

【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】平成 18 年 6 月 1 日 (2006.6.1)

【公表番号】特表 2005-526844 (P2005-526844A)

【公表日】平成 17 年 9 月 8 日 (2005.9.8)

【年通号数】公開・登録公報 2005-035

【出願番号】特願 2004-501394 (P2004-501394)

【国際特許分類】

C 0 7 D 301/12 (2006.01)

C 0 7 D 303/04 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【F I】

C 0 7 D 301/12

C 0 7 D 303/04

C 0 7 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成 18 年 4 月 6 日 (2006.4.6)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下の工程

i) オレフィンと過酸化水素とをエポキシ化触媒及びアルコール溶剤の存在で反応させ、その際、過酸化水素を、過酸化水素 10 ~ 70 質量% を含有する水溶液として、又は貴金属触媒とアルコールとの存在で水素と酸素とを反応させることにより製造されたアルコール溶液として使用する工程；

ii) 生成物である酸化オレフィンと未反応オレフィンとを工程 i) の反応生成物から分離する工程；

iii) アルコール溶剤を含有する流れを回収する工程

による、オレフィンをエポキシ化するための方法において、

iv) 工程 iii) の回収された流れに水素添加を行う

ことを特徴とする、オレフィンをエポキシ化するための方法。

【請求項 2】

回収された溶剤流が、酸化オレフィン 2 質量% 未満及び未反応オレフィン 1 質量% 未満を含有する、請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

酸化オレフィンと未反応オレフィンとを分離した後の生成物流に水素添加を行い、水素添加された流れからアルコール溶剤を分離する、請求項 1 又は 2 記載の方法。

【請求項 4】

アルコール溶剤を含有する回収された流れを、反応生成物の後処理方法の種々の工程から生じる溶剤流と組合せ、組み合わせた溶剤流に水素添加を行う、請求項 1 又は 2 記載の方法。

【請求項 5】

更に以下の工程

v) 場合により、水素添加工程 iv) から生じる溶剤流を精製する工程、及び

v i) 溶剤を再利用する工程

を含む、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 6】

溶剤流の精製の工程 v) が、以下の工程

a) 水素添加工程 i v) から生じる溶剤流の p H を 7 未満に調整する工程、及び

b) 工程 a) から生じる流れを蒸留する工程

を含む、請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

溶剤を少なくとも部分的にエポキシ化工程 i) に再循環させる、請求項 5 又は 6 記載の方法。

【請求項 8】

アルコール溶剤を含有する回収された流れが、カルボニル化合物、アセタール及び / 又はケタールを不純物として含有し、その際、前記の不純物のレベルを水素添加工程 i v) により低下させる、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 9】

有機溶剤を含有する流れがアセトアルデヒドを含有し、アセトアルデヒドを水素添加工程 i v) でエタノールに還元する、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 10】

工程 i v) において、回収された溶剤流に、0.5 ~ 30 MPa の水素分圧で不均一接触水素添加を行う、請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 11】

水素添加を、少なくとも 2 MPa の水素分圧で、少なくとも 80 °C の温度で運転する、請求項 10 記載の方法。

【請求項 12】

触媒を、Ru、Rh、Pd、Pt、Ag、Ir、Fe、Cu、Ni 及び Co から成る群から選択された 1 種以上の金属を含む担持触媒から選択し、その際、ラネーニッケル及びラネーコバルトの双方は Ru、Rh、Pd、Pt、Ag、Ir、Fe、Cu、Ni 及び Co から成る群から選択された 1 種以上の金属でドーピングされているか又はドーピングされていない、請求項 10 又は 11 記載の方法。

【請求項 13】

触媒担体を、活性炭、及び、SiO₂、TiO₂、ZrO₂ 及び Al₂O₃ から選択された金属酸化物、Si、Al、Ti 及び Zr のうち少なくとも 2 種を含む混合酸化物、及びそれらの混合物から選択する、請求項 12 記載の方法。

【請求項 14】

水素添加を、0.5 ~ 5 mm の直径及び 1 ~ 10 mm の長さを有するペレットの形状の固定床触媒を用いて実施する、請求項 10 から 13 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 15】

水素添加を固定床触媒を用いて実施し、回収された溶剤流を細流方式で触媒床に導通させる、請求項 10 から 14 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 16】

水素添加を、付加的な冷却なしで水素添加反応器中で実施する、請求項 10 から 15 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 17】

反応工程 i) からの生成物流が、オレフィン、酸化オレフィン、アルコール溶剤、過酸化水素及び水含有し、その際、前記の生成物流を、前置蒸発器中で、オレフィン、酸化オレフィン及びアルコール溶剤を含有する塔頂生成物と、アルコール溶剤、過酸化水素及び水含有する塔頂生成物とに分離し、その際、生成物流と共に導入された有機溶剤の全量の 10 ~ 60 % を塔頂生成物と共に除去し、残留物が塔底生成物中に残留し、その際、塔底生成物を水素添加工程 i v) で処理する、請求項 1 から 16 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 18】

前置蒸発の塔底生成物を、水素添加の前の処理で回収されたその他の溶剤流と組み合わせる、請求項 17 記載の方法。

【請求項 19】

95%を上回る連行された酸化オレフィンを塔頂生成物と共に除去し、90%を上回る連行された水を塔底生成物と共に除去する、請求項 17 記載の方法。

【請求項 20】

オレフィンを $C_2 \sim C_6$ オレフィンから選択し、触媒がチタンシリカライトであり、溶剤がメタノールである、請求項 1 から 19 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 21】

オレフィンがプロペンである、請求項 1 から 20 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 22】

プロペンをプロパンと混合して使用する、請求項 21 記載の方法。

【請求項 23】

プロパンがプロパンの 10 体積%以下の量で存在する、請求項 22 記載の方法。

【請求項 24】

反応工程からの生成物流が、以下

プロペン	0.5 ~ 20 質量%
プロパン	<u>4 質量% まで</u>
酸化プロペン	5 ~ 35 質量%
メタノール	35 ~ 80 質量%
水	5 ~ 40 質量%
過酸化水素	0.1 ~ 5 質量%
副生成物	0.1 ~ 8 質量%
チタンシリカライト触媒	<u>5 質量% まで</u>

を含有し、

前置蒸発器からの塔頂生成物が、以下

プロペン	1 ~ 40 質量%
プロパン	<u>10 質量% まで</u>
酸化プロペン	15 ~ 75 質量%
メタノール	20 ~ 85 質量%
水	<u>5 質量% まで</u>

を含有し、

前置蒸発器からの塔底生成物が、以下

酸化プロペン	<u>2 質量% まで</u>
メタノール	30 ~ 80 質量%
水	15 ~ 65 質量%
過酸化水素	0.1 ~ 5 質量%
副生成物	0.1 ~ 10 質量%
チタンシリカライト触媒	<u>10 質量% まで</u>

を含有する、請求項 17 から 19 までのいずれか 1 項に従属する請求項 21 から 23 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 25】

前置蒸発器からの塔頂生成物を少なくとも部分的に凝縮し、酸化プロペンの沸点よりも低い沸点を有する成分を場合により凝縮物からストリッピングし、その後、凝縮物を、水を抽出剤として使用して抽出蒸留し、その際、酸化プロペンを含有する塔頂生成物、及びメタノールと水とを含有する塔底生成物を回収し、塔底流に、場合により反応工程 i) への再循環の前に水素添加を行う、請求項 24 記載の方法。

【請求項 26】

チタンシリカライト触媒が反応混合物中に懸濁されて存在し、前置蒸発器からの塔底生

成物中に存在するチタンシリカライトを、塔底生成物に水素添加を行う前に、固 / 液分離により除去する、請求項 24 又は 25 記載の方法。

【請求項 27】

エポキシ化触媒が固定床として存在する、請求項 1 から 25 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 28】

エポキシ化触媒が 1 ~ 5 mm の直径を有する押出物である、請求項 27 記載の方法。