(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年7月1日(01.07.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/132368 A1

(51) 国際特許分類:
C07C 29/80 (2006.01)　*C07C 37/74* (2006.01)
C07C 31/20 (2006.01)　*A61K 8/34* (2006.01)
A61Q 19/00 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2020/048230

(22) 国際出願日：　2020年12月23日(23.12.2020)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

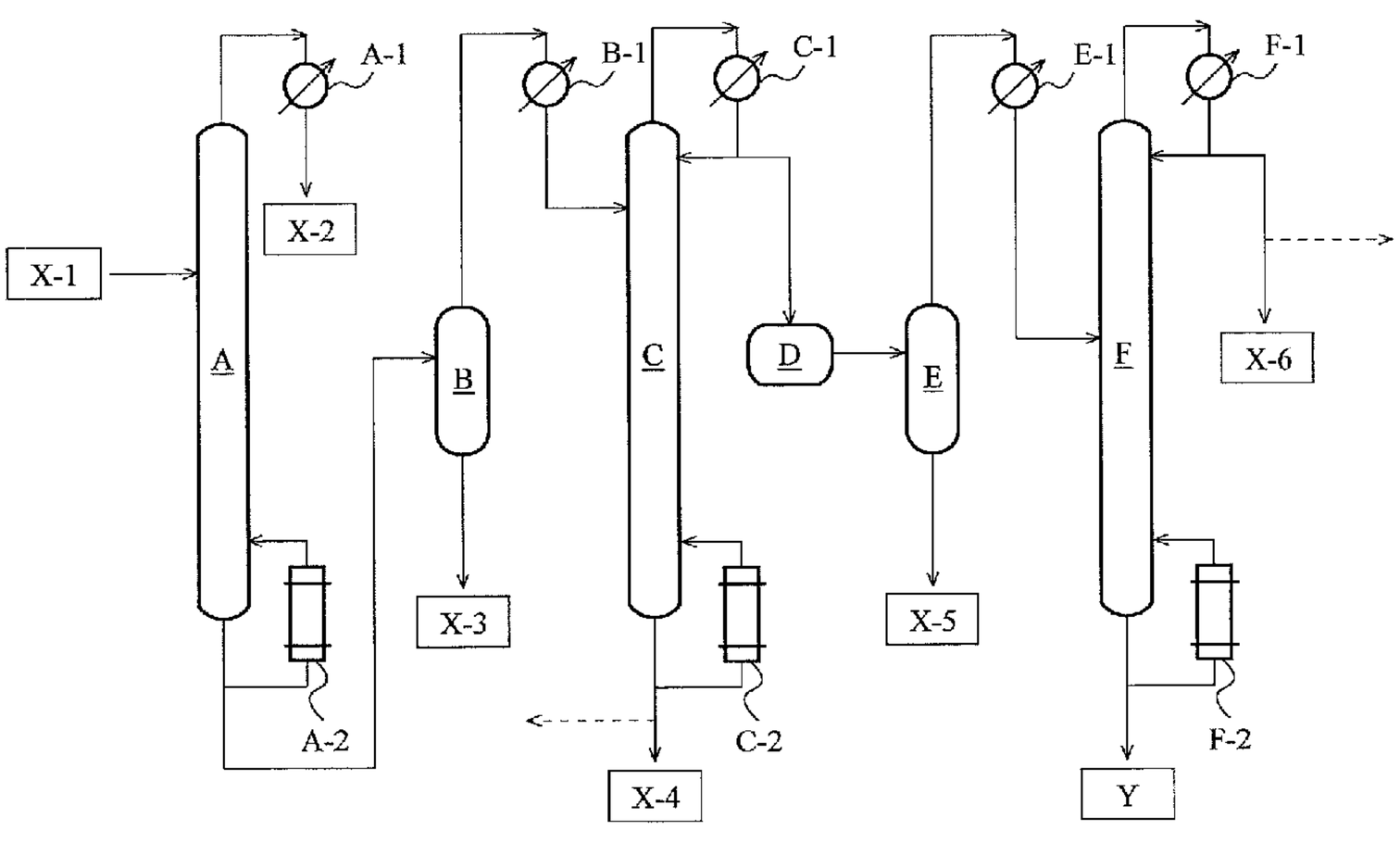
(30) 優先権データ：
特願 2019-239974　2019年12月28日(28.12.2019) JP
特願 2019-239975　2019年12月28日(28.12.2019) JP
特願 2019-239976　2019年12月28日(28.12.2019) JP
特願 2019-239977　2019年12月28日(28.12.2019) JP
特願 2019-239978　2019年12月28日(28.12.2019) JP
特願 2019-239979　2019年12月28日(28.12.2019) JP
特願 2020-006660　2020年1月20日(20.01.2020) JP
特願 2020-018910　2020年2月6日(06.02.2020) JP

(71) 出願人: 株式会社ダイセル (**DAICEL CORPORATION**) [JP/JP]; 〒5300011 大阪府大阪市北区大深町３番１号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 清水　雅彦 (**SHIMIZU, Masahiko**); 〒1088230 東京都港区港南２－１８－１株式会社ダイセル内 Tokyo (JP). 斎藤 隆二 (**SAITOU, Ryuji**); 〒1088230 東京都港区港南２－１８－１株式会社ダイセル内 Tokyo (JP). 牧沢 克憲(**MAKIZAWA Katsunori**); 〒1088230

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING 1,3-BUTYLENE GLYCOL

(54) 発明の名称：　１，３－ブチレングリコールの製造方法



(57) **Abstract:** Provided is a method with which it is possible to produce, at a high yield, high-purity 1,3-butylene glycol which has a high potassium permanganate test value, has an extremely low content of low boiling point components and has a high initial boiling point. The present invention is a method for producing 1,3-butylene glycol, with which purified 1,3-butylene glycol is obtained from a crude reaction liquid containing 1,3-butylene glycol. The production method comprises: distilling a charged liquid, which contains 1,3-butylene glycol and water and in which the acetaldehyde content

WO 2021/132368 A1

［続葉有］

東京都港区港南２－１８－１株式会社ダイセル内 Tokyo (JP).

(74) 代理人：特許業務法人後藤特許事務所(GOTO & CO.)；〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町２番１８号 Osaka (JP).

(81) 指定国（表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能）：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国（表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能）：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

— 国際調査報告（条約第21条(3)）

is 1000 ppm or less and the crotonaldehyde content is 400 ppm or less, in a dehydration column used in a dehydration step; distilling off a liquid in which low boiling point components including water are concentrated from a position above a charging stage; and distilling a 1,3-butylene glycol charged liquid, in which the acetaldehyde content is 500 ppm or less and the crotonaldehyde content is 200 ppm or less, under conditions whereby the reflux ratio is more than 0.1, in a product column used in a product distillation step.

(57) 要約：過マンガン酸カリウム試験値が高く、しかも低沸点成分の含有量が非常に少なく、初留点が高い高純度の１，３－ブチレングリコールを高い回収率で製造できる方法を提供する。１，３－ブチレングリコールを含む反応粗液から精製１，３－ブチレングリコールを得る１，３－ブチレングリコールの製造方法であって、脱水工程で用いる脱水塔において、１，３－ブチレングリコール及び水を含み、アセトアルデヒド含有量が１０００ｐｐｍ以下、クロトンアルデヒド含有量が４００ｐｐｍ以下の仕込液を蒸留し、仕込み段より上から水を含む低沸点成分が濃縮された液を留出させ、製品蒸留工程で用いる製品塔において、アセトアルデヒドの含有量が５００ｐｐｍ以下、クロトンアルデヒドの含有量が２００ｐｐｍ以下の１，３－ブチレングリコール仕込液を、還流比が０．１超の条件で蒸留する。

明　細　書

発明の名称 ： １，３－ブチレングリコールの製造方法

技術分野

[0001] 本開示は１，３－ブチレングリコールの製造方法に関する。本願は、２０１９年１２月２８日に日本に出願した特願２０１９－２３９９７４、特願２０１９－２３９９７５、特願２０１９－２３９９７６、特願２０１９－２３９９７７、特願２０１９－２３９９７８及び特願２０１９－２３９９７９、２０２０年１月２０日に日本に出願した特願２０２０－００６６６０、並びに２０２０年２月６日に日本に出願した特願２０２０－０１８９１０の優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] １，３－ブチレングリコールは無色透明、無臭の液体であり、低揮発性、低毒性、高吸湿性等の性質を備え、化学的安定性に優れる。このため、１，３－ブチレングリコールの用途は各種の合成樹脂、界面活性剤の原料をはじめ、化粧品、吸湿剤、高沸点溶剤、不凍液の素材等の多岐にわたっている。特に近年では、１，３－ブチレングリコールは保湿剤として優れた性質を有することが注目されており、化粧品業界での需要が拡大している。

[0003] １，３－ブチレングリコール製造時の反応粗液には、エタノール、ブタノール、アセトアルデヒド、クロトンアルデヒド、エステル類など、数多くの低沸点不純物が含まれている。そのうちアセトアルデヒド、クロトンアルデヒドなどは２量化や、それ以上に重合すると高沸点不純物が生成する。また、１，３－ブチレングリコールの精製工程においても、熱等により低沸点不純物や高沸点不純物が生成する。１，３－ブチレングリコールの製品中にはこのような不純物が少ないほど望ましい。特開平６－３２９６６４号公報には、低沸点不純物であるクロトンアルデヒドに由来する不純物を制御する方法が開示されている。特開２００１－２１３８２８号公報には、アセトアルドール類の水素添加により合成した１，３－ブチレングリコールの反応粗液

を塩基性にしてアルコールを留去した後、蒸留すると、純度の高い１，３－ブチレングリコールの製品を収率よく、経済的に有利に製造できることが開示されている。また、この文献には、低沸点不純物であるエタノール、イソプロピルアルコール、ブタノールを蒸留で留去することが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平６－３２９６６４号公報

特許文献2：特開２００１－２１３８２８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、従来の方法では、１，３－ブチレングリコールからの低沸点成分、高沸点成分除去は十分でなかった。１，３－ブチレングリコールの重要な用途である化粧品は水を含むことが一般的であり、製造から一般消費者が実際に使用するまでに長い期間を要する。また、化粧品は保存安定性等の観点から液性が厳密に調整されている。

低沸点成分や高沸点成分が含まれる１，３－ブチレングリコールを化粧品に使用する場合、酸濃度の上昇により化粧品の液性バランスが崩れ、本来発揮されるべき効果が失われる可能性がある。また、化粧品の酸濃度の上昇により、使用者の肌荒れ等が発生する可能性もある。

さらに、化粧品を使用する際や使用後の保管時は、その化粧品は空気にさらされることになる。また、化粧品を製造する際は、空気雰囲気下で作業が行われることが一般的であり、さらに滅菌等の目的で加熱することもある。低沸点成分や高沸点成分が含まれる１，３－ブチレングリコールを化粧品に使用する場合、空気の存在や加熱の影響により着色が進行することがあった。

このような問題を解決するため、粗１，３－ブチレングリコールから副産物を除去し、１，３－ブチレングリコールを高純度化することが求められて

いた。

[0006] 一方、１，３－ブチレングリコールの品質規格の１つに初留点がある。初留点が高いほど品質が優れているといえる。しかしながら、従来、初留点の向上を目的とする技術検討はほとんどなされていない。また、１，３－ブチレングリコールの品質規格の１つに乾点がある。乾点が低いほど品質が優れているといえる。反応工程や精製工程で生成した高沸点不純物が製品中に混入すると、製品の純度を低下させるだけでなく、乾点上昇の原因となり、製品品質規格を外れるという問題が生じる。しかしながら、従来、高沸点不純物の分離除去法についてはほとんど検討されていない。さらに、１，３－ブチレングリコールの製品規格の一つとして過マンガン酸カリウム試験値（略称：ＰＭＴ）があるが、従来の方法では、得られる１，３－ブチレングリコール製品の過マンガン酸カリウム試験値は、必ずしも十分満足できるものではなかった。また、従来、１，３－ブチレングリコール製品の過マンガン酸カリウム試験値を低下させる原因物質は特定されていなかった。すなわち、従来、初留点及び乾点の２つの特性、初留点及び過マンガン酸カリウム試験値の２つの特性、さらには初留点、乾点及び過マンガン酸カリウム試験値の３つの特性がともに優れる１，３－ブチレングリコール製品を工業的に効率よく製造する方法はなかった。

[0007] したがって、本開示の目的は、低沸点成分及び高沸点成分の含有量が非常に少なく、初留点が高く乾点が低い高純度の１，３－ブチレングリコールを工業的に効率よく製造できる方法を提供することにある。

本開示の他の目的は、低沸点成分の含有量が非常に少なく、初留点が高く、しかも過マンガン酸カリウム試験値が高い高純度の１，３－ブチレングリコールを工業的に効率よく製造できる方法を提供することにある。

本開示の他の目的は、過マンガン酸カリウム試験値が高く、しかも低沸点成分及び高沸点成分の含有量が非常に少なく、初留点が高く乾点が低い高純度の１，３－ブチレングリコールを工業的に効率よく製造できる方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本開示の発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、脱水塔への仕込液中のアセトアルデヒド及びクロトンアルデヒドの含有量を規定するとともに、製品塔において、アセトアルデヒド及びクロトンアルデヒドの含有量が特定値以下の仕込液を、特定の還流比で蒸留すると、仕込み段より下から、低沸点成分及び高沸点成分の含有量が非常に少ない高純度の１，３－ブチレングリコールが得られることを見出した。また、脱水塔への仕込液中のアセトアルデヒド及びクロトンアルデヒドの含有量を規定するとともに、脱高沸塔において、１，３－ブチレングリコールを含む仕込液を特定の還流比で蒸留すると、仕込み段より上から、低沸点成分及び高沸点成分の含有量が非常に少ない高純度の１，３－ブチレングリコールが得られることを見出した。本開示はこれらの知見に基づき、さらに検討を加えて完成させたものである。

[0009] すなわち、本開示は、１，３－ブチレングリコールを含む反応粗液から精製１，３－ブチレングリコールを得る１，３－ブチレングリコールの製造方法であって、

蒸留により水を除去する脱水工程、蒸留により高沸点成分を除去する脱高沸工程、及び精製１，３－ブチレングリコールを得るための製品蒸留工程を有しており、

前記脱水工程で用いる脱水塔において、１，３－ブチレングリコール及び水を含み、アセトアルデヒド含有量が１０００ｐｐｍ以下、クロトンアルデヒド含有量が４００ｐｐｍ以下の仕込液を蒸留し、仕込み段より上から水を含む低沸点成分が濃縮された液を留出させ、

前記製品蒸留工程で用いる製品塔において、アセトアルデヒドの含有量が５００ｐｐｍ以下、クロトンアルデヒドの含有量が２００ｐｐｍ以下の１，３－ブチレングリコール仕込液を、還流比が０．１超の条件で蒸留し、仕込み段より上から低沸点成分が濃縮された液を留出させ、仕込み段より下から１，３－ブチレングリコールを抜き取る１，３－ブチレングリコールの製造

方法（以下、「本開示の製造方法１」と称する場合がある）を提供する。

[0010] 前記製造方法では、前記脱高沸工程で用いる脱高沸塔において、１，３－ブチレングリコールを含む仕込液を、還流比０．０２以上の条件で蒸留し、仕込み段より上から、より純度の向上した１，３－ブチレングリコールを留出させ、仕込み段より下から高沸点成分が濃縮された液を抜き取ることが好ましい。

[0011] また、前記製品塔への仕込液中の１，３－ブチレングリコールの濃度が９０ＧＣ面積％以上、該仕込液中の水の含有量が３重量％以下であることが好ましい。

[0012] 本開示は、また、１，３－ブチレングリコールを含む反応粗液から精製１，３－ブチレングリコールを得る１，３－ブチレングリコールの製造方法であって、

蒸留により水を除去する脱水工程及び蒸留により高沸点成分を除去する脱高沸工程を有しており、

前記脱水工程で用いる脱水塔において、１，３－ブチレングリコール及び水を含み、アセトアルデヒド含有量が１０００ｐｐｍ以下、クロトンアルデヒド含有量が４００ｐｐｍ以下の仕込液を蒸留し、仕込み段より上から水を含む低沸点成分が濃縮された液を留出させ、

前記脱高沸工程で用いる脱高沸塔において、１，３－ブチレングリコールを含む仕込液を、還流比が０．０２超の条件で蒸留し、仕込み段より上から、より純度の向上した１，３－ブチレングリコールを留出させ、仕込み段より下から高沸点成分が濃縮された液を抜き取る１，３－ブチレングリコールの製造方法（以下、「本開示の製造方法２」と称する場合がある）を提供する。

[0013] 前記各製造方法において、前記脱水塔における還流比が０．０３以上であることが好ましい。

[0014] また、前記１，３－ブチレングリコールを含む反応粗液は、アセトアルドール類の水素還元により得られる反応粗液であってもよい。

[0015] 前記各製造方法は、１，３－ブチレングリコールを含むプロセス流を塩基で処理するアルカリ処理工程、１，３－ブチレングリコールを含むプロセス流中の塩を除去する脱塩工程、１，３－ブチレングリコールを含むプロセス流中のアルコールを含む低沸物を除去する脱アルコール工程のうち少なくとも１つの工程をさらに含んでいてもよい。

[0016] なお、本開示において、「１，３－ブチレングリコール製品」とは、１，３－ブチレングリコールが構成成分の大部分を占める（例えば、１，３-ブチレングリコール含有量が９５重量%以上、好ましくは９８重量%以上である）組成物を意味する。

発明の効果

[0017] 本開示の製造方法によれば、低沸点成分及び高沸点成分の含有量が非常に少なく、初留点が高く乾点が低い高純度の１，３－ブチレングリコール、低沸点成分の含有量が非常に少なく、初留点が高く、しかも過マンガン酸カリウム試験値が高い高純度の１，３－ブチレングリコール、さらには、過マンガン酸カリウム試験値が高く、しかも低沸点成分及び高沸点成分の含有量が非常に少なく、初留点が高く乾点が低い高純度の１，３－ブチレングリコールを工業的に効率よく製造することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本開示の１，３－ブチレングリコールの製造方法（精製方法）の一例を示すフローチャートである。

発明を実施するための形態

[0019] ［１，３－ブチレングリコールの製造方法］

本開示の製造方法１では、１，３－ブチレングリコール（１，３ＢＧ）を含む反応粗液（以下、「粗１，３－ブチレングリコール」と称する場合がある）から精製１，３－ブチレングリコールを得る１，３－ブチレングリコールの製造方法であって、蒸留により水を除去する脱水工程、蒸留により高沸点成分を除去する脱高沸工程、及び精製１，３－ブチレングリコールを得るための製品蒸留工程を有している。そして、前記脱水工程で用いる脱水塔に

おいて、１，３－ブチレングリコール及び水を含み、アセトアルデヒド（ＡＤ）含有量が１０００ｐｐｍ以下、クロトンアルデヒド（ＣＲ）含有量が４００ｐｐｍ以下の仕込液を蒸留し、仕込み段より上から水を含む低沸点成分が濃縮された液を留出させ、前記製品蒸留工程で用いる製品塔において、アセトアルデヒドの含有量が５００ｐｐｍ以下、クロトンアルデヒドの含有量が２００ｐｐｍ以下の１，３－ブチレングリコール仕込液を、還流比が０．１超の条件で蒸留し、仕込み段より上から低沸点成分が濃縮された液を留出させ、仕込み段より下から１，３－ブチレングリコールを抜き取る。こうして得られる１，３－ブチレングリコールは、過マンガン酸カリウム試験値が高く、低沸点成分及び高沸点成分の含有量が非常に少なく、初留点が高く乾点が低いため、１，３－ブチレングリコール製品とすることができる。

[0020] 本開示の製造方法２では、１，３－ブチレングリコールを含む反応粗液（粗１，３－ブチレングリコール）から精製１，３－ブチレングリコールを得る１，３－ブチレングリコールの製造方法であって、蒸留により水を除去する脱水工程及び蒸留により高沸点成分を除去する脱高沸工程を有している。そして、前記脱水工程で用いる脱水塔において、１，３－ブチレングリコール及び水を含み、アセトアルデヒド含有量が１０００ｐｐｍ以下、クロトンアルデヒド含有量が４００ｐｐｍ以下の仕込液を蒸留し、仕込み段より上から水を含む低沸点成分が濃縮された液を留出させ、前記脱高沸工程で用いる脱高沸塔において、１，３－ブチレングリコールを含む仕込液を、還流比が０．０２超の条件で蒸留し、仕込み段より上から、より純度の向上した１，３－ブチレングリコールを留出させ、仕込み段より下から高沸点成分が濃縮された液を抜き取る。こうして得られる１，３－ブチレングリコールは、低沸点成分及び高沸点成分の含有量が非常に少ないため、必要に応じてアルカリ処理することにより、１，３－ブチレングリコール製品とすることができる。

[0021] 前記「本開示の製造方法１」及び「本開示の製造方法２」を「本開示の製造方法」と総称することがある。

[0022] なお、本明細書において「ＧＣ面積％」とは、後述するガスクロマトグラフィー分析における、全ピーク面積に対する当該成分のピーク面積の割合を意味する。

[0023] ［粗１，３－ブチレングリコール］

粗１，３－ブチレングリコールとしては、例えば、（１）アセトアルドール類の還元（水添）で得られる反応粗液、（２）１，３－ブチレンオキサイドの加水分解で得られる反応粗液、（３）エリスリトールの選択的水素化分解で得られる反応粗液、（４）ブタジエンへの選択的水付加で得られる反応粗液、（５）ｎ－ブタナール－３－オンの水素化で得られる反応粗液、（６）１－ブタノール－３－オンの水素化で得られる反応粗液、（７）３－ヒドロキシ－１－ブタン酸の水素化で得られる反応粗液、（８）β－ブチロラクトンの水素化で得られる反応粗液、及び（９）ジケテンの水素化で得られる反応粗液が挙げられる。本開示において、粗１，３－ブチレングリコールとしては、上記（１）～（９）のうちの一種又は二種以上の混合物であってもよい。粗１，３－ブチレングリコールとしては、前記（１）アセトアルドール類の還元（特に、液相還元）で得られる反応粗液であることが好ましい。

[0024] 以下、粗１，３－ブチレングリコールとして、アセトアルドール類の還元（水添）で得られる反応粗液を用いる場合について主に説明する。なお、アセトアルドール類を還元(水添)する工程を、「水添工程」と称する場合がある。

[0025] 水添工程において原料として用いるアセトアルドール類は、水素還元により１，３－ブチレングリコールとなる化合物であれば特に限定されない。原料アセトアルドール類としては、例えば、アセトアルドール、その環化二量体であるパラアルドール、アセトアルデヒドの環状三量体であるアルドキサン、及びこれらの混合物等が挙げられる。

[0026] アセトアルドール類（例えば、アセトアルドールやパラアルドール）の製造方法は特に限定されないが、例えば、塩基性触媒の存在下におけるアセトアルデヒドのアルドール縮合反応により得られたものでも、アルドキサンの

熱分解等で得られたものであってもよい。なお、アセトアルドール類を製造する工程を、「アセトアルドール類製造工程」又は「アセトアルデヒド重合工程」と称する場合がある。

[0027] 上記の反応により得られたアセトアルドール類を含む反応粗液を酸により中和して、１，３－ブチレングリコールの製造に使用してもよい。この様な反応粗液は、アセトアルドール類以外にも、アセトアルデヒド（ＡＤ）、クロトンアルデヒド（ＣＲ）、他のアルデヒド成分、低沸点物、アルデヒドダイマーやトリマー等の高沸点物、水、塩等が含まれ得る。なお、本明細書において、１，３－ブチレングリコールよりも沸点の低い化合物を「低沸点物」又は「低沸物」、１，３－ブチレングリコールよりも沸点の高い化合物を「高沸点物」又は「高沸物」とそれぞれ称する場合がある。

[0028] 上記アセトアルドール類を含む反応粗液は、必要に応じて、脱アルコール蒸留、脱水蒸留、脱塩、アルカリ処理と脱アルカリ処理、脱不純物等の前処理に付し、未反応アセトアルデヒドやクロトンアルデヒド等の副産物を除去したものを使用してもよい。前処理の方法としては、蒸留、吸着、イオン交換、加熱高沸点物化、分解等が挙げられる。蒸留は、減圧、常圧、加圧、共沸、抽出、反応等の種々の蒸留方法が使用できる。特に、アセトアルドール類を含む反応粗液を単蒸発や蒸留、水素添加に付して、アセトアルデヒドやクロトンアルデヒド等のアルデヒドを除去した後、水添工程に付すことが好ましい。

[0029] 水添原料におけるアセトアルドール類の含有量は特に限定されないが、例えば、３０重量％以上（例えば３０～９９重量％）、より好ましくは４０重量％以上（例えば４０～９８重量％）、５０重量％以上（例えば５０～９７重量％）又は６０重量％以上（例えば６０～９５重量％）であり、さらに好ましくは６５～９０重量％、特に好ましくは７０～９０重量％、最も好ましくは７５～９０重量％である。アセトアルドール類の含有量が上記範囲内であることにより、１，３－ブチレングリコールを含む反応粗液（粗１，３－ブチレングリコール）に含まれる不純物が低減される傾向がある。

[0030] 水添原料は水を含んでいてもよいし、含まなくてもよいが、１，３－ブチレングリコール製品の純度の観点からは含んでいることが好ましい。水添原料における水の含有量は特に限定されないが、例えば、２重量％以上が好ましく、より好ましくは５重量％以上、さらに好ましくは１０重量％以上、特に好ましくは１５重量％以上である。なお、その上限値は、例えば９０重量％、８０重量％、７０重量％、６０重量％、５０重量％、４０重量％、３０重量％又は２０重量％であってもよい。水の含有量が上記範囲内である場合、得られる粗１，３－ブチレングリコールに含まれる１，３－ブチレングリコールとアセトアルドールとのアセタール体が低減されるため、最終的に得られる１，３－ブチレングリコール製品の純度が高くなる傾向がある。これは、水添原料に水がある程度含まれていることにより、上記アセタール体が加水分解されて１，３－ブチレングリコールになるとともに、共生したアセトアルドールが還元されて１，３－ブチレングリコールとなることに起因する。

[0031] 水添触媒としては、例えば、ラネーニッケル等が挙げられる。水添触媒は、懸濁させた状態で使用することもできるし、反応容器に充填して用いることもできる。使用する水添触媒の量は特に限定されないが、水添原料１００重量部に対して、例えば、１～３０重量部が好ましく、より好ましくは４～２５重量部、さらに好ましくは８～２０重量部、特に好ましくは１２～１８重量部である。還元反応に使用する水素量は特に限定されないが、水添原料１００重量部に対して、例えば、０．５～４０重量部が好ましく、より好ましくは１～３０重量部、さらに好ましくは４～２０重量部、特に好ましくは８～１２重量部である。還元反応における反応系内の圧力（全圧；ゲージ圧）は特に限定されないが、例えば９～７０ＭＰａ、好ましくは１０～４０ＭＰａである。反応系内の水素圧（水素の分圧）は特に限定されないが、例えば７～６０ＭＰａ、好ましくは１０～３０ＭＰａである。なお、アセトアルデヒドやクロトンアルデヒドなどの還元性物質を低減させるという観点からは、反応系内の水素圧を高くするのがよく、１０ＭＰａ以上が好ましく、１

００ＭＰａであってもよい。反応系内の水素圧を高くすると、アセトアルデヒド、クロトンアルデヒド及びその他の還元性物質を無害化でき、後述する脱水塔仕込液中のアセトアルデヒド、クロトンアルデヒド及びその他の還元性物質、並びに微量のアセタール類など他の不純物の濃度も低下できるので、１，３－ブチレングリコール精製工程における脱水塔、脱高沸塔、製品塔の還流比や留出量を比較的少なくしても、製品品質を維持できるという利益が得られる。

[0032] 還元反応における反応温度は特に限定されないが、例えば４０～１５０℃、好ましくは５０～１４０℃、より好ましくは６０～１３０℃である。還元反応における反応時間（滞留時間）は特に限定されないが、例えば１０～５００分間、好ましくは２０～４００分間、より好ましくは３０～３００分間、さらに好ましくは５０～２８０分間、特に好ましくは８０～２５０分間である。本反応は、回分式、半回分式、又は連続式のいずれでも行うことができる。

[0033] こうして得られる粗１，３－ブチレングリコールには、アセトアルデヒド（ＡＤ）、ブチルアルデヒド、クロトンアルデヒド（ＣＲ）、アセトン、メチルビニルケトン等の不飽和結合を有する低沸点物（低沸点化合物）や、これらの縮合物、１，３－ブチレングリコールと上記低沸点物との縮合物（例えば、１，３－ブチレングリコールとアセトアルドールとのアセタール体等）、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノール等のアルコール、水（溶媒等）、中和処理等で生成する塩、触媒（懸濁状態で用いた場合）などが含まれている。精製工程でこれらの不純物を除去することにより、１，３－ブチレングリコール製品（精製１，３－ブチレングリコール）を得ることができる。

[0034] ［粗１，３－ブチレングリコールの精製］

本開示の製造方法１では、少なくとも、蒸留により水を除去する脱水工程、蒸留により高沸点成分を除去する脱高沸工程（脱高沸点物蒸留工程）、及び精製１，３－ブチレングリコールを得るための製品蒸留工程を有している

。本開示の製造方法２では、少なくとも、蒸留により水を除去する脱水工程及び蒸留により高沸点成分を除去する脱高沸工程（脱高沸点物蒸留工程）を有している。

[0035] 本開示の製造方法において、脱水工程と脱高沸工程の順序は問わない。本開示の製造方法１では、前記脱水工程と脱高沸工程はいずれも製品蒸留工程の前に設ける。本開示の製造方法では、これらの工程のほか、脱塩工程、アルカリ反応工程（アルカリ処理工程）、脱アルカリ工程を有していてもよい。また、脱水工程の前に、触媒分離工程、アルカリによる中和工程、脱アルコール工程（脱低沸工程）を設けることもできる。前記各工程は、この記載の順序で行ってもよいが、脱アルカリ工程はアルカリ反応工程の後に設けることを除き、各工程の順序を適宜変更してもよい。例えば、脱アルコール工程（脱低沸工程）、脱塩工程、アルカリ反応工程及び脱アルカリ工程は適宜な箇所に設けることができるが、通常は、水添工程の後に設ける。なお、上記工程のうち、触媒分離工程、アルカリによる中和工程、脱アルコール工程（脱低沸工程）、脱塩工程、アルカリ反応工程、脱アルカリ工程は、必要に応じて設ければよく、必ずしも設けなくてもよい。

[0036] 図１は本開示の１，３－ブチレングリコールの製造方法の実施態様の一例を示す装置のフローシートである。Ａは脱水塔であり、脱水工程に関連する。Ｂは脱塩塔であり脱塩工程に関連する。Ｃは脱高沸点物蒸留塔（脱高沸塔）であり脱高沸点物蒸留工程（脱高沸工程）に関連する。Ｄはアルカリ反応器でありアルカリ反応工程に関連する。Ｅは脱アルカリ塔であり脱アルカリ工程に関連する。Ｆは製品蒸留塔（製品塔）であり製品蒸留工程に関連する。Ａ－１、Ｂ－１、Ｃ－１、Ｅ－１、Ｆ－１はコンデンサーである。Ａ－２、Ｃ－２、Ｆ－２はリボイラーである。以下、本フローシートを用いて本開示の１，３－ブチレングリコールの製造方法の実施態様の一例を説明する。

[0037] 水添原料の水素還元により得られた粗１，３－ブチレングリコール（「Ｘ－１」に相当）は、脱水塔Ａに供給される。なお、上記粗１，３－ブチレングリコール（「Ｘ－１」に相当）は、エタノール等のアルコールや低沸点物

を除去するための脱アルコール工程（脱アルコール塔による蒸留工程）を経た後、脱水塔Ａに供給してもよい。

[0038] 本開示の製造方法では、脱水工程で用いる脱水塔Ａにおいて、１，３－ブチレングリコール及び水を含み、アセトアルデヒドの含有量が１０００ｐｐｍ以下、クロトンアルデヒドの含有量が４００ｐｐｍ以下の仕込液を蒸留し、仕込み段より上（好ましくは、塔頂部）から水を含む低沸点成分が濃縮された液を留出させる（図１の「Ｘ－２」に相当する）。また、仕込み段より下（好ましくは、塔底部）より１，３－ブチレングリコールを含む粗１，３－ブチレングリコール流が得られる。

[0039] 脱水塔Ａ及びその他１，３－ブチレングリコールを分離する蒸留塔としては、例えば、多孔板塔、泡鐘塔等を用いることができるが、スルーザー・パッキング、メラパック（共に住友重機械工業（株）の商品名）等を充填した圧力損失の低い充填塔がより好ましい。これは、１，３－ブチレングリコールや微量に含まれる不純物は高温（例えば１５０℃以上）で熱分解し、着色成分である低沸点物が生成することから、蒸留温度を低くするためである。また、１，３－ブチレングリコールにかかる熱履歴（滞留時間）が長い場合も同様に影響が出るためである。従って、採用されるリボイラーはプロセス側流体の滞留時間が短いもの、例えば、自然流下型薄膜蒸発器、強制攪拌型薄膜蒸発器等の薄膜蒸発器が好ましい。

[0040] 脱水塔Ａの理論段数は、例えば１～１００段、好ましくは２～８０段、３～８０段、４～６０段、５～４０段、６～３０段又は７～２０段であり、さらに好ましくは８～１５段である。仕込液の供給位置は、塔頂部から下方に向かって、塔の高さの例えば１０～９０％、好ましくは２０～８０％、より好ましくは３０～７０％、さらに好ましくは４０～６０％の位置である。脱水塔Ａでの蒸留において、塔頂部の圧力（絶対圧）は、例えば１０１ｋＰａ以下、好ましくは０．１～９０ｋＰａ、より好ましくは０．５～７０ｋＰａ、さらに好ましくは１～５０ｋＰａ、２～３０ｋＰａ又は３～２０ｋＰａであり、特に好ましくは４～１０ｋＰａである。なお、脱水塔Ａでの蒸留は、

加圧下で行ってもよく、その場合、塔頂部の圧力（ゲージ圧）は、例えば０．２ＭＰａＧ以下であってもよく、０．１ＭＰａＧ以下であってもよい。

[0041] 脱水塔Ａへの仕込液中の１，３－ブチレングリコールの濃度は、例えば９重量％以上、好ましくは１０重量％以上、より好ましくは１５重量％以上、さらに好ましくは２０重量％以上、２５重量％以上、３０重量％以上、３５重量％以上、４０重量％以上、４５重量％以上、５０重量％以上、５５重量％以上又は６０％以上であり、特に好ましくは７０％以上である。脱水塔Ａへの仕込液中の１，３－ブチレングリコールの濃度の上限は、例えば９０重量％、８５重量％又は８０重量％である。しかし、脱水工程より前の工程での水素添加反応等を考慮すると、前記脱水塔Ａへの仕込液中の水の濃度が高い方がよい場合がある。これらのことを総合すると、脱水塔Ａへの仕込液中の１，３－ブチレングリコールの濃度は、例えば１重量％以上、５重量％以上、１０重量％以上、１５重量％以上、２０重量％以上、２５重量％以上、３０重量％以上、３５重量％以上、４０重量％以上、５０重量％以上、６０重量％以上、７０重量％以上、８０重量％以上又は９０重量％以上であってもよい。また、脱水塔Ａへの仕込液中の１，３－ブチレングリコールの濃度は、例えば９９重量％以下、９５重量％以上、９０重量％以下、８５重量％以下、８０重量％以下、７５重量％以下、７０重量％以下、６５重量％以下、６０重量％以下、５５重量％以下、５０重量％以下又は４５重量％以下であってもよい。脱水塔Ａへの仕込液中の１，３－ブチレングリコールの濃度は、例えば、水添工程での反応条件（例えば、原料として用いるアセトアルドール類の濃度など）や、脱水塔の前に必要に応じて設けられる脱アルコール塔（脱低沸塔）の蒸留条件を調整することにより上記範囲とすることができる。

[0042] なお、上記１，３－ブチレングリコールの濃度（重量％）は、下記条件のガスクロマトグラフィー分析における、全ピーク面積に対する１，３－ブチレングリコールのピークの面積の割合（ＧＣ面積％）を求め、下記式により求めた値である。なお、脱水塔Ａへの仕込液中の水の濃度（重量％）は後述

の方法（カールフィッシャー法）により測定した値である。

脱水塔Ａへの仕込液中の１，３－ブチレングリコールの濃度（重量％）

＝（１－脱水塔Ａへの仕込液中の水の濃度（重量％）／１００）×上記１，３－ブチレングリコールのＧＣ面積％

（ガスクロマトグラフィー分析の条件）

分析カラム：固定相がジメチルポリシロキサンであるカラム（膜厚１．０μｍ×長さ３０ｍ×内径０．２５ｍｍ）

昇温条件：５℃／分で８０℃から１２０℃まで昇温した後、２℃／分で１６０℃まで昇温し２分保持する。さらに、１０℃／分で２３０℃まで昇温し、２３０℃で１８分保持する。

試料導入温度：２５０℃

キャリアガス：ヘリウム

カラムのガス流量：１ｍＬ／分

検出器及び検出温度：水素炎イオン化検出器（ＦＩＤ）、２８０℃

[0043] 本開示の製造方法では、脱水塔Ａへの仕込液中のアセトアルデヒドの含有量を１０００ｐｐｍ以下、クロトンアルデヒドの含有量を４００ｐｐｍ以下とする。脱水塔Ａへの仕込液中のアセトアルデヒドの含有量は、好ましくは９００ｐｐｍ以下、より好ましくは８００ｐｐｍ以下、７００ｐｐｍ以下、６００ｐｐｍ以下又は５００ｐｐｍ以下であり、さらに好ましくは４００ｐｐｍ以下、３００ｐｐｍ以下、２００ｐｐｍ以下、１５５ｐｐｍ以下又は１４０ｐｐｍ以下であり、１００ｐｐｍ以下、９０ｐｐｍ以下、８０ｐｐｍ以下、７０ｐｐｍ以下、６０ｐｐｍ以下、５０ｐｐｍ以下、４０ｐｐｍ以下、３０ｐｐｍ以下、２０ｐｐｍ以下、１０ｐｐｍ以下、５ｐｐｍ以下、３ｐｐｍ以下、２ｐｐｍ以下又は１ｐｐｍ以下であってもよい。

[0044] 脱水塔Ａへの仕込液中のクロトンアルデヒドの含有量は、好ましくは３００ｐｐｍ以下、より好ましくは２００ｐｐｍ以下、さらに好ましくは１５０ｐｐｍ以下、１３０ｐｐｍ以下、１１７ｐｐｍ以下又は１００ｐｐｍ以下であり、９０ｐｐｍ以下、８０ｐｐｍ以下、７０ｐｐｍ以下、６０ｐｐｍ以下

、５０ｐｐｍ以下、４０ｐｐｍ以下、３０ｐｐｍ以下、２０ｐｐｍ以下、１０ｐｐｍ以下、５ｐｐｍ以下、３ｐｐｍ以下、２ｐｐｍ以下又は１ｐｐｍ以下であってもよい。

[0045] 脱水塔Ａへの仕込液中のアセトアルデヒド含有量及びクロトンアルデヒド含有量は、例えば、脱水塔Ａの上流に脱アルコール塔（脱低沸塔）を設け、該脱アルコール塔（脱低沸塔）の蒸留条件を調整することにより低減できる。例えば、前記脱アルコール塔（脱低沸塔）の還流比や段数、留出率を増加させることにより、脱水塔Ａへの仕込液中のアセトアルデヒド含有量及びクロトンアルデヒド含有量を低下させることができる。さらに、水添工程での水素添加反応の条件により調整することもでき、完全に水素添加を行った場合は、アセトアルデヒド及びクロトンアルデヒドの濃度を検出限界以下まで下げることもできるが、反応圧力が高くなったり、反応槽が大きくなる等の不利益が生じる。

[0046] なお、脱水塔Ａへの仕込液中のアセトアルデヒド含有量及びクロトンアルデヒド含有量は、後述するように、ＧＣ－ＭＳ分析（ガスマス分析）により定量できる。

[0047] 本開示の製造方法において、脱水塔Ａへの仕込液中の水の含有量は、例えば９０重量％以下、８５重量％以下、８０重量％以下、７０重量％以下、６０重量％以下、５０重量％以下又は４０重量％以下であり、好ましくは３５重量％以下、より好ましくは３０重量％以下、さらに好ましくは２５重量％以下である。脱水塔Ａへの仕込液中の水の含有量の下限は、例えば１０重量％又は１５重量％である。なお、水添工程における水素添加反応を考慮した場合、水濃度が高く粘性が低い方が、液中の水素の溶解度や分散度が上昇するため、水素添加反応に有利に働く。脱水塔Ａへの仕込液中の水の含有量は、例えば、脱水塔Ａの上流に脱アルコール塔（脱低沸塔）を設け、該脱アルコール塔（脱低沸塔）の蒸留条件を調整することにより低減できる。例えば、前記脱アルコール塔（脱低沸塔）の還流比や段数、留出率を増加させることにより、脱水塔Ａへの仕込液中の水の含有量を低下させることができる。

なお、脱水塔Ａへの仕込液中の水の含有量は、カールフィッシャー水分測定器で定量できる。

[0048] 本開示の製造方法において、脱水塔Ａへの仕込液中の低沸点成分（水を除く）の含有量は、例えば２０％以下、好ましくは１０％以下、より好ましくは８％以下、さらに好ましくは５％以下、特に好ましくは３％以下又は２％以下であり、１％以下、０．５％以下又は０．１％以下であってもよい。脱水塔Ａへの仕込液中の水を除く低沸点成分（「低沸点物」又は「低沸物」とも言う）の含有量は、上記条件のガスクロマトグラフィー分析における、全ピーク面積に対する１，３－ブチレングリコールのピークより保持時間の短いピークのトータルの面積の割合（面積％）である。前記脱水塔Ａへの仕込液中の低沸点成分（水を除く）の含有量は、例えば、脱水塔Ａの上流に脱アルコール塔（脱低沸塔）を設け、該脱アルコール塔（脱低沸塔）の蒸留条件を調整することにより低減できる。例えば、前記脱アルコール塔（脱低沸塔）の還流比や段数や留出率を増加させることにより、脱水塔Ａへの仕込液中の低沸点成分（水を除く）の濃度を低下させることができる。また、脱水塔Ａへの仕込液中の低沸点成分（水を除く）の濃度は、例えば、水添工程における反応条件（例えば、反応温度など）等により低下できるものもある。

[0049] 脱水塔Ａへの仕込液中の高沸点成分の含有量は、例えば２０％以下、好ましくは１０％以下、より好ましくは７％以下、４％以下、３％以下又は２％以下であり、さらに好ましくは１％以下、０．５％以下、０．４％以下、０．３％以下、０．２％以下、０．１％以下又は０．０５％以下であり、特に好ましくは０．０１％以下である。脱水塔Ａへの仕込液中の高沸点成分の含有量は、例えば、水添工程における反応条件（例えば、反応温度など）等により調整できる。なお、上記脱水塔Ａへの仕込液中の高沸点成分の含有量は、上記条件のガスクロマトグラフィー分析における、全ピーク面積に対する１，３ＢＧのピークより保持時間の長いピークのトータルの面積の割合（面積％）である。

[0050] 本開示の製造方法では、脱水塔Ａにおける還流比［脱水塔還流量／脱水塔

留出量（蒸留塔外への排出量）］は、例えば０．０３以上である。なお、脱水塔Ａへの還流においては、通常、脱水塔塔頂ベーパーの凝縮液を当該脱水塔に還流させるが、その還流の一部又は全部を、水含有液（例えば、純水等）の当該脱水塔への仕込みで置き換えてもよい。その場合、前記「脱水塔還流量」は、脱水塔塔頂ベーパーの凝縮液の当該脱水塔への還流量と、前記水含有液（例えば、純水等）の当該脱水塔への仕込量の総和を意味する。

[0051] 前記脱水塔Ａにおける還流比は、脱水塔Ａの仕込み段より下（好ましくは、塔底部）より取り出される１，３－ブチレングリコールを含む粗１，３－ブチレングリコール流中の低沸点物（水を含む）の含有量を低減させるという観点から、好ましくは０．０４以上、０．０５以上、０．０６以上、０．０７以上、０．０８以上、０．０９以上、０．１以上、０．１２以上、０．１４以上、０．１６以上、０．１８以上、０．２以上、０．２２以上、０．２４以上、０．２６以上、０．２８以上、０．３以上、０．３３以上、０．３６以上、０．４以上、０．４５以上、０．５以上、０．６以上、０．７以上、０．８以上、０．９以上、１以上、１．１以上、１．２以上、１．３以上、１．４以上、１．５以上、１．６以上、１．７以上、１．８以上、１．９以上、２以上、３以上、４以上、５以上、６以上、７以上、８以上又は９以上であり、より好ましくは１０以上（例えば、１５以上、２０以上、２５以上、３０以上又は４０以上）である。特に、本開示の製造方法２においては、脱水塔Ａにおける還流比は、好ましくは０．２以上、より好ましくは０．３以上、０．４以上、０．５以上、０．６以上、０．７以上、０．８以上、０．９以上、１以上、１．５以上、２以上、３以上又は４以上であり、さらに好ましくは５以上、特に好ましくは１０以上である。還流比の上限は、エネルギーコストの点から、例えば５０（５０未満）、好ましくは２０（２０未満）、より好ましくは１０（１０未満）である。なお、脱水塔Ａの理論段数が大きい場合は、前記還流比は、０．０３程度であっても、十分な分離が可能である。

[0052] 本開示の製造方法において、脱水塔Ａにおける留出率は、脱水塔Ａへの仕

込液中の水の濃度に応じて適宜設定できる。前記留出率は、仕込液中の水を全量留出させるに十分な留出率であることが望ましい。例えば、脱水塔Ａへの仕込液中の水の濃度がＸ重量％の場合は、脱水塔Ａにおける留出率をＸ重量％以上とするのが好ましい。したがって、脱水塔Ａにおける留出率は、例えば９５重量％以下、９０重量％以下、８５重量％以下、８０重量％以下、７５重量％以下、７０重量％以下、６５重量％以下、６０重量％以下、５５重量％以下、５０重量％以下、４５重量％以下、４０重量％以下、３５重量％以下、３０重量％以下、２５重量％以下、２０重量％以下、１５重量％以下、１０重量％以下又は５重量％以下である。なお、上記留出率とは、脱水塔Ａへの仕込量に対する脱水塔Ａの仕込段より上（例えば、塔頂部）から蒸留塔外に抜き出される液の量の割合（重量％）をいう。

[0053] 本開示の製造方法において、前記脱水塔Ａにおける１，３ＢＧ回収率は、例えば、９９．３％以上である。なお、本明細書において、脱水塔Ａにおける１，３ＢＧ回収率は下記式により求めた値（％）である。

｛１－［留出液における１，３ＢＧ濃度（重量％）×（留出量(部)－リサイクル量(部)）］／（仕込液における１，３ＢＧ濃度（重量％）×仕込量(部)）｝×１００

なお、低沸点物、高沸点物は水により加水分解されて１，３ＢＧが生成する場合がある一方、１，３ＢＧの重合により高沸点物が生成する場合もあり、さらには微量不純物の生成や消失もあるため、脱水塔における物質収支は、必ずしもとれない場合がある。このことは、脱アルコール塔（脱低沸塔）、脱高沸塔、製品塔など他の蒸留塔にも言える。

[0054] 次いで、前記脱水塔Ａの仕込み段より下（好ましくは、塔底部）より取り出される１，３－ブチレングリコールを含む粗１，３－ブチレングリコール流は脱塩塔Ｂに供給される。脱塩塔Ｂでは蒸留により塔頂部から脱塩後の粗１，３－ブチレングリコール流が得られ、塔底部から塩や高沸点物等が缶出液として排出される。脱塩塔Ｂの缶出率（％）［（脱塩塔缶出量(部)／脱塩塔仕込量(部)）×１００］は、例えば０．１～４０重量％、好ましくは１～

３５重量％、より好ましくは２～３０重量％、さらに好ましくは３～２５重量％、特に好ましくは５～２０重量％であり、７～１５重量％であってもよい。なお、脱塩塔の缶出液の少なくとも一部を脱塩工程より前の工程にリサイクルしてもよい。

[0055] 上記の脱塩後の粗１，３－ブチレングリコール流は脱高沸塔Ｃに供給される。脱高沸塔Ｃでは、仕込み段より下から（好ましくは、塔底部から）高沸点成分（高沸点物）が排出される。一方、仕込み段より上から脱高沸点物後の粗１，３－ブチレングリコール流（より純度の向上した１，３－ブチレングリコール）が得られる。

[0056] 脱高沸塔Ｃとしては、例えば、多孔板塔、泡鐘塔等を用いることができるが、スルーザー・パッキング、メラパック（共に住友重機械工業（株）の商品名）等を充填した圧力損失の低い充填塔がより好ましい。これは、１，３－ブチレングリコールや微量に含まれる不純物は高温（例えば１５０℃以上）で熱分解し、着色成分である低沸点物が生成することから、蒸留温度を低くするためである。また、１，３－ブチレングリコールにかかる熱履歴（滞留時間）が長い場合も同様に影響が出るためである。従って、採用されるリボイラーはプロセス側流体の滞留時間が短いもの、例えば、自然流下型薄膜蒸発器、強制攪拌型薄膜蒸発器等の薄膜蒸発器が好ましい。

[0057] 脱高沸塔Ｃの段数は、理論段数として、例えば１～１００段、好ましくは２～９０段、より好ましくは３～８０段、さらに好ましくは４～７０段、５～６０段、８～５０段又は１０～４０段であり、特に好ましくは１５～３０段である。仕込液の供給位置は、脱高沸塔の塔頂部から下方に向かって、塔の高さの例えば１０～９０％、好ましくは２０～８０％、より好ましくは３０～７０段、さらに好ましくは４０～６０％の位置である。脱高沸塔Ｃでの蒸留において、塔頂部の圧力（絶対圧）は、例えば０．０１～５０ｋＰａ、好ましくは０．１～３０ｋＰａ、より好ましくは０．３～２０ｋＰａ、さらに好ましくは０．５～１０ｋＰａである。

[0058] 脱高沸塔Ｃへの仕込液中の１，３ＢＧの濃度は、例えば９５％以上、好ま

しくは９６％以上、より好ましくは９７％以上、さらに好ましくは９８％以上、特に好ましくは９９％以上である。特に、本開示の製造方法２においては、脱高沸塔Ｃへの仕込液中の１，３ＢＧの濃度は、好ましくは９７％以上、より好ましくは９８％以上、さらに好ましくは９９％以上である。脱高沸塔Ｃへの仕込液中の１，３ＢＧの濃度は、前記脱水塔Ａ及び脱塩塔Ｂの蒸留条件を調整することにより向上させることができる。例えば、脱水塔Ａの還流比を上げたり、脱塩塔Ｂの缶出率を上げることにより、脱高沸塔Ｃへの仕込液中の１，３ＢＧの濃度を高くすることができる。なお、上記１，３ＢＧの濃度は、下記条件のガスクロマトグラフィー分析（ＧＣ分析）における、全ピーク面積に対する１，３ＢＧのピークの面積の割合（面積％）である。

（ガスクロマトグラフィー分析の条件）

分析カラム：固定相がジメチルポリシロキサンであるカラム（膜厚１．０μｍ×長さ３０ｍ×内径０．２５ｍｍ）

昇温条件：５℃／分で８０℃から１２０℃まで昇温した後、２℃／分で１６０℃まで昇温し２分保持する。さらに、１０℃／分で２３０℃まで昇温し、２３０℃で１８分保持する。

試料導入温度：２５０℃

キャリアガス：ヘリウム

カラムのガス流量：１ｍＬ／分

検出器及び検出温度：水素炎イオン化検出器（ＦＩＤ）、２８０℃

[0059] 脱高沸塔Ｃへの仕込液中の高沸点成分の含有量は、例えば４％以下、好ましくは３％以下、より好ましくは２％以下、さらに好ましくは１％以下、０．５％以下、０．４％以下、０．３％以下、０．２％以下、０．１％以下又は０．０５％以下であり、特に好ましくは０．０１％以下である。特に、本開示の製造方法２においては、脱高沸塔Ｃへの仕込液中の高沸点成分の含有量は、好ましくは３％以下、より好ましくは２％以下、さらに好ましくは１．５％以下、１％以下、０．５％以下、０．４％以下、０．３％以下、０．２％以下、０．１％以下又は０．０５％以下であり、特に好ましくは０．０

１％以下である。脱高沸塔Ｃへの仕込液中の高沸点成分の含有量は、前記脱塩塔Ｂの蒸留条件を調整することにより低減できる。例えば、脱塩塔Ｂの缶出率を上げることにより、脱高沸塔Ｃへの仕込液中の高沸点成分の含有量を低下させることができる。なお、上記脱高沸塔Ｃへの仕込液中の高沸点成分の含有量は、上記条件のガスクロマトグラフィー分析における、全ピーク面積に対する１，３ＢＧのピークより保持時間の長いピークのトータルの面積の割合（面積％）である。

[0060] 本開示の製造方法では、脱高沸塔Ｃへの仕込液中のアセトアルデヒドの含有量は、例えば５００ｐｐｍ以下、好ましくは２０５ｐｐｍ以下（例えば２００ｐｐｍ以下）、より好ましくは１００ｐｐｍ以下、さらに好ましくは９０ｐｐｍ以下、８０ｐｐｍ以下、７０ｐｐｍ以下、６０ｐｐｍ以下、５０ｐｐｍ以下、４０ｐｐｍ以下、３０ｐｐｍ以下、２０ｐｐｍ以下又は１０ｐｐｍ以下であり、特に好ましくは５ｐｐｍ以下であり、２ｐｐｍ未満又は１ｐｐｍ未満であってもよい。脱高沸塔Ｃへの仕込液中のクロトンアルデヒドの含有量は、例えば２００ｐｐｍ以下、好ましくは１１０ｐｐｍ以下、より好ましくは１００ｐｐｍ以下、さらに好ましくは８０ｐｐｍ以下、７０ｐｐｍ以下、６０ｐｐｍ以下、５０ｐｐｍ以下、４０ｐｐｍ以下、３０ｐｐｍ以下、２０ｐｐｍ以下、１０ｐｐｍ以下、５ｐｐｍ以下又は３ｐｐｍ以下であり、特に好ましくは２ｐｐｍ以下であり、１ｐｐｍ未満であってもよい。脱高沸塔Ｃへの仕込液中のアセトアルデヒド含有量及びクロトンアルデヒド含有量は、例えば、脱高沸塔Ｃの上流に脱アルコール塔（脱低沸塔）や脱水塔を設け、該脱アルコール塔（脱低沸塔）や脱水塔の蒸留条件を調整することにより低減できる。例えば、前記脱アルコール塔（脱低沸塔）や脱水塔の還流比や段数、留出率を増加させることにより、脱高沸塔Ｃへの仕込液中のアセトアルデヒド含有量及びクロトンアルデヒド含有量を低下させることができる。なお、脱高沸塔Ｃへの仕込液中のアセトアルデヒド含有量及びクロトンアルデヒド含有量は、後述するように、ＧＣ－ＭＳ分析（ガスマス分析）により定量できる。

[0061] 本開示の製造方法において、脱高沸塔Ｃへの仕込液中の水の含有量は、例えば１．２重量％以下、好ましくは１．１重量％以下、より好ましくは１．０重量％以下、さらに好ましくは０．９５重量％以下、０．９重量％以下、０．８重量％以下、０．７重量％以下、０．６重量％以下、０．５重量％以下、０．４重量％以下、０．３重量％以下又は０．２重量％以下であり、特に好ましくは０．１重量％以下である。脱高沸塔Ｃへの仕込液中の水の含有量は、前記脱水塔Ａの蒸留条件を調整することにより低減できる。例えば、前記脱水塔Ａの還流比や段数、留出率を増加させることにより、脱高沸塔Ｃへの仕込液中の水の濃度を低下させることができる。なお、脱高沸塔ＣＦへの仕込液中の水の含有量は、カールフィッシャー水分測定器で定量できる。

[0062] 本開示の製造方法において、脱高沸塔Ｃへの仕込液中の低沸点成分（水を除く）の含有量は、例えば１．８％以下、好ましくは１．６％以下、より好ましくは１．４％以下、さらに好ましくは１．２％以下、１．１％以下、１％以下、０．９％以下、０．８％以下、０．７％以下、０．６％以下、０．５％以下、０．４％以下、０．３％以下又は０．２％以下であり、特に好ましくは、０．１％以下である。脱高沸塔Ｃへの仕込液中の水を除く低沸点成分（「低沸点物」又は「低沸物」とも言う）の含有量は、上記条件のガスクロマトグラフィー分析における、全ピーク面積に対する１，３－ブチレングリコールのピークより保持時間の短いピークのトータルの面積の割合（面積％）である。前記脱高沸塔Ｃへの仕込液中の低沸点成分（水を除く）の含有量は、例えば、脱高沸塔Ｃの上流に脱アルコール塔（脱低沸塔）を設け、該脱アルコール塔（脱低沸塔）の蒸留条件を調整することにより低減できる。例えば、前記脱アルコール塔（脱低沸塔）の還流比や段数や留出率を増加させることにより、脱高沸塔Ｃへの仕込液中の低沸点成分（水を除く）の濃度を低下させることができる。

[0063] 本開示の製造方法１において、脱高沸塔Ｃにおける還流比［脱高沸塔還流量／脱高沸塔留出量（蒸留塔外への排出量）］は、例えば０．０２以上である。前記還流比は、１，３－ブチレングリコール製品の乾点を低くするとい

う観点から、好ましくは０．０３以上、より好ましくは０．０４以上、さらに好ましくは０．０５以上、０．１以上、０．２以上、０．３以上、０．４以上、０．５以上、０．６以上、０．７以上、０．８以上、０．９以上、１以上、１．２以上、１．５以上、２以上、３以上、４以上、５以上又は１０以上であり、特に好ましくは２０以上である。特に、本開示の製造方法２においては、脱高沸塔Ｃにおける還流比は、０．０２超であり、好ましくは０．０３以上、より好ましくは０．０４以上、０．０５以上、０．０６以上、０．０７以上、０．０８以上又は０．０９以上であり、さらに好ましくは０．１以上、０．２以上、０．３以上、０．４以上、０．５以上、０．６以上、０．７以上、０．８以上、０．９以上、１以上、１．２以上、１．５以上、２以上、３以上、４以上、５以上又は１０以上であり、特に好ましくは２０以上である。なお、上記還流比の上限は、エネルギーコストの点から、例えば１００、好ましくは５０である。脱高沸塔Ｃの理論段数が大きい場合は、脱高沸塔Ｃにおける還流比は０．０２程度であっても十分な分離が可能である。

[0064] 本開示の製造方法では、脱高沸塔Ｃにおける還流比を上記特定の範囲とすることにより、高沸点成分の含有量が非常に少なく、乾点が低い高純度の１，３ＢＧを高い回収率で製造することができる。

[0065] 本開示の製造方法において、脱高沸塔Ｃの缶出率は、例えば３０重量％未満である。ただ、脱高沸塔の缶出液をさらなる蒸留塔で蒸留して脱高沸した後の１，３ＢＧを製品化する場合は、その限りではなく、最終の高沸含有物の系外抜き取り量を脱高沸塔Ｃへの仕込量に対し３０重量％未満に抑えれば、高収率で１，３ＢＧを得ることができる。なお、上記缶出率とは、脱高沸塔Ｃへの仕込量に対する脱高沸塔Ｃの仕込段より下（例えば、塔底部）から抜き出される液の量（この液を後述する前工程へリサイクルする場合は、リサイクル量も含む）の割合（重量％）をいう。なお、この液を後述する前工程へリサイクルする場合、系外排出率が少ないほど、１，３ＢＧの回収率が向上する。

[0066] 上記脱高沸塔Ｃの缶出率は、１，３ＢＧの回収率を向上させるという点で、好ましくは２５重量％以下、より好ましくは２０重量％以下、さらに好ましくは１５重量％以下、１０重量％以下、７重量％以下、５重量％以下、４重量％以下、３重量％以下又は２重量％以下であり、１重量％以下とすることもできる。また、上記高沸塔Ｃの缶出率は、１，３－ブチレングリコール製品の乾点を低くするという観点から、例えば、０．０１重量％以上、好ましくは０．１重量％以上、０．５重量％以上又は１重量％以上であり、さらに好ましくは２重量％以上、３重量％以上、４重量％以上、５重量％以上、６重量％以上、７重量％以上、８重量％以上、９重量％以上、１０重量％以上又は１５重量％以上であり、特に好ましくは２０重量％以上である。

[0067] 脱高沸塔Ｃの仕込み段より下から抜き取られた高沸成分が濃縮された液（以下、「缶出液」と称する場合がある）の少なくとも一部を脱高沸工程より前の工程にリサイクルさせてもよい（図１の脱高沸塔Ｃの下部に示す破線の矢印）。上記缶出液の少なくとも一部を脱高沸工程より前の工程にリサイクルさせることにより、１，３ＢＧの回収率を向上させることができる。なお、本明細書において、脱高沸塔Ｃにおける１，３ＢＧの回収率は下記式により求めた値（％）である。

｛１－［缶出液における１，３ＢＧのＧＣ面積％×（缶出量(部)－リサイクル量(部)）］／（仕込液における１，３ＢＧのＧＣ面積％×仕込量(部)）｝×１００

なお、低沸点物、高沸点物は水により加水分解されて１，３ＢＧが生成する場合がある一方、１，３ＢＧの重合により高沸点物が生成する場合もあり、さらには微量不純物の生成や消失もあるため、脱高沸塔における物質収支は、必ずしもとれない場合がある。

[0068] 脱高沸塔Ｃにおける１，３ＢＧの回収率は、例えば８０％超、好ましくは８５％以上、より好ましくは９０％以上、さらに好ましくは９５％以上、特に好ましくは９９％以上である。

[0069] 上記脱高沸工程より前の工程としては、例えば、アセトアルデヒド重合工

程（アセトアルデヒドのアルドール縮合工程）、反応工程（水添工程）、脱アルコール工程（脱低沸工程）、脱水工程、脱塩工程などが挙げられる。これらの中でも、高沸点物の加水分解により１，３ＢＧが生成することから、アセトアルデヒド重合工程（アセトアルデヒドのアルドール縮合工程）にリサイクルさせることが好ましい。また、水素添加還元により１，３ＢＧが生成する場合もあり、その観点からは、水素添加工程にリサイクルさせてもよい。

[0070] 上記缶出液の脱高沸工程より前の工程へのリサイクル量は、缶出液の量の範囲内で適宜選択できる。上記缶出液の脱高沸工程より前の工程へのリサイクル量は、脱高沸塔Ｃへの仕込量に対して、例えば３０重量％未満、好ましくは２５重量％以下である。なお、上記リサイクル量は、脱高沸塔Ｃへの仕込量に対して、２０重量％以下、１５重量％以下、１０重量％以下、７重量％以下、５重量％以下、４重量％以下、３重量％以下、２重量％以下又は１重量％以下としてもよい。また、上記缶出液の脱高沸工程より前の工程へのリサイクル量は、脱高沸塔での１，３ＢＧ回収率及び１，３ＢＧ製造プロセス全体を通しての収率を向上させるという観点から、脱高沸塔Ｃへの仕込量に対して、例えば０．０１重量％以上、好ましくは０．１重量％以上、さらに好ましくは２重量％以上、３重量％以上、４重量％以上、５重量％以上、７重量％以上又は１０重量％以上であり、特に好ましくは２０重量％以上である。なお、缶出量を極限に絞る場合は、前工程へリサイクルしなくても高収率で１，３ＢＧを回収することができる。

[0071] 脱高沸塔Ｃの仕込み段より上から取り出された粗１，３－ブチレングリコール流は、本開示の製造方法２では、そのまま１，３－ブチレングリコール製品とすることができる。また、脱高沸塔Ｃの仕込み段より上から取り出された粗１，３－ブチレングリコール流を、後述のアルカリ反応器Ｄでアルカリ処理を施し、脱アルカリ塔Ｅで蒸発させて（又は蒸留して）、脱アルカリ塔Ｅの塔頂留出液を１，３－ブチレングリコール製品とすることができる。

[0072] 本開示の製造方法２では、脱水塔Ａへの仕込液中のアセトアルデヒド含有

量、クロトンアルデヒド含有量を特定の範囲とし、脱高沸塔Ｃの還流比を特定の値以上とすることにより、過マンガン酸カリウム試験値が高く、低沸点成分及び高沸点成分の含有量が非常に少なく、初留点が高く乾点が低い高純度の１，３－ブチレングリコールを工業的に効率よく製造することができる。

[0073] 本開示の製造方法１では、前記脱高沸塔Ｃの仕込み段より上から取り出された粗１，３－ブチレングリコール流は、例えば、アルカリ反応器（例えば流通式管型反応器）Ｄに供給され、塩基処理（アルカリ処理）される。塩基処理により粗１，３－ブチレングリコール中に含まれている副産物を分解することができる。塩基は、アルカリ反応器Ｄ又はその上流の配管等に添加される。塩基の添加量は、アルカリ処理に付される粗１，３－ブチレングリコール流に対して、例えば０．０５～１０重量％、好ましくは０．１～１．０重量％である。塩基の添加量が１０重量％を超えると、蒸留塔、配管等で塩基が析出し、閉塞の原因となる場合がある。また、高沸点化合物の分解反応が起こることもあり、かえって副産物が発生する場合がある。塩基の添加量が０．０５重量％未満の場合は、副産物を分解する効果が小さい。

[0074] アルカリ反応器Ｄ又はその上流の配管等に添加される塩基としては、特に限定されないが、例えば、アルカリ金属化合物が好ましい。アルカリ金属化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、（重）炭酸ナトリウム、（重）炭酸カリウムが挙げられる。また、前記塩基として、塩基性イオン交換樹脂を用いることもできる。塩基としては、最終的に得られる１，３－ブチレングリコール製品に含まれる副産物を低減する観点から、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムが好ましい。塩基は固体状のものをそのまま加えてもよいが、操作上及び被処理液との接触を促進するため水溶液で添加することが好ましい。なお、上記の塩基は１種を単独で用いてもよいし、２種以上を同時に使用してもよい。

[0075] アルカリ反応器Ｄでの反応温度は特に限定されないが、例えば、９０～１４０℃が好ましく、より好ましくは１１０～１３０℃である。反応温度が９

０℃未満である場合は長い反応滞留時間が必要になるため、反応器容量が大きくなり不経済である。反応温度が１４０℃を超えると最終的に得られる１，３－ブチレングリコール製品の着色が増加することがある。反応滞留時間は、例えば、５～１２０分が好ましく、より好ましくは１０～３０分である。反応滞留時間が５分未満である場合は反応が不十分となり、最終的に得られる１，３－ブチレングリコール製品の品質が悪化する場合がある。反応滞留時間が１２０分を超えると大きな反応器が必要になり設備費が高くなるため、経済性の観点から不利である。

[0076] アルカリ反応器Ｄを出た後、反応粗液流は、必要に応じて、脱アルカリ塔（例えば、薄膜蒸発器）Ｅに供給され、蒸発により塩基等が塔底部から除去される。一方、脱アルカリ塔Ｅの塔頂部からは脱塩基後の粗１，３－ブチレングリコール流（本開示の製造方法２では、１，３－ブチレングリコール製品となる）が得られる。脱アルカリ塔Ｅに用いられる蒸発器は、プロセス流体への熱履歴を抑制する目的で、滞留時間の短い自然流下型薄膜蒸器、強制攪拌型薄膜蒸発器が適当である。なお、脱アルカリ塔（例えば、薄膜蒸発器）Ｅの仕込み位置より上の空間部にデミスターを設置して塩基等の飛沫を除去してもよい。こうすることで、１，３－ブチレングリコール製品へ塩基や高沸点物が混入することを防止できる。

[0077] 脱アルカリ塔Ｅに用いられる蒸発器において、例えば、塔頂部は絶対圧２０ｋＰａ以下、好ましくは絶対圧０．５～１０ｋＰａの減圧下で蒸発が行われる。蒸発器の温度は、例えば、９０～１２０℃が好ましい。塔頂部から留出した低沸点物を含む粗１，３－ブチレングリコール流が製品蒸留塔（製品塔）Ｆへ供給される。なお、前述したように、本開示の製造方法２では、脱アルカリ塔Ｅの塔頂部からの留出液（Ｅ－１に相当）を１，３－ブチレングリコール製品とすることができる。

[0078] なお、アルカリ反応器Ｄ及び脱アルカリ塔Ｅは、脱塩塔Ｂと脱高沸塔Ｃの間、脱水塔Ａと脱塩塔Ｂの間（この場合、脱塩塔は脱アルカリ塔を兼ねてもよい）、あるいは脱水塔Ａの前に設置してもよい。また、アルカリ反応器Ｄ

及び脱アルカリ塔Ｅを設けることなく、塩基を脱高沸塔仕込ラインに仕込んだり、脱水塔仕込ラインに仕込んだり、あるいは水添後の反応液に加える［その後、脱アルコール塔（脱低沸塔）に仕込む］ことで、アルカリ処理を行うこともできる。

[0079] 本開示の製造方法１では、製品蒸留工程で用いる製品塔Ｆにおいて、アセトアルデヒドの含有量が５００ｐｐｍ以下、クロトンアルデヒドの含有量が２００ｐｐｍ以下の１，３－ブチレングリコール仕込液を、還流比が０．１超の条件で蒸留し、仕込み段より上から低沸点成分が濃縮された液を留出させ（図１の「Ｘ－６」に相当する）、仕込み段より下から１，３－ブチレングリコールを抜き取る（図１の「Ｙ」に相当する）。抜き取られた１，３－ブチレングリコールは１，３－ブチレングリコール製品とすることができる。

[0080] 製品塔Ｆとしては、例えば、多孔板塔、泡鐘塔等を用いることができるが、スルーザー・パッキング、メラパック（共に住友重機械工業（株）の商品名）等を充填した圧損失の低い充填塔がより好ましい。これは、１，３－ブチレングリコールや微量に含まれる不純物は高温（例えば１５０℃以上）で熱分解し、着色成分である低沸点物が生成することから、蒸留温度を低くするためである。また、１，３－ブチレングリコールにかかる熱履歴（滞留時間）が長い場合も同様に影響が出るためである。従って、採用されるリボイラーはプロセス側流体の滞留時間が短いもの、例えば、自然流下型薄膜蒸発器、強制攪拌型薄膜蒸発器等の薄膜蒸発器が好ましい。

[0081] 製品塔Ｆの理論段数は、例えば１～１００段、好ましくは２～９０段、３～８０段、４～７０段、５～６０段、８～５０段又は１０～４０段であり、さらに好ましくは１５～３０段である。仕込液の供給位置は、塔頂部から下方に向かって、塔の高さの例えば１０～９０％、好ましくは２０～８０％、より好ましくは３０～７０％、さらに好ましくは４０～６０％の位置である。製品蒸留塔Ｆでの蒸留において、塔頂部の圧力（絶対圧）は、例えば２０ｋＰａ以下、好ましくは０．１～１０ｋＰａ、より好ましくは０．３～８ｋ

Ｐａ、さらに好ましくは０．５～５ｋＰａである。

[0082] 図１では、製品塔Ｆへの仕込みは、脱アルカリ塔Ｅの塔頂ベーパーをコンデンサーＥ－１で凝縮した液をフィードしているが、脱アルカリ塔Ｅからの塔頂ベーパーを直接製品塔Ｆへフィードしてもよい。

[0083] 製品塔Ｆへの仕込液（１，３－ブチレングリコール仕込液）中の１，３－ブチレングリコールの濃度は、例えば９０％以上、好ましくは９２％以上、より好ましくは９５％以上、さらに好ましくは９７％以上、９７．１％以上、９７．２％以上、９７．３％以上、９７．４％以上、９７．５％以上、９７．６％以上、９７．７％以上、９７．８％以上、９７．９％以上、９８％以上、９８．１％以上、９８．２％以上、９８．３％以上、９８．４％以上、９８．５％以上、９８．６％以上、９８．７％以上、９８．８％以上又は９８．９％以上であり、特に好ましくは９９％以上である。製品塔Ｆの理論段数、還流量、還流比が十分にあれば、製品塔Ｆへの仕込液中の１，３－ブチレングリコールの濃度が９０％未満であっても製品化は可能である。

[0084] 製品塔Ｆへの仕込液中の１，３－ブチレングリコールの濃度は、例えば、脱水塔Ａの蒸留条件を調整したり、脱水塔Ａの前に脱アルコール塔（脱低沸塔）を設け、その蒸留条件を調整したり、脱高沸塔Ｃの蒸留条件を調整することにより向上させることができる。例えば、前記脱アルコール塔（脱低沸塔）、脱水塔Ａ、及び／又は　脱高沸塔Ｃの還流比を上げたり、段数を増加させることにより、製品塔Ｆへの仕込液中の１，３－ブチレングリコールの純度を高くすることができる。

[0085] なお、上記製品塔Ｆへの仕込液中の１，３－ブチレングリコールの濃度は、下記条件のガスクロマトグラフィー分析における、全ピーク面積に対する１，３－ブチレングリコールのピークの面積の割合（面積％）である。

（ガスクロマトグラフィー分析の条件）

分析カラム：固定相がジメチルポリシロキサンであるカラム（膜厚１．０μｍ×長さ３０ｍ×内径０．２５ｍｍ）

昇温条件：５℃／分で８０℃から１２０℃まで昇温した後、２℃／分で１

６０℃まで昇温し２分保持する。さらに、１０℃／分で２３０℃まで昇温し、２３０℃で１８分保持する。

試料導入温度：２５０℃

キャリアガス：ヘリウム

カラムのガス流量：１ｍＬ／分

検出器及び検出温度：水素炎イオン化検出器（ＦＩＤ）、２８０℃

[0086] 本開示の製造方法１では、製品塔Ｆへの仕込液中のアセトアルデヒドの含有量を５００ｐｐｍ以下、クロトンアルデヒドの含有量を２００ｐｐｍ以下とする。製品塔Ｆへの仕込液中のアセトアルデヒドの含有量は、好ましくは２０５ｐｐｍ以下（例えば２００ｐｐｍ以下）、より好ましくは１５０ｐｐｍ以下、さらに好ましくは１２０ｐｐｍ以下、１００ｐｐｍ以下、９０ｐｐｍ以下、８０ｐｐｍ以下、７０ｐｐｍ以下、６０ｐｐｍ以下、５０ｐｐｍ以下、４０ｐｐｍ以下、３０ｐｐｍ以下、２０ｐｐｍ以下又は１０ｐｐｍ以下であり、特に好ましくは５ｐｐｍ以下であり、２ｐｐｍ未満であってもよい。製品塔Ｆへの仕込液中のクロトンアルデヒドの含有量は、好ましくは１５０ｐｐｍ以下、より好ましくは１３０ｐｐｍ以下、さらに好ましくは１１０ｐｐｍ以下、１００ｐｐｍ以下、８０ｐｐｍ以下、７０ｐｐｍ以下、６０ｐｐｍ以下、５０ｐｐｍ以下、４０ｐｐｍ以下、３０ｐｐｍ以下、２０ｐｐｍ以下、１０ｐｐｍ以下、５ｐｐｍ以下又は３ｐｐｍ以下であり、特に好ましくは２ｐｐｍ以下であり、１ｐｐｍ未満であってもよい。製品塔Ｆへの仕込液中のアセトアルデヒド含有量及びクロトンアルデヒド含有量は、例えば、製品塔Ｆの上流に脱アルコール塔（脱低沸塔）や脱水塔を設け、該脱アルコール塔（脱低沸塔）や脱水塔の蒸留条件を調整することにより低減できる。例えば、前記脱アルコール塔（脱低沸塔）や脱水塔の還流比や段数、留出率を増加させることにより、製品塔Ｆへの仕込液中のアセトアルデヒド含有量及びクロトンアルデヒド含有量を低下させることができる。また、製品塔Ｆへの仕込液中のアセトアルデヒド含有量及びクロトンアルデヒド含有量は、アルカリ反応工程において、反応温度を上げたり、滞留時間を長くしたり、

塩基の添加量を増やすことにより、製品塔Ｆへの仕込液中のアセトアルデヒド含有量及びクロトンアルデヒド含有量を低下させることができる。なお、製品塔Ｆへの仕込液中のアセトアルデヒド含有量及びクロトンアルデヒド含有量は、後述するように、ＧＣ－ＭＳ分析（ガスマス分析）により定量できる。

[0087] 本開示の製造方法１において、製品塔Ｆへの仕込液中の水の含有量は、例えば１．２重量％以下、好ましくは１．１重量％以下、より好ましくは１．０重量％以下、さらに好ましくは０．９５重量％以下、０．９重量％以下、０．８重量％以下、０．７重量％以下、０．６重量％以下、０．５重量％以下、０．４重量％以下、０．３重量％以下又は０．２重量％以下であり、特に好ましくは０．１重量％以下である。製品塔Ｆへの仕込液中の水の含有量は、前記脱水塔Ａの蒸留条件を調整することにより低減できる。例えば、前記脱水塔Ａの還流比や段数、留出率を増加させることにより、製品塔Ｆへの仕込液中の水の濃度を低下させることができる。なお、製品塔Ｆへの仕込液中の水の含有量は、カールフィッシャー水分測定器で定量できる。

[0088] 製品塔Ｆへの仕込液中の低沸点成分（水を除く）の含有量は、例えば１．８％以下、好ましくは１．６％以下、より好ましくは１．４％以下、さらに好ましくは１．２％以下、１．１％以下、１％以下、０．９％以下、０．８％以下、０．７％以下、０．６％以下、０．５％以下、０．４％以下、０．３％以下又は０．２％以下であり、特に好ましくは、０．１％以下である。製品塔Ｆへの仕込液中の水を除く低沸点成分（「低沸点物」とも言う）の含有量は、上記条件のガスクロマトグラフィー分析における、全ピーク面積に対する１，３－ブチレングリコールのピークより保持時間の短いピークのトータルの面積の割合（面積％）である。前記製品塔Ｆへの仕込液中の低沸点成分（水を除く）の含有量は、例えば、製品塔Ｆの上流に脱アルコール塔（脱低沸塔）を設け、該脱アルコール塔（脱低沸塔）の蒸留条件を調整することにより低減できる。例えば、前記脱アルコール塔（脱低沸塔）の還流比や段数や留出率を増加させることにより、製品塔Ｆへの仕込液中の低沸点成分

（水を除く）の濃度を低下させることができる。

[0089] 製品塔Ｆへの仕込液中の高沸点成分（水を除く）の含有量は、例えば１．８％以下、好ましくは１．６％以下、より好ましくは１．４％以下、さらに好ましくは１．２％以下、１．１％以下、１％以下、０．９％以下、０．８％以下、０．７％以下、０．６％以下、０．５％以下、０．４％以下、０．３％以下又は０．２％以下であり、特に好ましくは、０．１％以下である。製品塔Ｆへの仕込液中の水を除く高沸点成分（「高沸点物」又は「高沸物」とも言う）の含有量は、上記条件のガスクロマトグラフィー分析における、全ピーク面積に対する１，３－ブチレングリコールのピークより保持時間の長いピークのトータルの面積の割合（面積％）である。前記製品塔Ｆへの仕込液中の高沸点成分（水を除く）の含有量は、例えば、脱高沸塔の蒸留条件を調整することにより低減できる。例えば、前記脱高沸塔の還流比や段数や缶出率を増加させることにより、製品塔Ｆへの仕込液中の高沸点成分（水を除く）の濃度を低下させることができる。

[0090] 本開示の製造方法１では、製品塔Ｆにおける還流比［製品塔還流量／製品塔留出量（蒸留塔外への排出量）］を０．１よりも大きい値とする。前記還流比は、１，３－ブチレングリコール製品の初留点を高くするという観点から、好ましくは０．２以上、より好ましくは０．３以上、さらに好ましくは０．４以上、０．５以上、１以上、２以上、３以上、４以上、５以上、６以上、７以上、８以上、９以上、１０以上、２０以上又は５０以上であり、特に好ましくは４００以上（例えば５００以上）である。製品塔Ｆの還流比の上限は、エネルギーコストの点から、例えば７００又は１０００である。

[0091] 本開示の製造方法１において、製品塔Ｆの留出率は、１，３－ブチレングリコールの回収率を向上させる点から、例えば３０重量％未満、好ましくは２９重量％以下、より好ましくは２８重量％以下、さらに好ましくは２７重量％以下、２６重量％以下、２５重量％以下、２４重量％以下、２３重量％以下、２２重量％以下、２１重量％以下、２０重量％以下、１９重量％以下、１８重量％以下、１７重量％以下、１６重量％以下、１５重量％以下、１

２重量％以下、１０重量％以下、８重量％以下、５重量％以下、３重量％以下、２重量％以下、１重量％以下、０．８重量％以下又は０．６重量％以下であり、特に好ましくは０．４重量％以下である。なお、上記留出率とは、製品塔Ｆへの仕込量に対する製品塔Ｆの仕込段より上（例えば、塔頂部）から蒸留塔外に抜き出される液の量（後述する前工程へリサイクルする場合は、リサイクル量も含む）の割合（重量％）をいう。

[0092] 製品塔Ｆの仕込み段より上から抜き取られた低沸成分が濃縮された液（以下、「留出液」と称する場合がある）の少なくとも一部を製品蒸留工程より前の工程にリサイクルさせてもよい（図１の製品塔Ｆの右側に示す破線の矢印）。上記留出液の少なくとも一部を製品蒸留工程より前の工程にリサイクルさせることにより、１，３－ブチレングリコールの回収率を向上させることができる。

[0093] 上記製品蒸留工程より前の工程としては、例えば、脱水工程、脱アルコール工程（脱低沸工程）などが挙げられる。なお、脱アルコール工程（脱低沸工程）は前記脱水工程の前に設けることが好ましい。

[0094] 上記留出液の製品蒸留工程より前の工程へのリサイクル量は、留出液の量の範囲内で適宜選択できる。上記留出液の製品蒸留工程より前の工程へのリサイクル量は、製品塔Ｆへの仕込量に対して、例えば３０重量％未満である。また、上記留出液の製品蒸留工程より前の工程へのリサイクル量は、製品塔での１，３ＢＧ回収率及びプロセス全体を通しての収率を向上させるという観点から、製品塔Ｆへの仕込量に対して、例えば０．０１重量％以上、好ましくは０．０５重量％以上、さらに好ましくは０．１重量％以上、０．５重量％以上、１重量％以上、１．５重量％以上、２重量％以上、３重量％以上、４重量％以上、５重量％以上、７重量％以上又は１０重量％以上であり、特に好ましくは２０重量％以上である。

[0095] 本開示の製造方法１では、脱水塔Ａへの仕込液中のアセトアルデヒド含有量、クロトンアルデヒド含有量を特定の範囲とし、製品塔Ｆへの仕込液中のアセトアルデヒド及びクロトンアルデヒドの含有量を特定の値以下とし、製

品塔Ｆにおける還流比を特定の範囲とすることにより、過マンガン酸カリウム試験値が高く、低沸点成分及び高沸点成分の含有量が非常に少なく、初留点が高く乾点が低い高純度の１，３－ブチレングリコールを、一般に高い回収率で製造することができる。

[0096] 製品塔Ｆにおける１，３ＢＧの回収率は、例えば８０％超、好ましくは８５％以上、より好ましくは９０％以上、さらに好ましくは９５％以上、特に好ましくは９９％以上である。

[0097] なお、本明細書において、製品塔Ｆにおける１，３ＢＧの回収率は下記式により求めた値（％）である。

｛１－［留出液における１，３ＢＧのＧＣ面積％×（留出量(部)－リサイクル量(部)）］／（仕込液における１，３ＢＧのＧＣ面積％×仕込量(部)）｝×１００

なお、上述したように、低沸点物、高沸点物は水により加水分解されて１，３ＢＧが生成する場合がある一方、１，３ＢＧの重合により高沸点物が生成する場合もあるので、製品塔における物質収支は、必ずしもとれない場合がある。

[0098] ［１，３－ブチレングリコール製品］

本開示の１，３－ブチレングリコールの製造方法によれば、初留点が２０３℃より高く、過マンガン酸カリウム試験値（ＰＭＴ）が３０分以上である１，３－ブチレングリコール製品、初留点が２０３℃より高く、乾点が２０９℃以下である１，３－ブチレングリコール製品、さらには、初留点が２０３℃より高く、乾点が２０９℃以下であり、且つ、過マンガン酸カリウム試験値（ＰＭＴ）が３０分以上である１，３－ブチレングリコール製品を得ることができる。前記初留点は、好ましくは２０４℃以上、より好ましくは２０５℃以上、さらに好ましくは２０６℃以上又は２０７℃以上であり、特に好ましくは２０８℃以上である。前記過マンガン酸カリウム試験値（ＰＭＴ）は、より好ましくは３０分超（例えば３２分以上）、さらに好ましくは３５分以上（例えば４０分以上）、特に好ましくは５０分以上（とりわけ６０

分以上）である。

[0099] また、本開示の１，３－ブチレングリコールの製造方法によれば、上記特性に加え、さらに、下記条件のガスクロマトグラフィー分析（ＧＣ分析）において、１，３－ブチレングリコールのピークの面積率が９８．７％より高い１，３－ブチレングリコール製品を得ることができる。また、本開示の１，３－ブチレングリコールの製造方法によれば、上記特性に加え、さらに、１，３－ブチレングリコールのピークよりも保持時間が短いピークの総面積率が０．３％よりも低い１，３－ブチレングリコール製品を得ることができる。また、本開示の１，３－ブチレングリコールの製造方法によれば、上記特性に加え、さらに、１，３－ブチレングリコールのピークよりも保持時間が長いピークの総面積率が１．２％より低い１，３－ブチレングリコール製品を得ることができる。

（ガスクロマトグラフィー分析の条件）

分析カラム：固定相がジメチルポリシロキサンであるカラム（膜厚１．０μｍ×長さ３０ｍ×内径０．２５ｍｍ）

昇温条件：５℃／分で８０℃から１２０℃まで昇温した後、２℃／分で１６０℃まで昇温し２分保持する。さらに、１０℃／分で２３０℃まで昇温し、２３０℃で１８分保持する。

試料導入温度：２５０℃

キャリアガス：ヘリウム

カラムのガス流量：１ｍＬ／分

検出器及び検出温度：水素炎イオン化検出器（ＦＩＤ）、２８０℃

[0100] 上記１，３－ブチレングリコールのピークの面積率は、好ましくは９８．８％以上、より好ましくは９８．９％以上、さらに好ましくは９９％以上、９９．１％以上、９９．２％以上、９９．３％以上、９９．４％以上、９９．５％以上、９９．６％以上又は９９．７％以上であり、特に好ましくは９９．８％以上である。

[0101] 前記１，３－ブチレングリコールのピークよりも保持時間が短いピークの

総面積率は、好ましくは０．２８％以下、より好ましくは０．２５％以下、さらに好ましくは０．２３％以下、０．２％以下、０．１７％以下、０．１５％以下、０．１２％以下、０．１％以下、０．０７％以下、０．０４％以下、０．０３％以下、０．０２％以下、０．０１％以下又は０．００７％以下であり、特に好ましくは０．００５％以下（例えば０．００２％以下）である。

[0102] 前記１，３－ブチレングリコールのピークよりも保持時間が長いピークの総面積率は、好ましくは１％以下、より好ましくは０．９％以下、さらに好ましくは０．８％以下、０．７％以下、０．６％以下、０．５％以下、０．４％以下、０．３％以下又は０．２％以下であり、特に好ましくは０．１％以下である。

[0103] なお、本開示において、ピークの「面積率」とは、チャートに現れる全てのピークの面積の和に対する特定のピークの面積の割合（面積%）を意味するものである。また、全てのピークとは、例えば、１，３－ブチレングリコールのピークの相対保持時間を１．０としたとき、相対保持時間が７．８まで分析を継続して停止した場合に現れるピークの全てを意味する。

[0104] 本開示の１，３－ブチレングリコールの製造方法によれば、水の含有量が０．４重量%未満である１，３－ブチレングリコール製品を得ることができる。前記水の含有量は、好ましくは０．３重量%以下、より好ましくは０．２重量%以下、さらに好ましくは０．１重量%以下、０．０７重量%以下、０．０５重量%以下、０．０３重量%以下、０．０２重量%以下又は０．０１重量%以下であり、特に好ましくは０．００５重量%以下である。なお、水の含有量はカールフィッシャー水分分析装置により定量できる。

[0105] また、本開示の１，３－ブチレングリコールの製造方法によれば、アセトアルデヒドの含有量が２ｐｐｍ未満である１，３－ブチレングリコール製品を得ることができる。また、本開示の１，３－ブチレングリコールの製造方法によれば、クロトンアルデヒドの含有量が１．２ｐｐｍ未満である１，３－ブチレングリコール製品を得ることができる。１，３－ブチレングリコー

ル製品中のアセトアルデヒド含有量及びクロトンアルデヒド含有量は、ＧＣ－ＭＳ分析（ガスマス分析）、例えば下記条件のＧＣ－ＭＳ分析により定量できる。ＧＣ－ＭＳ分析では、非常に小さなピークでもすべて質量分析にかけ、各成分を定量する。特定の質量について分析するため、別の不純物がピークに重なっていても質量の異なる物質は検知されず、前記ＧＣ分析よりも感度が高い。本明細書において、ＧＣ－ＭＳ分析による各成分の含有量の単位「ｐｐｍ」は「重量ｐｐｍ」を意味する。

（ＧＣ－ＭＳ分析の条件）

分析カラム：固定相がジメチルポリシロキサンであるカラム（膜厚１．０μｍ×長さ３０ｍ×内径０．２５ｍｍ）

昇温条件：５℃／分で８０℃から１２０℃まで昇温した後、２℃／分で１６０℃まで昇温し２分保持する。さらに、１０℃／分で２３０℃まで昇温し、２３０℃で１８分保持する。

試料導入温度：２５０℃

キャリアガス：ヘリウム

カラムのガス流量：１ｍＬ／分

イオン源温度： ＥＩ ２３０℃、ＣＩ ２５０℃

Ｑポール温度：１５０℃

サンプル： そのまま分析に供する

[0106] 上記ＧＣ－ＭＳ分析の条件において、１，３－ブチレングリコールのピークの相対保持時間を１．０としたとき、アセトアルデヒドのピークの相対保持時間は０．３～０．５であり、クロトンアルデヒドのピークの相対保持時間は０．３～０．５である。

[0107] 本開示の製造方法で得られる１，３－ブチレングリコール製品中のアセトアルデヒド含有量は、より好ましくは１．８ｐｐｍ以下、さらに好ましくは１．７ｐｐｍ以下、１．５ｐｐｍ以下、１．４ｐｐｎ以下、１．３ｐｐｍ以下、１．２ｐｐｍ以下、１．１ｐｐｍ以下、１．０ｐｐｍ以下、０．９ｐｐｍ以下、０．８ｐｐｍ以下、０．７ｐｐｍ以下、０．６ｐｐｍ以下又は０．

５ｐｐｍ以下であり、特に好ましくは０．３ｐｐｍ以下（例えば０．２ｐｐｍ以下）である。また、本開示の製造方法で得られる１，３－ブチレングリコール製品中のクロトンアルデヒド含有量は、より好ましくは１．０ｐｐｍ以下、さらに好ましくは０．９ｐｐｍ以下、０．８ｐｐｍ以下、０．７ｐｐｍ以下、０．６ｐｐｍ以下、０．５ｐｐｍ以下、０．４ｐｐｍ以下又は０．３ｐｐｍ以下であり、特に好ましくは０．２ｐｐｍ以下（例えば０．１ｐｐｍ以下）である。

[0108] このように、本開示の１，３－ブチレングリコールの製造方法によれば、初留点及び乾点に優れた、さらには、過マンガン酸カリウム試験値の大きい、１，３－ブチレングリコールのピークの面積率が高い、前記１，３－ブチレングリコールのピークよりも保持時間が短いピークの総面積率が低い、前記１，３－ブチレングリコールのピークよりも保持時間が長いピークの総面積率が低い、アセトアルデヒドの含有量の少ない、クロトンアルデヒドの含有量の少ない、高純度で高品質の１，３－ブチレングリコール製品を得ることができる。

[0109] ［保湿剤及び化粧料］

そのため、本開示の製造方法により得られる１，３－ブチレングリコール製品は、保湿剤、化粧料の原料として好適に使用できる。前記保湿剤は、上記の１，３－ブチレングリコール製品以外の成分、例えば、上記の１，３－ブチレングリコール製品以外の保湿剤成分などを含んでいてもよい。このような保湿剤において、上記の１，３－ブチレングリコール製品の含有量は、例えば１０重量％以上、好ましくは３０重量％以上、より好ましくは５０重量％以上、さらに好ましくは８０重量％以上、特に好ましくは９０重量％以上であり、上記の１，３－ブチレングリコール製品のみで構成されていてもよい。

[0110] 前記化粧料における上記１，３－ブチレングリコール製品の配合量は、化粧品の種類や形態に応じて、保湿性能が発揮できる量であればよい。このような化粧料における上記１，３－ブチレングリコール製品の配合量は、例え

ば０．０１～４０重量％、好ましくは０．１～３０重量％、より好ましくは０．２～２０重量％、さらに好ましくは０．５～１５重量％、特に好ましくは１～１０重量％である。

[0111] 前記化粧料は、上記１，３－ブチレングリコール製品以外に、例えば、他の保湿剤；植物油、炭化水素油、高級脂肪酸、高級アルコール、シリコーンなどの油剤；アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン界面活性剤などの界面活性剤；防腐剤、金属イオン封鎖剤、増粘剤、粉体、紫外線吸収剤、紫外線遮断剤、香料、ｐＨ調整剤；ビタミン剤、皮膚賦活剤、血行促進剤、美白剤、抗菌剤、抗炎症剤などの薬効成分や生理活性成分などを含んでいてもよい。

[0112] 前記化粧料は、化粧水、乳液、クリーム、ジェル、パック、マスク等の皮膚化粧料、シャンプー、リンス、育毛剤等の頭髪化粧料とすることができる。また、日焼け止め化粧料、メイクアップ化粧料などであってもよい。また、医療用成分を配合した医薬品、医薬部外品とすることもできる。この化粧料は、それ自体周知の方法を利用することにより製造できる。

[0113] なお、本明細書に開示された各々の態様は、本明細書に開示された他のいかなる特徴とも組み合わせることができる。また、各実施形態における各構成及びそれらの組み合わせ等は、一例であって、本開示の主旨から逸脱しない範囲内で、適宜、構成の付加、省略、及びその他の変更が可能である。本開示は、実施形態によって限定されることはなく、クレームの範囲によってのみ限定される。

実施例

[0114] 以下、実施例により本開示をさらに具体的に説明するが、本開示はこれらの実施例によって限定されるものでない。なお、実施例で用いている「部」は、特別の説明が無い限り「重量部」を意味する。ガスクロマトグラフィー分析（ＧＣ分析）、初留点の測定、水分の測定は後述の方法により行った。

[0115] ［実施例１］

図１を用いて１，３－ブチレングリコールの製造方法を説明する。

原料として３０重量％の水を含むアセトアルドール溶液１００部（アセトアルドール６９部と水２９部の混合溶液、低沸、高沸不純物を合計２部含む、Ｎａ塩は０．１部未満）に対し、水素１０部を液相水素還元用反応器に仕込み、触媒としてラネーニッケルを１５部加え、該反応器を１２０℃、１０ＭＰａ（ゲージ圧）に保持して液相水素還元を行った。反応後の液は触媒を分離した後、苛性ソーダで中和し、低沸不純物、水を含有する粗１，３－ブチレングリコール（１）を得た。

[0116] なお、原料として用いた３０重量％の水を含むアセトアルドール溶液は、アセトアルデヒドと水を、１００重量ｐｐｍのＮａＯＨ存在下に３０℃、滞留時間１０時間で撹拌して、アセトアルデヒドを２量化させることにより製造した［アセトアルデヒド重合工程（アセトアルデヒドのアルドール縮合工程）］。

[0117] 粗１，３－ブチレングリコール（１）（図１中における「Ｘ－１」に相当）を脱水塔Ａに仕込んだ。脱水塔Ａへの仕込液中の１，３－ブチレングリコールの濃度は５６重量％、水の濃度は４０重量％、アセトアルデヒド（ＡＤ）の含有量は１３０ｐｐｍ、クロトンアルデヒド（ＣＲ）の含有量は８９ｐｐｍ、後述のＧＣ分析において１，３－ブチレングリコールよりも保持時間（リテンションタイム；ＲＴ）の短い不純物ピークの総面積率は３％、１，３－ブチレングリコールのピークよりも保持時間が長い不純物ピークの総面積率は１％であった。脱水塔Ａでは、塔頂圧力１０ｋＰａ（絶対圧）、還流比０．０５の条件で蒸留し、塔頂部より水を抜き出し、仕込液量１００部に対して４３部（留出量）を系外に排出除去した（図１中における「Ｘ－２」に相当）。塔底部より、１，３－ブチレングリコールの濃度が９６．９ＧＣ面積％、水が０．９重量％、後述のＧＣ分析において１，３－ブチレングリコールよりも保持時間の短い不純物ピークの総面積率が０．８％、１，３－ブチレングリコールのピークよりも保持時間が長いピークの総面積率が２．３％、アセトアルデヒドの含有量が１８ｐｐｍ、クロトンアルデヒドの含有量が１７ｐｐｍである粗１，３－ブチレングリコール（２）が得られた。

[0118] 次に、粗１，３－ブチレングリコール（２）を脱塩塔Ｂに仕込んだ。脱塩塔Ｂでは、塔底部より、塩、高沸点物、及び１，３－ブチレングリコールの一部が蒸発残分として排出された（図１中における「Ｘ－３」に相当）。蒸発残分の排出量は、仕込液量１００部に対して５部であった。一方、塔頂部からは、１，３－ブチレングリコール、低沸点物、及び高沸点物の一部を含む粗１，３－ブチレングリコール（３）が得られた。

[0119] 次に、粗１，３－ブチレングリコール（３）を脱高沸塔Ｃに仕込んだ。脱高沸塔Ｃでは、塔頂圧力５ｋＰａ（絶対圧）、還流比０．０５の条件で蒸留し、塔底部から、高沸点物及び１，３－ブチレングリコールの一部が排出された（図１中における「Ｘ－４」に相当）。塔底排出量は、仕込液量１００部に対して２０部であった。一方、塔頂部からは、低沸点物を含む粗１，３－ブチレングリコール（４）が留出液として８０部得られた。

[0120] 次に、粗１，３－ブチレングリコール（４）をアルカリ反応器Ｄに仕込んだ。この際、仕込液に対する苛性ソーダの濃度が０．１重量％となるように、２０重量％苛性ソーダ水溶液を添加した。アルカリ反応器Ｄでの反応温度を１２０℃に維持し、滞留時間２０分で反応を行った。

[0121] 次に、アルカリ反応器Ｄから出た反応粗液を脱アルカリ塔Ｅに仕込んだ。脱アルカリ塔Ｅでは、塔底部から、苛性ソーダ、高沸点物、及び１，３－ブチレングリコールの一部が排出された（図１中における「Ｘ－５」に相当）。塔底排出量は、仕込液量１００部に対して１０部であった。一方、塔頂部からは、１，３－ブチレングリコール及び低沸点物を含む粗１，３－ブチレングリコール（５）が９０部得られた。１，３－ブチレングリコール及び低沸点物を含む粗１，３－ブチレングリコール（５）について、水分の測定、ＧＣ分析及びＧＣ－ＭＳ分析を行った結果、水分濃度は１．１重量％、１，３－ブチレングリコールの面積率は９９％、１，３－ブチレングリコールよりも保持時間の短い不純物ピークの総面積率は０．４％、１，３－ブチレングリコールよりも保持時間の長い不純物ピークの総面積率は０．６％、アセトアルデヒドの含有量は２１ｐｐｍ、クロトンアルデヒドの含有量は１０ｐ

ｐｍであった。

[0122] 次に、粗１，３－ブチレングリコール（５）を製品塔Ｆへ仕込んだ。製品塔Ｆでは、仕込液量１００部に対して、塔頂部から低沸点物及び１，３－ブチレングリコールの一部が１０部留出され（図１中における「Ｘ－６」に相当）、全量系外に排出した。その際の還流比（還流量／留出量）を０．５で運転し、塔底部からは１，３－ブチレングリコール製品が９０部得られた（留出量は１０部）（図１中における「Ｙ」に相当）。

[0123] 得られた１，３－ブチレングリコール製品について、初留点の測定、水分の測定、ＧＣ分析及びＧＣ－ＭＳ分析を行った結果、初留点は２０３．３℃、乾点は２０９℃、水分濃度は０．２重量％、１，３－ブチレングリコールの面積率は９９．２％、１，３－ブチレングリコールよりも保持時間の短い不純物ピークの総面積率は０．０８％、１，３－ブチレングリコールよりも保持時間の長い不純物ピークの総面積率は０．７％、アセトアルデヒドの含有量は１．６ｐｐｍ、クロトンアルデヒドの含有量は１．０ｐｐｍであった。また、過マンガン酸カリウム試験値は３５分であった。製品塔Ｆでの１，３－ブチレングリコール回収率は９０％であった。

[0124] ［実施例２］

脱水塔Ａの還流比を１０に変更した以外は、実施例１と同様の操作を行った。製品塔Ｆの塔底部から１，３－ブチレングリコール製品を得た。なお、脱水塔Ａの条件変更により、脱水塔缶出組成が変化し、脱高沸塔Ｃ、製品塔Ｆの仕込液組成がそれぞれ変化した結果、製品の品質が変化した。

得られた１，３－ブチレングリコール製品について、初留点の測定、水分の測定、ＧＣ分析及びＧＣ－ＭＳ分析を行った結果、初留点は２０６．５℃、乾点は２０８．９℃、水分濃度は０．１重量％、１，３－ブチレングリコールの面積率は９９．２％、１，３－ブチレングリコールよりも保持時間の短い不純物ピークの総面積率は０．０６％、１，３－ブチレングリコールよりも保持時間の長い不純物ピークの総面積率は０．７％、アセトアルデヒドの含有量は０．８ｐｐｍ、クロトンアルデヒドの含有量は０．８ｐｐｍであ

った。また、過マンガン酸カリウム試験値は４５分であった。製品塔Ｆでの１，３－ブチレングリコール回収率は９０％であった。

[0125] ［実施例３～２８］

表１～表３に示す条件により脱水塔Ａ、脱高沸塔Ｃ及び製品塔Ｆの運転を行った。なお、実施例４～２２、２４～２６では、製品塔Ｆの留出液を水素還元用反応器に全量リサイクルした。実施例２３及び２８では、製品塔Ｆは用いず、脱アルカリ塔Ｅ（仕込み位置より上の空間部にデミスターを設置）の塔頂留出液を１，３－ブチレングリコール製品とした。その際、アルカリ反応器Ｄでの苛性ソーダ水溶液の濃度を１．５倍とし、苛性ソーダ水溶液の添加量を実施例１の半分とすることで、アルカリ処理による水分上昇を極力避けた。なお、苛性ソーダ水溶液のアルカリ濃度が高すぎると、結晶が析出するため、４０℃以上に加熱するのが好ましい。表３において、実施例２３及び２８の「製品塔Ｆ缶出」の欄には、脱アルカリ塔Ｅの塔頂留出液の組成及び物性が記載されている。なお、実施例１６では、脱高沸塔缶出液１０部の内、８部を水添工程にリサイクルし、２部を系外に排出した。また、実施例２５では、水素添加反応の圧力を７ＭＰａＧ（ゲージ圧）に下げた。そのため、脱水塔仕込液中のアセトアルデヒド含有量及びクロトンアルデヒド含有量が高い。実施例２６では、水素添加反応の圧力を４０ＭＰａＧ（ゲージ圧）に上げた（残りの条件は実施例１８と同様である）。

[0126] ［比較例１］

脱水塔Ａの還流比を０．０３、留出量を４２部に変更し、脱高沸塔Ｃの還流比を０．０２、製品塔Ｆの還流比を０．０５、留出量を２０部に変更した以外は、実施例１と同様の方法により、製品塔Ｆの塔底部から１，３－ブチレングリコール製品８０部を得た。得られた１，３－ブチレングリコール製品の初留点は１９３．１℃、乾点は２１０．２℃、水分濃度は０．６重量％、１，３－ブチレングリコールの面積率は９８．２％、１，３－ブチレングリコールよりも保持時間の短い不純物ピークの総面積率は０．３％、１，３－ブチレングリコールよりも保持時間の長い不純物ピークの総面積率は１．

５％、アセトアルデヒドの含有量は５ｐｐｍ、クロトンアルデヒドの含有量は４ｐｐｍであった。また、過マンガン酸カリウム試験値は０分であった。製品塔Ｆでの１，３－ブチレングリコール回収率は８１％であった。

[0127] ［比較例２］

脱水塔Ａの仕込組成を変更し、還流比を０．０３、留出量を３２部に変更し、脱高沸塔Ｃの還流比を０．０２、製品塔Ｆの還流比を０．０５、留出量を２０部に変更した以外は、実施例１と同様の方法により、製品塔Ｆの塔底部から１，３－ブチレングリコール製品８０部を得た。得られた１，３－ブチレングリコール製品の初留点は１９８．９℃、乾点は２１０．１℃、水分濃度は０．４重量％、１，３－ブチレングリコールの面積率は９８．５％、１，３－ブチレングリコールよりも保持時間の短い不純物ピークの総面積率は０．１％、１，３－ブチレングリコールよりも保持時間の長い不純物ピークの総面積率は１．４％、アセトアルデヒドの含有量は４ｐｐｍ、クロトンアルデヒドの含有量は２ｐｐｍであった。また、過マンガン酸カリウム試験値は５分であった。製品塔Ｆでの１，３－ブチレングリコール回収率は８０％であった。

[0128] ［比較例３］

脱水塔Ａの仕込組成を変更し、還流比を０．０３、留出量を３２部に変更し、脱高沸塔Ｃの還流比を０．０２、製品塔Ｆの還流比を０．０５、留出量を３０部に変更した以外は、実施例１と同様の方法により、製品塔Ｆの塔底部から１，３－ブチレングリコール製品７０部を得た。得られた１，３－ブチレングリコール製品の初留点は２０３．０℃、乾点は２１０．２℃、水分濃度は０．２重量％、１，３－ブチレングリコールの面積率は９８．４％、１，３－ブチレングリコールよりも保持時間の短い不純物ピークの総面積率は０．１％、１，３－ブチレングリコールよりも保持時間の長い不純物ピークの総面積率は１．５％、アセトアルデヒドの含有量は２ｐｐｍ、クロトンアルデヒドの含有量は１．４ｐｐｍであった。また、過マンガン酸カリウム試験値は３０分であった。製品塔Ｆでの１，３－ブチレングリコール回収率

は７０％であった。

[0129] ［比較例４］

脱水塔Ａの仕込組成を変更し、還流比を０．０３、留出量を２３部に変更し、脱高沸塔Ｃの還流比を０．０２、製品塔Ｆの還流比を０．１、留出量を２０部に変更した以外は、実施例１と同様の方法により、製品塔Ｆの塔底部から１，３－ブチレングリコール製品８０部を得た。得られた１，３－ブチレングリコール製品の初留点は２０３．１℃、乾点は２０９．５℃、水分濃度は０．２重量％、１，３－ブチレングリコールの面積率は９８．８％、１，３－ブチレングリコールよりも保持時間の短い不純物ピークの総面積率は０．１％、１，３－ブチレングリコールよりも保持時間の長い不純物ピークの総面積率は１．１％、アセトアルデヒドの含有量は２ｐｐｍ、クロトンアルデヒドの含有量は１．４ｐｐｍであった。また、過マンガン酸カリウム試験値は３０分であった。製品塔Ｆでの１，３－ブチレングリコール回収率は８０％であった。

[0130] ［ガスクロマトグラフィー分析］

以下の条件で、対象となる１，３－ブチレングリコール製品のガスクロマトグラフィー分析を行った。

（ガスクロマトグラフィー分析の条件）

分析装置：島津　ＧＣ２０１０

分析カラム：固定相がジメチルポリシロキサンであるカラム（膜厚１．０μｍ×長さ３０ｍ×内径０．２５ｍｍ）（「Ａｇｉｌｅｎｔ　Ｊ＆Ｗ　ＧＣカラム　－　ＤＢ－１」、アジレント・テクノロジー株式会社製）

昇温条件：５℃／分で８０℃から１２０℃まで昇温した後、２℃／分で１６０℃まで昇温し２分保持する。さらに、１０℃／分で２３０℃まで昇温し、２３０℃で１８分保持する。

試料導入及び温度：スプリット試料導入法、２５０℃

スプリットのガス流量及びキャリアガス：２３ｍＬ／分、ヘリウム

カラムのガス流量及びキャリアガス：１ｍＬ／分、ヘリウム

検出器及び温度：水素炎イオン化検出器（ＦＩＤ）、２８０℃

注入試料：０．２μＬの８０重量％１，３－ブチレングリコール製品水溶液

[0131] ［初留点及び乾点の測定］

ＪＩＳ　Ｋ２２５４「石油製品－蒸留試験方法」の常圧蒸留試験方法に規定される試験方法に従って行った。

[0132] ［水分の測定］

カールフィッシャー水分測定装置により行った。

[0133] ［ＧＣ－ＭＳ分析］

分析装置：　Ａｇｉｌｅｎｔ　６８９０Ａ－ＧＣ／５９７３Ａ－ＭＳＤ

分析カラム：固定相がジメチルポリシロキサンであるカラム（膜厚１．０μｍ×長さ３０ｍ×内径０．２５ｍｍ）

昇温条件：５℃／分で８０℃から１２０℃まで昇温した後、２℃／分で１６０℃まで昇温し２分保持する。さらに、１０℃／分で２３０℃まで昇温し、２３０℃で１８分保持する。

試料導入温度：２５０℃

キャリアガス：ヘリウム

カラムのガス流量：１ｍＬ／分

イオン源温度：　ＥＩ　２３０℃、ＣＩ　２５０℃

Ｑポール温度：１５０℃

サンプル：　そのまま分析に供する

[0134] ［過マンガン酸カリウム試験］

本明細書において、過マンガン酸カリウム試験値（ＰＭＴ）は、ＪＩＳ　Ｋ１３５１（１９９３）の目視比色法の手順に準じて測定した値である。

[0135] ［結果の考察］

上記比較例と実施例の結果を表１～表３に示す。

[0136]

[表1]

表1

		比較例1	比較例2	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
脱水塔A仕込み	部	100	100	100	←	←	100	←	←	←	←	←	←
	1,3BG GC面積%	56	66	76	←	←	66	←	←	←	←	←	←
	水 wt%	40	30	20	←	←	30	←	←	←	←	←	←
	AD ppm	130	145	155	←	←	145	←	←	←	←	←	←
	CR ppm	89	110	117	←	←	110	←	←	←	←	←	←
	低沸物 GC面積%	3	3	3	←	←	3	←	←	←	←	←	←
	高沸物 GC面積%	1	1	1	←	←	1	←	←	←	←	←	←
脱水塔A還流比		0.03	0.03	0.03	←	10	0.2	1	2	2	2	10	20
脱水塔A留出	部	42	32	23	←	43	33	33	33	33	33	33	33
1,3BG回収率	%	99.3	99.8	99.8	←	99.6	99.9	99.9以上	99.9以上	99.9以上	99.9以上	99.9以上	99.9以上
脱高沸塔C仕込み	部	100	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
	1,3BG GC面積%	96.5	97.2	97.8	←	←	98.2	98.3	98.3	98.3	98.3	98.3	98.4
	水 wt%	1.3	1.2	0.8	←	10	0.5	0.1	0.09	0.09	0.09	0.03	0.02
	AD ppm	71	55	47	←	10	41	19	14	14	14	6	4
	CR ppm	49	40	29	←	10	33	14	12	12	12	6	3
	低沸物 GC面積%	1.7	1.3	0.9	←	←	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1
	高沸物 GC面積%	1.8	1.5	1.3	←	←	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
脱高沸塔C	還流比	0.02	0.02	0.02	0.02	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	留出抜き取り 部	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	缶出抜き取り 部	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	リサイクル	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
	1,3BG回収率 %	81	81	82	81	81	81	81	80	81	81	81	81
製品塔F仕込み	部	100	100	100	←	100	100	←	←	←	←	←	←
	1,3BG GC面積%	97.7	98.1	99.0	99.1	99.2	99.2	99.3	97.8	99.3	99.3	99.3	99.5
	水 wt%	1.4	1.3	1.1	0.3	0.3	0.6	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.04
	AD ppm	48	41	21	10	10	31	18	11	12	10	3	0.3
	CR ppm	21	13	10	7	7	14	6	3	3	3	2	0.2未満
	低沸物 GC面積%	1.1	0.8	0.7	0.4	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	1	0.1未満
	高沸物 GC面積%	1.2	1.1	0.8	0.6	0.5	0.5	0.5	2	0.5	0.5	2	0.02
製品塔F還流比		0.05	0.05	0.1	0.1	1	10	10	1	1	1	1	0.5
製品塔F留出	部	20	20	20	10	10	10	10	1	1	1	1	0.5
	リサイクル	無し	無し	無し	無し	無し	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り
製品塔F缶出（製品）	部	80	80	70	90	99	90	90	99	99	99	99	99
	1,3BG GC面積%	98.2	98.5	98.4	99.2	99.5	99.4	99.4	99.4	99.5	99.6	99.4	99.5
	水 wt%	0.6	0.4	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.003	0.002	0.05	0.04
	AD ppm	5	4	2	0.8	1.1	2	1.2	1.1	0.2	0.2未満	0.3	0.2未満
	CR ppm	4	2	1.4	0.8	0.8	1.1	0.8	0.7	0.1	0.1未満	0.2	0.1未満
	低沸物 GC面積%	0.3	0.1	0.1	0.06	0.05	0.04	0.03	0.07	0.005	0.003	0.06	0.02
	高沸物 GC面積%	1.5	1.4	1.1	0.7	0.5	0.6	0.6	0.5	0.5	0.4	0.5	0.5
	初留点 ℃	193.1	198.9	203.1	206.5	206.6	203.5	206.6	206.8	208.2	208.4	207.3	207.2
	乾点 ℃	210.2	210.1	209.5	208.9	208.7	208.9	208.9	208.8	208.8	208.7	208.8	208.8
	PMT 分	0	5	30	45	40	35	40	40	55	55	45	55
	1,3BG回収率 %	81	80	80	90	99以上	99以上	99以上	99以上	99以上	99以上	99以上	99以上

[0137]

[表2]

表2

		実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21
脱水塔A仕込み	部	100	←	←	100	←	←	←	←	←	←	←
	1,3BG GC面積%	76	←	←	66	←	←	←	←	←	←	←
	水 wt%	20	←	←	30	←	←	←	←	←	←	←
	AD ppm	155	←	←	145	←	←	←	←	←	←	←
	CR ppm	117	←	←	110	←	←	←	←	←	←	←
	低沸物 GC面積%	3	←	←	3	←	←	←	←	←	←	←
	高沸物 GC面積%	1	←	←	1	←	1.2	←	1	1	1	1
脱水塔A還流比		0.2	1	20	1	1	1	1	1	1	1	1
脱水塔A留出	部	23	23	23	33	33	33	33	33	33	33	33
1,3BG回収率	%	99.8	99.9以上	99.9以上	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8
脱高沸塔C仕込み	部	100	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
	1,3BG GC面積%	98.4	98.5	98.6	98.3	←	98.1	98.3	98.5	98.6	98.3	98.3
	水 wt%	0.1	0.09	0.01	0.1	←	0.1	0.1	0.1	0.01	0.1	0.1
	AD ppm	33	16	2	20	←	20	20	16	2	20	20
	CR ppm	22	9	1	12	←	13	12	9	1	12	12
	低沸物 GC面積%	0.3	0.2	0.1	0.2	←	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.2
	高沸物 GC面積%	1.3	1.3	1.3	1.5	←	1.7	1.5	1.3	1.3	1.5	1.5
脱高沸塔C	還流比	0.05	0.05	0.05	0.1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.05	0.5	0.5
	留出抜き取り 部	80	80	80	90	90	90	95	95	80	95	95
	缶出抜き取り 部	20	20	20	10	10	10	5	5	20	5	5
	リサイクル	無し	無し	無し	無し	無し	有り	無し	無し	無し	無し	無し
	1,3BG回収率 %	81	81	81	91	91	99.9以上	96	96	96	96	96
製品塔F仕込み	部	100	←	←	100	100	100	100	100	100	100	100
	1,3BG GC面積%	99.3	99.4	99.5	99.4	99.6	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5
	水 wt%	0.3	0.1	0.1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	AD ppm	24	13	1	11	10	12	11	11	11	11	11
	CR ppm	15	6	1	6	7	7	6	6	6	6	6
	低沸物 GC面積%	0.3	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	高沸物 GC面積%	0.4	0.4	0.4	0.4	0.2	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2
製品塔F還流比		1	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1
製品塔F留出	部	10	1	1	10	10	10	10	10	10	10	10
	リサイクル	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り	有り
製品塔F缶出（製品）	部	90	99	99	90	90	90	90	90	90	90	90
	1,3BG GC面積%	99.4	99.4	99.6	99.5	99.8	99.6	99.6	99.9	99.9	99.9	99.9
	水 wt%	0.06	0.05	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	AD ppm	1.7	1.1	0.2未満	1.0	0.8	0.9	1.0	1.0	1.0	0.9	0.8
	CR ppm	1.1	0.9	0.1未満	0.8	0.7	0.7	0.5	0.5	0.4	0.4	0.3
	低沸物 GC面積%	0.09	0.07	0.05	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.09	0.01	0.02
	高沸物 GC面積%	0.5	0.5	0.4	0.5	0.2	0.4	0.4	0.1	0.09	0.08	0.07
	初留点 ℃	207.3	207.5	207.2	207.5	207.5	207.4	207.5	207.4	207.5	207.6	207.6
	乾点 ℃	208.9	208.9	208.8	208.8	208.6	208.8	208.8	208.6	208.5	208.5	208.3
	PMT 分	35	40	55	40	45	40	40	40	40	45	45
	1,3BG回収率 %	90	99以上	99以上	99.9以上	99.9以上	99.9以上	99.9以上	99.9以上	99.9以上	99.9以上	99.9以上

[0138]

[表3]

表3

		実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28
脱水塔A仕込み	部	100	100	100	100	100	100	100
	1,3BG GC面積%	56	76	9	66	69	56	76
	水 wt%	40	20	90	30	30	40	20
	AD ppm	130	155	85	970	3	130	155
	CR ppm	89	117	71	390	1	89	117
	低沸物 GC面積%	3	3	0.4	3	1	3	3
	高沸物 GC面積%	1	1	0.1	1	1	1	1
脱水塔A還流比		0.05	20	2	0.2	1	0.03	20
脱水塔A留出	部	42	23	91	33	32	42	23
1,3BG回収率	%	99.3	99.9以上	99.0	99.9以上	99.9以上	99.3	99.9以上
脱高沸塔C仕込み	部	100	100	100	100	100	100	100
	1,3BG GC面積%	97.3	98.6	97.4	98.1	99.1	96.5	98.6
	水 wt%	1.0	0.01	3	0.5	0.1	1.3	0.01
	AD ppm	21	2	10	259	0.3	71	2
	CR ppm	20	1	4	139	0.2	49	1
	低沸物 GC面積%	0.9	0.1	1.2	0.4	0.1	1.7	0.1
	高沸物 GC面積%	1.8	1.3	1.4	1.5	0.8	1.8	1.3
脱高沸塔C	還流比	0.1	1	1	0.05	1	0.02	0.1
	留出抜き取り 部	90	90	90	80	95	80	90
	缶出抜き取り 部	10	10	10	20	5	20	10
	リサイクル	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
	1,3BG回収率 %	92	91	91	81	96	81	91
製品塔F仕込み	部	100	—	—	100	100	100	—
	1,3BG GC面積%	99.2	—	98.6	99.2	99.7	97.7	—
	水 wt%	1	—	3.2	0.7	0.3	1.4	—
	AD ppm	19	—	8	223	0.3	48	—
	CR ppm	10	—	3	119	0.2	21	—
	低沸物 GC面積%	0.4	—	0.9	0.3	0.1	1.1	—
	高沸物 GC面積%	0.4	—	0.5	0.5	0.2	1.2	—
製品塔F還流比		5	—	10	10	1	0.5	—
製品塔F留出	部	10	—	10	10	10	20	—
	リサイクル	有り	—	有り	有り	有り	無し	—
製品塔F缶出（製品）	部	90	—	90	90	90	80	—
	1,3BG GC面積%	99.4	99.5	99.4	99.4	99.8	98.2	99.4
	水 wt%	0.09	0.09	0.1	0.02	0.05	0.2	0.09
	AD ppm	1.0	1.6	0.3	1.3	0.2未満	1.5	1.6
	CR ppm	0.3	1.1	0.2	1.2	0.1未満	1.1	1.0
	低沸物 GC面積%	0.08	0.1	0.02	0.005	0.01	0.3	0.1
	高沸物 GC面積%	0.5	0.4	0.6	0.6	0.2	1.5	0.5
	初留点 °C	207.0	206.9	206.7	207.9	207.6	203.4	206.9
	乾点 °C	208.8	208.7	208.9	208.9	208.5	209.0	208.8
	PMT 分	40	35	50	35	65	35	35
	1,3BG回収率 %	99.9以上	—	99.9以上	99以上	99.9以上	81	—

[0139] 比較例１～４より、脱水塔仕込み組成を変化させても、各蒸留塔の還流比、留出量が低い場合は、製品品質は良くない。比較例３，４は、製品塔の留出系外排出量を多くするか、脱水塔仕込み水分を低下したケースで、初留点、ＰＭＴは充足しているが、乾点が高い。また、１，３ＢＧの回収率も低く、経済的ではない。なお、脱水塔でのアセトアルデヒド及びクロトンアルデヒドの分離は、通常の場合よりも分離しにくいようであり、塔内でアセトアルデヒド及びクロトンアルデヒドが生成している可能性がある。

[0140] 比較例１と実施例１、２７より、脱水塔仕込み組成を同じにし、脱水塔、脱高沸塔及び製品塔のうち少なくとも製品塔の還流比を特定の値以上とすれば、初留点、ＰＭＴ、乾点を同時に満足させ、脱水塔、脱高沸塔、製品塔の１，３ＢＧ回収率も、許容できるレベルで高い値に維持できることが分かる。

[0141] 実施例１，２より、脱水塔の還流比を特定の値以上に上げことで、水、ア

セトアルデヒド、クロトンアルデヒドの含有量が低下し、特に初留点、ＰＭＴが向上することが分かる。

[0142] 実施例２，３に示されるように、製品塔の還流比を特定の値以上に上げ、留出量を低下させると、留出量低下による低沸不純物の増加を、還流比増加による低沸不純物分離向上とが相殺し、製品品質を変えずに、製品塔１，３ＢＧ回収率を向上させることができる。

[0143] 比較例２と実施例４、比較例４と実施例１１より、脱水塔仕込み組成が同じで、脱水塔脱高沸塔、製品塔の蒸留条件を本開示で規定する範囲にすることで、品質が向上することが分かる。

[0144] 実施例４、５より、脱水塔の還流比をさらに上げることで、初留点、ＰＭＴがより向上することが分かる。

[0145] 実施例５，６より、脱水塔の還流比を上げ、製品塔の留出量を下げると、初留点は低下したが、スペック内であり、１，３ＢＧ回収率は向上する。

[0146] 実施例６～８より、製品塔還流比を極端に向上させると、初留点、ＰＭＴは、極限まで向上する。ただ、還流比５００程度となると、品質は頭打ちに近くなることが分かる。

[0147] 実施例６、９、１０より、脱水塔還流比増加で初留点、ＰＭＴが向上することが分かる。ただし、脱水塔と製品塔の間に、アルカリ水溶液での処理をする場合は、この工程で水分が上昇するため、脱水塔での極端な水分除去は、大きな意味がなくなることから、脱水塔での還流比はあまり高くしなくてよい。ただ、アルカリ反応器は脱水塔の上流に変更できるため、その場合は、脱水塔の還流比をある程度上昇しても効果はある。

[0148] 実施例１１～１３は、脱水塔仕込液中の水濃度を低下させた条件で、脱水塔還流比を増加させ、製品塔の還流、留出量を変化させている。それぞれの効果、影響は、上記で説明した通り、いずれも、初留点、ＰＭＴを満足させる結果となる。

[0149] 実施例１４～２１より、脱高沸塔の還流比を増加させると、製品中の高沸不純物含有量が低下し、乾点が向上することが分かる。また、実施例１６は

、脱高沸塔缶出液１０部の内、８部を水添工程にリサイクルし、２部を系外排出することで、不純物を水素添加により低沸点化する条件である。これにより、脱高沸塔の１，３ＢＧ回収率は向上するが、若干、製品中の高沸物は増加し、乾点が上昇する。ただ、スペック内には収まることが分かる。

[0150] 実施例１と２２より、脱水塔の還流比が０．０５であっても、製品塔の還流比を増加させれば、高品質の製品を維持できることが分かる。

[0151] 比較例４、実施例１３、２３、２８より、脱水塔の還流比を大幅に増加させると、製品塔なしでも、アセトアルデヒド、クロトンアルデヒド及び水の含有量を低下させることができ、製品化できる。なお、アルカリ処理を脱水塔による蒸留の前に行うことで、さらに製品中の水濃度を低下できる。

[0152] 実施例２４は、脱水塔仕込液中の水の濃度が極限まで高い例である。脱水塔缶出液及び脱高沸塔仕込液中の水分はかなり上昇するが、製品塔の留出量及び還流比を調整することで、製品品質を維持できる。

[0153] 実施例４、２５より、脱水塔仕込液中のアセトアルデヒド及びクロトンアルデヒドの含有量がかなり高くても、製品塔の留出量及び還流比を増加させて、アセトアルデヒド及びクロトンアルデヒドを除去すれば、製品は高品質を維持できることが分かる。

[0154] 実施例２６より、水素添加反応の圧力を上げて、水素添加によりアセトアルデヒド、クロトンアルデヒド及びその他の還元性物質を無害化して、脱水塔仕込液中のアセトアルデヒド、クロトンアルデヒド及びその他の還元性物質、並びに微量のアセタール類など他の不純物の濃度を低下させると、脱水塔、脱高沸塔、製品塔の還流比、留出量を比較的少なくしても、製品品質を維持できることが分かる。

[0155] なお、従来の方法で得られる１，３－ブチレングリコール製品において、初留点が２０３℃より高く、且つ過マンガン酸カリウム試験値が３０分以上である、又は、初留点が２０３℃より高く、且つ乾点が２０９℃以下である、或いは、初留点が２０３℃より高く、乾点が２０９℃以下で、且つ過マンガン酸カリウム試験値が３０分以上であるという高品質の製品はなかった。

[0156] 以上のまとめとして、本開示の構成及びバリエーションを以下に付記する。

［１］１，３－ブチレングリコールを含む反応粗液から精製１，３－ブチレングリコールを得る１，３－ブチレングリコールの製造方法であって、

蒸留により水を除去する脱水工程、蒸留により高沸点成分を除去する脱高沸工程、及び精製１，３－ブチレングリコールを得るための製品蒸留工程を有しており、

前記脱水工程で用いる脱水塔において、１，３－ブチレングリコール及び水を含み、アセトアルデヒド含有量が１０００ｐｐｍ以下（又は、９００ｐｐｍ以下、８００ｐｐｍ以下、７００ｐｐｍ以下、６００ｐｐｍ以下、５００ｐｐｍ以下、４００ｐｐｍ以下、３００ｐｐｍ以下、２００ｐｐｍ以下、１５５ｐｐｍ以下、１４０ｐｐｍ以下、１００ｐｐｍ以下、９０ｐｐｍ以下、８０ｐｐｍ以下、７０ｐｐｍ以下、６０ｐｐｍ以下、５０ｐｐｍ以下、４０ｐｐｍ以下、３０ｐｐｍ以下、２０ｐｐｍ以下、１０ｐｐｍ以下、５ｐｐｍ以下、３ｐｐｍ以下、２ｐｐｍ以下、若しくは１ｐｐｍ以下）、クロトンアルデヒド含有量が４００ｐｐｍ以下（又は、２００ｐｐｍ以下、１５０ｐｐｍ以下、１３０ｐｐｍ以下、１１７ｐｐｍ以下、１００ｐｐｍ以下、９０ｐｐｍ以下、８０ｐｐｍ以下、７０ｐｐｍ以下、６０ｐｐｍ以下、５０ｐｐｍ以下、４０ｐｐｍ以下、３０ｐｐｍ以下、２０ｐｐｍ以下、１０ｐｐｍ以下、５ｐｐｍ以下、３ｐｐｍ以下、２ｐｐｍ以下、若しくは１ｐｐｍ以下）の仕込液を蒸留し、仕込み段より上から水を含む低沸点成分が濃縮された液を留出させ、

前記製品蒸留工程で用いる製品塔において、アセトアルデヒドの含有量が５００ｐｐｍ以下（又は、２０５ｐｐｍ以下、２００ｐｐｍ以下、１５０ｐｐｍ以下、１２０ｐｐｍ以下、１００ｐｐｍ以下、９０ｐｐｍ以下、８０ｐｐｍ以下、７０ｐｐｍ以下、６０ｐｐｍ以下、５０ｐｐｍ以下、４０ｐｐｍ以下、３０ｐｐｍ以下、２０ｐｐｍ以下、１０ｐｐｍ以下、５ｐｐｍ以下、若しくは２ｐｐｍ未満）、クロトンアルデヒドの含有量が２００ｐｐｍ以下

（又は、２０５ｐｐｍ以下、２００ｐｐｍ以下、１５０ｐｐｍ以下、１２０ｐｐｍ以下、１００ｐｐｍ以下、９０ｐｐｍ以下、８０ｐｐｍ以下、７０ｐｐｍ以下、６０ｐｐｍ以下、５０ｐｐｍ以下、４０ｐｐｍ以下、３０ｐｐｍ以下、２０ｐｐｍ以下、１０ｐｐｍ以下、５ｐｐｍ以下、若しくは２ｐｐｍ未満）の１，３－ブチレングリコール仕込液を、還流比が０．１超（又は、０．２以上、０．３以上、０．４以上、０．５以上、１以上、２以上、３以上、４以上、５以上、６以上、７以上、８以上、９以上、１０以上、２０以上、５０以上、４００以上、若しくは５００以上）の条件で蒸留し、仕込み段より上から低沸点成分が濃縮された液を留出させ、仕込み段より下から１，３－ブチレングリコールを抜き取る１，３－ブチレングリコールの製造方法。

［２］前記脱高沸工程で用いる脱高沸塔において、１，３－ブチレングリコールを含む仕込液を、還流比０．０２以上（又は、０．０３以上、０．０４以上、０．０５以上、０．１以上、０．２以上、０．３以上、０．４以上、０．５以上、０．６以上、０．７以上、０．８以上、０．９以上、１以上、１．２以上、１．５以上、２以上、３以上、４以上、５以上、１０以上、若しくは２０以上）の条件で蒸留し、仕込み段より上から、より純度の向上した１，３－ブチレングリコールを留出させ、仕込み段より下から高沸点成分が濃縮された液を抜き取る前記［１］に記載の１，３－ブチレングリコールの製造方法。

［３］前記製品塔への仕込液中の１，３－ブチレングリコールの濃度が９０ＧＣ面積％以上（又は、９２ＧＣ面積％以上、９５ＧＣ面積％以上、さらに好ましくは９７ＧＣ面積％以上、９７．１ＧＣ面積％以上、９７．２ＧＣ面積％以上、９７．３ＧＣ面積％以上、９７．４ＧＣ面積％以上、９７．５ＧＣ面積％以上、９７．６ＧＣ面積％以上、９７．７ＧＣ面積％以上、９７．８ＧＣ面積％以上、９７．９ＧＣ面積％以上、９８ＧＣ面積％以上、９８．１ＧＣ面積％以上、９８．２ＧＣ面積％以上、９８．３ＧＣ面積％以上、９８．４ＧＣ面積％以上、９８．５ＧＣ面積％以上、９８．６ＧＣ面積％以上

、９８．７ＧＣ面積％以上、９８．８ＧＣ面積％以上、９８．９ＧＣ面積％以上、若しくは９９ＧＣ面積％以上）、該仕込液中の水の含有量が３重量％以下（又は、１．２重量％以下、１．１重量％以下、１．０重量％以下、０．９５重量％以下、０．９重量％以下、０．８重量％以下、０．７重量％以下、０．６重量％以下、０．５重量％以下、０．４重量％以下、０．３重量％以下、０．２重量％以下、若しくは０．１重量％以下）である前記［１］又は［２］に記載の１，３－ブチレングリコールの製造方法。

［４］前記製品塔への仕込液中の水以外の低沸点成分の含有量が１．８ＧＣ面積％以下（又は、１．６ＧＣ面積％以下、１．４ＧＣ面積％以下、１．２ＧＣ面積％以下、１．１ＧＣ面積％以下、１ＧＣ面積％以下、０．９ＧＣ面積％以下、０．８ＧＣ面積％以下、０．７ＧＣ面積％以下、０．６ＧＣ面積％以下、０．５ＧＣ面積％以下、０．４ＧＣ面積％以下、０．３ＧＣ面積％以下、０．２ＧＣ面積％以下、若しくは０．１ＧＣ面積％以下）である前記［１］～［３］のいずれか１つに記載の１，３－ブチレングリコールの製造方法。

［５］前記製品塔への仕込液中のアセトアルデヒドの含有量が２０５ｐｐｍ以下（又は、２００ｐｐｍ以下、１５０ｐｐｍ以下、１２０ｐｐｍ以下、１００ｐｐｍ以下、９０ｐｐｍ以下、８０ｐｐｍ以下、７０ｐｐｍ以下、６０ｐｐｍ以下、５０ｐｐｍ以下、４０ｐｐｍ以下、３０ｐｐｍ以下、２０ｐｐｍ以下、１０ｐｐｍ以下、５ｐｐｍ以下、若しくは２ｐｐｍ未満）であり、該仕込液中のクロトンアルデヒドの含有量が１１０ｐｐｍ以下（１００ｐｐｍ以下、８０ｐｐｍ以下、７０ｐｐｍ以下、６０ｐｐｍ以下、５０ｐｐｍ以下、４０ｐｐｍ以下、３０ｐｐｍ以下、２０ｐｐｍ以下、１０ｐｐｍ以下、５ｐｐｍ以下、３ｐｐｍ以下、２ｐｐｍ以下、若しくは１ｐｐｍ未満）である前記［１］～［４］のいずれか１つに記載の１，３－ブチレングリコールの製造方法。

［６］前記製品塔の理論段数が１～１００段である前記［１］～［５］のいずれか１つに記載の１，３－ブチレングリコールの製造方法。

［７］前記製品塔の留出液の少なくとも一部を製品蒸留工程より前の工程である脱水工程、脱アルコール工程、脱低沸工程又はそれらの工程より前の工程にリサイクルさせる前記［１］～［６］のいずれか１つに記載の１，３－ブチレングリコールの製造方法。

［８］１，３－ブチレングリコールを含む反応粗液から精製１，３－ブチレングリコールを得る１，３－ブチレングリコールの製造方法であって、

蒸留により水を除去する脱水工程及び蒸留により高沸点成分を除去する脱高沸工程を有しており、

前記脱水工程で用いる脱水塔において、１，３－ブチレングリコール及び水を含み、アセトアルデヒド含有量が１０００ｐｐｍ以下（又は、９００ｐｐｍ以下、８００ｐｐｍ以下、７００ｐｐｍ以下、６００ｐｐｍ以下、５００ｐｐｍ以下、４００ｐｐｍ以下、３００ｐｐｍ以下、２００ｐｐｍ以下、１５５ｐｐｍ以下、１４０ｐｐｍ以下、１００ｐｐｍ以下、９０ｐｐｍ以下、８０ｐｐｍ以下、７０ｐｐｍ以下、６０ｐｐｍ以下、５０ｐｐｍ以下、４０ｐｐｍ以下、３０ｐｐｍ以下、２０ｐｐｍ以下、１０ｐｐｍ以下、５ｐｐｍ以下、３ｐｐｍ以下、２ｐｐｍ以下、若しくは１ｐｐｍ以下）、クロトンアルデヒド含有量が４００ｐｐｍ以下（又は、２００ｐｐｍ以下、１５０ｐｐｍ以下、１３０ｐｐｍ以下、１１７ｐｐｍ以下、１００ｐｐｍ以下、９０ｐｐｍ以下、８０ｐｐｍ以下、７０ｐｐｍ以下、６０ｐｐｍ以下、５０ｐｐｍ以下、４０ｐｐｍ以下、３０ｐｐｍ以下、２０ｐｐｍ以下、１０ｐｐｍ以下、５ｐｐｍ以下、３ｐｐｍ以下、２ｐｐｍ以下、若しくは１ｐｐｍ以下）の仕込液を蒸留し、仕込み段より上から水を含む低沸点成分が濃縮された液を留出させ、

前記脱高沸工程で用いる脱高沸塔において、１，３－ブチレングリコールを含む仕込液を、還流比が０．０２超（又は、０．１以上、より好ましくは０．２以上、０．３以上、０．４以上、０．５以上、０．６以上、０．７以上、０．８以上、０．９以上、１以上、１．２以上、１．５以上、２以上、３以上、４以上、５以上、１０以上、若しくは２０以上）の条件で蒸留し、

仕込み段より上から、より純度の向上した１，３－ブチレングリコールを留出させ、仕込み段より下から高沸点成分が濃縮された液を抜き取る１，３－ブチレングリコールの製造方法。

［９］前記脱水塔における還流比が０．０３以上（又は、０．０４以上、０．０５以上、０．０６以上、０．０７以上、０．０８以上、０．０９以上、０．１以上、０．１２以上、０．１４以上、０．１６以上、０．１８以上、０．２以上、０．２２以上、０．２４以上、０．２６以上、０．２８以上、０．３以上、０．３３以上、０．３６以上、０．４以上、０．４５以上、０．５以上、０．６以上、０．７以上、０．８以上、０．９以上、１以上、１．１以上、１．２以上、１．３以上、１．４以上、１．５以上、１．６以上、１．７以上、１．８以上、１．９以上、２以上、３以上、４以上、５以上、６以上、７以上、８以上、９以上、１０以上、１５以上、２０以上、２５以上、３０以上又は４０以上）である前記［１］～［８］のいずれか１つに記載の１，３－ブチレングリコールの製造方法。

［１０］前記１，３－ブチレングリコールを含む反応粗液が、アセトアルドール類の水素還元により得られる反応粗液である前記［１］～［９］のいずれか１つに記載の１，３－ブチレングリコールの製造方法。

［１１］１，３－ブチレングリコールを含むプロセス流を塩基で処理するアルカリ処理工程をさらに含む前記［１］～［１０］のいずれか１つに記載の１，３－ブチレングリコールの製造方法。

［１２］１，３－ブチレングリコールを含むプロセス流中の塩を除去する脱塩工程をさらに含む前記［１］～［１１］のいずれか１つに記載の１，３－ブチレングリコールの製造方法。

［１３］１，３－ブチレングリコールを含むプロセス流中のアルコールを含む低沸物を除去する脱アルコール工程をさらに含む前記［１］～［１２］のいずれか１つに記載の１，３－ブチレングリコールの製造方法。

［１４］前記脱水塔への仕込液中の水の含有量が９０重量％以下（又は、８５重量％以下、８０重量％以下、７０重量％以下、６０重量％以下、５０重

量％以下、４０重量％以下、３５重量％以下、３０重量％以下、若しくは２５重量％以下）である前記［１］～［１３］のいずれか１つに記載の１，３－ブチレングリコールの製造方法。

［１５］前記脱水塔及び脱高沸塔のうち１以上の蒸留塔の理論段数が１～１００段である前記［１］～［１４］のいずれか１つに記載の１，３－ブチレングリコールの製造方法。

［１６］前記脱高沸塔への仕込液中の１，３－ブチレングリコールの濃度が９５％以上（又は、９６％以上、９７％以上、９８％以上、若しくは９９％以上）である前記［１］～［１５］のいずれか１つに記載の１，３－ブチレングリコールの製造方法。

［１７］前記脱高沸塔への仕込液中の高沸点成分の含有量が４％以下（又は、３％以下、２％以下、１％以下、０．５％以下、０．４％以下、０．３％以下、０．２％以下、０．１％以下、０．０５％以下、若しくは０．０１％以下）である前記［１］～［１６］のいずれか１つに記載の１，３－ブチレングリコールの製造方法。

［１８］初留点が２０３℃より高く（又は、２０４℃以上、２０５℃以上、２０６℃以上、２０７℃、若しくは２０８℃以上）、且つ過マンガン酸カリウム試験値が３０分以上（又は、３０分超、３２分以上、３５分以上、４０分以上、５０分以上、若しくは６０分以上）である１，３－ブチレングリコール製品。

［１９］初留点が２０３℃より高く（又は、２０４℃以上、２０５℃以上、２０６℃以上、２０７℃、若しくは２０８℃以上）、且つ乾点が２０９℃以下である１，３－ブチレングリコール製品。

［２０］初留点が２０３℃より高く（又は、２０４℃以上、２０５℃以上、２０６℃以上、２０７℃、若しくは２０８℃以上）、乾点が２０９℃以下であり、且つ過マンガン酸カリウム試験値が３０分以上（又は、３０分超、３２分以上、３５分以上、４０分以上、５０分以上、若しくは６０分以上）である１，３－ブチレングリコール製品。

［２１］（ａ）下記条件のガスクロマトグラフィー分析において、１，３－ブチレングリコールのピークの面積率が９８．７％より高い（又は、９８．８％以上、９８．９％以上、９９％以上、９９．１％以上、９９．２％以上、９９．３％以上、９９．４％以上、９９．５％以上、９９．６％以上、９９．７％以上、若しくは９９．８％以上）、（ｂ）下記条件のガスクロマトグラフィー分析において、１，３－ブチレングリコールのピークよりも保持時間が短いピークの総面積率が０．３％よりも低い（又は、０．２８％以下、０．２５％以下、０．２３％以下、０．２％以下、０．１７％以下、０．１５％以下、０．１２％以下、０．１％以下、０．０７％以下、０．０４％以下、０．０３％以下、０．０２％以下、０．０１％以下、０．００７％以下、０．００５％以下、若しくは０．００２％以下）、（ｃ）下記条件のガスクロマトグラフィー分析において、１，３－ブチレングリコールのピークよりも保持時間が長いピークの総面積率が１．２％よりも低い（又は、１％以下、０．９％以下、０．８％以下、０．７％以下、０．６％以下、０．５％以下、０．４％以下、０．３％以下、０．２％以下、若しくは０．１％以下）、（ｄ）水の含有量が０．４重量％未満（又は、０．３重量％以下、０．２重量％以下、０．１重量％以下、０．０７重量％以下、０．０５重量％以下、０．０３重量％以下、０．０２重量％以下、０．０１重量％以下、若しくは０．００５重量％以下）である、（ｅ）アセトアルデヒドの含有量が２ｐｐｍ未満（又は、１．８ｐｐｍ以下、１．７ｐｐｍ以下、１．５ｐｐｍ以下、１．４ｐｐｎ以下、１．３ｐｐｍ以下、１．２ｐｐｍ以下、１．１ｐｐｍ以下、１．０ｐｐｍ以下、０．９ｐｐｍ以下、０．８ｐｐｍ以下、０．７ｐｐｍ以下、０．６ｐｐｍ以下、０．５ｐｐｍ以下、０．３ｐｐｍ以下、若しくは０．２ｐｐｍ以下）である、（ｆ）クロトンアルデヒドの含有量が１．２ｐｐｍ未満（又は、１．０ｐｐｍ以下、０．９ｐｐｍ以下、０．８ｐｐｍ以下、０．７ｐｐｍ以下、０．６ｐｐｍ以下、０．５ｐｐｍ以下、０．４ｐｐｍ以下、０．３ｐｐｍ以下、０．２ｐｐｍ以下、若しくは０．１ｐｐｍ以下）であるの６つの条件から選択された少なくとも１つ（好ましくは２

以上、より好ましくは３以上、さらに好ましくは４以上、特に好ましくは５以上、とりわけすべての条件）を充足する、前記［１８］～［２０］のいずれか１つに記載の１，３－ブチレングリコール製品。

（ガスクロマトグラフィー分析の条件）

分析カラム：固定相がジメチルポリシロキサンであるカラム（膜厚１．０μｍ×長さ３０ｍ×内径０．２５ｍｍ）

昇温条件：５℃／分で８０℃から１２０℃まで昇温した後、２℃／分で１６０℃まで昇温し２分保持する。さらに、１０℃／分で２３０℃まで昇温し、２３０℃で１８分保持する。

試料導入温度：２５０℃

キャリアガス：ヘリウム

カラムのガス流量：１ｍＬ／分

検出器及び検出温度：水素炎イオン化検出器（ＦＩＤ）、２８０℃

［２２］前記［１８］～［２１］のいずれか１つに記載の１，３－ブチレングリコール製品を含む保湿剤。

［２３］前記［１８］～［２１］のいずれか１つに記載の１，３－ブチレングリコール製品の含有量が１０重量％以上（又は、３０重量％以上、５０重量％以上、８０重量％以上、若しくは９０重量％以上）である前記［２２］に記載の保湿剤。

［２４］前記［２２］又は［２３］に記載の保湿剤を含む化粧料。

［２５］前記［１８］～［２１］のいずれか１つに記載の１，３－ブチレングリコール製品の含有量が０．０１～４０重量％（又は、０．１～３０重量％、０．２～２０重量％、０．５～１５重量％、若しくは１～１０重量％）である前記［２４］記載の化粧料。

［２６］皮膚化粧料、頭髪化粧料、日焼け止め化粧料又はメイクアップ化粧料である前記［２４］又は［２５］記載の化粧料。

産業上の利用可能性

[0157] 本開示の製造方法によれば、低沸点成分及び高沸点成分の含有量が非常に

少なく、初留点が高く乾点が低い高純度の１，３－ブチレングリコール、低沸点成分の含有量が非常に少なく、初留点が高く、しかも過マンガン酸カリウム試験値が高い高純度の１，３－ブチレングリコール、さらには、過マンガン酸カリウム試験値が高く、しかも低沸点成分及び高沸点成分の含有量が非常に少なく、初留点が高く乾点が低い高純度の１，３－ブチレングリコールを工業的に効率よく製造することができる。

符号の説明

[0158] Ａ：脱水塔

Ｂ：脱塩塔

Ｃ：脱高沸点物蒸留塔（脱高沸塔）

Ｄ：アルカリ反応器

Ｅ：脱アルカリ塔

Ｆ：製品蒸留塔（製品塔）

Ａ－１、Ｂ－１、Ｃ－１、Ｅ－１、Ｆ－１：コンデンサー

Ａ－２、Ｃ－２、Ｆ－２：リボイラー

Ｘ－１：粗１，３－ブチレングリコール

Ｘ－２：水（排水）

Ｘ－３：塩、高沸点物、及び１，３－ブチレングリコールの一部

Ｘ－４：高沸点物及び１，３－ブチレングリコールの一部

Ｘ－５：苛性ソーダ、高沸点物、及び１，３－ブチレングリコールの一部

Ｘ－６：低沸点物及び１，３－ブチレングリコールの一部

Ｙ：１，３－ブチレングリコール製品

請求の範囲

[請求項1] １，３－ブチレングリコールを含む反応粗液から精製１，３－ブチレングリコールを得る１，３－ブチレングリコールの製造方法であって、

蒸留により水を除去する脱水工程、蒸留により高沸点成分を除去する脱高沸工程、及び精製１，３－ブチレングリコールを得るための製品蒸留工程を有しており、

前記脱水工程で用いる脱水塔において、１，３－ブチレングリコール及び水を含み、アセトアルデヒド含有量が１０００ｐｐｍ以下、クロトンアルデヒド含有量が４００ｐｐｍ以下の仕込液を蒸留し、仕込み段より上から水を含む低沸点成分が濃縮された液を留出させ、

前記製品蒸留工程で用いる製品塔において、アセトアルデヒドの含有量が５００ｐｐｍ以下、クロトンアルデヒドの含有量が２００ｐｐｍ以下の１，３－ブチレングリコール仕込液を、還流比が０．１超の条件で蒸留し、仕込み段より上から低沸点成分が濃縮された液を留出させ、仕込み段より下から１，３－ブチレングリコールを抜き取る１，３－ブチレングリコールの製造方法。

[請求項2] 前記脱高沸工程で用いる脱高沸塔において、１，３－ブチレングリコールを含む仕込液を、還流比０．０２以上の条件で蒸留し、仕込み段より上から、より純度の向上した１，３－ブチレングリコールを留出させ、仕込み段より下から高沸点成分が濃縮された液を抜き取る請求項１記載の１，３－ブチレングリコールの製造方法。

[請求項3] 前記製品塔への仕込液中の１，３－ブチレングリコールの濃度が９０ＧＣ面積％以上、該仕込液中の水の含有量が３重量％以下である請求項１又は２に記載の１，３－ブチレングリコールの製造方法。

[請求項4] １，３－ブチレングリコールを含む反応粗液から精製１，３－ブチレングリコールを得る１，３－ブチレングリコールの製造方法であって、

蒸留により水を除去する脱水工程及び蒸留により高沸点成分を除去する脱高沸工程を有しており、

前記脱水工程で用いる脱水塔において、１，３－ブチレングリコール及び水を含み、アセトアルデヒド含有量が１０００ｐｐｍ以下、クロトンアルデヒド含有量が４００ｐｐｍ以下の仕込液を蒸留し、仕込み段より上から水を含む低沸点成分が濃縮された液を留出させ、

前記脱高沸工程で用いる脱高沸塔において、１，３－ブチレングリコールを含む仕込液を、還流比が０．０２超の条件で蒸留し、仕込み段より上から、より純度の向上した１，３－ブチレングリコールを留出させ、仕込み段より下から高沸点成分が濃縮された液を抜き取る１，３－ブチレングリコールの製造方法。

[請求項5] 前記脱水塔における還流比が０．０３以上である請求項１～４のいずれか１項に記載の１，３－ブチレングリコールの製造方法。

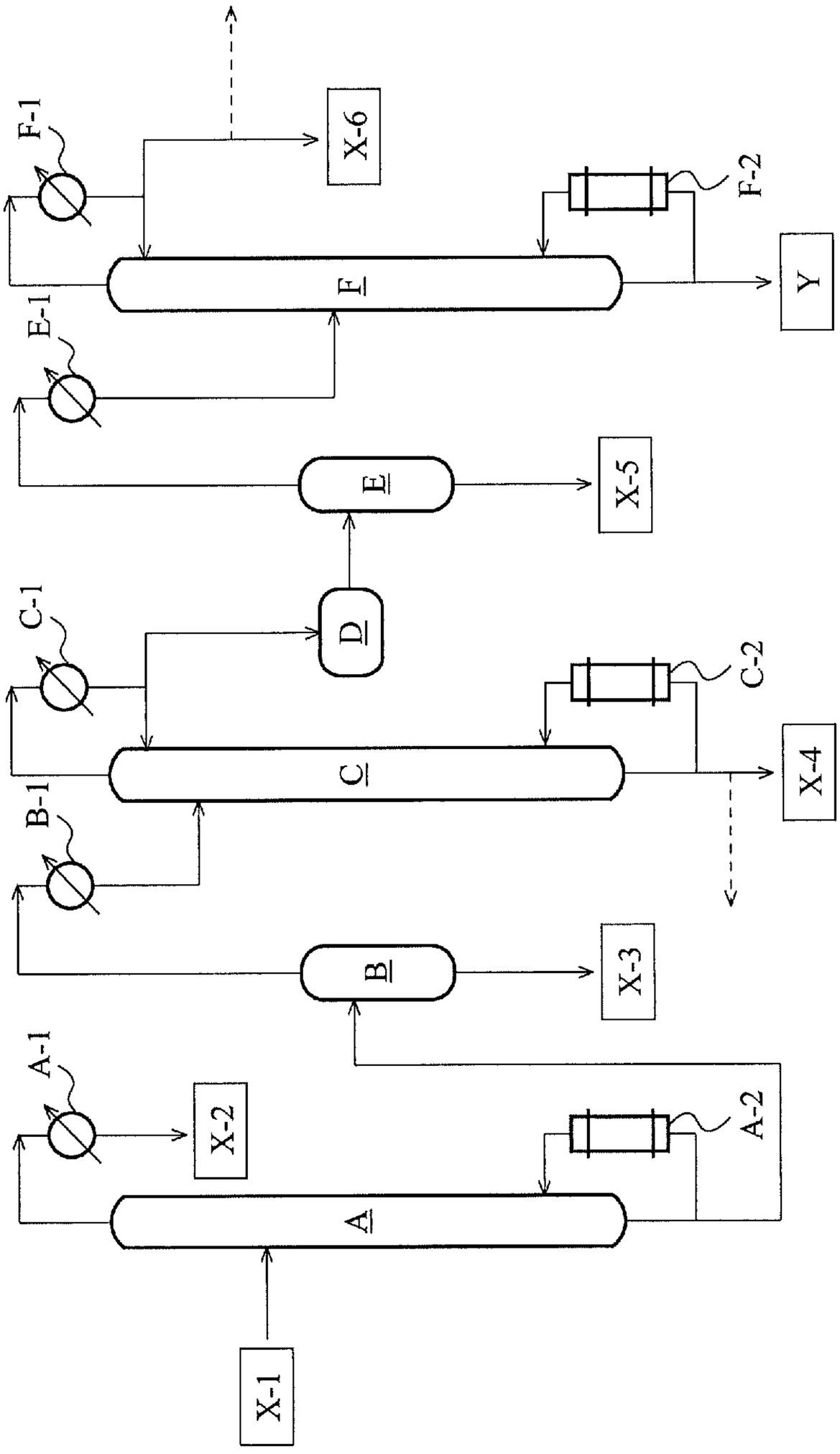
[請求項6] 前記１，３－ブチレングリコールを含む反応粗液が、アセトアルドール類の水素還元により得られる反応粗液である請求項１～５のいずれか１項に記載の１，３－ブチレングリコールの製造方法。

[請求項7] １，３－ブチレングリコールを含むプロセス流を塩基で処理するアルカリ処理工程をさらに含む請求項１～６のいずれか１項に記載の１，３－ブチレングリコールの製造方法。

[請求項8] １，３－ブチレングリコールを含むプロセス流中の塩を除去する脱塩工程をさらに含む請求項１～７のいずれか１項に記載の１，３－ブチレングリコールの製造方法。

[請求項9] １，３－ブチレングリコールを含むプロセス流中のアルコールを含む低沸物を除去する脱アルコール工程をさらに含む請求項１～８のいずれか１項に記載の１，３－ブチレングリコールの製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/048230

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. C07C29/80(2006.01)i, C07C31/20(2006.01)i, A61Q19/00(2006.01)i, C07C37/74(2006.01)i, A61K8/34(2006.01)i
FI: C07C29/80, A61K8/34, A61Q19/00, C07C31/20 B CSP, C07C37/74
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int. Cl. C07C29/80, C07C31/20, A61Q19/00, C07C37/74, A61K8/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-288131 A (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 16 October 2001, examples	1-9
X	JP 2001-213825 A (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 07 August 2001, examples	1-9
X	JP 2001-213828 A (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 07 August 2001, examples	1-9
X	WO 00/07969 A1 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 17 February 2000, examples	1-9
X	JP 63-156738 A (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 29 June 1988, examples	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
26.01.2021	02.02.2021
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/048230

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 61-65834 A (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 04 April 1986, claims, examples	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/048230

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2001-288131 A	16.10.2001	US 2003/0018224 A1 examples WO 2001/056963 A1 KR 10-2001-0102420 A	
JP 2001-213825 A	07.08.2001	US 2003/0018224 A1 examples WO 2001/056963 A1 KR 10-2001-0102420 A	
JP 2001-213828 A	07.08.2001	US 2003/0018224 A1 examples WO 2001/056963 A1 KR 10-2001-0102420 A	
WO 00/07969 A1	17.02.2000	US 6376725 B1 examples EP 1046628 A1 KR 10-0595399 B1	
JP 63-156738 A	29.06.1988	(Family: none)	
JP 61-65834 A	04.04.1986	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/048230

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C07C 29/80(2006.01)i; C07C 31/20(2006.01)i; A61Q 19/00(2006.01)i; C07C 37/74(2006.01)i; A61K 8/34(2006.01)i
FI: C07C29/80; A61K8/34; A61Q19/00; C07C31/20 B CSP; C07C37/74

B.　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C07C29/80; C07C31/20; A61Q19/00; C07C37/74; A61K8/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２１年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2001-288131 A（ダイセル化学工業株式会社）16.10.2001（2001-10-16） 実施例	1-9
X	JP 2001-213825 A（ダイセル化学工業株式会社）07.08.2001（2001-08-07） 実施例	1-9
X	JP 2001-213828 A（ダイセル化学工業株式会社）07.08.2001（2001-08-07） 実施例	1-9
X	WO 00/07969 A1（ダイセル化学工業株式会社）17.02.2000（2000-02-17） 実施例	1-9
X	JP 63-156738 A（ダイセル化学工業株式会社）29.06.1988（1988-06-29） 実施例	1-9
A	JP 61-65834 A（ダイセル化学工業株式会社）04.04.1986（1986-04-04） 特許請求の範囲、実施例	1-9

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

*　引用文献のカテゴリー
“A”　特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E”　国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L”　優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O”　口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P”　国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T”　国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X”　特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y”　特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&”　同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
26.01.2021	02.02.2021

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
水島　英一郎　4H　3968
電話番号　03-3581-1101　内線　3443

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/048230

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2001-288131 A	16.10.2001	US 2003/0018224 A1 Examples WO 2001/056963 A1 KR 10-2001-0102420 A	
JP 2001-213825 A	07.08.2001	US 2003/0018224 A1 Examples WO 2001/056963 A1 KR 10-2001-0102420 A	
JP 2001-213828 A	07.08.2001	US 2003/0018224 A1 Examples WO 2001/056963 A1 KR 10-2001-0102420 A	
WO 00/07969 A1	17.02.2000	US 6376725 B1 Examples EP 1046628 A1 KR 10-0595399 B1	
JP 63-156738 A	29.06.1988	（ファミリーなし）	
JP 61-65834 A	04.04.1986	（ファミリーなし）	