

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6975152号  
(P6975152)

(45) 発行日 令和3年12月1日(2021.12.1)

(24) 登録日 令和3年11月9日(2021.11.9)

(51) Int.Cl.

F 1

C07C 29/141 (2006.01) C07C 29/141

C07C 31/20 (2006.01) C07C 31/20

C07B 61/00 (2006.01) C07B 61/00 300

請求項の数 31 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2018-535315 (P2018-535315)  
 (86) (22) 出願日 平成29年1月5日 (2017.1.5)  
 (65) 公表番号 特表2019-501193 (P2019-501193A)  
 (43) 公表日 平成31年1月17日 (2019.1.17)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2017/050183  
 (87) 国際公開番号 WO2017/118686  
 (87) 国際公開日 平成29年7月13日 (2017.7.13)  
 審査請求日 令和1年12月27日 (2019.12.27)  
 (31) 優先権主張番号 PA201600008  
 (32) 優先日 平成28年1月7日 (2016.1.7)  
 (33) 優先権主張国・地域又は機関  
 デンマーク (DK)

(73) 特許権者 590000282  
 ハルドール・トプサー・アクチエゼルスカ  
 ベット  
 デンマーク国、2800 コンゲンス・リ  
 ュンビュ、ハルドール・トプサーズ・ア  
 レー、1  
 (74) 代理人 100069556  
 弁理士 江崎 光史  
 (74) 代理人 100111486  
 弁理士 鍛治澤 實  
 (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】 糖からエチレングリコールを製造する方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> ヒドロキシ化合物の製造方法であって、  
 a) 含酸素供給原料組成物の少なくとも 20 重量 % の全濃度で C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> 含酸素化合物を含む含酸素供給原料組成物を提供する工程、および  
 b) i i i ) アウトレットゾーンと流体的に連通する、i i ) 不均質水素化触媒材料を含む反応ゾーンと流体的に連通する、i ) インレットゾーンを含む化学反応器を提供する工程；それから、  
 c) 工程 a ) の含酸素供給原料組成物を、工程 b ) の反応器インレットゾーン i ) に供給して、工程 b ) の反応ゾーン i i ) における反応器流体の 20 重量 % 未満の C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> 含酸素化合物の初期全濃度を得る工程、および  
 d) 反応ゾーン i i ) において、触媒材料の存在下で C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> 含酸素化合物を水素と反応させて C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> ヒドロキシ化合物を得る工程、およびそれから  
 e) アウトレットゾーン i i i ) から C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> ヒドロキシ化合物を含むヒドロキシ生成物組成物を回収する工程、  
 を含み、

工程 a ) の含酸素供給原料組成物が、グリコールアルデヒド、グリオキサール、ピルバルデヒド、アセトールおよびホルムアルデヒドからなる群から選択される二つまたは三つ以上の C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> 含酸素化合物を含む、上記の方法。

## 【請求項 2】

含酸素供給原料組成物中の C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> 含酸素化合物の全濃度が、含酸素供給原料組成物の少なくとも 25 重量% である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

工程 a ) の含酸素供給原料組成物が、少なくとも 20 重量% のグリコールアルデヒドおよび少なくとも 5 重量% のピルバルデヒドを含む、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

ヒドロキシ生成物組成物中の C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> ヒドロキシ化合物の重量による全濃度は、含酸素供給原料成物中の C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> 含酸素化合物の全濃度の少なくとも 50 重量% である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 5】

エチレングリコールの選択率 (モル / モル C<sub>2</sub>) が、少なくとも 80 % である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 6】

プロピレングリコールの選択率 (モル / モル C<sub>3</sub>) が、少なくとも 60 % である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 7】

工程 e ) のヒドロキシ生成物組成物が、メタノール、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一つまたは二つ以上の C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> ヒドロキシ化合物を含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 8】

C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> 含酸素化合物が C<sub>2</sub> - C<sub>3</sub> 含酸素化合物である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 9】

C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> ヒドロキシ化合物が C<sub>2</sub> - C<sub>3</sub> ヒドロキシ化合物である、請求項 1 ~ 8 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 10】

工程 b ) の触媒材料が、ルテニウム、ルテニウム合金、レニウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、白金、銅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 1 ~ 9 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 11】

工程 b ) の触媒材料が、担体材料を含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 12】

工程 b ) の触媒材料が、炭素上のルテニウムまたは炭素上の銅を含む、請求項 1 ~ 11 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 13】

工程 d ) の触媒反応が、少なくとも 0.5 バールの初期水素分圧下で実施される、請求項 1 ~ 12 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 14】

工程 d ) の反応が、50 ~ 350 の範囲の温度で行われる、請求項 1 ~ 13 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 15】

工程 d ) の反応が、200 ~ 250 の範囲の温度および 0.5 ~ 5 バールの範囲の水素分圧で行われる、請求項 1 ~ 14 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 16】

工程 d ) の反応が、60 ~ 120 の範囲の温度および 60 ~ 140 バールの範囲の水素分圧で行われる、請求項 1 ~ 14 のいずれか一つに記載の方法。

【請求項 17】

工程 d ) が、含酸素化合物の液相の水素化を提供する条件下で行われ、かつ、溶媒が、工程 d ) の反応ゾーンに存在する、請求項 1 ~ 16 のいずれか一つに記載の方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項 18】

溶媒が、水、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一つまたは二つ以上の化合物を含む、請求項 17 に記載の方法。

## 【請求項 19】

方法が連続条件下で行われる、請求項 1 ~ 18 のいずれか一つに記載の方法。

## 【請求項 20】

工程 c ) の反応器が プラグフロー 反応器である、請求項 1 ~ 19 のいずれか一つに記載の方法。

## 【請求項 21】

工程 e ) において回収されたヒドロキシ生成物組成物の一部が、工程 b ) の反応ゾーン i i ) に移送される、請求項 1 ~ 20 のいずれか一つに記載の方法。

## 【請求項 22】

工程 c ) の反応器が 攪拌タンク 反応器である、請求項 1 ~ 19 のいずれか一つに記載の方法。

## 【請求項 23】

工程 e ) の水素化生成物組成物を 精製 工程に供して C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> ヒドロキシ化合物を回収する、請求項 1 ~ 22 のいずれか一つに記載の方法。

## 【請求項 24】

精製工程で回収された未反応水素が、工程 b ) の反応ゾーン i i ) にリサイクルされる、請求項 23 に記載の方法。

## 【請求項 25】

C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> ヒドロキシ化合物の製造方法であって、

i . 糖組成物の供給原料溶液を提供する工程、

i i . a ) の供給原料を熱分解性フラグメンテーションに供して C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> 含酸素化合物を含む断片化生成物組成物を生成する工程；

i i i . 任意に、断片化生成物組成物を調整する工程；およびそれから、

i v . 工程 i i ) または工程 i i i ) の断片化生成物組成物を、請求項 1 ~ 24 のいずれか一つに記載の方法に供する工程であって、該断片化生成物組成物が、請求項 1 の工程 a ) の含酸素供給原料組成物である、工程、

を含む、上記の方法。

30

## 【請求項 26】

前記糖組成物が、単糖類のフルクトース、キシロース、グルコース、マンノース、ガラクトース、アラビノースおよび / または二糖類のスクロース、ラクトース、マルトースの一つまたは二つ以上から選択される、請求項 25 に記載の方法。

## 【請求項 27】

工程 i ) の供給原料溶液が、20 ~ 95 重量 % の糖を含む溶媒中の糖の溶液である、請求項 25 または 26 に記載の方法。

## 【請求項 28】

前記溶媒が、水、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一つまたは二つ以上の化合物を含む、請求項 25 ~ 27 のいずれか一つに記載の方法。

40

## 【請求項 29】

前記生成物が、全炭素含有量の 0 . 5 p p t 超の 1<sup>4</sup> C 含有量を有し、かつ、初期の炭素の少なくとも 70 % が、水素化生成物組成物中のエチレングリコールまたはプロピレングリコールの形態で回収されることを特徴とする、請求項 25 ~ 28 のいずれか一つに記載の方法によって得られる生成物。

## 【請求項 30】

請求項 1 ~ 28 のいずれか一つに記載の方法を連続的に実施するためのシステムであって、該システムは、インレットおよびアウトレットおよび請求項 1, 10, 11 及び 12 の

50

いずれか一つにおいて定義されるような触媒を有する水素化ユニット、および、インレットおよびアウトレットを有する熱分解性フラグメンテーションユニットを含み、該熱分解性フラグメンテーションユニットのアウトレットは、該水素化ユニットのインレットと流体的に接続され、及び前記熱分解性フラグメンテーションユニットのアウトレットは、前記水素化ユニットのインレットに直接、流体的に接続されている、上記のシステム。

【請求項 31】

水素化ユニットのアウトレットから水素化ユニットのインレットへの水素のリサイクルをさらに含む、請求項 30 に記載のシステム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、低分子量含酸素化合物のそのヒドロキシル対応物への接触水素化のための改善された水素化方法に関する。この方法は、糖組成物の熱分解性フラグメンテーションから得られる C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> 含酸素組成物の変換に適している。

【背景技術】

【0002】

エチレングリコールは、例えば、単糖類、二糖類またはシロップなどの糖類からの、発酵および水素化分解プロセスを介する、またはホルムアルデヒドのヒドロホルミル化による場合を含む、様々な経路によって製造できる。

【0003】

20

発酵経路は、5段階プロセスであり、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に、エチレンをエチレンオキシドに、そしてエチレンオキシドをエチレングリコールに変換する。この方法の1つの欠点は、発酵したグルコース1モル当たり、2モルの二酸化炭素が、2モルのエタノールと共に製造されることであり、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。

【0004】

米国特許第 6,297,409 B1 号明細書（特許文献 1）および米国特許出願公開第 2008/0228014 A1 号明細書（特許文献 2）に示されているように、水素化分解経路は、2段階プロセスであり、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。水素化分解プロセスによって、エチレングリコールと比較して著しい量のプロピレングリコールが形成される。さらに、使用される触媒の量は重要であり、そして、再使用するために再生するのが困難であるようと思われる。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。米国特許出願公開第 2014/0039224 A1 号明細書（特許文献 3）および米国特許第 5,393,542 B1 号明細書（特許文献 4）に示されているように、特に、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、分離（精製）目的のための工業的に好ましい蒸留方法は適用が極めて困難であり、さらには、所望の生成物がさらに反応する場合がある。

30

【0005】

40

米国特許第 4,496,781 B1 号明細書（特許文献 5）に示されているように、ヒドロホルミル化経路は、2段階プロセスであり、ホルムアルデヒド、一酸化炭素および水素からグリコールアルデヒドを製造し、続いてグリコールアルデヒドをエチレングリコールに水素化する。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いくつかの抽出段階が存在すると思われる。

【0006】

グリコールアルデヒドのような含酸素化合物を含むフラグメンテーション生成物組成物を得るために、糖を熱分解性フラグメンテーションに供し得ることは知られており（米国特許第 7,094,932 B2 号明細書（特許文献 6））；粗製のフラグメンテーション生成物組成物は、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

50

ルデヒドおよびアセトールを含むC<sub>1</sub> - C<sub>3</sub>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 [米国特許第7,094,932 B2号明細書 (特許文献6)]。水は該反応の溶媒である。

【0007】

また、純粋なグリコールアルデヒドを水素化してエチレングリコールとすることができることも知られている。米国特許第4,200,765 B1号明細書 (特許文献7) は、厳しい条件下、すなわち、高圧 [3000 psi (約202bar)]、高温 [150]において、炭素上のパラジウム [Pd/C]触媒の存在下で有機溶媒 [N-メチルピロリジン]との水素化を長時間にわたり [5時間] 行う、グリコールアルデヒドの水素化を開示している。米国特許第4,321,414 B1号明細書 (特許文献8) および米国特許第4,317,946 B1号明細書 (特許文献9) は、均質なルテニウム触媒を用いたグリコールアルデヒドの水素化を開示しており、そして、米国特許第4,496,781 B1号明細書 (特許文献10) は、低圧 [500 psi (約35bar)]、高温 [160]における、炭素触媒上のルテニウム触媒 [Ru/C]を用い、溶媒としてエチレングリコールおよび微量のアセトニトリル中での、連続フロー水素化を開示している。

【0008】

例示されているように、2段階の、グルコースの、特に、グリコールアルデヒドを得るために熱分解、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、独立して実行可能であるように思われる。しかしながら、熱分解生成物組成物を水素化するために、水素化触媒のホルムアルデヒド被毒を回避するために、熱分解生成物組成物からホルムアルデヒドを除去するために多くの時間と労力を要する分離プロセスが用いられている [米国特許第5,210,337 B1号明細書 (特許文献11)]。米国特許第5,393,542 B1号明細書 (特許文献12) は、ホルムアルデヒドを含まないグリコールアルデヒド組成物を得るために複数の蒸留工程、その後の溶媒誘発沈殿を含む例示的な精製方法を開示している。

【0009】

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規定はあるが、溶媒としての水との反応はあまり成功しないようである。米国特許第5,393,542 B1号明細書 (特許文献12) は、水が溶媒の、90 以上の温度に曝されたとき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。

【0010】

欧州特許第0002908 B1号明細書 (特許文献13) は、110 の水溶液中の種々の触媒の使用によるグリコールアルデヒドの水素化の収率 (転化率および選択率) の変動を開示している: ラネーニッケル [100% 転化率 49.4% 選択率]、10% Pd/C [62% 転化率、61% 選択率] および 10% Pt/C [転化率 100%、選択率 73%]。液体の水中で触媒を使用する場合の問題は、触媒上の歪みである。しかしながら、産業的規模で触媒の長寿命を確保するためには、穏やかな反応条件が好ましい。

【0011】

触媒の選択は、その触媒の存在下におけるグリコールアルデヒドの分解性に影響を及ぼす場合があり、米国特許第5,210,337 B1号明細書 (特許文献11) は、グリコールアルデヒドが「解凍 (unzipping)」してホルムアルデヒドを形成し、そして結果として水素化触媒を被毒させるという問題を開示している。グリコールアルデヒドは、米国特許第5,210,337 B1号明細書 (特許文献11) にも示されているように、自己縮合または別のC<sub>1</sub> - C<sub>3</sub>含酸素化合物と縮合することも可能である。したがって、触媒の選択およびグリコール生成物の安定性の両方が、グリコールアルデヒドの還元の程度に影響を及ぼし得る。例えば、いくつかの触媒は、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過剰に還元することができる。

10

20

30

40

50

## 【0012】

さらに、温度、圧力、基質の濃度および／または生成物の濃度における増加ならびに存在する触媒の量および同一性における増加は、グリコールアルデヒドの水素化反応の収率（転化率および選択率）に影響し得ることが知られている。Hand book of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis, Shigeo Nishimura, ISBN: 978-0-471-39698-7, April 2001 (非特許文献1)。

## 【0013】

要約すれば、工業的規模のエチレングリコールを製造するための糖の熱分解性フラグメンテーションの、フラグメンテーション生成物組成物の水素化のための工業的規模の方法を提供するための努力は困難であることが示されている。熱分解性フラグメンテーションで形成されたホルムアルデヒドは、低濃度でさえ、水素化触媒を被毒させることが示されている。さらに、反応条件は、選択率、転化率および水素化触媒の寿命に不測の影響を及ぼすことが示されている。最後に、望ましくない副生成物の形成は、水素化生成物組成物のその後の精製を複雑にし得る。

## 【0014】

結果として、毒性組成物を回避し、より高い収率かつより高い選択性を得、かつ、低コストで望ましくない副生成物の量を減少させて、エチレングリコールの工業規模の製造に適するようにするための、糖の熱分解性フラグメンテーションにより、糖からエチレングリコールを製造し、続いて、得られたフラグメンテーション生成物組成物を接触水素化する方法を改善する必要性が依然として存在している。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0015】

【特許文献1】米国特許第6,297,409 B1号明細書

【特許文献2】米国特許出願公開第2008/0228014 A1号明細書

【特許文献3】米国特許出願公開第2014/0039224 A1号明細書

【特許文献4】米国特許第5,393,542 B1号明細書

【特許文献5】米国特許第4,496,781 B1号明細書

【特許文献6】米国特許第7,094,932 B2号明細書

【特許文献7】米国特許第4,200,765 B1号明細書

【特許文献8】米国特許第4,321,414 B1号明細書

【特許文献9】米国特許第4,317,946 B1号明細書

【特許文献10】米国特許第4,496,781 B1号明細書

【特許文献11】米国特許第5,210,337 B1号明細書

【特許文献12】米国特許第5,393,542 B1号明細書

【特許文献13】欧州特許第0 002 908 B1号明細書

【特許文献14】米国特許第4,762,817号明細

【特許文献15】米国特許第5,155,086号明細書

【特許文献16】米国特許第5,302,569号明細書

【特許文献17】国際公開第2016/00169 A1号パンフレット

## 【非特許文献】

## 【0016】

【非特許文献1】Hand book of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis, Shigeo Nishimura, ISBN: 978-0-471-39698-7, April 2001

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

## 【0017】

従来技術において利用可能な接触水素化方法は、エチレングリコールの高い選択率を得ることに成功しておらず、また、プロピレングリコールについてはさらに悪いものであった。また、収率は満足のいくものではなかった。したがって、既存の方法は、エチレングリコールまたはプロピレングリコールの工業規模での製造に適した方法を提供していなかった。本発明者らは、異なる含酸素物（オキシジェネート（oxygenate））およびさらに多くの他の成分を含有する複合組成物を有することにより、従来技術の方法による接触水素化を行うことが困難となっていることを見出した。

## 【0018】

C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> 含酸素化合物から C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> ヒドロキシ化合物を製造する方法

10

本発明によれば、C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> ヒドロキシ化合物の製造のための方法が提供され、該方法は、

a) 含酸素供給原料組成物の少なくとも 20 重量 % の全濃度で C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> 含酸素化合物を含む含酸素供給原料組成物を提供する工程、および

b) i i i ) アウトレットゾーンと流体的に連通する、 i i ) 不均質水素化触媒材料を含む反応ゾーンと流体的に連通する、 i ) インレットゾーンを含む化学反応器を提供する工程；それから、

c) 工程 a ) の含酸素供給原料組成物を、工程 b ) の反応器インレットゾーン i ) に供給して、工程 b ) の反応ゾーン i i ) における反応器流体の 20 重量 % 未満の C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> 含酸素化合物の初期全濃度を得る工程、および

20

d) 反応ゾーン i i ) において、触媒材料の存在下で C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> 含酸素化合物を水素と反応させて C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> ヒドロキシ化合物を得る工程、およびそれから

e) アウトレットゾーン i i i ) から C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> ヒドロキシ化合物を含むヒドロキシ生成物組成物を回収する工程、

を含む。

## 【0019】

本発明者らは、反応ゾーン中の C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> 含酸素化合物の濃度を低下させると、選択率に驚くほど高い影響を与えること、特に、特にエチレングリコールおよびプロピレングリコールの場合に有利であることを見出した。実際、本発明による方法の利点は、エチレングリコールへの選択率が少なくとも 80 % (変換された C<sub>2</sub> 含酸素物 (oxygenate) (グリコールアルデヒド、グリオキザール) 当たりの形成されたエチレングリコールのモル数)、好ましくは、少なくとも 85、88、90、91、92、93、94、95、96 または 97 % であり、かつ、プロピレングリコールへの選択率が、少なくとも 60 % (変換された C<sub>3</sub> 含酸素物 (ピルブアルデヒド、アセトール) 当たりのプロピレングリコールのモル数)、好ましくは、少なくとも 65、70、75、80 %、85、88、90、91、92、93、94、95、96 または 97 % であるという点である。少なくとも X % の選択率は、上限が 100 % の選択率である範囲を暗黙的に定義する。したがって、エチレングリコールの少なくとも 80 % の選択率は、80 ~ 100 % の範囲を定義し、少なくとも 60 % のプロピレングリコールの選択率は 60 ~ 100 % の範囲を定義するなどである。

30

## 【0020】

さらなる利点は、対応するヒドロキシ化合物の製造のための原料としての糖組成物の熱分解性フラグメンテーションの含酸素化合物含有生成物の使用を、高選択率かつ高収率で可能にすること；非毒性溶媒およびより安価な触媒を利用すること；副生成物の生成を減少させること；工業規模での精製を可能にすること；およびホルムアルデヒドのような追加の化合物の存在下でさえ成功していることを含む。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により、エチレングリコールをポリマー製造のようなプロセスで使用することが可能となる。ポリマーの製造には、基質が高度に純粋な形態であることが必要である。これらの望ましい利点はすべて、糖などの生体材料からのエチレングリコールの製造を産業上より魅力的にし、プロセスを商業的に実現可能にする。

40

50

## 【0021】

一態様では、本発明による方法は、少なくとも25重量%、例えば、少なくとも30重量%または35重量%または40重量%または45重量%または50重量%または55重量%または60重量%または65重量%または70重量%または75重量%の含酸素供給原料組成物の、含酸素供給原料組成物中のC<sub>1</sub> - C<sub>3</sub>含酸素化合物の全濃度を有する。本発明の一実施形態では、工程a)の含酸素供給原料組成物のC<sub>1</sub> - C<sub>3</sub>含酸素化合物はC<sub>1</sub> - C<sub>3</sub>含酸素化合物である。本発明の別の実施形態において、工程a)の含酸素供給原料組成物は、グリコールアルデヒド、グリオキサール、ピルバルデヒド、アセトールおよびホルムアルデヒドからなる群から選択される二つまたは三つ以上のC<sub>1</sub> - C<sub>3</sub>含酸素化合物を含む。C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub>含酸素供給原料組成物中のいくつかの異なる含酸素化合物でも、得られる選択率は依然として非常に高い。好ましい実施形態において、工程a)の含酸素供給原料組成物は、少なくとも20重量%のグリコールアルデヒドおよび少なくとも5重量%のピルバルデヒドを含む。C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub>含酸素供給原料組成物中のこのような多量のグリコールアルデヒド、特にピルバルデヒドの場合でさえも、得られる選択率は依然として非常に高い。10

## 【0022】

本発明の一態様では、ヒドロキシ生成物組成物中のC<sub>1</sub> - C<sub>3</sub>ヒドロキシ化合物の全重量濃度は、含酸素供給原料組成物中のC<sub>1</sub> - C<sub>3</sub>含酸素化合物の全濃度の少なくとも50重量%、例えば、含酸素供給原料組成物中のC<sub>1</sub> - C<sub>3</sub>含酸素化合物の全濃度の少なくとも55%または60%または65%または70%または75%または80%または85%または90%である。従って、本発明の方法は、含酸素供給原料組成物中に高濃度のC<sub>1</sub> - C<sub>3</sub>含酸素化合物、反応ゾーン中に低濃度のC<sub>1</sub> - C<sub>3</sub>含酸素化合物、さらには高濃度のC<sub>1</sub> - C<sub>3</sub>ヒドロキシ化合物をヒドロキシ生成物組成物中に含むことを可能にする。本発明による実施態様において、工程e)のヒドロキシ生成物組成物のC<sub>1</sub> - C<sub>3</sub>ヒドロキシ化合物はC<sub>2</sub> - C<sub>3</sub>ヒドロキシ化合物である。本発明による別の実施形態において、工程e)のヒドロキシ生成物組成物は、メタノール、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一つまたは二つ以上のC<sub>1</sub> - C<sub>3</sub>ヒドロキシ化合物を含む。20

## 【0023】

本発明の一態様において、工程b)の触媒材料は、ルテニウム、ルテニウム合金、レニウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、白金、銅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ことができ、かつ、担体材料は、炭素、シリカ、アルミナ、チタニアおよびジルコニアからなる群から選択される一つまたは二つ以上であってよい。好ましい触媒材料は、炭素上のルテニウムまたは炭素上の銅を含む。30

## 【0024】

本発明による方法の工程d)は、少なくとも0.5バール、例えば、少なくとも5バールまたは少なくとも40バール、または0.5 ~ 500バールまたは0.5 ~ 200バール、特に、0.5 ~ 5バールまたは60 ~ 140バールの範囲の初期水素分圧で行うことができる。工程d)の反応は、0.8 ~ 800バール、例えば、3 ~ 500バール、特に、3 ~ 10バールまたは40 ~ 150バールの全圧で行うことができる。工程d)の反応は、50 ~ 350の範囲、例えば、50 ~ 250、60 ~ 120、200 ~ 250または150 ~ 200の温度で行うことができる。40

## 【0025】

本発明の方法は、含酸素化合物の液相水素化を提供する条件下で、かつ、工程d)の反応ゾーンに存在する溶媒を用いて行うことができる。本発明者らは、グリコールアルデヒドおよびピルバルデヒドの接触液相水素化において、エチレングリコールおよびプロピレングリコールへの良好な選択率を得る上で課題を観察した。

## 【0026】

本発明による方法の反応条件は、水素化反応の間に、C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub>含酸素化合物およびC<sub>1</sub> - C<sub>3</sub>ヒドロキシ化合物が本質的に液相または気相であるように選択することができる50

。

## 【0027】

水素化が液相水素化である場合、水素化は好ましくは60～120の範囲の温度および60～140バールの範囲の水素分圧で行われる。水素化が液相水素化である場合、水素の分圧は、水素化流体の気相における分圧より高いか、またはその中に散在した分圧であり、これは液相中の水素の濃度に比例する。

## 【0028】

水素化が気相水素化である場合、水素化は好ましくは200～250の範囲の温度および0.5～5バールの範囲の水素分圧で行われる。

## 【0029】

本発明の実施形態によれば、溶媒は、水、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か、またはそれらの混合物である。

## 【0030】

本発明による方法は、連続条件下で実施する場合にさらに有利である。好ましくは、化学反応器は、プロセスの連続運転に適応させるためのインレットおよびアウトレットを含む。

## 【0031】

水素化は、栓流型または主として栓流型の反応器、例えば、充填床反応器、固定床反応器、トリクル床反応器、流動床反応器またはスラリー相反応器で行うことができる。そのような反応器では、工程e)において回収されたヒドロキシ生成物組成物の一部が、工程b)の反応ゾーンi)に有利に移送され得る。この生成物を反応器に再循環させることは、反応ゾーンの含酸素物濃度を低下させる非常に有利な方法である。含酸素物の濃度が低下するだけでなく、生成物流のグリコールが、含酸素物に対してさらに安定化させる効果を有する。工業規模において、水素化反応の後に溶媒を除去する必要がないことから、生成物を反応ゾーンで溶媒/希釈剤として使用することが非常に有利である。

## 【0032】

これは、CSTRまたはBerty反応器などの攪拌タンク型反応器中で行うこともできる。この場合、逆混合は、反応ゾーンに入ると、含酸素供給原料組成物が多量の生成物と混合されるほど顕著であり、それにより含酸素物の濃度がほぼ即座に低下する。

## 【0033】

水素化反応は高度に発熱性であるので、水素化反応器内の温度上昇を制御する手段を有する反応器を選択することが望ましい。熱の除去に適したいくつかの反応器は、多管式反応器、異なる触媒層の間に冷却部(介在(interbed)冷却)を有する反応器またはリサイクル反応器であり得るが、これらに限定されない。

## 【0034】

液相水素化のために、工業的に有望な反応器のアプローチは、液体が触媒床全体を下向きに流れ、かつ、並流または向流のいずれかでガスが添加される、いわゆるトリクル床反応器であり得た。反応器内の温度上昇を制御するためにリサイクルを使用することができる。さらに、リサイクルは反応物質を希釈するのに役立つことになる。

## 【0035】

別の有望な反応器の構成は、スラリー床反応器(沸騰床)である。この反応器では、水素が底部から供給され、懸濁した触媒を含む基質液を介して「泡立つ」。スラリー床中の水中冷却コイルを用いて温度を制御することができる。床内温度制御およびより高い程度の逆混合に起因して、トリクル床反応器と比較して、スラリー床では、リサイクルがほとんど(あるいは全く)必要とされない。

## 【0036】

トリクル床反応器とスラリー反応器の化学反応器性能を比較すると、前者の反応器はより高い程度の栓流を提供し、後者の反応器はより高い程度の等温条件を提供する。

## 【0037】

10

20

30

40

50

d) の水素化生成物組成物は、蒸留、ろ過、吸着および／またはイオン交換などの精製工程に供して、ヒドロキシル化合物を回収することができる。精製工程で回収された未反応の水素は、工程 b) の反応ゾーン i i) にリサイクルすることができる。

【0038】

工程 a) の含酸素供給原料組成物は、糖組成物の熱分解性フラグメンテーションに由来してもよい。

【0039】

糖組成物から C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> ヒドロキシ化合物を製造する方法

本発明によれば、糖組成物から C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> ヒドロキシ化合物の製造方法が提供され、該方法は、

10

i. 糖組成物の供給原料溶液を提供する工程、

i i. a) の供給原料を熱分解性フラグメンテーションに供して C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> 含酸素化合物を含む断片化生成物組成物を生成する工程；

i i i. 任意に、断片化生成物組成物を調整する工程；およびそれから、

i v. 工程 i i) または工程 i i i) の断片化生成物組成物を、本発明の水素化に供する工程であって、該断片化生成物組成物が、本発明による水素化プロセスの工程 a) の含酸素供給原料組成物である、工程、

を含む。

【0040】

工程 i i i) の任意の調整は、水素化の前に不純物を除去するために蒸留、ろ過、吸着および／またはイオン交換を含み得る。

20

【0041】

熱分解性フラグメンテーションのための原料溶液である糖組成は、单糖類のフルクトース、キシロース、グルコース、マンノース、ガラクトース、アラビノース；二糖類のスクロース、ラクトース、マルトースの一つまたは二つ以上、またはシロップ、例えば、コーンシロップ、サトウキビシロップまたはホエーから選択することができる。工程 i) の原料溶液は、一般に、20～95重量%、例えば、50～90重量%の糖を含む溶媒中の糖の溶液である。溶媒は、水、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一つまたは二つ以上の化合物を含むことができる。蒸発エネルギーが水よりも低いので、アルコールを含む溶媒を使用することは、フラグメンテーション工程における利点である。

30

【0042】

糖のようなバイオ材料から得られるエチレングリコールおよびプロピレングリコールのような C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> ヒドロキシ生成物は、石油化学原料から得られる同じ生成物よりも非常に高い<sup>14</sup>C含有量を有する。

【0043】

従って、上記の糖組成物から C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> ヒドロキシ化合物を製造する方法によって得ることができる本発明の生成物が提供される。このような生成物は、総炭素含有量の 0.5 p p t を超える<sup>14</sup>C含有量を有することを特徴とする。C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> ヒドロキシ化合物はエチレングリコールであってもよく、初期炭素の少なくとも 70% がエチレングリコールまたはプロピレングリコールの形態で回収され得る。本発明の一実施形態によれば、本発明による方法によって得ることができる生成物が提供され、生成物が総炭素含有量の 0.5 p p t (w / w) を超える<sup>14</sup>C含有量を有することを特徴とし、そして、最初の炭素の少なくとも 70% が、水素化生成物組成物中のエチレングリコールまたはプロピレングリコールの形態で回収されることを特徴とする。

40

【0044】

エチレングリコールまたはプロピレングリコールのような本発明により製造された C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> ヒドロキシ化合物は、ポリエチレンテレフタレート、ポリエステル樹脂、繊維またはフィルムのようなポリマーの製造に使用することができる。ポリマーは、バイオ材料から得られたモノマーの画分を反映する<sup>14</sup>C含有量を有することとなる。

50

## 【0045】

エチレングリコールまたはプロピレングリコールのような本発明により製造されたC<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> ヒドロキシ化合物は、氷結防止剤、冷却剤、凍結防止剤または溶媒として使用することもできる。

## 【0046】

本発明による実施形態では、本明細書で開示されるプロセスを連続的に実行するためのシステムが提供され、前記システムは、インレットおよびアウトレットおよびここに定義される水素化触媒を有する、多管式反応器などの水素化ユニット、および、インレットおよびアウトレットを有する熱分解性フラグメンテーションユニットを含み、該熱分解性フラグメンテーションユニットのアウトレットは、該水素化ユニットのインレットと流体的に接続されている。一実施形態では、前記熱分解性フラグメンテーションユニットのアウトレットは、前記水素化ユニットのインレットに直接、流体的に接続されている。フラグメンテーションユニットは、供給原料に適したインレットおよび断片化生成物組成物（ストリーム）のためのアウトレットを含むフラグメンテーション反応器を含む。水素化ユニットは、含酸素供給原料組成物および水素に適したインレット、およびヒドロキシ生成物組成物（ストリーム）および過剰水素のためのアウトレットを含む化学反応器を含む。

10

## 【0047】

本発明による実施形態では、フラグメンテーションユニットのアウトレットは、高温ガスおよび液体を輸送するのに適した配管装置によって水素化ユニットのインレットと直接、流体的に接続されている。「直接的に」という語は、著しい遅れや精製によって中断されない、フラグメンテーションユニットから水素化ユニットへの輸送を意味することを意図している。しかしながら、液体水素化に対応するために凝縮されてもよい。断片化生成物の水素化ユニットへの直接的な移動の利点は、断片化生成物に残っている熱を保持でき、かつ、水素化が気相水素化である場合には、すでに気相にあることから、供給物を蒸発させる工程を排除することができる点である。

20

## 【0048】

本発明による別の実施形態では、システムはさらに、水素化ユニットのアウトレットから水素化ユニットのインレットまたは水素インレットへの水素リサイクルを有する。したがって、過剰の水素を水素化ユニットにリサイクルして、コスト効率を改善することができる。リサイクルは、水素インレットに接続してもよいし、化学反応器に直接リサイクルしてもよい。

30

## 【図面の簡単な説明】

## 【0049】

【図1】図1は、初期ピルバルアルデヒド濃度（触媒として添加された40mgのRu/C）の関数としてプロットされているC<sub>3</sub>/C<sub>6</sub>比を示している。C<sub>3</sub>はアセトールおよびプロピレングリコールを含み、C<sub>6</sub>はピルバルデヒドのアルドール縮合によって形成されるすべてのC<sub>6</sub>副生成物を含む。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0050】

定義  
用語「含酸素供給原料組成物」は、水素化を行うために使用される反応器のインレットを通過する含酸素物含有流体を示すことを意味する。含酸素組成物物が糖組成物の熱分解性フラグメンテーションから得られる場合、C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub>含酸素化合物に加えて、他の化合物、例えば、酢酸、ギ酸、グリコール酸および/または乳酸のような有機酸；フルフラールおよび/または5-(ヒドロキシメチル)フルフラールなどのフラン；および水のような溶媒を含み得る。

40

## 【0051】

本明細書において、用語「C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub>含酸素化合物」は、1~3個の炭素原子および少なくとも1つのカルボニル結合を含む有機化合物（ケトンまたはアルデヒド）を示すことを意味する。

50

## 【0052】

「C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> 含酸素化合物を含む含酸素供給原料組成物」という語は、一つまたは二つ以上のC<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> 含酸素化合物を含む含酸素供給原料組成物を示すことを意味する。それはまた、少量の他の有機化合物を含んでもよい。

## 【0053】

本明細書において、「気相水素化」とは、基質（ここではC<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> 含酸素化合物）が触媒材料の反応ゾーンにおいて本質的にガス状である水素化を示すことを意味する。例えば、少なくとも80重量%、例えば、少なくとも90、92、94または96重量%は気体の形態である。したがって、これは、80 ~ 100重量%、例えば、90 ~ 100、92 ~ 100、94 ~ 100または96 ~ 100重量%がガス状であることを意味する。 10

## 【0054】

本明細書において、「液相水素化」とは、基質（ここではC<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> 含酸素化合物）が本質的に触媒材料の反応ゾーンにおいて液体の溶液である、水素化を指すことを意味する。例えば、少なくとも90重量%、92重量%、94重量%または96重量%などの少なくとも80重量%が液体形態である。したがって、これは、80 ~ 100重量%、例えば90 ~ 100重量%、92 ~ 100重量%、94 ~ 100重量%または96 ~ 100重量%が液体の形態であることを意味する。

## 【0055】

本明細書の文脈において、「反応ゾーン」は、含酸素供給原料組成物が水素化触媒と接触する触媒の周りの領域を指すことを意味する。所定の実施形態では、反応ゾーンは、化学反応器の壁によって画定されてもよい。連続反応器では、反応ゾーンは、反応器壁およびインレットおよびアウトレットによって画定されてもよい。液体水素化において、反応ゾーンは液体反応器流体である。ガス状水素化では、反応ゾーンは、反応器の壁によって、そして、インレットおよびアウトレットが存在する場合には、インレットの終端およびアウトレットの始端によって画定される。 20

## 【0056】

用語「水素化生成物組成物」は、水素化反応から生じるヒドロキシを含有する流体を示すことを意味する。水素化生成物組成物が、糖組成物の熱分解性フラグメンテーションの断片化生成物を水素化することから得られる場合、C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> ヒドロキシ化合物に加えて、酢酸、ギ酸、グリコール酸および/または乳酸のような有機酸のような他の化合物；フルフラールおよび/または5-(ヒドロキシメチル)フルフラールなどのフラン；および水のような溶媒が含まれ得る。 30

## 【0057】

パーセンテージで示された濃度は、別途示さない限り、重量%（すなわち、全重量あたりの×の重量）として理解されるべきである。

## 【0058】

本明細書において、「C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> ヒドロキシ化合物」という語は、1 ~ 3個の炭素原子および少なくとも1個のヒドロキシル基を含む有機化合物（アルコール）を示すことを意味し、これはC<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> 含酸素化合物の水素化により製造することができる。「C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> ヒドロキシ化合物を含む水素化生成物組成物」という語は、一つまたは二つ以上のC<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> ヒドロキシ化合物を含む水素化生成物組成物を指すことを意味する。 40

## 【0059】

用語「触媒材料」は、触媒的に活性な任意の材料として理解されるべきである。これはまた、用語「触媒」の意味もある。すべての用語は同じ意味で使用できる。「Cu上の炭素」および「Cu/C」という語は、支持体上に堆積された銅粒子を有する炭素担体（活性炭/炭素ナノチューブ/グラフェン/フラーレンなど）を有する触媒活性材料を指すことを意味する。当業者であれば分かるように、主として触媒活性を提供するのはCu粒子の表面である。従って、大きなCu粒子表面積が望ましい。

## 【0060】

「回収する」という語は、水素化生成物組成物を収集すること、または水素化生成物組

成物を次の工程、例えば、精製ユニットに導くことを意味する。

【0061】

「収率」という語は、本明細書においては、対応する  $C_1 - C_3$  ヒドロキシ化合物に（すなわち、 $C_1$  から  $C_1$  に； $C_2$  から  $C_2$  に；および  $C_3$  から  $C_3$  に）変換される  $C_1 - C_3$  含酸素化合物のモル分率を示すことを意味する。

【0062】

「転化率」という語は、本発明の文脈においては、所望の  $C_1 - C_3$  ヒドロキシ化合物または他の生成物のいずれかを形成するために、水素化プロセス中に反応した  $C_1 - C_3$  含酸素化合物のモル分率を指すことを意味する。

【0063】

「選択率」という語は、変換された基質当たりに形成される所望の生成物のモル分率を指すことを意味する。本文脈では、 $C_1$  ヒドロキシ化合物のための基質は、含酸素供給原料組成物中に存在する  $C_1$  含酸素化合物であると考慮されるだけであり； $C_2$  ヒドロキシ化合物の場合、基質は、含酸素供給原料組成物中に存在する  $C_2$  含酸素化合物であると考慮されるだけであり；そして、 $C_3$  ヒドロキシ化合物の場合、基質は、含酸素供給原料組成物中に存在する  $C_3$  含酸素化合物であると考慮されるだけである。選択率は、収率を転化率で割ったものとして計算することができる。

【0064】

「初期の」（水素分圧 / 含酸素物モル分率 / 含酸素物濃度等）という語は、触媒材料と最初に接触する時の分圧またはモル分率を指すことを意味する。

【0065】

「連続的条件」という語は、真に連続的な条件（例えば、流動床反応器または充填床反応器において、任意に、水素化生成物組成物の、供給流または反応器インレットへのリサイクルを伴う）を意味するものであるが、それはまた、含酸素供給原料組成物を少量分ずつ反応器流体に繰り返し供給し、そして、反応器アウトレットからヒドロキシル生成物組成物を少量分ずつ繰り返し収集するような半連続的な条件を指すことも意味する。

【0066】

「反応器流体」は、未反応の含酸素化合物、形成されたヒドロキシ化合物および存在する溶媒または希釀剤のいずれも含む、反応ゾーンに存在する流体を指すことを意味する。

【実施例】

【0067】

実施例 1 :  $C_1 - C_3$  含酸素物の初期濃度の効果

実験はオートクレーブ中で行った。3.1 g の  $C_1 - C_3$  酸素供給原料組成物をオートクレーブに供給した。 $C_1 - C_3$  含酸素物供給原料組成物中の  $C_1 - C_3$  含酸素物の濃度は、以下の表 1 に従って変化させた。 $C_1 - C_3$  含酸素物供給原料組成物中に存在する  $C_1$  含酸素物は、主にホルムアルデヒド (FA) であった。 $C_1 - C_3$  含酸素物供給原料組成物中に存在する  $C_2$  含酸素物は、主としてグリコールアルデヒド (GA) およびグリオキサールであった。 $C_1 - C_3$  含酸素物供給原料組成物中に存在する  $C_3$  含酸素物は、主としてピルバルデヒド (PA) およびアセトールであった。したがって、初期のグリコールアルデヒド (GA) 濃度は 16 g / 1 ~ 264 g / 1 の範囲であった。 $C_1 - C_3$  含酸素供給原料組成物を 80 および 90 バールの  $H_2$  で 0.040 g の 5% Ru / C 触媒により 16 時間水素化した。全ての実験において触媒量を一定に保ち、これは、基質と比較した触媒の相対量が、含酸素物濃度の減少と共に増加したことを意味する。水素化の後、水素化生成物組成物を回収し、標準的な方法を用いてエチレングリコール (EG) およびプロピレングリコール (PG) の含有量を測定した。EG の収率は、供給原料組成物中のグリコールアルデヒドおよびグリオキサール 1 モル当たりに形成される EG のモルとして計算した。PG の収率は、供給原料組成物中のピルバルデヒドおよびアセトール 1 モル当たりに形成される PG のモルとして計算した。表 1 に結果の概要を示す。129 g / 1 までの GA 濃度で、完全な GA の変換が得られた（エントリー 1 - 4）。これらの実験から、エチレングリコール (EG) の収率は、含酸素物の濃度の増加と共に減少したことが分

10

20

30

40

50

かる。より高いG A濃度の196 g / l および264 g / l は、16時間後（エントリー5および6）に完全変換に達しなかったが、E G選択率の低下は、それぞれ82%および74%まで続くことが見られた。E Gの収率に関して観察された傾向は、P Gの収率についても同様であった。

### 【0068】

#### 【表1】

表1：異なる含酸素物濃度のC <sub>1</sub> —C <sub>3</sub> 含酸素供給原料組成物の水素化							
エントリー	供給原料中のC <sub>3</sub>	供給原料中のC <sub>2</sub>	供給原料中のC <sub>1</sub>	C <sub>2</sub> の変換率	EGの収率	EGの選択率	PGの収率
1	2.4 g / l	16 g / l	1.4 g / l	100%	96%	96%	71%
2	4.7 g / l	31 g / l	2.7 g / l	100%	95%	95%	68%
3	9 g / l	62 g / l	5.4 g / l	100%	93%	93%	61%
4	20 g / l	129 g / l	11 g / l	100%	85%	85%	50%
5	29 g / l	196 g / l	17 g / l	96%	78%	82%	45%
6	40 g / l	264 g / l	23 g / l	44%	33%	74%	n. a.

### 【0069】

#### 実施例2：連続法

連続的に攪拌されるタンク反応器（CSTR）装置を用いて、含酸素物混合物の水素化を行った。CSTRは、500 mlのオートクレーブからなり、反応器に液体およびガスを供給することができ、さらに反応器から反応液およびガスを抜き出すことができる。水素化は、20 gの5重量% Ru / C触媒を、オートクレーブに取り付けられたRobinson-Mahoney触媒バスケットに装填することによって行った。次いで、オートクレーブに水300 mlを充填し、密封し、窒素でフラッシュした。水素を用いて反応器を80バールに加圧し、温度を90℃に上昇させた。水素を80 Nm<sup>3</sup> / 分の速度で反応器に供給する一方で、圧力を一定に保つのに十分な速度で反応器からガスを抜き出した。表2に与えられた組成を有する含酸素供給原料を0.1 g / 分の速度で反応器に供給する一方で、反応器中に一定量の反応液をもたらすように液体生成物と同じ速度で抜き出した。反応器の激しい攪拌のために、反応器に供給される供給原料は、反応器に入ると反応器内の液体とほぼ即座に完全に混合され、本質的に生成物組成物で供給原料を希釈することができた。これらの条件下で反応器は高転化率（すなわち、>95%）で稼働するので、これは、反応ゾーン中の基質濃度が一定に低いことを意味する。定常状態が達成されたとき、回収された水素化生成物組成物中のエチレングリコール（EG）およびプロピレングリコール（PG）の含有量を、標準的な方法を用いて測定した。85%のEGの収率が達成された。70%のPGの収率が達成された。

### 【0070】

#### 【表2】

表2：供給原料中の含酸素物の濃度	
化合物	濃度 [g / L]
グリコールアルデヒド	244
ホルムアルデヒド	38
ピルバルデヒド	22
グリオキサール	16
アセトール	14

本願は特許請求の範囲に記載の発明に係るものであるが、本願の開示は以下も包含する  
:  
1.

C<sub>1</sub>—C<sub>3</sub>ヒドロキシ化合物の製造方法であって、

- a) 含酸素供給原料組成物の少なくとも20重量%の全濃度でC<sub>1</sub>—C<sub>3</sub>含酸素化合物を含む含酸素供給原料組成物を提供する工程、および
- b) i) アウトレットゾーンと流体的に連通する、ii) 不均質水素化触媒材料を含む反応ゾーンと流体的に連通する、i) インレットゾーンを含む化学反応器を提

10

20

30

40

50

供する工程；それから、

c) 工程 a ) の含酸素供給原料組成物を、工程 b ) の反応器インレットゾーン i ) に供給して、工程 b ) の反応ゾーン i i ) における反応器流体の 20 重量 % 未満の C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> 含酸素化合物の初期全濃度を得る工程、および

d) 反応ゾーン i i ) において、触媒材料の存在下で C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> 含酸素化合物を水素と反応させて C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> ヒドロキシ化合物を得る工程、およびそれから

e) アウトレットゾーン i i i ) から C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> ヒドロキシ化合物を含むヒドロキシ生成物組成物を回収する工程、

を含む、上記の方法。

2.

10

含酸素供給原料組成物中の C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> 含酸素化合物の全濃度が、含酸素供給原料組成物の少なくとも 25 重量 %、例えば、少なくとも 30 重量 % または 35 重量 % または 40 重量 % または 45 重量 % または 50 重量 % または 55 重量 % または 60 重量 % または 65 重量 % または 70 重量 % または 75 重量 % の含酸素供給原料組成物などである、上記 1 に記載の方法。

3.

工程 a ) の含酸素供給原料組成物が、グリコールアルデヒド、グリオキサール、ピルバルデヒド、アセトールおよびホルムアルデヒドからなる群から選択される二つまたは三つ以上の C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> 含酸素化合物を含む上記 1 または 2 に記載の方法。

4.

20

工程 a ) の含酸素供給原料組成物が、少なくとも 20 重量 % のグリコールアルデヒドおよび少なくとも 5 重量 % のピルバルデヒドを含む、上記 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の方法。

5.

ヒドロキシ生成物組成物中の C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> ヒドロキシ化合物の重量による全濃度は、含酸素供給組原料成物中の C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> 含酸素化合物の全濃度の少なくとも 50 重量 %、例えば、含酸素供給原料組成物中の C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> 含酸素化合物の全濃度の少なくとも 55 重量 % または 60 重量 % または 65 重量 % または 70 重量 % または 75 重量 % または 80 重量 % または 85 重量 % または 90 重量 % である、上記 1 ~ 4 のいずれか一つに記載の方法。

6.

30

エチレングリコールの選択率 (モル / モル C<sub>2</sub>) が、少なくとも 80 %、例えば、少なくとも 85、88、90、91、92、93、94、95、96 または 97 % である、上記 1 ~ 5 のいずれか一つに記載の方法。

7.

プロピレングリコールの選択率 (モル / モル C<sub>3</sub>) が、少なくとも 60 %、例えば、少なくとも 65、70、75、80 % である、上記 1 ~ 6 のいずれか一つに記載の方法。

8.

40

工程 e ) のヒドロキシ生成物組成物が、メタノール、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一つまたは二つ以上の C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> ヒドロキシ化合物を含む、上記 1 ~ 7 のいずれか一つに記載の方法。

9.

C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> 含酸素化合物が C<sub>2</sub> - C<sub>3</sub> 含酸素化合物である、上記 1 ~ 8 のいずれか一つに記載の方法。

10.

C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> ヒドロキシ化合物が C<sub>2</sub> - C<sub>3</sub> ヒドロキシ化合物である、上記 1 ~ 9 のいずれか一つに記載の方法。

11.

工程 b ) の触媒材料が、ルテニウム、ルテニウム合金、レニウム、ロジウム、イリジウム、パラジウム、白金、銅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、上記 1 ~ 10 のいずれか一つに記載の方法。

50

1 2 .

工程 b ) の触媒材料が、炭素、シリカ、アルミナ、チタニアおよびジルコニアからなる群から選択される一つまたは二つ以上などの担体材料を含む、上記 1 ~ 1 1 のいずれか一つに記載の方法。

1 3 .

工程 b ) の触媒材料が、炭素上のルテニウムまたは炭素上の銅を含む、上記 1 ~ 1 2 のいずれか一つに記載の方法。

1 4 .

工程 d ) の触媒反応が、少なくとも 0 . 5 バール、例えば、少なくとも 5 バールまたは少なくとも 4 0 バール、または 0 . 5 ~ 5 0 0 バールまたは 0 . 5 ~ 2 0 0 バール、特に 0 . 5 ~ 5 バールまたは 6 0 ~ 1 4 0 バールの初期水素分圧下で実施される、上記 1 ~ 1 3 のいずれか一つに記載の方法。

10

1 5 .

工程 d ) の反応が、5 0 ~ 3 5 0 の範囲の温度、例えば、5 0 ~ 2 5 0 、6 0 ~ 1 2 0 、2 0 0 ~ 2 5 0 または 1 5 0 ~ 2 0 0 で行われる、上記 1 ~ 1 4 のいずれか一つに記載の方法。

1 6 .

工程 d ) の反応が、2 0 0 ~ 2 5 0 の範囲の温度および 0 . 5 ~ 5 バールの範囲の水素分圧で行われる、上記 1 ~ 1 5 のいずれか一つに記載の方法。

20

1 7 .

工程 d ) の反応が、6 0 ~ 1 2 0 の範囲の温度および 6 0 ~ 1 4 0 バールの範囲の水素分圧で行われる、上記 1 ~ 1 5 のいずれか一つに記載の方法。

1 8 .

工程 d ) が、含酸素化合物の液相の水素化を提供する条件下で行われ、かつ、溶媒が、工程 d ) の反応ゾーンに存在する、上記 1 ~ 1 7 のいずれか一つに記載の方法。

1 9 .

溶媒が、水、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一つまたは二つ以上の化合物を含む、上記 1 8 のいずれか一つに記載の方法。

2 0 .

30

方法が連続条件下で行われる、上記 1 ~ 1 9 のいずれか一つに記載の方法。

2 1 .

工程 c ) の反応器が、充填床反応器、固定床反応器、トリクル床反応器、流動床反応器またはスラリー相反応器などのプラグフロー反応器である、上記 1 ~ 2 0 のいずれか一つに記載の方法。

2 2 .

工程 e ) において回収されたヒドロキシ生成物組成物の一部が、工程 b ) の反応ゾーン i i ) に移送される、上記 1 ~ 2 1 のいずれか一つに記載の方法。

2 3 .

工程 c ) の反応器が、C S T R または B e r t y 反応器などの攪拌タンク反応器である、上記 1 ~ 2 0 のいずれか一つに記載の方法。

40

2 4 .

工程 e ) の水素化生成物組成物を、蒸留、ろ過吸着および / またはイオン交換などの精製工程に供して C <sub>1</sub> - C <sub>3</sub> ヒドロキシ化合物を回収する、上記 1 ~ 2 3 のいずれか一つに記載の方法。

2 5 .

精製工程で回収された未反応水素が、工程 b ) の反応ゾーン i i ) にリサイクルされる、上記 2 4 に記載の方法。

2 6 .

C <sub>1</sub> - C <sub>3</sub> ヒドロキシ化合物の製造方法であって、

50

i . 糖組成物の供給原料溶液を提供する工程、

i i . a ) の供給原料を熱分解性フラグメンテーションに供して C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> 含酸素化合物を含む断片化生成物組成物を生成する工程；

i i i . 任意に、断片化生成物組成物を調整する工程；およびそれから、

i v . 工程 i i ) または工程 i i i ) の断片化生成物組成物を、上記 1 ~ 2 5 のいずれか一つに記載の方法に供する工程であって、該断片化生成物組成物が、上記 1 の工程 a ) の含酸素供給原料組成物である、工程、

を含む、上記の方法。

2 7 .

前記糖組成物が、単糖類のフルクトース、キシロース、グルコース、マンノース、ガラクトース、アラビノースおよび / または二糖類のスクロース、ラクトース、マルトースの一つまたは二つ以上から選択される、上記 2 6 に記載の方法。

10

2 8 .

工程 i ) の供給原料溶液が、20 ~ 95 重量 %、例えば、50 ~ 90 重量 % の糖を含む溶媒中の糖の溶液である、上記 2 6 または 2 7 に記載の方法。

2 9 .

前記溶媒が、水、メタノール、エタノール、エチレンギリコールおよびプロピレンギリコールからなる群から選択される一つまたは二つ以上の化合物を含む、上記 2 6 ~ 2 8 のいずれか一つに記載の方法。

3 0 .

前記生成物が、全炭素含有量の 0 . 5 p p t 超の <sup>1</sup> <sup>4</sup> C 含有量を有し、かつ、初期の炭素の少なくとも 70 % が、水素化生成物組成物中のエチレンギリコールまたはプロピレンギリコールの形態で回収されることを特徴とする、上記 2 6 ~ 2 9 のいずれか一つに記載の方法によって得られる生成物。

20

3 1 .

上記 1 ~ 2 9 のいずれか一つに記載の方法を連続的に実施するためのシステムであって、該システムは、インレットおよびアウトレットおよび上記 1 ~ 2 2 のいずれか一つにおいて定義されるような触媒を有する多管式反応器などの水素化ユニット、および、インレットおよびアウトレットを有する熱分解性フラグメンテーションユニットを含み、該熱分解性フラグメンテーションユニットのアウトレットは、該水素化ユニットのインレットと流体的に接続されている、上記のシステム。

30

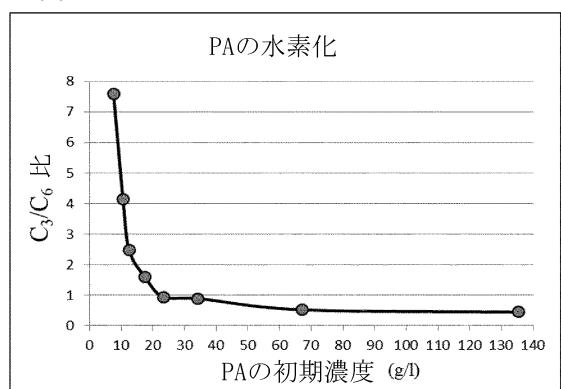
3 2 .

前記熱分解性フラグメンテーションユニットのアウトレットが、前記水素化ユニットのインレットに直接、流体的に接続されている、上記 3 1 に記載のシステム。

3 3 .

水素化ユニットのアウトレットから水素化ユニットのインレットへの水素のリサイクルをさらに含む、上記 3 1 または 3 2 に記載のシステム。

【図1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 ホルム・マーティン・スパングスベア  
デンマーク国、2200 コペンハーゲン、ソリテュードヴァイ、6、2トヴ  
(72)発明者 オスモンスン・クレスチャン・モーロブ  
デンマーク国、2820 ゲントフテ、イェーヤスボー・アレー、247、3トヴ  
(72)発明者 ターニング・エスペン  
デンマーク国、2000 フレズレクスベア、スマレゲーゼ、24、3テホ  
(72)発明者 ゾエルホエイ・アマンダ・ビルギッテ  
デンマーク国、2200 コペンハーゲン、フェンスマルクスガードウ、26、4テホ  
(72)発明者 ラーセン・モアテン・ボーベア  
デンマーク国、2765 スムーラム、ガメルダムスゴー、7

審査官 池上 佳菜子

(56)参考文献 特開平01-085936 (JP, A)  
特表2004-526686 (JP, A)  
米国特許出願公開第2005/0244312 (US, A1)  
中国特許出願公開第101003462 (CN, A)  
特開昭60-218341 (JP, A)  
特表2013-520486 (JP, A)  
特公昭51-018928 (JP, B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 29/00  
C07C 31/20  
C07C 45/57  
C07C 47/00  
JSTPlus (JDreamIII)  
JMEDPlus (JDreamIII)  
JST7580 (JDreamIII)  
JSTChina (JDreamIII)