3：5% Ru/C触媒による液相水素化、2時間

例1および表1に記載の熱分解生成組成物（15.5 g）を、炭素上の5% Ru（5% Ru/C）触媒（Sigma Aldrich、0.20 g）とともにオートクレーブに充填した。オートクレーブを水素で3回パージし、続いて水素で90 barに加圧した。混合物を室温から80℃に15分間かけて加熱し、80℃で2時間攪拌した。反応後、オートクレーブを室温まで冷却し、水素圧の低下を認めた。

【0066】

水素化生成物混合物を濾過により触媒から単離し、HPLCおよびGCで分析した。

30

【0067】

エチレングリコールの最大理論収率は、グリオキサールおよびグリコールアルデヒドのエチレングリコールへの水素化に基づくものであった。プロピレングリコールの最大理論収率は、ピルバルデヒドおよびアセトールのプロピレングリコールへの水素化に基づくものであった。

【0068】

エチレングリコールの収率は12%であり、プロピレングリコールの収率は1%未満であった（アセトールが形成された）。

【0069】

グリコールアルデヒドの変換率は14%であった。

40

【0070】

添加とは、C₂-含酸素化合物の別の化合物への変換を意味する。選択性は、エタノールまたはエタンのような他の化合物ではなく、C₂-含酸素化合物のエチレングリコールへの変換を意味する。

【0071】

実施例3は、熱分解生成組成物が、80℃2時間で、5% Ru/C触媒によって液相で十分に水素化されないことを実証する。

【0072】

例4：10% Cu/C触媒による気相水素化

US 7,094,932 B2に記載されているように、20重量%の水性グルコース（

50

D-グルコース-水和物；Sigma Aldrich）溶液の熱分解により、 C_1-C_3 含酸素化合物を含む熱分解生成組成物を得た。熱分解生成組成物の濃縮前に、組成物を気相中で水素化した。水素化は、10重量%の炭素上Cu触媒（Calgon Carbon製のSulfisorb 12）を充填した固定床反応器で行った。触媒は、水素の流れの中で300℃で2時間その場で活性化されていた。水素化反応器に入る前に、熱分解生成組成物を水素と混合して0.46atmの水素分圧を得た（ H_2 ：C比50に相当）。熱分解生成組成物を230℃で0.15秒の反応器内での滞留時間で水素化して、第1の生成組成物を得た。

【0073】

熱分解生成組成物の典型的な組成を表1；例1に示す。

10

【0074】

エチレングリコールの収率は79%であった。プロピレングリコールの収率は41%であった。

【0075】

元来熱分解生成組成物中に存在するホルムアルデヒドの77%の減少が観察された。

【0076】

【表2】

表2. 実施例4に従って調製された気相水素化生成組成物の組成

	GLA	GLO	PYR	FOR	ACE	EG	PG	MeOH
例1	145.9g/l	5.4g/l	17.8g/l	16.5g/l	5.7g/l	—	—	—
例4	12.2g/l	—	—	3.8g/l	14.2g/l	120.4g/l	5.9g/l	5.5g/l

20

GLA=グリコアルデヒド

GLO=グリオキサル

PYR=ピルバルデヒド

FOR=ホルムアルデヒド

ACE=アセトール

EG=エチレングリコール

PG=プロピレングリコール

MeOH=メタノール

【0077】

30

実施例4は、230℃で10%Cu/C触媒（Calgon CarbonからのSulfisorb 12）上の気相における熱分解生成組成物の水素化がよく成功していることを実証している。実施例4は、高温（230℃）で気相中にグリコールアルデヒドを保持し、液相（Cu/C）で効果のない触媒で熱分解生成組成物を水素化することが可能であることを実証している。

【0078】

例5：5%Ru/C触媒を用いた実施例4の第1の生成組成物の液相水素化、2時間

表2の実施例4に記載の気相水素化生成組成物（15.5g）を、炭素上の5%Ru触媒（Sigma Aldrich、0.20g）とともにオートクレーブに充填した。オートクレーブを水素で3回パージし、続いて水素で90バールに加圧した。混合物を室温から80℃に15分間かけて加熱し、80℃で2時間攪拌した。反応後、オートクレーブを室温まで冷却し、水素圧の低下を認めた。液相水素化生成組成物を得た。

40

【0079】

液相水素化生成組成物（実施例5の生成物）を濾過により触媒から単離し、HPLCおよびGCで分析した。

【0080】

エチレングリコールの最大理論収量は、グリコールアルデヒドのエチレングリコールへの水素化に基づいており、プロピレングリコールの最大理論収量は、アセトールのプロピレングリコールへの水素化に基づくものであった。

【0081】

50

エチレングリコールの収率は98%以上(≧98%)であり、プロピレングリコールの収率は98%以上(≧98%)であった。

【0082】

グリコールアルデヒドの変換率は100%であった。

【0083】

気相水素化(実施例4)およびそれに続く液相水素化(実施例5)からのエチレングリコールの総収率は89%以上(≧89%)であり、プロピレングリコールの総収率は84%以上(≧84%)であった。

【0084】

実施例5は、(濃縮前の)気相中の熱分解生成組成物の水素化が、液相のみのCu/CまたはRu/C触媒による水素添加と比較して(例2および3)、その後の液相水素化工程を大幅に改善することを実証している。

【0085】

また、実施例5は、エチレングリコールの高い収率が2工程(ガスおよびその後の液相水素化反応)によって得られることも示している。さらに、プロピレングリコールの優れた収率が得られる。

【0086】

例6: 5% Ru/C触媒を用いた熱分解生成組成物の液相水素化、6時間

実施例1および表1に記載の熱分解生成組成物(15.5g)を、炭素上の5% Ru触媒(Sigma Aldrich、0.40g)と共にオートクレーブに充填した。オートクレーブを水素で3回パージし、続いて水素で90バールに加圧した。混合物を室温から80℃に15分間かけて加熱し、80℃で6時間攪拌した。反応後、オートクレーブを室温まで冷却し、水素圧の低下を認めた。

【0087】

液相水素化生成組成物を濾過により触媒から単離し、HPLCおよびGCで分析した。

【0088】

エチレングリコールの最大理論収量は、グリオキサールおよびグリコールアルデヒドのエチレングリコールへの水素化に基づいており、プロピレングリコールの最大理論収量は、ピルバルデヒドおよびアセトールのプロピレングリコールへの水素化に基づくものであった。

【0089】

エチレングリコールの収率は81%であり、プロピレングリコールの収率は57%であった。

【0090】

グリコールアルデヒドの変換率は100%であった。

【0091】

実施例6は、熱分解生成組成物が5% Ru/C触媒によって液相で水素化されていることを示している。しかし、より長い反応時間[2時間(実施例5)と比較して6時間]および触媒の増加量[0.2g(実施例5)と比較して0.4g]が必要とされる。さらに、選択性は、実施例4および5の両方に比べて低下する。

【0092】

10

20

30

40

【表 3】

表 3：実施例 2～6 の実験結果のまとめ。

例	触媒	相	T (時間)	P (b a r)	T (℃)	EG (質量／質量%)	PG (質量／質量%)	C ₂ －含酸素 化合物から E G への変換率
2	10%Cu/C	液相	6	90	80	<2%	<2%	12.1%
3	5% Ru/C	液相	2	90	80	12%	<1%	14%
4	10%Cu/C	気相	N/A	1	230	77%	24%	91.9%
5	5% Ru/C	液相	2	90	80	89*	84*	100%
6	5% Ru/C	液相	6	90	80	81%	57%	100%

*実施例 5 に与えられた収率は、実施例 4 および 5 の合計収率である。反応 5 の収率は、エチレングリコールおよびプロピレングリコールの両方について > 98% である。

フロントページの続き

- (72)発明者 モーロブ・オスモンズン・クレスチャン
デンマーク王国、2820 ゲントフテ、イエーヤスボー・アレ、247、3・トヴ
- (72)発明者 ターニング・エスペン
デンマーク王国、2000 フレゼレクスベア、スモレゲーゼ、24、3・テホ
- (72)発明者 ホルム・マーティン・スパングスベア
イギリス国、オーエクス4・1ビーイー オクスフォード、ケイヴ・ストリート、33

審査官 前田 憲彦

- (56)参考文献 特開2010-285577 (JP, A)
特開2010-253740 (JP, A)
特開2011-237145 (JP, A)
特開2000-272022 (JP, A)
特開昭61-034313 (JP, A)
特開昭59-071383 (JP, A)
特開昭60-218341 (JP, A)
特表2013-510801 (JP, A)
特表2003-528064 (JP, A)
特表2006-505399 (JP, A)
特開2000-219645 (JP, A)
特開平02-019331 (JP, A)
米国特許出願公開第2004/0022912 (US, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C 29/00
C07C 31/00
CAplus/REGISTRY (STN)