

【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24年1月26日 (2012.1.26)

【公表番号】特表2011-506419(P2011-506419A)

【公表日】平成23年3月3日 (2011.3.3)

【年通号数】公開・登録公報2011-009

【出願番号】特願2010-537521(P2010-537521)

【国際特許分類】

C 0 7 C 29/145 (2006.01)

C 0 7 C 31/20 (2006.01)

C 0 7 C 29/132 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【F I】

C 0 7 C 29/145

C 0 7 C 31/20 Z

C 0 7 C 29/132

C 0 7 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成23年12月1日 (2011.12.1)

【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】

グリセリンの水素化の粗生成物流体からヒドロキシプロパノン及び 2, 4 - ジメチル - 2 - メタノール - 1, 3 - ジオキソランを除去するためのプロセスであって、
粗生成物流体は、1, 2 - プロパンジオールと、不純物であるヒドロキシプロパノン及び 2, 4 - ジメチル - 2 - メタノール - 1, 3 - ジオキソランとを含み、

(a) 必要とされる場合、前記粗生成物流体を凝縮するステップと、

(b) 前記粗生成物流体中に存在するヒドロキシプロパノンを所望のプロパンジオールに転化させ、ガスクロマトグラフィーで測定したときに、2, 4 - ジメチル - 2 - メタノール - 1, 3 - ジオキソランの含有量が約 20 ppm ~ 約 60 ppm に低減するように、不均一系触媒の存在下、適当な温度および圧力で、液相である前記粗生成物相を水素含有ガス流体と接触させるステップと

を有するプロセス。

【請求項 2】

前記粗生成物流体が、前記グリセリンの気相水素化で得られるものである、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3】

前記水素含有ガスの圧力が、約 5 バール g ~ 約 45 バール g である、請求項 1 または 2 に記載のプロセス。

【請求項 4】

前記凝縮した粗生成物を前記水素含有ガスと接触させる温度が、約 20 ~ 約 200 である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 5】

前記凝縮した粗生成物を前記水素含有ガスと接触させる温度が、約 50 ~ 約 130

である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 6】

前記液状生成物流体が、水素に曝され、約 0.1 hr^{-1} ~ 約 10 hr^{-1} の範囲の液空間速度で、加熱した水素化領域に通される、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 7】

前記液状生成物流体が、水素に曝され、約 0.2 hr^{-1} ~ 約 5 hr^{-1} の範囲の液空間速度で、加熱した水素化領域に通される、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 8】

前記水素含有ガスが、 $GHSV$ が約 100 hr^{-1} ~ 約 250 hr^{-1} の範囲の流量で供給される、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 9】

前記触媒が、ニッケル、ニッケル球、カーボン上のルテニウム、ニッケル上のルテニウム、コバルトおよび銅をベースとした触媒から選択される、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 10】

グリセリンを水素化するためのプロセスであって、

(a) グリセリンを含む供給原料を、触媒の存在下、水素化して、粗生成物流体を生成するステップと、

(b) 前記粗生成物流体を請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のプロセスにかけるステップとを有するプロセス。

【請求項 11】

前記グリセリンを含む供給原料が、気相で水素化される、請求項 10 に記載のプロセス。

【請求項 12】

前記ステップ (a) のプロセスが、気相中、触媒の存在下、温度が約 160°C から約 260°C 、圧力が約 10 バールから約 30 バール、水素とグリセリンの比率が $400:1$ から約 $600:1$ 、滞留時間が約 0.01 秒から約 2.5 秒で、グリセリンを含む供給原料を水素含有ガス流体と接触させて、前記流体を水素化させるステップを含む、請求項 10 に記載のプロセス。

【請求項 13】

前記ステップ (a) のプロセスが、

(i) 最初の気化領域に供給原料材料を含む流体を供給し、水素を含む循環ガスに前記供給原料を接触させて、供給原料の少なくとも一部を循環ガスによって、循環ガス中に気化させるステップと；

(ii) 少なくとも一部の循環ガスおよび気化した供給原料材料を、触媒を含む最初の反応領域に供給し、水素化と脱水が起こり得る反応条件下で操作して、大部分のグリセリンを転化するステップと；

(iii) 最初の反応領域から、循環ガスと、少量の未転化のグリセリンと、所望の生成物とを含む中間生成物流体を回収するステップと；

(iv) 前の反応領域から最後の気化領域に中間生成物流体を供給し、それを追加の供給原料材料に接触させて、前の気化領域で気化したものとほぼ同量のグリセリンを中間生成物流体によって、中間生成物流体中に気化させるステップと；

(v) ステップ (iv) からの流体を、触媒を含む最後の反応領域に供給するステップとを含む、請求項 10 に記載のプロセス。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

グリセリンの気相水素化で得られる気相水素化粗生成物流体を、不均一系触媒の存在下、適当な反応条件下で、液相水素化の間、通すと、アセトールおよびその好ましくない生成物の量を実質的にゼロにまで低減させ、その結果、通常の蒸留方法を用いて、非常に高純度の1,2-プロパンジオールを得ることが可能になることが見出された。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

したがって、本発明によれば、グリセリンの水素化の粗生成物流体からヒドロキシプロパノン及び2,4-ジメチル-2-メタノール-1,3-ジオキソランを除去するためのプロセスであって、

粗生成物流体は、1,2-プロパンジオールと、不純物であるヒドロキシプロパノン及び2,4-ジメチル-2-メタノール-1,3-ジオキソランとを含み、

(a) 必要とされる場合、前記粗生成物流体を凝縮するステップと、

(b) 前記粗生成物流体中に存在するヒドロキシプロパノン及び2,4-ジメチル-2-メタノール-1,3-ジオキソランを所望のプロパンジオールに転化させるように、不均一系触媒の存在下、適当な温度および圧力で、液相である前記粗生成物相を水素含有ガス流体と接触させるステップとを有するプロセスが提供される。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0023】

この水素ガスは、任意の適当な流量で供給されることができ、 $GHSV$ が約 100 hr^{-1} ～約 250 hr^{-1} の範囲が特に好ましい。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0029】

ステップ(a)のプロセスは、任意の適当な態様であることができ、国際公開第2007/010299号、同2008/012244号、同2005/095536号または同2007/053705号パンフレットのいずれかに記載されたプロセスであることができる。これらの公報は参照により本明細書に組み込まれる。