

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-161765

(P2004-161765A)

(43) 公開日 平成16年6月10日(2004.6.10)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C07C 29/141	C O 7 C 29/141	4 H O O 6
C07C 31/125	C O 7 C 31/125	
C07C 45/82	C O 7 C 45/82	
C07C 47/02	C O 7 C 47/02	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2003-376475 (P2003-376475)	(71) 出願人	503409104 セラニーズ・ケミカルズ・ヨーロッパ・ゲ ゼルシヤフト・ミト・ベシユレンクテル・ ハフツング
(22) 出願日	平成15年11月6日 (2003. 11. 6)		ドイツ、6 1 4 7 6 クローンベルク、フラ ンクフルター・ストラーセ、1 1 1
(31) 優先権主張番号	10252173.5	(74) 代理人	100069556 弁理士 江崎 光史
(32) 優先日	平成14年11月9日 (2002. 11. 9)	(74) 代理人	100092244 弁理士 三原 恒男
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(74) 代理人	100093919 弁理士 奥村 義道
		(74) 代理人	100111486 弁理士 鍛冶澤 實

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高沸点成分から脂肪族C₃-C₁₀-アルコールを製造する方法

(57) 【要約】

【課題】 アルコール製造プロセスの収量を高めること。

【解決手段】 高沸点成分から脂肪族C₃-C₁₀アルコールを製造する方法であって、高沸点成分を、アルカリ金属化合物によって2 mg KOH / gまでの中和価まで調節し、そして165~185の温度及び80~150 hPaの圧力下に蒸留塔中で処理し、その後、塔頂成分を水素化することを特徴とする、上記方法。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高沸点成分から脂肪族 $C_3 - C_{10}$ アルコールを製造する方法であって、高沸点成分を、アルカリ金属化合物によって $2 \text{ mg KOH} / \text{g}$ までの中和価まで調節し、そして $165 \sim 185$ の温度及び $80 \sim 150 \text{ hPa}$ の圧力下に蒸留塔中で処理し、その後、塔頂成分を水素化することを特徴とする、上記方法。

【請求項 2】

中和価を、アルカリ金属の添加によって $2 \sim 5 \text{ mg KOH} / \text{g}$ の範囲に調節することを特徴とする、請求項 1 の方法。

【請求項 3】

温度が $170 \sim 180$ であることを特徴とする、請求項 1 または 2 の方法。

10

【請求項 4】

アルカリ金属化合物の水溶液を使用することを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか一つの方法。

【請求項 5】

アルカリ金属化合物がアルカリ金属水酸化物であることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか一つの方法。

【請求項 6】

アルカリ金属水酸化物が水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムであることを特徴とする、請求項 5 の方法。

20

【請求項 7】

脂肪族 $C_3 - C_{10}$ アルコールが 2 - エチルヘキサノールであることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一つの方法。

【請求項 8】

アルカリ金属化合物を、蒸留塔への供給物に加えることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか一つの方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルカリ金属化合物の存在下に熱処理し、その後、揮発性生成物を水素化することによって高沸点成分から脂肪族 $C_3 - C_{10}$ - アルコールを製造する方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

脂肪族 $C_3 - C_{10}$ - アルコール、例えば *n* - ブタノール及び特に 2 - エチルヘキサノールは経済的に重要性が高い。これらのアルコールの製造は、好ましくは、オレフィンをヒドロホルミル化し、その後、中間的に生じたアルデヒドを水素化することによって行われる。経済的に重要な例は、プロピレンから *n* / *i* - ブチルアルデヒドへのヒドロホルミル化及びそれに次ぐ *n* / *i* - ブタノールへの水素化である。直鎖状脂肪族アルデヒドをアルドール化して対応する不飽和アルデヒドとし、その後水素化することも、脂肪族アルコールを得るための更に別の合成経路を可能にする。この方法の一つの重要な例は、*n* - ブチルアルデヒドから出発して中間段階としての 2 - エチルヘキサノールを介して 2 - エチルヘキサノールを製造する方法である。それらの大要は、例えば、ウルマンズ・エンサイクロペディア・オブ・インダストリアル・ケミストリーの “Alcohols, Aliphatic” (第 A 1 巻)、“2-Ethylhexanol” (第 10 巻) 及び “Butanol” (第 A 4 巻) に記載されている。

40

【0003】

溶剤としての使用の他に、*n* - ブタノールは、特に、ペイント及びラッカーの分野に並びにカルボン酸エステル製造、特にアクリル酸 *n* - ブチル及びフタル酸ジ - *n* - ブチル (DBP) の製造に使用される。2 - エチルヘキサノールは、とりわけ、フタル酸ジ - 2 - エチルヘキシル (DEHP) 及びアクリル酸 2 - エチルヘキシルの製造にアルコール成

50

分として必要とされる。

【0004】

これらの使用分野においては、高純度アルコールの使用が望ましく、またそれどころか、多くの場合、例えばアクリル酸エステルの製造においては絶対的に必須である。アルコールの工業的な製造においては、その精製は、例外なく、他段階からなる分別蒸留によって行われる。この場合、アルコールは、数時間の間、熱的な負荷に曝される。なおこの際、通常は、150～200の塔底温度が使用される。その結果、脂肪族C₃-C₁₀-アルコールの蒸留において高沸点成分が生成され、これは、塔底排出物と一緒にアルコール蒸留塔から排出される。更に、脂肪族C₃-C₁₀-アルコールの製造工程の間に高沸点成分が生成する。特に、2-エチルヘキサノールの製造に先立つn-ブチルアルデヒドから2-エチルヘキセナールへのアルドール化及びそれに次ぐ2-エチルヘキセナールの蒸留において、高沸点成分の生成が観察される。

10

【0005】

高沸点成分の生成によって、かなりの量の有価値生成物が損失し、それゆえアルコールの収量が減少するので、脂肪族C₃-C₁₀-アルコールの製造における高沸点成分の生成は経済的に不利である。それに加え、高沸点生成物の廃棄は煩雑で費用がかかる。それゆえ、脂肪族C₃-C₁₀-アルコールの製造及び蒸留による精製の間に生ずる高沸点成分を減少させる方法に対する要望がある。

【0006】

塩基性化合物を添加してアルコールを蒸留することは従来技術において公知である。ヨーロッパ特許第0869936号から公知の方法では、アルコール蒸留の際に10～1000ppmのアルカリ金属水酸化物を加えることで、得られるアルコールのCO価の向上を達成している。CO価とは残留アルデヒド含有量の目安である。アルカリ金属水酸化物の添加によって、蒸留処理の際のアルデヒドの生成量を減少させること及び使用したアルコール中に存在しているアルデヒドをここで既に除去することができる。

20

【0007】

米国特許第2,533,754号もまた、精製するアルコールを基準にして0.1～3重量%の量のアルカリ金属水酸化物を添加することによって、アルデヒド含有エタノールを精製する方法に関する。具体例の一つでは、水酸化ナトリウムをエタノールの88.3重量%濃度溶液に加え、この際、この溶液中の水酸化ナトリウム含有率が1.46重量%となるようにしている。

30

【0008】

米国特許第2,889,375号からは、少量のアルデヒド化合物を不純物として含むオキシアルコールを蒸留によって精製する方法が公知である。この公開された方法は、アルカリ土類金属化合物、特に酸化物、水酸化物または炭酸塩を、供給物を基準にして1重量%の量で塔底に加えることを特徴とする。しかし、米国特許第2,889,375号からの教示では、アルカリ化合物、例えば炭酸ナトリウムまたは水酸化ナトリウムを蒸留の際に加えることは、縮合生成物が生成するためかなりの量のアルコール損失を招く。

【0009】

米国特許第3,689,371号は、オキシ合成からのブタノールを蒸留によって精製する方法を開示している。生ずる粗製アルコールを、先ず、アルカリ金属水酸化物水溶液で処理して、この粗製アルコール中に含まれる酸及びエステルを中和もしくは分解する。次いで、公知の方法によって、アルカリ金属水酸化物を、例えば水洗することによって粗製アルコールから除去する。その後、アルカリ金属水酸化物を含まない粗製アルコールを更に別の蒸留による後処理に付す。

40

【0010】

少量のアルカリ金属水酸化物の存在下にアルコールを精留して、蒸留されたアルコールの純度を高めることも従来技術において公知である。しかし、従来技術では、高沸点成分からアルコールを回収するために、製造及び蒸留による仕上げの際に生ずる残留物を処理することは示唆されていない。

50

【発明の開示】

【0011】

それゆえ、本発明は、高沸点成分から脂肪族 $C_3 - C_{10}$ アルコールを製造する方法に関する。この方法は、上記高沸点成分を、アルカリ金属化合物を用いて $2\text{ mg KOH} / \text{g}$ までの中和価まで調節し、そして $165 \sim 185$ の温度及び $80 \sim 150\text{ hPa}$ の圧力下に蒸留塔中で処理し、その後、抜き出した塔頂成分を水素化することを特徴とする。

【0012】

本発明の方法において使用される高沸点成分は、アルコールを蒸留して精製する際に塔底成分として生ずるものである。これらの蒸留残留物は、場合によっては、本発明方法に従い別の蒸留塔中で処理する前に、アルコールの製造から生ずる更に別の高沸点成分と混合する。このような高沸点成分は、例えば、上流のアルドール化工工程、すなわち、先ず、アルデヒドを縮合して長鎖の不飽和アルデヒドとし、これを次いで水素化して飽和アルコールとする工程において生ずるものである。高沸点成分が本発明方法に従い処理される上記の別の蒸留塔は、残留物塔とも称する。

10

【0013】

驚くべきことに、脂肪族 $C_3 - C_{10}$ - アルコールの製造及び蒸留から生ずる高沸点成分を本発明に従い処理することによって、高沸点成分が、塔頂から抜き出される対応するアルコール及びアルデヒドに分割される。アルコール及びアルデヒドを含む、残留物塔の塔頂成分は、アルコール製造工程の水素化段階に返送され、ここでアルデヒド成分が対応するアルコールに水素化される。それによって、残留物塔をアルカリを添加せずに操業する場合と比較して、首尾良く、高沸点成分が最大で約 20% 減少しそしてアルコールの収量が増加する。

20

【0014】

精製蒸留塔底を介して排出される高沸点成分及び場合によって加えられる、アルコール製造工程からの高沸点成分は、複雑な混合物、例えばエステル化合物またはアルドール縮合生成物である。精製蒸留塔における熱負荷を大きくすると、確かに、高沸点成分中の残留アルコール含有量が減少するが、高沸点成分の生成も促進される。脂肪族 $C_3 - C_{10}$ アルコールの残留含有量は、当然ながら、残留物塔における蒸留条件に左右され、全残留物量を基準にして一般的に $3 \sim 5\%$ の範囲である。

【0015】

高沸点成分の合目的的な分割によって高価値な脂肪族 $C_3 - C_{10}$ アルコールを製造するためには、高沸点成分を、 $165 \sim 185$ 、好ましくは $170 \sim 180$ の範囲の温度下にアルカリ金属化合物の存在下に残留物塔中で処理する。アルカリ金属化合物の添加量は、高沸点成分中の残留酸含有量に依存し、そして高沸点成分の中和価が $2\text{ mg KOH} / \text{g}$ の値を下回らないように定められる。中和価の測定はDIN 5155801に従い行う。好ましくは、アルカリ金属化合物は、高沸点成分の中和価が $2 \sim 5\text{ mg KOH} / \text{g}$ の範囲となるような量で加えられる。 165 未満の分割温度では、たとえアルカリ金属化合物の添加量を増やしそして中和価を $2\text{ mg KOH} / \text{g}$ 未満に調節したとしても、十分なアルコール及びアルデヒドの生成はもはや観察されない。分割温度を 185 を超える温度に高めた場合でも、たとえアルカリ金属化合物の添加量を増やしてもアルコール及びアル

30

40

【0016】

それゆえ、本発明の方法は、最適な高沸点成分の分割を達成するために残留物塔中で調節すべき狭い温度範囲を厳守することを特徴とする。

【0017】

残留物塔中で高沸点成分を分割することによって形成されるアルコール及びアルデヒドは、塔頂成分として抜き取られ、そしてアルデヒドを対応するアルコールに水素化するためのアルコール製造工程の水素化段階に戻される。

【0018】

上記の水素化は、例えばヨーロッパ特許第 0421196 号または同第 0335222

50

号から公知のように、通例の水素化触媒の存在下及び慣用の条件下に気相で行われる。ニッケル、酸化アルミニウム及び二酸化ジルコニウムに基づく担持型触媒の他、例えばヨーロッパ特許第0618006号から公知のニッケル触媒も使用することができる。また、例えばヨーロッパ特許出願公開第0604792号または同第0528305号から公知の酸化銅含有触媒も好適である。

【0019】

特に好適なものは、ヨーロッパ特許出願公開第0528305号に記載の水素化触媒である。これは、酸化銅100重量部あたり、酸化亜鉛を40~130重量部、酸化アルミニウムを2~50重量部及び場合によっては酸化マンガン、酸化モリブデン、酸化バナジウム、酸化ジルコニウム及び/またはアルカリ土類金属酸化物を0.5~8重量部含み、
10

【0020】

水素化温度は、一般的に50~250、好ましくは80~160である。圧力は、一般的に0.01~2.5MPaの範囲である。

【0021】

脂肪族C₃-C₁₀アルコールは直鎖状でも分枝状でもあることができる。本発明の方法においては、特に、2-エチルヘキサノールの製造から生じる高沸点成分を有利に処理することができる。この際、2-エチルヘキサノールの精製蒸留から生ずる蒸留残留物と、
20
n-ブチルアルデヒドを2-エチルヘキサノールに転化するための上流のアルドール化において並びに2-エチルヘキサノールの蒸留において生ずる残留物とを一緒に組み合わせ、そして本発明の方法に従い残留物塔中で処理する。2-エチルヘキサノール、2-エチルヘキサノール及び2-エチルヘキサノールを含む塔頂成分は水素化段階に戻され、次いで2-エチルヘキサノールの精製蒸留に供給される。

【0022】

アルカリ金属化合物としては、例えば、水酸化物、炭酸塩または炭酸水素塩などが使用される。好ましいものは、水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウムである。アルカリ金属水酸化物は水溶液として加えられる。この水溶液は、通常は、その重量を基準にしてアルカリ金属水酸化物を18~25重量%の含有率で含む。しかし、アルカリ金属化合物を
30
固体の形で加えることが排除されるわけでない。

【0023】

アルカリ金属化合物は残留物塔の供給物に加えられ、次いで、残留物塔の塔底に蓄積する。

【0024】

残留物塔とは、一般的に20~40、好ましくは25~35の棚段を有する通例の蒸留塔である。この残留物塔は、非連続的にまたは連続的に操業することができる。

【0025】

本発明の方法によって、首尾良く、高沸点成分から脂肪族C₃-C₁₀アルコール及びアルデヒドが回収され、そして下流の水素化工程でアルコールに転化される。アルコール製
40
造プロセス全体でのアルコールの収量が増加し、そして高沸点成分は全体的に減少する。

【実施例】

【0026】

A

2-エチルヘキサノール製造から生ずる高沸点成分を一緒にしたものを、水酸化カリウム水溶液(20%濃度)を加えて3mg KOH/gの中和価に調節し、そして残留物塔(30棚段)中で175の温度及び90hPaの圧力下に処理した。残留物塔の塔底から1時間あたりで750kgの高沸点成分が排出され、他方、塔頂成分は水素化段階に戻した。

B

10

20

30

40

50

残留物塔を上記 A に記載のように操業したが、水酸化カリウムは添加しなかった。1 時間あたり、残留物塔の塔底に 9 3 0 k g の高沸点成分が生じ、これを排出した。

【 0 0 2 7 】

本発明に従いアルカリ金属化合物を添加することによって、2 - エチルヘキサノールの製造工程において高沸点成分を約 2 0 % 低減することができる。

フロントページの続き

- (72)発明者 ヴォルフガング・ツゴルゼルスキー
ドイツ、オーバーハウゼン、チューリンガー・ストラッセ、20
- (72)発明者 ヴィルヘルム・ギック
ドイツ、デューズブルク、イム・ブッシュフック、8
- Fターム(参考) 4H006 AA02 AC41 AD11 BC10 BC11 BC53 BE20 FE11