(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6889179号
(P6889179)
(45)発行日　令和3年6月18日(2021.6.18)　(24)登録日　令和3年5月24日(2021.5.24)

(51)Int.Cl.　　F I
C07C 45/50 (2006.01)　C07C 45/50
C07C 47/02 (2006.01)　C07C 47/02
C07B 61/00 (2006.01)　C07B 61/00　300

請求項の数 10　(全 22 頁)

(21)出願番号　特願2018-548217(P2018-548217)
(86)(22)出願日　平成29年3月15日(2017.3.15)
(65)公表番号　特表2019-508450(P2019-508450A)
(43)公表日　平成31年3月28日(2019.3.28)
(86)国際出願番号　PCT/US2017/022474
(87)国際公開番号　WO2017/160956
(87)国際公開日　平成29年9月21日(2017.9.21)
審査請求日　令和2年2月28日(2020.2.28)
(31)優先権主張番号　62/310,181
(32)優先日　平成28年3月18日(2016.3.18)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(73)特許権者　508168701
ダウ　テクノロジー　インベストメンツ　リミティド　ライアビリティー　カンパニー
アメリカ合衆国，ミシガン　４８６７４，ミッドランド，ダウ　センター　２０２０
(74)代理人　100099759
弁理士　青木　篤
(74)代理人　100123582
弁理士　三橋　真二
(74)代理人　100128495
弁理士　出野　知
(74)代理人　100093665
弁理士　蛯谷　厚志

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ヒドロホルミル化プロセス

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
アルデヒドを生成するためのオレフィンのヒドロホルミル化方法であって、
（ａ）ヒドロホルミル化触媒の存在下で反応ゾーンにおいてＣＯ、H_2、及び少なくとも１種のC_2－C_4オレフィンを接触させて、少なくとも１種のアルデヒド生成物を形成することと、
（ｂ）前記反応ゾーンからアルデヒド含有液体を除去し、これを生成物－触媒分離ゾーンに送ることと、
（ｃ）前記生成物－触媒分離ゾーンから前記反応ゾーンに、前記ヒドロホルミル化触媒の少なくとも一部、前記アルデヒド生成物の少なくとも一部、及び未反応オレフィンを含む液体である第１のストリームを輸送することと、
（ｄ）前記アルデヒド生成物の少なくとも一部、未反応オレフィン、及び１種以上のパラフィンを含む第２のストリームを前記生成物－触媒分離ゾーンから除去することと、
（ｆ）ＣＯ及びH_2を含むガスが未反応オレフィンを前記アルデヒドから分離する合成ガスストリッパーに前記第２のストリームを移送することと、
（ｇ）前記合成ガスストリッパーを出たガスを凝縮器に供給して、前記アルデヒドの大部分、前記合成ガスストリッパーからの前記未反応オレフィンの少なくとも一部、及び前記合成ガスストリッパーからの前記パラフィンの少なくとも一部を含む第２の液体を提供し、かつＣＯ、H_2、前記合成ガスストリッパーからの前記未反応オレフィンの残部、及び前記合成ガスストリッパーからの前記パラフィンの残部を含むガスストリームを提供す

ることと、
（ｈ）前記（ｇ）の凝縮器を出た前記ガスストリームを前記反応ゾーンに提供することと、
（ｉ）前記（ｇ）の凝縮器からの前記第２の液体を、少なくとも一部の前記未反応オレフィン及びパラフィンが前記アルデヒドから蒸留される第１の蒸留系に移送することと、
（ｊ）前記第１の蒸留系からの前記ガスを、前記未反応オレフィン及びパラフィンが、オレフィン濃縮ストリーム及びパラフィン濃縮ストリームに分離される第２の蒸留系に移送することであって、前記ガスは前記第１の蒸留系から前記第２の蒸留系へと圧縮機なしで移送される、移送することと、
（ｋ）前記オレフィン濃縮ストリームを前記反応ゾーンに移送することと、を含む、方法。
【請求項２】
前記生成物－触媒分離ゾーンからの前記第２のストリームが液体である、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記生成物－触媒分離ゾーンが膜分離プロセスを含む、請求項２に記載の方法。
【請求項４】
前記生成物－触媒分離ゾーンからの前記第２のストリームが蒸気である、請求項１に記載の方法。
【請求項５】
前記生成物－触媒分離ゾーンが気化器を含む、請求項４に記載の方法。
【請求項６】
前記生成物－触媒分離ゾーンが気化ゾーン、及び蒸気／液体分離ゾーンを含み、前記反応ゾーンからの前記アルデヒド含有液体が、前記気化ゾーンで加熱されて前記蒸気を発生し、前記蒸気／液体分離ゾーンが、液体抜き出し口、液体領域、蒸気空間、及び蒸気抜き出し口を含む、請求項４に記載の方法。
【請求項７】
前記第２のストリームを前記合成ガスストリッパーに移送する前に、前記生成物－触媒分離ゾーンからの前記第２のストリームを凝縮することをさらに含む、請求項４～６のいずれか１項に記載の方法。
【請求項８】
工程（ｊ）におけるパラフィン除去速度が、前記反応ゾーンにおけるパラフィンの蓄積を防ぐのに十分である、請求項１～７のいずれか１項に記載の方法。
【請求項９】
前記（ｇ）の凝縮器からの前記液体が、ポンプによって前記第１の蒸留系に移送される、請求項１～８のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１０】
前記第１の蒸留系からの前記アルデヒドが、前記合成ガスストリッパーに戻される、請求項１～９のいずれか１項に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、アルデヒドを生成するためのオレフィンのヒドロホルミル化プロセスに関する。
【背景技術】
【０００２】
多くのヒドロホルミル化プロセスは、ヒドロホルミル化反応器からの排気ストリームのさらなる処理を含む。排気ストリームは、N_2、CO_2、Ａｒ、CH_4及び炭化水素のような不活性不純物をプロセスからパージすることによってそれらが蓄積するのを防止するために存在する。不活性物質は、供給中の不純物としてプロセスに入ることがある。これ

らは、一般に、生成物－触媒分離ゾーンの前に排気され、これらの分離システムへの装填を低減する。相当量のこれらの不活性物質もまた、粗製アルデヒド生成物に溶解し、下流の精製においては排気またはパージとして除去されなければならない。残念なことに、これらの不活性物質を排気するプロセスはまた、オレフィンなどの貴重な反応物質の損失を招く傾向がある。

【０００３】

多くの従来のプロセスは、これらの排気に含有されるオレフィンを回収し、再循環しようとしてきた。しかしながら、そのようなプロセスは、典型的には複雑で高価な設計を含み、多くは高沸点オレフィンに限定されていた。例えば、米国特許第４，２８７，３６９号は、蒸留を介してアルデヒドから未反応オレフィンを分離し、オレフィンを反応ゾーンに戻して再循環（任意で再蒸留することを含む）させることを開示する。このアプローチは、オレフィンを液体としてヒドロホルミル化システム（またはオレフィン／パラフィン蒸留系）に戻すために、蒸留塔の頂部でオレフィンを凝縮することができることに依存する。これを’３６９特許が意図する圧力で達成するためには、粗製アルデヒドを１９０℃超で蒸留しなければならず、これにより高重質物形成をもたらす。’３６９特許の表１は、ライン４４（オレフィン／パラフィン）と４６（アルデヒド）の間の１００℃超のΔＴがアルデヒドからオレフィン／パラフィン混合物を分離するための蒸留塔において必要とされることを示す。

【０００４】

より低い資本の必要性を有するよりコンパクトな改善されたヒドロホルミル化プロセスの必要性が残存する。高いC_2－C_4オレフィン転化率を維持することができるが、より低い資本コストである改善されたヒドロホルミル化プロセスの必要性も残存する。

【発明の概要】

【０００５】

本発明は、より低い資本コストで高いC_2－C_4オレフィン転化率を維持することができるヒドロホルミル化プロセスを提供する。いくつかの実施形態において、本発明のプロセスは、より低い資本コストでよりコンパクトなヒドロホルミル化プロセスを提供する。驚くべきことに、本発明のヒドロホルミル化プロセスは、炭化水素の蓄積なしにこのような利点を提供する。

【０００６】

一態様において、本発明のプロセスは、（ａ）ヒドロホルミル化触媒の存在下で反応ゾーンにおいてＣＯ、H_2、及び少なくとも１種のC_2－C_4オレフィンを接触させて、少なくとも１種のアルデヒド生成物を形成することと、（ｂ）反応ゾーンからアルデヒド含有液体を除去し、これを生成物－触媒分離ゾーンに送ることと、（ｃ）生成物－触媒分離ゾーンから反応ゾーンに、ヒドロホルミル化触媒の少なくとも一部、アルデヒド生成物の少なくとも一部、及び未反応オレフィンを含む液体である第１のストリームを輸送することと、（ｄ）アルデヒド生成物の少なくとも一部、未反応オレフィン、及び１種以上のパラフィンを含む第２のストリームを生成物－触媒分離ゾーンから除去することと、（ｆ）ＣＯ及びH_2を含むガスが未反応オレフィンをアルデヒドから分離する合成ガスストリッパーに第２のストリームを移送することと、（ｇ）合成ガスストリッパーを出たガスを凝縮器に供給して、アルデヒドの大部分、合成ガスストリッパーからの未反応オレフィンの少なくとも一部、及び合成ガスストリッパーからのパラフィンの少なくとも一部を含む第２の液体を提供し、かつＣＯ、H_2、合成ガスストリッパーからの未反応オレフィンの残部、及び合成ガスストリッパーからのパラフィンの残部を含むガスストリームを提供することと、（ｈ）（ｇ）の凝縮器を出たガスストリームを反応ゾーンに提供することと、（ｉ）（ｇ）の凝縮器からの第２の液体を、少なくとも一部の未反応オレフィン及びパラフィンがアルデヒドから蒸留される第１の蒸留系に移送することと、（ｊ）第１の蒸留系からのガスを、未反応オレフィン及びパラフィンが、オレフィン濃縮ストリーム及びパラフィン濃縮ストリームに分離される第２の蒸留系に移送することであって、ガスは第１の蒸留系から第２の蒸留系へと圧縮機なしで移送される、移送することと、（ｋ）オレフィン

濃縮ストリームを反応ゾーンに移送することとを含む。

【０００７】

別の態様において、本発明のプロセスは、（ａ）ヒドロホルミル化触媒の存在下で反応ゾーンにおいてＣＯ、$Ｈ_2$、及び少なくとも１種の$Ｃ_2$－$Ｃ_4$オレフィンを接触させて、少なくとも１種のアルデヒド生成物を形成することと、（ｂ）反応ゾーンからアルデヒド含有液体を除去し、これを液体抜き出し口と蒸気抜き出し口を含む生成物－触媒分離ゾーンに送ることと、（ｃ）ヒドロホルミル化触媒の少なくとも一部、アルデヒド生成物の少なくとも一部、及び未反応オレフィンを含む液体を液体抜き出し口から反応ゾーンに輸送することと、（ｄ）アルデヒド生成物の少なくとも一部、未反応オレフィン、及び１種以上のパラフィンを含む蒸気を蒸気抜き出し口から除去することと、（ｅ）蒸気を凝縮して第２の液体を生成することと、（ｆ）ＣＯ及び$Ｈ_2$を含むガスが未反応オレフィンをアルデヒドから分離する合成ガスストリッパーに第２の液体を移送することと、（ｇ）合成ガスストリッパーを出たガスを凝縮器に供給して、アルデヒドの大部分、合成ガスストリッパーからの未反応オレフィンの少なくとも一部、及び合成ガスストリッパーからのパラフィンの少なくとも一部を含む第２の液体を提供し、かつＣＯ、$Ｈ_2$、合成ガスストリッパーからの未反応オレフィンの残部、及び合成ガスストリッパーからのパラフィンの残部を含むガスストリームを提供することと、（ｈ）（ｇ）の凝縮器を出たガスストリームを反応ゾーンに提供することと、（ｉ）（ｇ）の凝縮器からの第２の液体を、少なくとも一部の未反応オレフィン及びパラフィンがアルデヒドから蒸留される第１の蒸留系に移送することと、（ｊ）第１の蒸留系からのガスを、未反応オレフィン及びパラフィンが、オレフィン濃縮ストリーム及びパラフィン濃縮ストリームに分離される第２の蒸留系に移送することであって、ガスは第１の蒸留系から第２の蒸留系へと圧縮機なしで移送される、移送することと、（ｋ）オレフィン濃縮ストリームを反応ゾーンに移送することとを含む。

【０００８】

これら及び他の実施形態は、発明を実施するための形態でより詳細に説明される。

【図面の簡単な説明】

【０００９】

【図１】ヒドロホルミル化生成物－触媒分離後の粗生成物の処理を示す、本発明の一実施形態の概略図である。

【図２】排気スクラバーによるヒドロホルミル化生成物－触媒分離後の粗生成物の処理を示す、本発明の別の実施形態の概略図である。

【発明を実施するための形態】

【００１０】

開示されるプロセスは、成分として遷移金属及び有機リン配位子を含む触媒の存在下で、少なくとも１種のアルデヒド生成物を形成するのに十分なヒドロホルミル化条件下で、ＣＯ、$Ｈ_2$、及び少なくとも１種の$Ｃ_2$－$Ｃ_4$オレフィンを接触させることを含む。任意のプロセス成分には、アミン及び／または水が含まれる。

【００１１】

元素の周期表及びその中の様々なグループに対する全ての言及は、ＣＲＣ Ｈａｎｄｂｏｏｋ ｏｆ Ｃｈｅｍｉｓｔｒｙ ａｎｄ Ｐｈｙｓｉｃｓ，７２ｎｄ Ｅｄ．（１９９１－１９９２）ＣＲＣ Ｐｒｅｓｓ，ａｔ ｐａｇｅ Ｉ－１０で公開されたバージョンである。

【００１２】

反対のことが記述されていない限り、または文脈から黙示的でない限り、全ての部及び百分率は重量に基づくものであり、全ての試験方法は本出願の出願日現在のものである。米国特許実務の目的のため、参照される特許、特許出願、または刊行物の内容は、特に定義の開示（本開示に具体的に提供されるあらゆる定義と矛盾しない程度において）及びその技術分野の一般知識に関して、それらの全体が参照により組み込まれる（またはその同等の米国版が、参照によりそのように組み込まれる）。

【００１３】

本明細書で使用される場合、「ａ」、「ａｎ」、「ｔｈｅ」、「少なくとも１つ」、及び「１つ以上」は互換的に使用される。用語「含む（ｃｏｍｐｒｉｓｅ）」、「含む（ｉｎｃｌｕｄｅ）」、及びそれらの変形は、これらの用語が明細書及び特許請求の範囲に現れる場合に限定的な意味を有さない。したがって、例えば、「ａ」疎水性ポリマーの粒子を含む水性組成物は、組成物が「１つ以上の」疎水性ポリマーの粒子を含むことを意味すると解釈することができる。

【００１４】

また、本明細書において、端点による数値範囲の列挙は、その範囲に包含される全ての数を含む（例えば、１～５は、１、１．５、２、２．７５、３、３．８０、４、５などを含む）。本発明の目的のために、数値範囲は、その範囲に含まれる可能性のある全ての部分範囲を含み、サポートすることを意図すると当業者が理解することと一致して理解されるべきである。例えば、１～１００の範囲は、１．０１～１００、１～９９．９９まで、１．０１～９９．９９まで、４０～６０まで、１～５５までなどを伝達することを意図している。また、本明細書では、数値範囲及び／または数値の列挙は、特許請求の範囲におけるそのような記載を含めて、「約」という用語を含むように読むことができる。このような場合、「約」という用語は、本明細書に記載されているものと実質的に同じ数値範囲及び／または数値を指す。

【００１５】

本明細書中で使用されるとき、用語「ｐｐｍｗ」は重量百万分率を意味する。

【００１６】

本発明の目的のために、用語「炭化水素」は、少なくとも１個の水素原子及び１個の炭素原子を有する全ての許容される化合物を含むことが意図される。そのような許容される化合物はまた、１つ以上のヘテロ原子を有し得る。広範な態様において、許容される炭化水素には、置換または非置換であり得る非環式（ヘテロ原子を有するまたは有しない）及び環式、分岐状及び非分岐状、炭素環式及び複素環式、芳香族及び非芳香族の有機化合物が含まれる。

【００１７】

本明細書中で使用されるとき、「置換された」という用語は、別段の指示がない限り、有機化合物の全ての許容される置換基を含むことが意図される。広範な態様では、許容される置換基には、非環式及び環式、分岐状及び非分岐状、炭素環式及び複素環式、芳香族及び非芳香族の有機化合物の置換基が含まれる。例示的な置換基には、例えば、アルキル、アルキルオキシ、アリール、アリールオキシ、ヒドロキシアルキル、アミノアルキル（炭素の数が１～２０以上、好ましくは１～１２の範囲であり得る）、ならびにヒドロキシ、ハロ、及びアミノが含まれる。許容される置換基は、適切な有機化合物について、１つ以上であり得、同じまたは異なり得る。本発明は、有機化合物の許容される置換基によってどんな手法でも限定されることは意図されていない。

【００１８】

本明細書中で使用されるとき、用語「ヒドロホルミル化」は、１つ以上のオレフィン系化合物または１種以上の置換もしくは非置換オレフィン系化合物を含む反応混合物を、１つ以上の置換もしくは非置換アルデヒドまたは１つ以上の置換もしくは非置換アルデヒドを含む反応混合物に転化することを含む全ての許容されるヒドロホルミル化プロセスを含むがこれらに限定されないことが企図される。アルデヒドは、不斉または非不斉であってもよい。

【００１９】

本明細書において、用語「反応流体」、「反応媒体」、及び「触媒溶液」は互換的に使用され、（ａ）金属－有機リン配位子錯体触媒、（ｂ）遊離有機リン配位子、（ｃ）反応において形成されるアルデヒド生成物、（ｄ）未反応の反応物、（ｅ）前述の金属－有機リン配位子錯体触媒及び前述の遊離有機リン配位子のための溶媒、ならびに、任意に、（ｆ）反応において形成される１種以上のリン酸性化合物（均一または不均一であり得、これらの化合物は、プロセスの機器表面に付着したものを含む）を含み得るがこれらに限定

されない。反応流体は、（ａ）反応器内の流体、（ｂ）分離ゾーンに向かう途中の流体ストリーム、（ｃ）分離ゾーン内の流体、（ｄ）再循環ストリーム、（ｅ）反応ゾーンまたは分離ゾーンから抜き出された流体、（ｆ）水性緩衝液で処理されている抜き出された流体、（ｇ）反応ゾーンまたは分離ゾーンに戻された処理された流体、（ｈ）外部冷却器内の流体、及び（ｉ）配位子分解生成物及びそれらの塩を包含し得るがこれらに限定されない。

【００２０】

水素と一酸化炭素は、プロセスに必要である。これらは、石油分解及び精製操作を含む任意の好適な供給源から取得し得る。合成ガス、すなわち「合成ガス（ｓｙｎｇａｓ）」は、様々な量のＣＯ及びH_2を含有するガス混合物に与えられる名称である。産生方法は周知であり、例えば、（１）天然ガスまたは液体炭化水素の水蒸気改質及び部分酸化、ならびに（２）石炭及び／またはバイオマスのガス化を含む。水素及びＣＯは、典型的には、合成ガスの主成分であるが、合成ガスは、二酸化炭素ならびにN_2及びＡｒなどの不活性ガスを含有し得る。H_2のＣＯに対するモル比は大きく変動し得るが、一般に１：１００～１００：１、好ましくは１：１０～１０：１の範囲である。合成ガスは、商業的に入手可能であり、しばしば、燃料源として、または他の化学物質の生成のための中間体として使用される。化学生成のための最も好ましいH_2：ＣＯモル比は、３：１～１：３であり、通常、ほとんどのヒドロホルミル化用途のためには約１：２～２：１が目標とされる。

【００２１】

本発明の実施形態によるヒドロホルミル化プロセスにおいて使用することのできる置換または非置換のオレフィン性不飽和出発物質には、２～４個、好ましくは３個の炭素原子を含むオレフィン性不飽和化合物が含まれる。さらに、２～４個の炭素原子を含む市販のアルファオレフィンは、少量の対応する内部オレフィン及び／またはそれらの対応する飽和炭化水素、ならびに５個以上の炭素原子を含む少量のオレフィンを含有する可能性があり、市販のオレフィンはヒドロホルミル化される前にそれから必ずしも精製する必要がない。ヒドロホルミル化反応において使用することができるオレフィン性出発物質の例示的な混合物には、例えば混合ブテン、例えばラフィネートＩ及びＩＩが含まれる。さらに、このようなオレフィン性不飽和化合物及びそれに由来する対応するアルデヒド生成物は、例えば米国特許第３，５２７，８０９号、米国特許第４，７６９，４９８号などに記載されているように、ヒドロホルミル化プロセスまたは本発明のプロセスに過度に悪影響を及ぼさない１つ以上の基または置換基を含んでもよい。

【００２２】

本発明の実施形態において使用することができる例示的なアルファ及び内部オレフィンは、例えば、エチレン、プロピレン、１－ブテン、２－ブテン（シス／トランス）、及び２－メチルプロペン（イソブチレン）を含む。

【００２３】

溶媒は、有利には、ヒドロホルミル化プロセスに採用される。ヒドロホルミル化プロセスを過度に妨害しない任意の好適な溶媒が使用され得る。実例として、ロジウムで触媒作用が及ぼされるヒドロホルミル化プロセスに好適な溶媒には、例えば、米国特許第３，５２７，８０９号、同第４，１４８，８３０号、同第５，３１２，９９６号、及び同第５，９２９，２８９号に開示されているものが含まれる。好適な溶媒の非限定的な例には、飽和炭化水素（アルカン）、芳香族炭化水素、水、エーテル、アルデヒド、ケトン、ニトリル、アルコール、エステル、及びアルデヒド縮合生成物が含まれる。溶媒の具体的な例には、テトラグライム、ペンタン、シクロヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、キシレン、トルエン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ブチルアルデヒド、及びベンゾニトリルが含まれる。有機溶媒はまた、飽和限界までの溶解水を含有し得る。一般に、アキラル（非光学活性）アルデヒドの製造に関して、当技術分野において一般的であるように、製造されることが望まれるアルデヒド生成物及び／または高沸点アルデヒド液体縮合副生成物に対応するアルデヒド化合物を主な有機溶媒として使用することが好ましい。このような

アルデヒド縮合副生成物は、必要に応じて予備成形し、それに応じて使用することもできる。アルデヒドの製造に使用される例示的な好ましい溶媒には、ケトン（例えば、アセトン及びメチルエチルケトン）、エステル（例えば、酢酸エチル、ジ－２－エチルヘキシルフタレート、２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオールモノイソブチレート）、炭化水素（例えば、トルエン）、ニトロ炭化水素（例えば、ニトロベンゼン）、エーテル（例えば、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ））、及びスルホランが含まれる。ロジウムで触媒作用が及ぼされるヒドロホルミル化プロセスでは、例えば、ＵＳ４，１４８，３８０及びＵＳ４，２４７，４８６に記載されているように、生成されることが所望されるアルデヒド生成物及び／または、例えば、ヒドロホルミル化プロセス中にその場で生成され得る高沸点アルデヒド液体縮合副生成物に対応するアルデヒド化合物を主な溶媒として採用することが望ましい場合がある。実際、連続プロセスの開始時に、所望であれば任意の適切な溶媒を使用することができるが、主溶媒は、通常は最終的に、連続式プロセスの性質に起因して、アルデヒド生成物及び高沸点アルデヒド液体縮合副生成物（「重質物」）の両方を含む。溶媒の量は特に決定的ではなく、反応媒体に所望の量の遷移金属濃度を提供するのに十分であることのみ必要とされる。典型的には、溶媒の量は、反応流体の総重量を基準として、約５重量パーセント～約９５重量パーセントの範囲である。２種以上の溶媒の混合物を使用することもできる。

【００２４】

このようなヒドロホルミル化反応において使用可能な例示的な金属－有機リン配位子錯体には、金属－有機リン配位子錯体触媒が含まれ、その調製方法が当技術分野で周知であり、上記の特許に開示されているものが含まれる。一般に、このような触媒は、そのような参考文献に記載されているように予備形成されてもその場で形成されていてもよく、本質的に有機リン配位子と複合錯体の金属からなる。一酸化炭素も存在し、活性種中の金属と錯化していると考えられる。活性種はまた、金属に直接結合した水素を含んでいてもよい。

【００２５】

ヒドロホルミル化プロセスにおいて有用な触媒は、光学活性または非光学活性であり得る金属－有機リン配位子錯体触媒を含む。金属－有機リン配位子錯体を構成するのに許容し得る金属には、ロジウム（Ｒｈ）、コバルト（Ｃｏ）、イリジウム（Ｉｒ）、ルテニウム（Ｒｕ）、鉄（Ｆｅ）、ニッケル（Ｎｉ）、パラジウム（Ｐｄ）、白金（Ｐｔ）、オスミウム（Ｏｓ）、及びそれらの混合物から選択される８、９、及び１０族の金属が含まれ、好ましい金属は、ロジウム、コバルト、イリジウム、及びルテニウムであり、より好ましくはロジウム、コバルト、及びルテニウムであり、特にロジウムである。第８族、第９族及び第１０族からの金属の混合物も使用することができる。一般に、ヒドロホルミル化プロセスにおいて触媒として有用であることが知られている任意の金属－有機リン配位子は、本発明の実施形態において使用することができる。

【００２６】

本発明のプロセスは、１つ以上の一次ヒドロホルミル化反応器に続いて生成物－触媒分離ゾーンを用いる。分離ゾーンは、粗生成物ストリーム及び触媒再循環ストリームを生成する。粗生成物ストリームは、所望のアルデヒド生成物ならびに未反応原料、例えばオレフィン及び合成ガスを含む。未精製生成物ストリームは、当業者に周知の技術を用いて生成物－触媒分離ゾーンに続いて未反応原料から分離される。次いで、未反応の原料を別個の二次反応器に供給し、二次反応器からの液体出力をＷＯ２０１５／０９４８１３Ａ１に記載されているものと同一の生成物－触媒分離ゾーンに供給する。生成物－触媒分離ゾーンからの触媒再循環ストリームは分割され、その一部は一次反応器の少なくとも一つに再循環され、一部は二次反応器（存在する場合）に再循環される。

【００２７】

ヒドロホルミル化プロセスは、例えば、管形反応器、ベンチュリ反応器、気泡塔反応器、または連続攪拌槽反応器などの１つ以上の好適な反応器の型を用いて実施することができる。温度変動を制御するために、及び可能性のある「暴走」反応温度を防止するために

、反応ゾーンには１つ以上の内部及び／または外部熱交換器を取り付けてもよい。
【００２８】
各反応容器は、例えば、ＵＳ５，７２８，８９３に記載されているような、単一の反応ゾーンまたは複数の反応ゾーンを含んでもよい。本発明の一実施形態において、２つの反応ゾーンが単一の反応容器内に存在する。用語「第１の反応ゾーン」は、第１の反応器における第１の反応ゾーンを指す。多段階反応器は、容器１つ当たり１つを超える反応ゾーンまたは理論的反応段階を作り出す内部の物理的障壁を用いて設計され得る。実際上、多数の反応器ゾーンが、単一の連続攪拌槽反応器容器内に収容される。単一の容器に複数の反応ゾーンを配置することは、反応器容器容積を使用する費用効果的な方法であり、そうでなければ同一の結果を達成するために必要とされる容器の数を著しく低減する。少数の容器は、別個の容器及び攪拌器を有することに関連して必要とされる全体的な資本及び保守上の懸念を低減する。反応器内で、反応ゾーンを直列または並列に配置することができる。
【００２９】
プロセス装置のための構成物の好適な物質の選択は、当業者によって容易になされ得る。使用される物質は、出発物質及び反応混合物に対して実質的に不活性でなければならず、プロセス装置は反応温度及び圧力に耐えることができるべきである。例えば、ヒドロホルミル化プロセスは、ガラスライニングされたステンレス鋼または類似の型の反応装置のいずれかで実施し得る。
【００３０】
反応中にバッチ式、半連続式に、または連続式に反応ゾーンへと導入される出発物質または成分を導入及び／またはその量を調整する手段は、プロセスにおいて、簡便に利用することができ、このような手段は出発物質の所望のモル比を維持するのに有用である。反応工程は、出発材料の一方を他方に漸増的に添加することによって行われ得る。
【００３１】
プロセスは、任意のバッチ式、連続式、または半連続式で実施することができ、所望の触媒液及び／またはガス再循環操作を含むことができる。ヒドロホルミル化プロセスを連続式手法で行うことが一般に好ましい。連続式ヒドロホルミル化プロセスはその技術分野においてよく知られている。ヒドロホルミル化反応ゾーンにおける触媒、反応条件、及び装置は、本発明にとって特に重要ではない。
【００３２】
反応後、生成物を触媒から分離し、触媒を再循環させる。生成物を反応器流出液から分離するために、任意の好適な技術を用いることができる。生成物－触媒分離ゾーンでの使用に好適な単位操作は、当業者に周知であり、例えば溶媒抽出、膜分離、結晶化、相分離またはデカンテーション、濾過、蒸留など、またはそれらの任意の組合せを含むことができる。蒸留の例としては、フラッシング、拭き取りフィルム蒸発、流下液膜蒸発、ガスストリッピング、及び任意の他のタイプの従来の蒸留装置における蒸留が挙げられる。膜分離プロセスの例は、ＵＳ５，４３０，１９４及びＵＳ５，６８１，４７３に開示されている。本発明の目的のために、用語「気化」はこれらの単位操作を包含するために使用され、用語「気化器」は「生成物－触媒分離ゾーン」と同義に使用される。
【００３３】
触媒－触媒分離の好ましい従来の方法は、通常、減圧、または加圧下で１以上の段階で蒸留、好ましくは流下液膜式蒸発器における蒸留であり、適切には、非揮発性金属触媒含有残留物は反応器に再循環される。例えば、単一の列のための分離及び触媒再循環は、ＵＳ５，２８８，９１８に記載されており、そこで使用されている分離技術を本発明の方法に用いることができる。好ましくは、一次反応器列の液体流出物を気化器に供給し、二次反応器列の液体流出物をＷＯ２０１５／０９４７８１Ａ１に記載されているのと同一の気化器に供給する。有利には、共通気化器からの気化されていない液体流出物は、分割され、一次及び二次反応器列に再循環される。
【００３４】

一般的な気化器は、例えばＣＮ１０２８２６９６９に示されるように、高圧及び低圧気化器のような直列の複数の気化装置を含むことができる。例えば、一次反応器及び二次反応器の各々は、それ自体の高圧気化器を有してもよく、高圧気化器からの各非揮発化ストリームは共通の低圧気化器に供給される。これにより、エチレン、プロピレン、またはブテンなどの加圧された軽質物を、それ自体の高圧気化器から各反応器に再循環させることができ、最終的な生成物－触媒の分離は、共通の低圧気化器で実施される。いずれにしても、共通の最終触媒再循環ストリームは、最終気化器でまたはその後のいずれかで分割され、反応器に戻される。

【００３５】

上記で示したように、所望のアルデヒドは反応混合物から回収される。例えば、米国特許４，１６６，７７３号、同第４，１４８，８３０号、同第４，２４７，４８６号、及び同第８，４０４，９０３号に開示されている回収技術を使用できる。連続式液体触媒再循環プロセスでは、反応器から除去された液体反応混合物（アルデヒド生成物、触媒などを含有する）、すなわち、反応流体の一部は、生成物－触媒分離ゾーン、例えば、気化器／分離器に送られ得、そこで、所望のアルデヒド生成物は、１つ以上の段階で、通常圧、減圧、または昇圧下で、蒸留を介して液体反応流体から分離され、次いで、生成物受け取り器において凝縮及び回収され、所望の場合にはさらに精製または洗練され得る。液体反応混合物を含有する残りの蒸発していない触媒は、凝縮したアルデヒド生成物からそれらを分離した後に、任意の水素及び一酸化炭素と共に、任意の他の揮発性材料、例えば、未反応のオレフィンのように、反応器に戻して再循環され得る。一般に、有機リン配位子及び反応生成物の起こり得る分解を避けるために、減圧下及び低温で、触媒含有反応混合物から所望のアルデヒドを分離することが好ましい。

【００３６】

より具体的には、反応流体を含有する金属－有機リン錯体触媒からの所望のアルデヒド生成物の蒸留は、所望の任意の好適な温度で行われ得る。一般に、そのような蒸留は、比較的低い温度、例えば、１５０℃未満、より好ましくは５０℃～１４０℃の範囲の温度で行われることが好ましい。そのようなアルデヒドの蒸留は、低沸点アルデヒド（例えば、C_3～C_6）が含まれるときにはヒドロホルミル化中に採用される全ガス圧よりも低い全ガス圧下で行われることが一般に好ましい。一般に、真空圧から最大で３４０ｋＰａ（４９．３ｐｓｉａ）の全ガス圧の範囲の蒸留圧がほとんどの目的に十分である。

【００３７】

種々の型の再循環手順が当該技術分野において公知であり、例えばＵＳ４，１４８，８３０において開示されているような所望のアルデヒド反応生成物から分離された金属－有機リン錯体触媒流体の液体再循環を含み得る。連続液体触媒再循環プロセスが好ましい。好適な液体触媒再循環手順の例は、米国特許第４，２４８，８０２号、同第４，６６８，６５１号、同第４，７３１，４８６号、同第４，７７４，３６１号、同第５，１１０，９９０号、及び同第５，９５２，５３０号に開示される。

【００３８】

例えば、触媒再循環手順は、一般に、ヒドロホルミル化反応器の少なくとも１つから、触媒及びアルデヒド生成物を含有する液体反応媒体の一部を、連続的または断続的に抜き出し、生成物－触媒分離ゾーンの使用によってそれらからアルデヒド生成物を回収することを含む。除去されたアルデヒド生成物の回収、典型的には揮発した物質の縮合、及び例えば蒸留による分離及びさらなる精製は、任意の従来の方法で実施することができ、粗製アルデヒド生成物は、所望であればさらに精製及び異性体分離に回すことができ、任意の回収された反応体、例えばオレフィン出発物質及び合成ガスは、ヒドロホルミル化ゾーン（反応器）に任意の所望の方法で再循環させることができる。アルデヒド生成物は、未反応物質を除去し、精製生成物を回収するために、多段蒸留を含む蒸留によって精製することができる。そのような分離の回収された金属触媒含有ラフィネートまたはそのような分離の回収された蒸発していない金属触媒含有残留物は、上述のヒドロホルミル化反応器の１つ以上に再循環され得る。

【００３９】
上述の生成物－触媒分離ゾーンからの最初に単離された粗製アルデヒドストリームは、相当量の未反応オレフィン、及びパラフィン（アルカン）を含む他の副生物を含有する。パラフィンは、オレフィン原料中に由来するものであっても、ヒドロホルミル化ゾーン中のオレフィンの水素化から生じたものであってもよい。任意の回収及び再循環プロセス中のパラフィンのオレフィンからの分離は、最終的に系を「詰まらせる」可能性のある非反応性パラフィンの過剰な蓄積を避けるために重要である。有利にも、本発明の実施形態は、これらの未反応オレフィンを分離して回収する。
【００４０】
しかしながら、２つの競合する制約のために、アルデヒドからのオレフィン／パラフィン混合物を分離することは困難である。第１の制約は、アルデヒドの熱感受性であり、アルデヒドの熱感受性のために、アルデヒド縮合反応を避けるための低温が好ましい。残念なことに、C_2－C_4オレフィンは周囲温度及び圧力で気体であり、経済的に好ましくない高価な極低温凝縮器または圧縮機が（反応系に戻して再循環させるために）必要とされる。代替的に、蒸留を、オレフィンの液体が冷却水の温度となる高圧下で行うことができるが、これは第１の制約と矛盾する高い蒸留温度を必要とする。
【００４１】
第２の関連する制約は、オレフィン／パラフィンの分離である。同様に、これらのC_2－C_4の化合物は、周囲温度で気体であり、したがって、極低温冷却なしで蒸留を実施するために高圧を必要とする。通常、これはまた、ガスを高圧にするために圧縮機を必要とする（気化器がアルデヒド凝縮を避けるために最初に減圧で運転されていると仮定する）。圧縮機は、高価でエネルギー集約的で手間がかかるものであるため、しばしば望ましくない。
【００４２】
本発明は有利にも、気体を液体に溶解し、液体ポンプを使用して必要な圧力を発生させることによって極低温冷却または圧縮機を使用することなく、これらの相反する制約を解決する。簡単に言えば、溶解したオレフィン／パラフィン混合物を有する凝縮した粗製アルデヒドは、合成ガスストリッパーに液体として圧送され、そこで大部分のオレフィン／パラフィン混合物が高圧でガスとして除去される。合成ガスストリッパーにおいては、合成ガスの気泡が液体媒体を通って流動し、溶解し、高沸点アルデヒドからの揮発性ガス（主としてオレフィン及びパラフィン）を高温を必要とせずに除去する。実質的に未反応のオレフィンを含まない生じる液体流出物のアルデヒド生成物は、さらなる処理のために送られる。ガス流出物は凝縮器に送られ、蒸発したアルデヒドとほぼ全てのオレフィン／パラフィン混合物が集められ、蒸留塔に圧送されてアルデヒドがオレフィン／パラフィン混合物から分離される。合成ガスストリッパーは、オレフィン／パラフィンレベルをストリーム中で濃縮し、蒸留をより容易にする。塔底のストリーム中のアルデヒドは系に戻して再循環される。次いで、オレフィン／パラフィン混合物は、圧縮機または極低温冷却を必要とせずに、オレフィン／パラフィン分離を実施するために必要な圧力で第２の塔に送られる。ストリッパー中で使用される合成ガスは、ヒドロホルミル化反応系へと回送され、したがって無駄にならない。この合成ガスストリーム中に存在する未凝縮アルデヒドも回収される。
【００４３】
従来技術とは対照的に、アルデヒドをオレフィン／パラフィンから分離する蒸留塔は、塔底のストリーム中に残っている全てのオレフィンがヒドロホルミル化反応器に戻って再循環されるので、厳密に運転する必要はない。典型的には、この蒸留塔への供給物は、２０％以上のオレフィン／パラフィンを含むが、このプロセスの再循環の性質のために、排出物はそれのおよそ１／２を有する可能性がある。これは、従来技術と比較して重質物の形成を少なくする。
【００４４】
未反応オレフィンを除去した後、得られたアルデヒド生成物ストリームを従来の手段で

処理することができる。例えば、アルデヒド生成物を分離し、水素化またはアルドール反応／水素化により別々に処理してアルコールにすることができる。代替的に、アルデヒド生成物は分離されず、一緒に処理される。例えば、アルデヒド混合物を水素化することができ、水素化後に個々のアルコールを分離することができる。別の可能性は、アルコールと高級アルコールとの混合物へのアルドール反応／水素化、次いで個々のアルコールの単離のための蒸留を含む。そのような複数の処理スキームの例は、ＷＯ２０１２／００８７１７Ａ２に示されている。

【００４５】

一実施形態による本発明のプロセスは、（ａ）ヒドロホルミル化触媒の存在下で反応ゾーンにおいてＣＯ、H_2、及び少なくとも１種のC_2－C_4オレフィンを接触させて、少なくとも１種のアルデヒド生成物を形成することと、（ｂ）反応ゾーンからアルデヒド含有液体を除去し、これを生成物－触媒分離ゾーンに送ることと、（ｃ）生成物－触媒分離ゾーンから反応ゾーンに、ヒドロホルミル化触媒の少なくとも一部、アルデヒド生成物の少なくとも一部、及び未反応オレフィンを含む液体である第１のストリームを輸送することと、（ｄ）アルデヒド生成物の少なくとも一部、未反応オレフィン、及び１種以上のパラフィンを含む第２のストリームを生成物－触媒分離ゾーンから除去することと、（ｆ）ＣＯ及びH_2を含むガスが未反応オレフィンをアルデヒドから分離する合成ガスストリッパーに第２のストリームを移送することと、（ｇ）合成ガスストリッパーを出たガスを凝縮器に供給して、アルデヒドの大部分、合成ガスストリッパーからの未反応オレフィンの少なくとも一部、及び合成ガスストリッパーからのパラフィンの少なくとも一部を含む第２の液体を提供し、かつＣＯ、H_2、合成ガスストリッパーからの未反応オレフィンの残部、及び合成ガスストリッパーからのパラフィンの残部を含むガスストリームを提供することと、（ｈ）（ｇ）の凝縮器を出たガスストリームを反応ゾーンに提供することと、（ｉ）（ｇ）の凝縮器からの第２の液体を、少なくとも一部の未反応オレフィン及びパラフィンがアルデヒドから蒸留される第１の蒸留系に移送することと、（ｊ）第１の蒸留系からのガスを、未反応オレフィン及びパラフィンが、オレフィン濃縮ストリーム及びパラフィン濃縮ストリームに分離される第２の蒸留系に移送することであって、ガスは第１の蒸留系から第２の蒸留系へと圧縮機なしで移送される、移送することと、（ｋ）オレフィン濃縮ストリームを反応ゾーンに移送することとを含む。

【００４６】

いくつかの実施形態において、生成物－触媒分離ゾーンからの第２のストリームは液体である。そのようないくつかの実施形態において、生成物－触媒分離ゾーンは、膜分離プロセスを含むことができる。

【００４７】

いくつかの実施形態において、生成物－触媒分離ゾーンからの第２のストリームは蒸気である。生成物－触媒分離ゾーンからの第２のストリームが蒸気を含むいくつかの実施形態において、生成物－触媒分離ゾーンは気化器を含むことができる。生成物－触媒分離ゾーンからの第２のストリームが蒸気を含むいくつかの実施形態において、生成物－触媒分離ゾーンは気化ゾーン、及び蒸気／液体分離ゾーンを含むことができ、反応ゾーンからのアルデヒド含有液体は、気化ゾーンで加熱されて蒸気を発生し、蒸気／液体分離ゾーンは、液体抜き出し口、液体領域、蒸気空間、及び蒸気抜き出し口を含む。さらなる実施形態において、プロセスは、第２のストリームを合成ガスストリッパーに移送する前に、生成物－触媒分離ゾーンからの第２のストリームを凝縮することをさらに含むことができる。

【００４８】

別の実施形態において、本発明のプロセスは、（ａ）ヒドロホルミル化触媒の存在下で反応ゾーンにおいてＣＯ、H_2、及び少なくとも１種のC_2－C_4オレフィンを接触させて、少なくとも１種のアルデヒド生成物を形成することと、（ｂ）反応ゾーンからアルデヒド含有液体を除去し、これを液体抜き出し口と蒸気抜き出し口を含む生成物－触媒分離ゾーンに送ることと、（ｃ）ヒドロホルミル化触媒の少なくとも一部、アルデヒド生成物の少なくとも一部、及び未反応オレフィンを含む液体を液体抜き出し口から反応ゾーンに

輸送することと、（ｄ）アルデヒド生成物の少なくとも一部、未反応オレフィン、及び１種以上のパラフィンを含む蒸気を蒸気抜き出し口から除去することと、（ｅ）蒸気を凝縮して第２の液体を生成することと、（ｆ）ＣＯ及びH_2を含むガスが未反応オレフィンをアルデヒドから分離する合成ガスストリッパーに第２の液体を移送することと、（ｇ）合成ガスストリッパーを出たガスを凝縮器に供給して、アルデヒドの大部分、合成ガスストリッパーからの未反応オレフィンの少なくとも一部、及び合成ガスストリッパーからのパラフィンの少なくとも一部を含む第２の液体を提供し、かつＣＯ、H_2、合成ガスストリッパーからの未反応オレフィンの残部、及び合成ガスストリッパーからのパラフィンの残部を含むガスストリームを提供することと、（ｈ）（ｇ）の凝縮器を出たガスストリームを反応ゾーンに提供することと、（ｉ）（ｇ）の凝縮器からの第２の液体を、少なくとも一部の未反応オレフィン及びパラフィンがアルデヒドから蒸留される第１の蒸留系に移送することと、（ｊ）第１の蒸留系からのガスを、未反応オレフィン及びパラフィンが、オレフィン濃縮ストリーム及びパラフィン濃縮ストリームに分離される第２の蒸留系に移送することであって、ガスは第１の蒸留系から第２の蒸留系へと圧縮機なしで移送される、移送することと、（ｋ）オレフィン濃縮ストリームを反応ゾーンに移送することとを含む。

【００４９】

いくつかの実施形態において、工程（ｊ）におけるパラフィン除去速度は、反応ゾーンにおけるパラフィンの蓄積を防ぐのに十分である。

【００５０】

いくつかの実施形態において、工程（ｇ）における凝縮器からの液体は、ポンプを用いて第１の蒸留系に移送される。

【００５１】

いくつかの実施形態において、第１の蒸留系からのアルデヒドは、合成ガスストリッパーに戻される。

【００５２】

いくつかの実施形態において、オレフィン濃縮ストリームを反応ゾーンに移送することは、オレフィン濃縮ストリームを凝縮させ、凝縮オレフィン濃縮ストリームを反応ゾーンに圧送することを含む。

【００５３】

いくつかの実施形態において、工程（ｋ）のオレフィン濃縮ストリームは、圧縮機なしでガスとして反応ゾーンに移送される。

【００５４】

本発明のプロセスの様々な実施形態を図１及び２に示す。

【００５５】

図１を参照すると、ヒドロホルミル化反応ゾーンに続く生成物－触媒分離ゾーン（例えば気化器キャッチポット、図１には示されていない）からの最初の粗製アルデヒドがストリーム（１）を介してポンプ（２）へと導入され、それが主に液体のストリームを高圧の合成ガスストリッパー（４）へと送達する（図示しない任意のヒーターが温度を調節するために使用され得る）。合成ガスはストリーム（３）を介してストリッパーに導入され、合成ガス、若干のアルデヒド、及び未反応オレフィンを含む生じたオーバーヘッドガスストリームはライン（５）を介して除去される。アルデヒド生成物のほとんどは更なる処理のためにライン（６）を経て出ていくが、存在する場合でも本質的に僅かしか未反応のオレフィン残部を有さない。オーバーヘッドストリーム（５）は熱交換器（７）によって冷却され、生じるストリームはガス／液体分離器（８）に送られ、ガスストリーム（９）は分離され、ヒドロホルミル化反応ゾーン（図示せず）に送られる。ストリーム（１０）中の凝縮相は、アルデヒドが未反応のオレフィン及びパラフィンから分離されている蒸留塔（１２）へと熱交換器（図示せず）で任意に予め加熱されたポンプ（１１）を用いて移送される。アルデヒドは、ライン（１３）を介して合成ガスストリッパー（４）に戻って再循環される。実質的にアルデヒドを含まないオレフィン及びパラフィンストリーム（１４

）を次に塔（１５）で蒸留し、そこでパラフィンをストリーム（１６）を介して除去し、オレフィンをライン（１７）を介して除去する。

【００５６】

本発明の実施形態の重要な利点は、４個以下の炭素のオレフィンでは、この回収及び再循環プロセスは、オレフィンを反応器圧力に送達する高価な圧縮機または蒸留塔を加圧するための圧縮機を必要とせず、従来の冷却水の温度においてオレフィンの凝縮を可能にすることである。換言すると、ポンプ（２）から開始する残りのプロセスを通じて、圧縮機は必要ない。さらに、極低温冷却（例えば、２０℃未満の温度への冷却）も必要ではない。揮発性オレフィンをアルデヒド生成物に吸収させ、液体ポンピングを用いて加圧することにより、圧縮機を有利に回避することができる。したがって蒸留、特にオレフィン／パラフィン分離に使用される蒸留は、オレフィンが従来の冷却水によって容易に凝縮され、液体として反応器圧力に圧送される反応器圧力または圧力で実施することができる。加圧下における粗製アルデヒドの大部分からオレフィン及びパラフィンを除去する合成ガスストリッパーの使用は、複雑な蒸留塔を必要とせずにガス／液体分離器（８）における非常に容易な分離を可能にし、任意のキャリーオーバーは、ストリーム（９）、（１３）または（１７）のいずれかを介してシステムに戻って再循環される。ストリーム（１６）は、ヒドロホルミル化反応器中のパラフィンの蓄積を防止し、燃料としての使用または合成ガス発生器での使用のために送ることができる。

【００５７】

合成ガスストリッパー（４）は、例えば、米国特許第５，０８７，７６３号に教示されているような従来の設計とすることができる。ストリッパー（４）中の圧力は、合成ガスが、ヒドロホルミル化反応ゾーンで使用される全合成ガスの一部としてヒドロホルミル化反応ゾーンに存在し続けることができるようなものである。合成ガスストリッパー（４）の好ましい圧力は、０．７ＭＰａ（絶対）～１０ＭＰａ、好ましくは０．８ＭＰａ～３．５ＭＰａ、最も好ましくは１ＭＰａ～２．８ＭＰａである。ストリッパーの操作温度は、典型的には４０℃超、好ましくは８０℃超であるが１５０℃未満、最も好ましくは１１０℃未満である。合成ガスストリッパー（４）においては、オレフィンとパラフィンの気化による蒸発冷却が起こるため、加熱が必要となる場合がある（図１には示されていない）。ストリッパーの正確な圧力及び温度は、ヒドロホルミル化反応系の圧力及び除去すべきオレフィン及びパラフィンの量によって決定され（大部分は原料供給品質及び触媒効率の関数）、これらは蒸留の技術分野における当業者によって容易に決定される。ＡＳＰＥＮ Ｐｌｕｓ Ｄｙｎａｍｉｃｓ（商標）ＶＬＥモデリング及び類似のプロトコールは、当該技術分野において周知であり、このような操作パラメータを決定するために使用することができる。

【００５８】

オーバーヘッドストリームの冷却及び分離器（８）におけるガス／液体分離は、ヒドロホルミル化反応ゾーンに存在し続ける合成ガスストリーム（９）を提供する。ストリーム（９）は主に合成ガスであり、また反応ゾーンに戻して再循環させることができる未反応オレフィンも含むが、オレフィンとパラフィンの大部分はこれらの圧力において凝縮アルデヒドに溶解する。（９）中で運ばれるアルデヒドは、ヒドロホルミル化系において回収される。（４）を通って流動する合成ガスの量は、ほとんどの未反応オレフィンをストリーム（１）から除去するのに十分な量のみを必要とし、必ずしもヒドロホルミル化反応系に対する全ての合成ガスを供給する必要がない。一般に、ストリーム（３）の質量流量は、ストリーム（１）の質量流量の５～１５０％、好ましくは２０～８０％である。

【００５９】

オレフィン及びパラフィンストリームからアルデヒドを分離するためのストリーム（１０）中の凝縮相の蒸留は、有利にも、オレフィン及びパラフィンのオーバーヘッドストリーム（１４）の極低温冷却の必要性を回避するために高められた圧力で実施することができる。しかしながら、高温度条件がアルデヒド凝縮重質物を生成する可能性があるので通常回避される高温を、このような圧力は必要とする。驚くべきことに、観察された重質物

の形成率は極めて低く、これはおそらく大部分の既知の重質物促進剤（例えば金属塩、酸、塩基、他の重質物（例えば、二量体）など）が除去されるように、物質が少なくとも１度既に蒸留されているためである。ストリーム（１０）中のアルデヒドの濃度は、前の蒸留に起因して、ストリーム（１）よりも少なくとも２５％低い。さらに、（１２）の蒸留は、ストリーム（１３）中の任意のオレフィンが再循環されるという点で定量的である必要はない。これは、塔内の温度が、従来技術のもの（例えば、米国特許第４，２８７，３６９号の１９０℃と比較して～１３０℃）よりも実質的に低いことを意味する。蒸留塔（１２）の条件は、好ましくは、ストリーム（１４）を介して塔の頂部を出るアルデヒドの量が、この物質がストリーム（１６）において失われるので最小限に抑えられるようなものである。塔（１２）の圧力は、それ自体がオレフィンとパラフィンを分離するのに必要な条件の関数である塔（１５）の圧力によって決定される。したがって、最初に塔（１５）の条件を決定し、次に塔（１２）の条件（例えば圧力及び温度）を設定してアルデヒド分離を行い、塔圧縮機を必要としないでストリーム（１４）を塔（１５）に流動させる。

【００６０】

塔（１５）は、オーバーヘッドオレフィンストリーム（１７）の極低温冷却を避けるために高圧で運転される。ほとんどの場合、このストリームの圧力は、ストリーム（１７）をガスとして（例えば、ストリッパー（４）からの合成ガスと混合して）反応系に直接送ることができるようにヒドロホルミル化反応器の圧力よりも高くすることができる。これは好都合なことに、ストリーム（１０）から塔（１２）に入った合成ガスが反応ゾーンに戻されることを可能にする。代替的に、ストリーム（１７）は、凝縮器（図１には示されていない）を用いて液体に凝縮され、反応ゾーンに圧送され得る。当然ながら、ヒドロホルミル化反応の圧力及びオレフィンに依存して、塔（１５）における条件は変動する。例えば、プロピレン系のヒドロホルミル化プロセスの場合、（１５）の圧力は１ＭＰａ超、好ましくは１．５ＭＰａ超、最も好ましくは２ＭＰａ超であるが、７ＭＰａ未満、好ましくは３．５ＭＰａ未満でなければならない。プロピレン及びプロパン（または他の炭化水素）の蒸留は周知であり、一旦ストリーム（１７）の送達圧力が確立されると、この分離の条件を容易に決定することができる。後者は、通常、オレフィンが液体として再循環している場合に、ストリーム（１７）上のヒドロホルミル化反応系の圧力（ストリーム（１７）がガスとして送達される場合）または凝縮器条件（例えば冷却水温度）のいずれかによって決定される。

【００６１】

オレフィン／パラフィン分離塔（１５）は、ストリーム（１６）または（１７）のいずれかの純度を決定するように動作させることができる。アルデヒドがほとんどまたは全く存在しないので、温度及び曝露時間は重要ではない。一般に、ストリーム（１７）は相当量のパラフィンを含有する。重要な考慮点は、ストリーム（１６）に出るパラフィンは、流入物（例えば、ストリーム（１））中に存在するパラフィン、及び水素化副反応によって生成された任意のパラフィンを除去してパラフィンが系中に蓄積するのを防ぐのに十分なものでなければならないことである。ストリーム（１６）中のオレフィンの量は、それが損失するので、典型的には最小限に保たれる。N_2、Ａｒ、及びCH_4のような他の不活性物質も通常、反応器排気口を介して排気する必要があるが、ライン（１７）（図示しない）上の任意のパージを使用することができる。

【００６２】

最初の２つの分離容器（合成ガスストリッパー（４）及び第１の蒸留塔（１２））は、第２の分離容器（１２）の底部またはその近傍から回収されたストリームが第１の分離容器（４）に送られ、第１の分離容器（４）の頂部またはその近傍から回収されたストリームが第２の分離容器（１２）に送られるように画定されることが理解される。したがって、第１及び第２の分離容器の間に再循環ループが確立される。合成ガスストリッパー（４）は従来の蒸留塔より低い温度で操作されるので、アルデヒド濃縮ストリームに対する温度曝露は従来技術の設計と比較して低減される。

【００６３】

２つの分離容器（合成ガスストリッパー（４）及び第１の蒸留塔（１２））が、第１の分離容器（４）への供給ストリーム中のより重い成分が、第１のより低い圧力の分離容器（４）の底部またはその近傍より除去されるように作動することは理解されよう。この場合、より重い成分はストリーム（６）を介して除去される生成物アルデヒドである。上記２つの分離容器が、第１の分離容器（４）への少なくとも１つの供給ストリーム中のより重い成分の少なくとも一部が、図１においてストリーム（１３）として表される第２のより高い圧力の底部またはその近傍、分離容器（１２）から得られるように作動することもまた理解されよう。第１の分離容器（４）からのオーバーヘッドストリームは、重質物と軽質物との混合物を含むであろう。これらは、典型的に第１のものよりも高い圧力で操作される第２の分離器に送られる（ここで、圧力の増加は圧縮器ではなく液体ポンプ（１１）によって供給される）。この第２の分離容器（１２）において、供給ストリーム中の軽質成分が第２の塔からのオーバーヘッドとして除去され、重質成分と軽質成分との混合物が底部から除去され、第１の典型的に低い圧力の分離容器へとライン（１３）を介して戻されるが、一方で、アルデヒドを含まない炭化水素ストリーム（１４）はさらなる処理のために送られる。したがって、各分離容器は、精製された成分の１つのストリームと、頂部と底部の間の減少した温度差が使用されるような成分の混合物を含むストリームとを提供する。これに関連して、単一の容器内での完全な分離はより大きな温度差を必要とすることが理解されるべきである。

【００６４】

第１及び第２の容器を異なる圧力で作動させることにより、より低い圧力で作動する第１の分離容器の底部の温度が比較的低く保たれ、重質副産物の生成が低減され、好ましくは回避される。第１の容器としてガスストリッピング塔（従来の蒸留塔ではなく）を使用することにより、蒸留温度を実質的に低下させることができる。さらに、第１の分離容器の圧力よりも高い圧力で操作される第２の分離容器を含めることにより、第２の分離容器の頂部またはその近傍から回収されたストリームを、高価な冷凍装置ではなく冷却水を用いて凝縮できるように、適切な温度が使用されることを可能にする。

【００６５】

このように、本発明は、第１の成分ストリーム（例えば、ストリーム（６））と第２の成分ストリーム（例えばストリーム（１４））との間の、単一の分離容器、例えば蒸留塔を使用することにより達成可能なものよりも低い温度差を使用することを可能にする。この点に関して、冷却水を使用する従来の単一分離塔は、同一のレベルの分離のために底部から回収されるストリームに対してより高い温度をもたらすことが理解されるべきである。

【００６６】

排気スクラバーが含まれる本発明の別の実施形態は、図２に示される。このような実施形態において、米国特許第４，２１０，４２６号に示されているのと同様のベントスクラバーを使用することができる。ストリーム（６）の一部は、任意の熱交換器を介して迂回され、吸収塔（２０）に入る前に冷却される。ヒドロホルミル化反応ゾーンの排気（２１）は、ポンプによってライン（２２）を介して塔を出てストリーム（１）と混合されるかまたは代替的にストリーム（１０）または（１３）に合流するアルデヒド吸収流体に対して向流方式で塔の底部を通って送られる。吸収されなかったガスは、ライン（２３）を介して塔を出て、フレアまたは燃料ヘッダーに送られる。ストリーム（２３）は、典型的には、ＣＯ、H_2、N_2、Ａｒ、及びCH_4のような非凝縮性の軽質物からなる。塔（２０）は、好ましくは、ストリーム（２１）によってもたらされる熱を補償するために、または成分の正の吸収熱から、高温を避けるために冷却され、これは、塔内のセクション間の冷却ジャケット、冷却コイル、または冷却ゾーン（インタークーラー）によって達成できる。オレフィンの吸収を最大限にし、アルデヒド損失を最小化するために、吸収塔（２０）またはストリーム（２３）を、塔を出る前に、好ましくは８０℃未満、最も好ましくは５０℃未満に、任意で冷却する。吸収器塔は、好ましくは、ヒドロホルミル化反応器圧力（典型的に０．５ＭＰａ超、好ましくは０．６ＭＰａ超）未満またはわずかに低い圧力で

作動し、圧縮機の必要性を回避してこれらの温度及び圧力における（２３）アルデヒド損失の量が非常に少なくなるようにする。当然ながら、ポンプ（図示しない）を使用してアルデヒド吸収流体を所望の圧力で送達することができるので、複数の吸収塔を使用して異なる圧力で異なる排気を処理することができる。しかしながら、一般的には、ポンプ（２）は、任意の排気スクラバー塔を運用するのに十分な圧力を送達する必要がある。

【００６７】

ストリーム（２１）によって表される排気の供給源は、反応器排気、ノックアウトポット排気、圧力制御排気、高圧及び低圧気化器排気、及びアルデヒド精製通排気を含むことができる。排気ストリーム中のオレフィン損失の主要な場所は典型的には（不活性物質をパージするために使用される）反応器排気であるので、反応器排気が好ましいストリーム（２１）の供給源である。ストリーム（１８）は、塔（２０）内の単一の地点または複数の地点で添加することができ、（２２）から（１８）への液体再循環（図示しない）を使用して、タワー内の液体の安定流動を維持することが可能である。

【実施例】

【００６８】

以下の実施例における全ての部及び百分率は、他に示されていない限り重量による。他に示されていない限り、圧力は絶対圧力として示されている。

【００６９】

実施例１

ＩＨＳ Ｉｎｃ．から入手可能なＯＸＯ ＡＬＣＯＨＯＬＳ（１９９９年１２月）のＰｒｏｃｅｓｓ Ｅｃｏｎｏｍｉｃｓ Ｐｒｏｇｒａｍ Ｒｅｐｏｒｔ ２１Ｄの図４．６に示されるものと同様の２つの同一のＣＳＴＲ反応器を有する従来のオキソ反応システムは、化学プロセスシミュレーションソフトウェアを用いてモデル化される。シミュレーションにおいて圧縮機をいっさい使用しなかった。触媒は米国特許第４，１４８，８３０号（例１３）に記載されているような典型的なＲｈ－ＴＰＰ触媒であり、反応条件は、第１の反応器の初期目標ロジウム濃度が２５０－３５０ｐｐｍ Ｒｈであることを除いて、本質的にプロピレンの特許の例１３のものである。反応器中のＴＰＰ濃度は約１０～１１％である。プロピレンの３３７００ｋｇ／ｈｒ（純度９０～９５％）のオレフィン供給速度に基づいて選択されたプロセス条件及び未精製アルデヒド生成速度を表１に示す。

【００７０】

選択されたプロセス条件及び未精製アルデヒド生成速度を図１に基づいて表１に示す（表１のストリーム番号は図１のものに対応する）。

【００７１】

【表１】

表１：図１に基づくストリームのモル%組成（特に明記しない限り、流動はｋｇ／ｈ単位である）。

	ストリーム1	ストリーム6	ストリーム9	ストリーム10	ストリーム13	ストリーム14	ストリーム16	ストリーム17
H_2－CO	ＮＤ	0～0.3	31．4～31．3	ＮＤ	ＮＤ	1．2～2．1	ＮＤ	3～5．5
プロピレン	0．8	ＮＤ	9．4	7．4	4．6	25	1．9	61．3
プロパン	2．2	ＮＤ	25．8	20	13	69．3	98．1	21．6
アルデヒド	96．8	99．5	1．2	72	82．2	0．01	0．03	ＮＤ
Ｔ（℃）	135	96	～40	121	123	61	68	60
圧力（ｋＰａ）	2199	2199	2013	2496＊	2496	2496	2378	2378
流動	不定	49896	277 標準m^3／分	5625	60782	4128	2699	1474

ＮＤ　＝測定されない（典型的には検出限界以下）。＊ポンプ（11）の後。

【００７２】

ストリッパー（４）に入る直前にストリーム（１）を１３５℃に加熱し、ストリーム（６）の出口温度は９８℃である。ストリーム（９）の流動は、生成速度が変化する（よって、ストリーム（１）の流動が変動する）につれて変動するが、ストリーム（９）の質量流量はストリーム（１）の質量流量より約２５％高い。ストリーム（９）の体積流量は、ストリーム（１）中のオレフィン及びパラフィンの量に依存して、典型的にはストリーム（３）のものより約４０～１６０％大きい。ストリーム（１６）中の系を出るプロパンの量は、系中のプロパンの量を低レベルに維持するのに十分であるが、プロピレン供給物の完全な再循環を可能にする。

【００７３】

実施例２

図２に示すように、吸収塔（２０）は、排気スクラバーの形態で、反応器＃２パージ排気（ＯＸＯ　ＡＬＣＯＨＯＬＳ（１９９９年１２月）のＰｒｏｃｅｓｓ　Ｅｃｏｎｏｍｉｃｓ　Ｐｒｏｇｒａｍ　Ｒｅｐｏｒｔ　２１Ｄの図４．６中のストリーム（７）と同等）の不純物を除くために使用される。特に明記しない限り、この実施例２の機器またはストリームへの言及は図２に対応する。パージ排気（２１）からのストリームは、吸収塔（２０）の中央に添加される。このシミュレーションのための吸収塔（２０）は３３個のトレイを含んでいた。高圧気化器からの出力（ＯＸＯ　ＡＬＣＯＨＯＬＳ（１９９９年１２月）のＰｒｏｃｅｓｓ　Ｅｃｏｎｏｍｉｃｓ　Ｐｒｏｇｒａｍ　Ｒｅｐｏｒｔ　２１Ｄの図４．６中のストリーム（１１）と同等）を吸収塔（２０）の底部に添加し、混合したガス流動を、ストリッピングされたアルデヒドと接触させ、塔底のストリームをストリーム（１０）と混合する。表２に示す結果は、非常に最小限のアルデヒド損失での排気からのオレフィンの非常に高い回収率を示している。ストリーム（２１）及び（２３）中の組成物の残部は、N_2及びCH_4であり、したがって系からのこれらの不活性物質の好適なパージを提供する。

【００７４】

【表２】

表２：図２に基づく吸収塔ストリームのモル%組成（他に指示がなければ流動はｋｇ／ｈ単位である）。

	ストリーム21	ストリーム23
H_2－ＣＯ	9～4．3	17～12
プロピレン	14	2．2
プロパン	38．7	10
アルデヒド	1	3
Ｔ（℃）	～40	32
圧力（ｋＰａ）	2013	655
流動	1742	943

【００７５】

本発明の様々な実施形態は多くの利点を提供する。（１）未反応オレフィンの回収及び再循環、（２）低分子量オレフィン供給による圧縮機及び極低温冷却の回避（低い資本費用）、（３）過度の排気損失なしで低いグレードのオレフィン（高いアルカン濃度）使用を可能にする、（４）オレフィン／アルデヒド混合物の蒸留における過剰な重質物生成の回避、及び／または（５）ストリッピングプロセスにおいて使用される合成ガスがヒドロホルミル化反応に使用され、したがってそれは無駄にならない。

（態様）

（態様１）

プロセスであって、

（ａ）ヒドロホルミル化触媒の存在下で反応ゾーンにおいてＣＯ、H_2、及び少なくとも１種のC_2－C_4オレフィンを接触させて、少なくとも１種のアルデヒド生成物を形成することと、

（ｂ）前記反応ゾーンからアルデヒド含有液体を除去し、これを生成物－触媒分離ゾーンに送ることと、

（ｃ）前記生成物－触媒分離ゾーンから前記反応ゾーンに、前記ヒドロホルミル化触媒の少なくとも一部、前記アルデヒド生成物の少なくとも一部、及び未反応オレフィンを含む液体である第１のストリームを輸送することと、

（ｄ）前記アルデヒド生成物の少なくとも一部、未反応オレフィン、及び１種以上のパラフィンを含む第２のストリームを前記生成物－触媒分離ゾーンから除去することと、

（ｆ）ＣＯ及びH_2を含むガスが未反応オレフィンを前記アルデヒドから分離する合成ガスストリッパーに前記第２のストリームを移送することと、

（ｇ）前記合成ガスストリッパーを出たガスを凝縮器に供給して、前記アルデヒドの大部分、前記合成ガスストリッパーからの前記未反応オレフィンの少なくとも一部、及び前記合成ガスストリッパーからの前記パラフィンの少なくとも一部を含む第２の液体を提供し、かつＣＯ、H_2、前記合成ガスストリッパーからの前記未反応オレフィンの残部、及び前記合成ガスストリッパーからの前記パラフィンの残部を含むガスストリームを提供することと、

（ｈ）前記（ｇ）の凝縮器を出た前記ガスストリームを前記反応ゾーンに提供することと、

（ｉ）前記（ｇ）の凝縮器からの前記第２の液体を、少なくとも一部の前記未反応オレフィン及びパラフィンが前記アルデヒドから蒸留される第１の蒸留系に移送することと、

（ｊ）前記第１の蒸留系からの前記ガスを、前記未反応オレフィン及びパラフィンが、

オレフィン濃縮ストリーム及びパラフィン濃縮ストリームに分離される第２の蒸留系に移送することであって、前記ガスは前記第１の蒸留系から前記第２の蒸留系へと圧縮機なしで移送される、移送することと、

（ｋ）前記オレフィン濃縮ストリームを前記反応ゾーンに移送することと、を含む、プロセス。

（態様２）

前記生成物－触媒分離ゾーンからの前記第２のストリームが液体である、態様１に記載のプロセス。

（態様３）

前記生成物－触媒分離ゾーンが膜分離プロセスを含む、態様２に記載のプロセス。

（態様４）

前記生成物－触媒分離ゾーンからの前記第２のストリームが蒸気である、態様１に記載のプロセス。

（態様５）

前記生成物－触媒分離ゾーンが気化器を含む、態様４に記載のプロセス。

（態様６）

前記生成物－触媒分離ゾーンが気化ゾーン、及び蒸気／液体分離ゾーンを含み、前記反応ゾーンからの前記アルデヒド含有液体が、前記気化ゾーンで加熱されて前記蒸気を発生し、前記蒸気／液体分離ゾーンが、液体抜き出し口、液体領域、蒸気空間、及び蒸気抜き出し口を含む、態様４に記載のプロセス。

（態様７）

前記第２のストリームを前記合成ガスストリッパーに移送する前に、前記生成物－触媒分離ゾーンからの前記第２のストリームを凝縮することをさらに含む、態様４～６のいずれか１項に記載のプロセス。

（態様８）

工程（ｊ）におけるパラフィン除去速度が、前記反応ゾーンにおけるパラフィンの蓄積を防ぐのに十分である、態様１～７のいずれか１項に記載のプロセス。

（態様９）

前記（ｇ）の凝縮器からの前記液体が、ポンプによって前記第１の蒸留系に移送される、態様１～８のいずれか１項に記載のプロセス。

（態様１０）

前記第１の蒸留系からの前記アルデヒドが、前記合成ガスストリッパーに戻される、態様１～９のいずれか１項に記載のプロセス。

（態様１１）

プロセスであって、

（ａ）ヒドロホルミル化触媒の存在下で反応ゾーンにおいてＣＯ、H_2、及び少なくとも１種のC_2－C_4オレフィンを接触させて、少なくとも１種のアルデヒド生成物を形成することと、

（ｂ）前記反応ゾーンからアルデヒド含有液体を除去し、これを液体抜き出し口及び蒸気抜き出し口を含む生成物－触媒分離ゾーンに送ることと、

（ｃ）前記ヒドロホルミル化触媒の少なくとも一部、前記アルデヒド生成物の少なくとも一部、及び未反応オレフィンを含む液体を前記液体抜き出し口から前記反応ゾーンに輸送することと、

（ｄ）前記アルデヒド生成物の少なくとも一部、未反応オレフィン、及び１種以上のパラフィンを含む蒸気を前記蒸気抜き出し口から除去することと、

（ｅ）前記蒸気を凝縮して第２の液体を生成することと、

（ｆ）ＣＯ及びH_2を含むガスが前記未反応オレフィンを前記アルデヒドから分離する合成ガスストリッパーに前記第２の液体を移送することと、

（ｇ）前記合成ガスストリッパーを出たガスを凝縮器に供給して、前記アルデヒドの大部分、前記合成ガスストリッパーからの前記未反応オレフィンの少なくとも一部、及び前

記合成ガスストリッパーからの前記パラフィンの少なくとも一部を含む第２の液体を提供し、かつＣＯ、H_2、前記合成ガスストリッパーからの前記未反応オレフィンの残部、及び前記合成ガスストリッパーからの前記パラフィンの残部を含むガスストリームを提供することと、

（ｈ）前記（ｇ）の凝縮器を出た前記ガスストリームを前記反応ゾーンに提供することと、

（ｉ）前記（ｇ）の凝縮器からの前記第２の液体を、少なくとも一部の前記未反応オレフィン及びパラフィンが前記アルデヒドから蒸留される第１の蒸留系に移送することと、

（ｊ）前記第１の蒸留系からの前記ガスを、前記未反応オレフィン及びパラフィンが、オレフィン濃縮ストリーム及びパラフィン濃縮ストリームに分離される第２の蒸留系に移送することであって、前記ガスは前記第１の蒸留系から前記第２の蒸留系へと圧縮機なしで移送される、移送することと、

（ｋ）前記オレフィン濃縮ストリームを前記反応ゾーンに移送することと、を含む、プロセス。

（態様１２）

工程（ｊ）におけるパラフィン除去速度が、前記反応ゾーンにおけるパラフィンの蓄積を防ぐのに十分である、態様１１に記載のプロセス。

（態様１３）

前記（ｇ）の凝縮器からの前記第２の液体が、ポンプによって前記第１の蒸留系に移送される、態様１１または態様１２に記載のプロセス。

（態様１４）

前記第１の蒸留系からの前記アルデヒドが、前記合成ガスストリッパーに戻される、態様１～１３のいずれか１項に記載のプロセス。

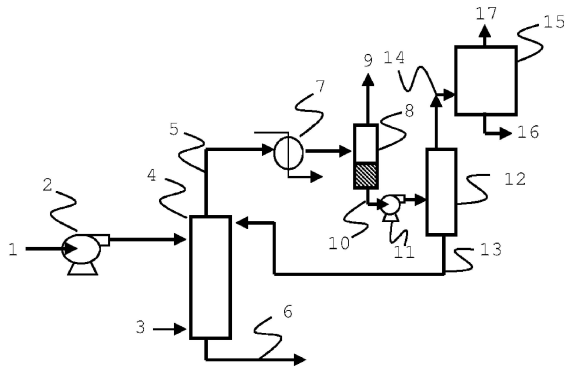
（態様１５）

前記オレフィン濃縮ストリームを前記反応ゾーンに移送することが、前記オレフィン濃縮ストリームを凝縮させ、前記凝縮されたオレフィン濃縮ストリームを前記反応ゾーンに圧送することを含む、態様１～１４のいずれか１項に記載のプロセス。

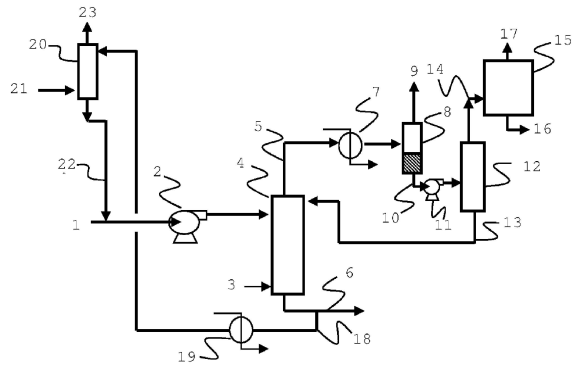
（態様１６）

工程（ｋ）における前記オレフィン濃縮ストリームが、圧縮機なしでガスとして前記反応ゾーンに移送される、態様１～１４のいずれか１項に記載のプロセス。

【図１】


17
15
9
14
7
8
5
16
4
12
2
10
11
13
1
3
6

【図２】


23
20
17
15
9
14
21
7
8
5
16
22
4
12
2
10
11
13
1
3
6
18
19

フロントページの続き

(74)代理人 100173107
弁理士 胡田 尚則
(74)代理人 100147212
弁理士 小林 直樹
(72)発明者 キャサリン・シンプソン
アメリカ合衆国 ウェスト・バージニア州 ２５２４３ ガンデウビル ドック・ハーパー・ロード １６６
(72)発明者 ジェラルド・エル・スミス
アメリカ合衆国 テキサス州 ７７５３９ ディキンソン フォレスト・コーヴ・ドライブ ５８２０

審査官 小森 潔

(56)参考文献 特開昭５５－１２９２３８（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２０１１／０２８２１０８（ＵＳ，Ａ１）
特開平０３－２０４８３１（ＪＰ，Ａ）
特開昭５９－０７０６３４（ＪＰ，Ａ）
特開２０１３－０６３９５１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｃ ４５／５０
Ｃ０７Ｃ ４７／０２