

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 2 区分

【発行日】令和 2 年 2 月 20 日 (2020.2.20)

【公表番号】特表 2017-537918 (P2017-537918A)

【公表日】平成 29 年 12 月 21 日 (2017.12.21)

【年通号数】公開・登録公報 2017-049

【出願番号】特願 2017-529301 (P2017-529301)

【国際特許分類】

C 0 7 C 45/50 (2006.01)

C 0 7 C 47/02 (2006.01)

B 0 1 J 31/22 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【F I】

C 0 7 C 45/50

C 0 7 C 47/02

B 0 1 J 31/22 Z

C 0 7 B 61/00 3 0 0

【誤訳訂正書】

【提出日】令和 2 年 1 月 8 日 (2020.1.8)

【誤訳訂正 1】

【訂正対象書類名】特許請求の範囲

【訂正対象項目名】全文

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

連続ヒドロホルミル化プロセスであって、(a) 反応流体を反応器から除去することと、(b) 前記反応流体を気化器に送ることと、(c) 前記気化器内の前記反応流体を分離して、触媒含有液体流及びガス相流を生成することと、(d) 前記気化器内の平均 CO 分圧を 16 psia (110 kPa) より高く維持することとを含む、連続ヒドロホルミル化プロセス。

【請求項 2】

連続ヒドロホルミル化プロセスであって、

(a) 1 つ以上の生成物と、1 つ以上の重質副生成物と、遷移金属 - オルガノホスファイト配位子錯体触媒と、1 つ以上の未転化反応物と、1 つ以上の不活性軽質物とを含む反応流体を気化器に供給することと、

(b) 前記気化器から、1 つ以上の生成物と、1 つ以上の未転化反応物と、1 つ以上の不活性軽質物と、前記重質副生成物の一部とを含む塔頂ガス流を除去し、前記塔頂ガス流を凝縮器に供給することと、

(c) 前記凝縮器から、1 つ以上の未転化反応物と 1 つ以上の不活性軽質物とを含む凝縮器塔頂ガス流を除去することと、

(d) 前記凝縮器塔頂ガス流の少なくとも一部を前記気化器に再循環させることと、

(e) 前記気化器内の平均 CO 分圧が 16 psia (110 kPa) よりも高くなるように、前記凝縮器塔頂ガス流に加えて、CO を含むガス流を前記気化器に導入することと、

(f) 前記遷移金属 - オルガノホスファイト配位子錯体触媒と前記重質副生成物の残部とを含む液体再循環触媒流を、前記気化器から廃棄流として除去することとを含む、連続ヒドロホルミル化プロセス。

【請求項 3】

前記気化器内の前記平均CO分圧が少なくとも20 psia (138 kPa)である、請求項1または2に記載のプロセス。

【請求項 4】

前記気化器のプロセス出口温度が少なくとも80である、請求項1～3のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 5】

前記生成物がアルデヒドを含む、請求項1～4のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 6】

前記気化器において、H₂分圧が0.1 psia (0.7 kPa)以上かつ前記CO分圧の半分未満である、請求項1～5のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 7】

前記反応流体が、ヒドロホルミル化反応条件下で反応域において、COと、H₂と、オレフィンと、ロジウム及びオルガノホスファイト配位子を含む触媒とを接触させて、前記反応流体中にアルデヒド生成物を生成することによって得られる、請求項1～6のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 8】

前記触媒が遷移金属-オルガノホスファイト配位子錯体触媒であり、前記配位子がオルガノモノホスファイト配位子を含む、請求項1～7のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 9】

前記気化器内の平均H₂分圧を2 psia (14 kPa)未満に維持することをさらに含む、請求項1～8のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 10】

前記反応流体を前記気化器に送る前に、前記反応流体をフラッシュ容器に送ることをさらに含む、請求項1～9のいずれか一項に記載のプロセス。

【誤訳訂正 2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0008

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0008】

一実施形態では、本プロセスは、

(a) 1つ以上の生成物と、1つ以上の重質副生成物と、遷移金属-オルガノホスファイト配位子錯体触媒と、1つ以上の未転化反応物と、1つ以上の不活性軽質物とを含む粗生成物を気化器に供給することと、

(b) 該気化器から、1つ以上の生成物と、1つ以上の未転化反応物と、1つ以上の不活性軽質物と、該重質副生成物の一部とを含む塔頂ガス流を除去し、該塔頂ガス流を凝縮器に供給することと、

(c) 該凝縮器から、1つ以上の未転化反応物と1つ以上の不活性軽質物とを含む凝縮器塔頂ガス流を除去することと、

(d) 該凝縮器塔頂ガス流の少なくとも一部を該気化器に再循環させることと、

(e) 該気化器内の平均CO分圧が16 psia (110 kPa)よりも高くなるように、該凝縮器塔頂ガス流に加えて、COを含むガス流を該気化器に導入することと、

(f) 該遷移金属-オルガノホスファイト配位子錯体触媒と該重質副生成物の残部とを含む液体再循環触媒流を、該気化器から排出流として除去することとを含む。

【誤訳訂正 3】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0025

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【 0 0 2 5 】

本発明の目的で、「軽質物」という用語は、大気圧で 25 以下の標準沸点を有する材料を指す。本明細書で使用する場合、「不活性軽質物」または「軽質不活性物質」という用語は、プロセスにおいて本質的に非反応性である軽質物を指す。「反応性軽質物」とは、プロセスにおいて重要な程度に反応する軽質物を指す。一例として、ヒドロホルミル化プロセスにおいて、反応性軽質物は、一酸化炭素及び水素を含み、一方で、不活性軽質物には、反応のオレフィン供給物中に存在するアルカンなどのアルカン、及び窒素などの他の不活性ガスが含まれる。

【誤訳訂正 4】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 8 0

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【 0 0 8 0 】

図 1 は、本発明の一体化ヒドロホルミル化プロセスを示す。図 1 を参照して、1 つ以上のオレフィン化合物及び場合によって 1 つ以上の不活性軽質物を含むオレフィン供給流 1 を、1 つ以上のヒドロホルミル化反応器（オキシ反応器）を含むヒドロホルミル化反応器システム 1 0 0 に供給する。同時に、一酸化炭素、水素、場合によって 1 つ以上のガス状不活性物質を含むガス状供給流 2 もまた、ヒドロホルミル化反応器システム 1 0 0 に供給される。簡略化のために、ヒドロホルミル化反応器システムを 1 つのユニットとして図 1 に示すが、有利には、一連の連続的に連結されたヒドロホルミル化反応器を含む。

【誤訳訂正 5】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 8 1

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【 0 0 8 1 】

遷移金属 - 有機モノホスファイト配位子錯体触媒、好ましくはロジウム - 有機モノホスファイト配位子錯体触媒、及び場合により遊離または非錯化有機モノホスファイト配位子を含み、液体の重質副生成物相に可溶化されて溶解された、再循環触媒流 2 3 は、ヒドロホルミル化反応器システム 1 0 0 に供給され、ここで、オレフィンのヒドロホルミル化が起こって、1 つ以上のアルデヒド生成物、1 つ以上の重質副生成物、1 つ以上の未転化オレフィン反応体、遷移金属 - オルガノホスファイト配位子錯体触媒、遊離オルガノホスファイト配位子、不活性軽質物を含む軽質物、一酸化炭素、ならびに場合により水素を含む、粗ヒドロホルミル化生成物流 2 1 を生成する。本発明の一実施形態では、粗ヒドロホルミル化生成物流 2 1 は液体と気体とを含む流れであり、気体は液体中に部分的に溶解していてもよい。不活性軽質物、水素及び一酸化炭素を含む主に軽質成分を含む反応器通気流 2 7 は、その中の反応器のいずれか 1 つ以上の反応器システム 1 0 0 から気体流として塔頂に取り出すことができる。流れ 2 1 内の任意のフラッシュボット（図示せず）を使用して、圧力を低下させ、余分な H_2 を除去することができる。

【誤訳訂正 6】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 8 2

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【 0 0 8 2 】

液体ヒドロホルミル化生成物流 2 1 は、1 つ以上のアルデヒド生成物、1 つ以上の未転化オレフィン反応体、重質副生成物の一部、1 つ以上の不活性軽質物、一酸化炭素、及び場合により水素を含む塔頂ガス流 2 2 が得られる、ストリップングガス気化器ユニット 2 0 0 に供給される。ストリップングガス気化器からの塔頂ガス流 2 2 は、1 つ以上のオレ

フィン反応体の一部、不活性軽質物の一部、一酸化炭素、及び場合により水素を含む凝縮器塔頂ガス流 28 が得られる、生成物凝縮器 300 に供給される。凝縮器 300 から、1 つ以上のアルデヒド生成物、気化器からの塔頂ガス流からの重質副生成物の一部、及び未転化オレフィン反応体（複数可）の残部を含む液体生成物流 26 が得られる。凝縮器塔頂ガス流 28 は、ブロー 400 を介してストリッピングガス気化器 200 に戻される再循環流 24 と、ヒドロホルミル化反応器系 100 に再循環されるかまたはフレア化されるかまたは燃料、または別の下流プロセスで使用される。再循環流 24 は、1 つ以上の不活性軽質物、一酸化炭素、及び場合により水素を含む 1 つ以上の未転化オレフィン反応体及び軽質物を含み、ブロー 400 に送られる。流れ 25 は、1 つ以上の不活性軽質物、一酸化炭素、及び場合により水素を含む、1 つ以上の未転化オレフィン反応物及び軽質物を含む。ストリッピングガス気化器 200 から、再循環触媒流 23 が、重質副生成物、遷移金属オルガノホスファイト配位子錯体触媒、及び任意に遊離オルガノホスファイト配位子のバランスを含む気化器排出流として得られる。再循環触媒流 23 は、液体触媒流としてオキシ反応器システム 100 に戻される。

【誤訳訂正 7】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0088

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0088】

あるいは、反応流体を最初にフラッシュ容器に供給して、圧力を下げ、反応性及び不活性軽質物を除去し、その後残りの液体をストリッピングガス気化器に供給することができる。例えば、反応器（100）圧力と気化器（200）圧力の中間の圧力で動作するフラッシュ容器は、水素、 CO_2 、メタン、窒素、アルゴンなどのガスを除去してから気化器に入る。これにより、これらのガスの濃度を迅速に低下させることができるだけでなく、それらが再循環されたストリッピングガス中に蓄積するのを防ぐのに役立つ。このようなガスの蓄積は、気化器内の所望の CO 分圧を達成するために、より高い新鮮 CO 供給速度（流れ 55）及びパージ流量（流れ 25）を必要とする。したがって、気化器の前にフラッシュ容器を使用することにより、気化器の実行可能な作動圧力を延ばすことができ（すなわち、より低い全圧を可能にする）、より経済的な操作をもたらすことができる。

【誤訳訂正 8】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0089

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0089】

遷移金属 - 有機リン配位子錯体触媒及び任意の遊離配位子を除く、ヒドロホルミル化反応器からの反応流体の組成物は、約 38 ~ 約 58 重量%の 1 種以上のアルデヒド生成物、約 16 ~ 約 36 重量%の重質副生物、約 2 ~ 約 22 重量%の未転化のオレフィン反応物、約 1 ~ 約 22 重量%の不活性軽質物、約 0.02 ~ 約 0.5 重量%の一酸化炭素、及び約 100 ppmw 未満の水素を含み、合計 100 重量%まで添加する。

【誤訳訂正 9】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0099

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0099】

一実施形態では、本発明は、（a）1 種以上の生成物、1 種以上の重質副生成物、遷移金属 - オルガノホスファイト配位子錯体触媒、1 種以上の未反応物、及び 1 種以上の不活性軽質物を含む粗生成物流をストリッピングガス気化器に供給することと、（b）1 つ以

上の生成物、１つ以上の未転化反応物、１つ以上の不活性軽質物、及び重質副生成物の一部を含む塔頂ガス流を気化器から除去し、（ｃ）塔頂ガス流を凝縮器に供給することと、（ｄ）凝縮器から、１つ以上の未反応の反応物質と１つ以上の不活性軽質物とを含む塔頂ガス流を除去することと、（ｅ）凝縮器塔頂ガススチームの一部を気化器に再循環させることと、（ｆ）気化器から排出流として触媒及び重質副生成物の残部を含む液体再循環触媒流を除去することを含み、気化器中のＣＯ分圧は１７ｐｓｉａ（１１７ｋＰａ）～５０ｐｓｉａ（３４５ｋＰａ）であることと、を含む液体再循環ヒドロホルミル化プロセスにおいて生成物を除去する手段を提供する。

【誤訳訂正１０】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】０１００

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【０１００】

一実施形態では、本発明は、触媒再循環流中のヒドロホルミル化、触媒・生成物分離、及び重質副生成物の制御された統合プロセスを提供し、このプロセスは、（ａ）遷移金属・オルガノホスファイト配位子錯体触媒及び任意に遊離オルガノホスファイト配位子の存在下で、１つ以上のオレフィン反応体及び１つ以上の不活性軽質物を含むヒドロホルミル化供給流をＣＯ及び水素と接触させて、１つ以上のアルデヒド生成物、１つ以上の重質副生成物、遷移金属オルガノホスファイト配位子錯体触媒、任意に遊離オルガノホスファイト配位子、１つ以上の未転化オレフィン反応物、及び１つ以上の不活性軽質物、水素を含む、粗液体ヒドロホルミル化生成物流を調整することと、（ｂ）粗液体ヒドロホルミル化生成物流をストリッピングガス気化器に供給することと、（ｃ）１つ以上のアルデヒド生成物と、１つ以上の未転化オレフィン反応物と、１つ以上の重質副生成物の一部と、１つ以上の不活性軽質物、一酸化炭素、及び場合により水素を含む軽質物とを含む塔頂ガス流を、ストリッピングガス気化器から除去し、該気化器の塔頂ガス流を凝縮器に供給することと、（ｄ）凝縮器から、１つ以上の未転化オレフィン反応物及び１つ以上の不活性軽質物、一酸化炭素及び場合により水素を含む軽質物を含む塔頂ガス流を除去することと、（ｅ）凝縮器塔頂ガス流の一部を気化器に再循環させることと、（ｆ）重質副生成物、遷移金属・配位子錯体触媒、及び任意に遊離の有機ホスフィット配位子の残部を含む液体再循環触媒流を気化器から排出流として除去し、ステップ（ｃ）における凝縮器塔頂ガス流中のＣＯ分圧が１７ｐｓｉａ（１１７ｋＰａ）～５０ｐｓｉａ（３４５ｋＰａ）であるステップ（ａ）へ液体再循環触媒流を再循環することと、を含む。

【誤訳訂正１１】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】０１３３

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【０１３３】

表７の結果は以下を示している。

- ・ストリップガスが主に窒素（Ｃ．Ｅ．Ｊ）である場合、最高ロジウム消失が生じる。
- ・シンガス（Ｃ．Ｅ．Ｉ）からなるストリップガスは、窒素ストリップガス（Ｃ．Ｅ．Ｊ）に対してロジウム消失速度を低下させる。
- ・ストリップガスが主にＣＯである場合（実施例１６及び１７）に最良の結果が得られる。
- ・水素の有害な影響が再び実証される（実施例１６及び１７と比較したＣ．Ｅ．Ｉ）。

本願発明には以下の態様が含まれる。

項１．

連続ヒドロホルミル化プロセスであって、(a) 反応流体を反応器から除去することと、(b) 前記反応流体を気化器に送ることと、(c) 前記気化器内の前記反応流体を分離して、触媒含有液体流及びガス相流を生成することと、(d) 前記気化器内の平均CO分圧を16 psia (110 kPa) より高く維持することとを含む、連続ヒドロホルミル化プロセス。

項2.

連続ヒドロホルミル化プロセスであって、

(a) 1つ以上の生成物と、1つ以上の重質副生成物と、遷移金属-オルガノホスファイト配位子錯体触媒と、1つ以上の未転化反応物と、1つ以上の不活性光とを含む反応流体を気化器に供給することと、

(b) 前記気化器から、1つ以上の生成物と、1つ以上の未転化反応物と、1つ以上の不活性光と、前記重質副生成物の一部とを含む塔頂ガス流を除去し、前記塔頂ガス流を凝縮器に供給することと、

(c) 前記凝縮器から、1つ以上の未転化反応物と1つ以上の不活性光とを含む凝縮器塔頂ガス流を除去することと、

(d) 前記凝縮器塔頂ガス流の少なくとも一部を前記気化器に再循環させることと、

(e) 前記気化器内の平均CO分圧が16 psia (110 kPa) よりも高くなるように、前記凝縮器塔頂ガス流に加えて、COを含むガス流を前記気化器に導入することと、

(f) 前記遷移金属-オルガノホスファイト配位子錯体触媒と前記重質副生成物の残部とを含む液体再循環触媒流を、前記気化器から排出流として除去することとを含む、連続ヒドロホルミル化プロセス。

項3.

前記気化器内の前記平均CO分圧が少なくとも20 psia (138 kPa) である、項1または2に記載のプロセス。

項4.

前記気化器内の前記平均CO分圧が少なくとも25 psia (172 kPa) である、項1～3のいずれか一項に記載のプロセス。

項5.

前記気化器のプロセス出口温度が少なくとも80 であり、好ましくは少なくとも90 である、項1～4のいずれか一項に記載のプロセス。

項6.

前記生成物がアルデヒドを含む、項1～5のいずれか一項に記載のプロセス。

項7.

前記気化器において、H₂分圧が0.1 psia (0.7 kPa) 以上かつ前記CO分圧の半分未満である、項1～6のいずれか一項に記載のプロセス。

項8.

前記気化器において、H₂分圧が0.1 psia (0.7 kPa) 以上かつ前記CO分圧の10%以下である、項1～7のいずれか一項に記載のプロセス。

項9.

前記反応流体が、ヒドロホルミル化反応条件下で反応域において、COと、H₂と、オレフィンと、ロジウム及びオルガノホスファイト配位子を含む触媒とを接触させて、前記反応流体中にアルデヒド生成物を生成することによって得られる、項1～8のいずれか一項に記載のプロセス。

項10.

前記触媒が遷移金属-オルガノホスファイト配位子錯体触媒であり、前記配位子がオルガノモノホスファイト配位子を含む、項1～9のいずれか一項に記載のプロセス。

項11.

前記気化器内の平均H₂分圧を2 psia (14 kPa) 未満に維持することをさらに含む、項1～10のいずれか一項に記載のプロセス。

項 1 2 .

前記反応流体を前記気化器に送る前に、前記反応流体をフラッシュ容器に送ることをさらに含む、項 1 ~ 1 1 のいずれか一項に記載のプロセス。