(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2025-507531
(P2025-507531A)
(43)公表日　令和7年3月21日(2025.3.21)

| (51)国際特許分類 | | FI | | | テーマコード（参考） |
|---|---|---|---|---|---|
| *C07C* | *29/92 (2006.01)* | C07C | 29/92 | | 4H006 |
| *C07C* | *31/20 (2006.01)* | C07C | 31/20 | B | |
| *C07C* | *29/149 (2006.01)* | C07C | 29/149 | | |
| *C07C* | *67/303 (2006.01)* | C07C | 67/303 | | |
| *C07C* | *69/40 (2006.01)* | C07C | 69/40 | | |

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全20頁）

(21)出願番号　特願2024-546341(P2024-546341)
(86)(22)出願日　令和5年3月8日(2023.3.8)
(85)翻訳文提出日　令和6年8月23日(2024.8.23)
(86)国際出願番号　PCT/GB2023/050543
(87)国際公開番号　WO2023/170409
(87)国際公開日　令和5年9月14日(2023.9.14)
(31)優先権主張番号　2203264.3
(32)優先日　令和4年3月9日(2022.3.9)
(33)優先権主張国・地域又は機関
英国(GB)
(81)指定国・地域　AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV
最終頁に続く

(71)出願人　518329767
ジョンソン マッセイ デイヴィー テクノロジーズ リミテッド
英国イーシー２ブイ・７エイディー、ロンドン、グレシャム・ストリート２、フィフス・フロア
(74)代理人　100145403
弁理士　山尾 憲人
(74)代理人　100221501
弁理士　式見 真行
(74)代理人　110002848
弁理士法人ＮＩＰ＆ＳＢＰＪ国際特許事務所
(72)発明者　クラクストン、ヘンリー アーサー
イギリス国 ロンドン ダブリュー２ ６
最終頁に続く

(54)【発明の名称】　精製１，４－ブタンジオール流を生成するためのプロセス

(57)【要約】
精製１，４－ブタンジオール流を生成するためのプロセスが開示される。このプロセスは、コハク酸ジアルキルを１つ以上の混合気／液相反応段階で水素化分解して、１，４－ブタンジオール、γ－ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、およびアルカノールを含む粗１，４－ブタンジオール流を形成することと、当該粗１，４－ブタンジオール流を精製プロセスに移送することであって、γ－ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、およびアルカノールの少なくとも一部が１，４－ブタンジオールから除去される、ことと、当該粗１，４－ブタンジオール流よりも高い濃度の１，４－ブタンジオールを有する精製１，４－ブタンジオール流を当該精製プロセスから回収することと、を含む。この精製プロセスは、１，４－ブタンジオールおよび２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランを含む中間体流を触媒床を通過させて、当該中間体流の２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフラン含有量を減少させるポリッシングセクションを含む。

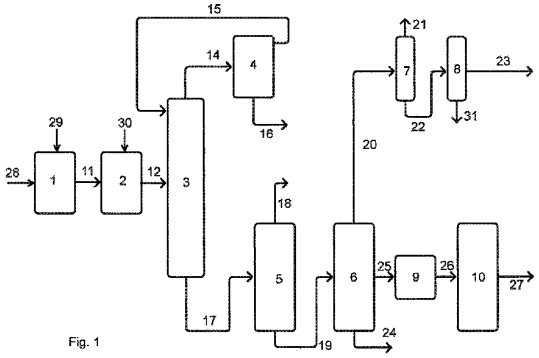


Fig. 1

【特許請求の範囲】
【請求項１】
精製１，４－ブタンジオール流を生成するためのプロセスであって、前記プロセスは、コハク酸ジアルキルを１つ以上の混合気／液相反応段階で水素化分解して、１，４－ブタンジオール、γ－ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、およびアルカノールを含む粗１，４－ブタンジオール流を形成することと、前記粗１，４－ブタンジオール流を精製プロセスに移送することであって、γ－ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、およびアルカノールの少なくとも一部が１，４－ブタンジオールから除去される、ことと、前記粗１，４－ブタンジオール流よりも高い濃度の１，４－ブタンジオールを有する精製１，４－ブタンジオール流を前記精製プロセスから回収することであって、前記精製プロセスが、１，４－ブタンジオールおよび２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランを含む中間体流を触媒床を通過させて前記中間体流の２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフラン含有量を減少させるポリッシングセクションを含む、ことと、を含む、プロセス。
【請求項２】
前記中間体流が、アルカノールまたは水をさらに含み、前記中間体流が、前記触媒床上で水素と接触する、請求項１に記載のプロセス。
【請求項３】
前記触媒床中の水素圧が、２０ｂａｒｇ～６０ｂａｒｇである、請求項２に記載のプロセス。
【請求項４】
前記中間体流が、酸をさらに含む、請求項２または請求項３に記載のプロセス。
【請求項５】
前記酸が、前記精製プロセスにおいてγ－ブチロラクトンから形成される、請求項４に記載のプロセス。
【請求項６】
前記コハク酸ジアルキルが、マレイン酸ジアルキルの水素化によって生成される、請求項１～５のいずれかに記載のプロセス。
【請求項７】
前記水素化が、１つ以上の別個の混合気／液相反応段階で行われる、請求項６に記載のプロセス。
【請求項８】
前記触媒床における温度が、４０℃～１６０℃である、請求項１～７のいずれかに記載のプロセス。
【請求項９】
前記触媒床が、活性金属、好ましくはニッケル、銅、パラジウム、白金、ロジウム、およびルテニウムのうちの少なくとも１つを含む触媒を含む、請求項１～８のいずれかに記載のプロセス。
【請求項１０】
前記触媒が、好ましくはアルミナ、シリカ、ジルコニア、亜鉛、クロム、炭素、またはそれらの混合物を含む担体を含む、請求項９に記載のプロセス。
【請求項１１】
前記精製プロセスにおいて形成された２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランを除去するために、前記ポリッシングセクションが前記精製プロセスの下流端に向かって配置される、請求項１～１０のいずれかに記載のプロセス。
【請求項１２】
前記精製プロセスが、少なくとも１つの真空蒸留塔を含み、前記ポリッシングセクションが、前記少なくとも１つの真空蒸留塔の下流に位置する、請求項１～１１のいずれかに記載のプロセス。
【請求項１３】

前記ポリッシングセクションが、１，４－ブタンジオールおよび２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランを含む供給流を水と混合して前記中間体流を形成することと、水素を含む流れと共に、前記中間体流を前記触媒床を含むポリッシング反応器に移送することとを含む、請求項１～１２のいずれかに記載のプロセス。

【請求項１４】

前記中間体流と比較して２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフラン含有量が減少したポリッシング反応器流出物流が、前記ポリッシング反応器から抜き出され、前記供給流よりも低い２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフラン含有量を有するポリッシングされた１，４－ブタンジオール流を得るために、水が、好ましくは水除去塔において前記ポリッシング反応器流出物流から除去される、請求項１３に記載のプロセス。

【請求項１５】

前記供給流中の２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフラン濃度が、前記粗１，４－ブタンジオール流中の２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフラン濃度の少なくとも１．５倍である、請求項１３または１４に記載のプロセス。

【請求項１６】

精製１，４－ブタンジオール流を生成するためのプロセスであって、前記プロセスは、コハク酸ジアルキルを水素化分解して、１，４－ブタンジオール、γ－ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、アルカノール、および０．１５重量％未満の２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランを含む粗１，４－ブタンジオール流を形成することと、前記粗１，４－ブタンジオール流を精製プロセスに移送することであって、γ－ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、およびアルカノールのうちの少なくとも一部が１，４－ブタンジオールから除去される、ことと、前記精製プロセスから、前記粗１，４－ブタンジオール流よりも高い濃度の１，４－ブタンジオールを有する精製１，４－ブタンジオール流を回収することであって、前記精製プロセスが、１，４－ブタンジオールおよび２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランを含む中間体流を触媒床を通過させて前記中間体流の２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフラン含有量を減少させるポリッシングセクションを含む、ことと、を含む、プロセス。

【請求項１７】

前記中間体流中の２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフラン濃度が、前記粗１，４－ブタンジオール流中の２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフラン濃度の少なくとも１．５倍である、請求項１６に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、精製１，４－ブタンジオール流を生成するためのプロセスに関する。具体的には、限定するものではないが、本発明は、１つ以上の混合気／液相反応段階におけるコハク酸ジアルキルの水素化分解後に精製１，４－ブタンジオール流を生成するためのプロセスに関する。

【背景技術】

【０００２】

ブタン－１，４－ジオールは、ポリブチレンテレフタレート、ポリブチレンサクシネート（polybutylene succinate、ＰＢＳ）、およびポリブチレンアジペートテレフタレート（polybutylene adipate terephthalate、ＰＢＡＴ）などのプラスチックの生成においてモノマーとして使用される。また、γ－ブチロラクトンおよび重要な溶媒であるテトラヒドロフランを製造するための中間体としても使用される。

【０００３】

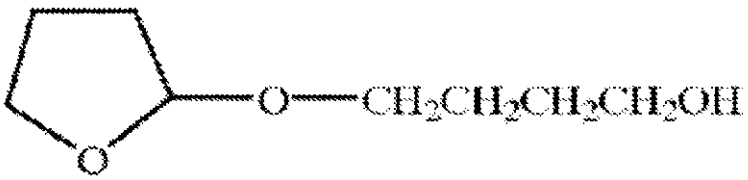
ブタン－１，４－ジオールへの１つの経路は、レッペ反応によってアセチレンをホルムアルデヒドと反応させてブチン－１，４－ジオールを得、次いで、これを水素化してブタン－１，４－ジオールを生成することを含む。

【０００４】
ブタン－１，４－ジオールを生成するための別のプロセスは、出発物質として無水マレイン酸を使用する。これをアルカノール、通常メタノールまたはエタノールなどの$C_1$～$C_4$アルカノールでエステル化して対応するマレイン酸ジアルキルを得、次いで、これを水素化に供してコハク酸ジアルキルを、そして、水素化分解に供してブタン－１，４－ジオールおよびアルカノールを得、これを再循環してさらなるマレイン酸ジアルキルを生成することができる。無水マレイン酸からマレイン酸ジアルキルを生成するためのプロセスおよびプラントは、例えば、米国特許第４７９５８２４号明細書および国際公開第９０／０８１２７号パンフレットに記載されている。ブタン－１，４－ジオールを得るためのマレイン酸ジアルキルの気相水素化については、米国特許第４５８４４１９号明細書、同第４７５１３３４号明細書、および国際公開第８８／００９３７号パンフレットでさらに論じられている。

【０００５】
コハク酸ジメチルまたはコハク酸ジエチルなどのコハク酸ジアルキルの水素化分解では、ある量の価値ある副生成物、γ－ブチロラクトンおよびテトラヒドロフランも生成され得る。これらの副生成物はすぐに販売できる市場があるので、ブタン－１，４－ジオールと同時に生成されることは不利ではない。さらに、水素化分解生成物混合物は、通常、少量の対応するコハク酸ジアルキル、ｎ－ブタノール、対応するアルコキシコハク酸ジアルキル、例えばエトキシコハク酸ジエチル、および水を含有する。

【０００６】
別の少量の副生成物は、環状アセタール、すなわち、次式の２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランであると同定されている。

【化１】



【０００７】
環状アセタール副生物、すなわち、２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランは、その沸点がブタン－１，４－ジオールの沸点に非常に近く、共に共沸混合物を形成するので厄介である。したがって、従来の蒸留技術を用いて、この環状アセタールを本質的に含まないブタン－１，４－ジオール生成物を生成することは、不可能ではないにしても困難である。したがって、従来技術におけるこの水素化分解経路によって生成されるブタン－１，４－ジオールは、典型的には、約０．１５重量％～約０．２０重量％の環状アセタールを含有し、他の不純物は合計で約０．０２重量％以下であるといわれている。たとえ微量であってもブタン－１，４－ジオール中に環状アセタールである２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランが存在することは、それが色形成物質であるのでブタン－１，４－ジオールにおいて色を形成するため、不利である。

【０００８】
国際公開第９７３６８４６（Ａ１）号パンフレット、同第２００６０３７９５７（Ａ１）号パンフレット、および同第２０１３０３４８８１（Ａ１）号パンフレットには、ブタン－１，４－ジオールの精製方法が記載されている。

【０００９】
国際公開第９７３６８４６（Ａ１）号パンフレットは、環状アセタールである２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランが、ブタン－１，４－ジオールと、一連の水素化分解反応における潜在的中間体である４－ヒドロキシブチルアルデヒドとの反応によって形成されることもあり、または、ブタン－１，４－ジオール自体の脱水素によって形成されることもあることを示唆している。次に、国際公開第９７３６８４６（Ａ１）

号パンフレットには、少量の環状アセタールである２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランを含有する実質的に無水のブタン－１，４－ジオール供給物を精製するためのプロセスであって、当該ブタン－１，４－ジオール供給物を水素化ゾーンにおいて水素化触媒の存在下で水素化することと、２－（４’－ヒドロキシブトキシ）テトラヒドロフランの含有量が減少したブタン－１，４－ジオール生成物を水素化ゾーンから回収することと、を含み、水素化が、当該ブタン－１，４－ジオール供給物の重量に基づいて約０．５重量から約５重量％までの水の存在下で行われることを特徴とするプロセスが記載されている。そのようなプロセスにおいて、添加される水の量は、約２０：１～約５００：１の水：２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランモル比に相当し得る。

【００１０】

国際公開第２００６０３７９５７（Ａ１）号パンフレットは、環状アセタールである２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランが、１，４－ブタンジオールと、一連の水素化分解反応における潜在的中間体である２－ヒドロキシテトラヒドロフランとの反応によって形成され得ること、および／または１，４－ブタンジオールのヒドロキシブチロアルデヒドへの脱水素およびそのより安定な２－ヒドロキシテトラヒドロフランへの環化によって形成され得ることを示唆している。次に、国際公開第２００６０３７９５７（Ａ１）号パンフレットには、１，４－ブタンジオールおよび少量の２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランおよび／またはその前駆体を含む粗液体供給物流を精製するためのプロセスであって、反応ゾーンにおいて水素の存在下で、粗供給流を水素化条件で液相中の不均一耐液性銅触媒上を通過させることと、当該粗液体供給物流よりも少量の２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランを有する１，４－ブタンジオールの精製流を回収することと、を含むプロセスが記載されている。

【００１１】

国際公開第２０１３０３４８８１（Ａ１）号パンフレットでは、従来のプロセスにおける４－ヒドロキシブチル（４－ヒドロキシブチレート）の形成に関する問題が特定されている。４－ヒドロキシブチル（４－ヒドロキシブチレート）の形成は、４－ヒドロキシブチル（４－ヒドロキシブチレート）が特定の条件下で１，４－ブタンジオールおよびγ－ブチロラクトンに戻ることができる平衡反応である。国際公開第２０１３０３４８８１（Ａ１）号パンフレットでは、先行技術の蒸留装置において、これらの重質分が従来の塔または分割壁塔の塔底で分留され、塔のリボイラーおよび液溜めの高温および高滞留時間領域において、４－ヒドロキシブチル（４－ヒドロキシブチレート）などの成分が反応して、γ－ブチロラクトンを含む軽質分に改質されることが明らかになっている。このことは、例えば水溜めにおける反応の結果であるγ－ブチロラクトンなどの軽質分を、従来の側流装置を有するシステムから塔頂で除去することができないという点で、従来の蒸留装置に関する問題を引き起こす。これは、塔液溜め内の重質分の反応によって生成される軽質分が塔を逆流し、生成物の側流に軽質分が混入し、それによって側流で除去することができる生成物の純度を制限するためである。国際公開第２０１３０３４８８１（Ａ１）号パンフレットはまた、米国特許第４５８４４１９号明細書、米国特許第４７５１３３４号明細書、および国際公開第８８／００９３７号パンフレットに記載されているものなどのエステルの水素化において、３－（４－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランが不純物として形成されること、およびこれが上述の２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランとは異なることが理解されることを明らかにしている。国際公開第２０１３０３４８８１号パンフレットには、液溜め内で形成された追加のγ－ブチロラクトンの存在により、最終１，４－ブタンジオール蒸留塔において３－（４－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランを除去することがより困難になり、したがって、従来の分離プロセスによって利用可能な１，４－ブタンジオールの純度をさらに制限することが開示されている。次に、国際公開第２０１３０３４８８１（Ａ１）号パンフレットには、１，４－ブタンジオールを含む流れを精製するためのプロセスであって、

（ａ）１，４－ブタンジオールと、γ－ブチロラクトン、２－（４－ヒドロキシブトキ

シ）－テトラヒドロフラン、４－ヒドロキシブチル（４－ヒドロキシブチレート）、および３－（４－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランのうちの１つ以上と、を含む粗生成物流を第１の蒸留塔に供給するステップと、
（ｂ）１，４－ブタンジオールおよび軽質分を含む側流を除去するステップであって、当該軽質分が、当該第１の蒸留塔における反応によって生成されたもののうちの少なくとも一部を含む、ステップと、
（ｃ）当該流れを水素化ゾーンに移送するステップと、
（ｄ）ステップ（ｃ）からの流れを水素化ゾーンにおいて水素化触媒の存在下で水素化に供し、当該水素化ゾーンから、２－（４－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランの含有量が減少し、任意選択でγ－ブチロラクトンの反応によって形成された（４－ヒドロキシブチル）－４－ヒドロキシブチレートをさらに含む１，４－ブタンジオール生成物流を回収するステップと、
（ｅ）（４－ヒドロキシブチル）－４－ヒドロキシブチレートが塔底流として除去されるように操作される第２の蒸留塔に、ステップ（ｄ）からの１，４－ブタエンジオール生成物流を移送し、１，４－ブタンジオール流を塔頂留出物として除去するステップと、
（ｆ）（ｅ）で除去された塔頂流を第３の蒸留塔に移送し、精製された１，４－ブタンジオール流を回収するステップと、
を含むプロセスが開示されている。

【００１２】

国際公開第２００６０３７９５７（Ａ１）号パンフレットなどの先行技術には、少なくとも１つの$C_4$化合物中の２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランおよびその前駆体の量をピークアセタール試験を使用して測定できることが開示されている。ピークアセタール試験は、１２０℃で１，４－ブタンジオール粗水素化生成物から軽質物を除去し、次いで１６０℃で３時間さらに加熱することを含むものとして開示されている。イソマントル（isomantle）ヒーター、丸底フラスコ、凝縮器、および回収ポットを使用して行われる加熱は、大気圧で窒素ブランケット下において行われる。この手順によりアセタールの前駆体の反応が可能になるので、先行技術では、粗水素化生成物を標準的な蒸留系による精製に供した場合に生成物１，４－ブタンジオール流中において可能な最大アセタール含有量を報告するものとして開示されている。次いで、残留物をガスクロマトグラフィーにより分析する。

【００１３】

国際公開第９７３６８４６（Ａ１）号パンフレットには、米国特許第４５８４４１９号明細書、米国特許第４７５１３３４号明細書、または国際公開第８８／００９３７号パンフレットの水素化分解経路によって生成されるブタン－１，４－ジオールが、典型的には約０．１５重量％～約０．２０重量％の環状アセタールを含有することが示唆されている。

【００１４】

国際公開第２００６０３７９５７（Ａ１）号パンフレットも同じ開示を含むが、０．４２９重量％以上の粗水素化流に対するピークアセタール試験についても開示しており、その発明によって当該流を処理した後には約０．２重量％に減少した。

【００１５】

国際公開第２０１３０３４８８１（Ａ１）号パンフレットでは、２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランレベルは扱われていない。

【００１６】

Ｃｏｎｓｅｒ　ＳｐＡ名義の国際公開第２０１３０７６７４７（Ａ１）号パンフレットには、マレイン酸ジアルキルの接触水素化により１，４－ブタンジオールおよびテトラヒドロフランを生成するためのプロセスが開示されている。このプロセスは、以下のステップから本質的になる：
ａ）反応の第１段階において、マレイン酸ジアルキルの流れを好適な触媒上で水素化してコハク酸ジアルキルを生成するステップ、

ｂ）共生成物としてのガンマ－ブチロラクトンおよびテトラヒドロフランと共に主に１，４－ブタンジオールを生成するために異なる適切な触媒を使用することによって、反応の第２段階においてコハク酸ジアルキルをさらに水素化するステップ。

【００１７】

反応の両段階において、水素／有機供給物比、圧力および温度のような条件は、反応器を混合液／気相に維持するような条件である。

【００１８】

国際公開第２０１３０７６７４７（Ａ１）号パンフレットにはまた、予測よりも驚くほど好ましい程度まで、混合相および２つのステップにおける上記の国際公開第２０１３０７６７４７（Ａ１）号パンフレットの反応を使用して行われた試験によって、その沸点がＢＤＯの沸点に非常に近いことから特に望ましくない不純物となると国際公開第２０１３０７６７４７（Ａ１）号パンフレットに述べられている副生成物である環状アセタール、２－（ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランの形成が、気相における他の同様のプロセスと比較してかなり減少すると示されたことも開示されている。国際公開第２０１３０７６７４７（Ａ１）号パンフレットが言及する２－（ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランは、他の先行技術および本文書の残部において２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランと呼ばれるものと同じ環状アセタールであることに留意されたい。国際公開第２０１３０７６７４７（Ａ１）号パンフレットには、米国特許出願公開第２００７／０２６００７３号明細書（国際公開第２００６０３７９５７（Ａ１）号パンフレットに対応）とは対照的に、この副生成物である環状アセタール形成の減少が、国際公開第２０１３０７６７４７（Ａ１）号パンフレット発明のさらなる、そして無視できない利点を表すと述べられている。国際公開第２０１３０７６７４７（Ａ１）号パンフレットには、米国特許出願公開第２００７／０２６００７３号明細書が、液相において水素流を、国際公開第２０１３０７６７４７（Ａ１）号パンフレットの発明に記載されているのと同じタイプの触媒の存在下で、別の水素化分解反応器において、通常気相中で生成されるブタンジオールと接触させることによってアセタールの減少が達成され得ることを教示していると述べられている。国際公開第２０１３０７６７４７（Ａ１）号パンフレットには、国際公開第２０１３０７６７４７（Ａ１）号パンフレットの発明が、液相中での追加の精製ステップを全く必要とすることなく、単に混合液－気相中で水素化分解反応を行うことによって、アセタールの夾雑に関してさらに良好な結果に達すると述べられている。換言すれば、国際公開第２０１３０７６７４７（Ａ１）号パンフレットには、国際公開第２０１３０７６７４７（Ａ１）号パンフレットに開示されている混合液－気相水素化分解は、混合液－気相水素化分解における副生成物である環状アセタールの形成が減少することから米国特許出願公開第２００７／０２３００７３号明細書のようなポリッシング水素化を必要としないことを意味すると述べられている。

【００１９】

しかしながら、本出願人は、驚くべきことに、コハク酸ジアルキルの水素化分解によって生成される粗１，４－ブタンジオール流中に低レベルの環状アセタール２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランしか存在しない場合であっても、アルカノールならびに価値ある副生成物、例えばγ－ブチロラクトンおよびテトラヒドロフランを除去するために精製した後の精製１，４－ブタンジオール中に許容できない程度の高レベルで依然として存在し得ることを見出した。

【００２０】

本発明の好ましい実施形態は、従来技術における上記の欠点のうちの１つ以上を克服することを模索する。特に、本発明の好ましい実施形態は、低レベルの環状アセタール２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランしか含まない精製１，４－ブタンジオールを生成する改善されたプロセスを提供しようとするものである。

【発明の概要】

【００２１】

本発明の第１の態様によれば、精製１，４－ブタンジオール流を生成するためのプロセ

スであって、当該プロセスは、コハク酸ジアルキルを１つ以上の混合気／液相反応段階で水素化分解して、１，４－ブタンジオール、γ－ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、およびアルカノールを含む粗１，４－ブタンジオール流を形成することと、当該粗１，４－ブタンジオール流を精製プロセスに移送することであって、γ－ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、およびアルカノールの少なくとも一部が１，４－ブタンジオールから除去される、ことと、当該精製プロセスから、当該粗１，４－ブタンジオール流よりも高い濃度の１，４－ブタンジオールを有する精製１，４－ブタンジオール流を回収することであって、当該精製プロセスが、１，４－ブタンジオールおよび２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランを含む中間体流を触媒床を通過させて当該中間体流の２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフラン含有量を減少させるポリッシングセクションを含む、ことと、を含む、プロセスが提供される。

【００２２】

本発明が有利であり得る具体的なプロセスは、混合相水素化分解、例えば国際公開第２０１３０７６７４７（Ａ１）号パンフレットに開示されているような混合相水素化分解を含むプロセスである。このような混合相水素化分解プロセスは、水素化分解生成物中の２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランレベルが低いことから有益であると先行技術において主張されている。しかしながら、本出願人は、１，４－ブタンジオールの精製中にさらなる２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランが生成される可能性があり、したがって、本発明のプロセスは、混合相水素化分解プロセスに付加される価値あるものであることを見出した。

【００２３】

コハク酸ジアルキルは、マレイン酸ジアルキルの水素化によって生成することができる。好ましくは、マレイン酸ジアルキルのコハク酸ジアルキルへの水素化は、水素化分解の上流の１つ以上の別個の反応段階で行われる。好ましくは、マレイン酸ジアルキルのコハク酸ジアルキルへの水素化および粗１，４－ブタンジオール流を生成するためのコハク酸ジアルキルの水素化分解には異なる触媒が使用される。好ましくは、反応段階は、混合気／液相反応段階である。すなわち、反応段階における条件は、混合液／気相を維持するような条件である。それは、例えば、水素対有機供給物の供給比、圧力および温度などの条件のうちの１つ以上を制御することによって達成することができる。しかしながら、いくつかの実施形態では、マレイン酸ジアルキルのコハク酸ジアルキルへの水素化は、コハク酸ジアルキルの水素化分解と同じ１つ以上の反応段階で行われてもよい。このような実施形態では、マレイン酸ジアルキルを上記１つ以上の反応段階に供給してもよく、そこで、マレイン酸ジアルキルはコハク酸ジアルキルへの水素化を受け、次いで、同じ反応ゾーンにおいて水素化分解を受けて、典型的には共生成物であるγ－ブチロラクトンおよびテトラヒドロフランと共に１，４－ブタンジオールを形成する。したがって、コハク酸ジアルキルを反応段階における中間体であるとみなしてもよい。好ましくは、反応段階は、混合気／液相反応段階である。すなわち、反応段階における条件は、混合液／気相を維持するような条件である。それは、例えば、水素対有機供給物の供給比、圧力および温度などの条件のうちの１つ以上を制御することによって達成することができる。

【００２４】

例えば、マレイン酸ジアルキルの１，４－ブタンジオールへの混合相水素化および水素化分解は、マレイン酸ジアルキルが触媒上で水素化されてコハク酸ジアルキルを生成する第１の反応段階と、コハク酸ジアルキルがさらに水素化されて典型的には共生成物γ－ブチロラクトンおよびテトラヒドロフランと共に１，４－ブタンジオールになる第２の反応段階とを含み得る。好ましくは、第２の反応段階は、第１の反応段階とは異なる触媒上で行われるが、いくつかの実施形態では、触媒は同じであってもよい。例えば、第１の反応段階における触媒は、例えば炭素またはアルミナを含む担体上に担持されたパラジウムを含み得る。例えば、第２の反応段階における触媒は、銅－クロマイト触媒または銅－酸化亜鉛触媒などの銅を含み得る。各反応段階において、条件は、混合液／気相を維持するような条件である。それは、水素対有機供給物の供給比、圧力および温度などの条件のうち

の１つ以上を制御することによって達成することができる。好ましくは、第１の反応段階は第１の反応器内で行われ、第２の反応段階は第２の反応器内で行われるが、いくつかの実施形態では、例えば２つ以上のゾーンを有する単一の反応器内で２つの段階が行われてもよい。

【００２５】

水素源、典型的には水素ガスは、典型的には、水素化分解が行われる反応段階に添加される。

【００２６】

好ましくは、ポリッシングセクションにおける触媒床は、活性金属を含む触媒を含む。活性金属は、白金族金属を含んでいてよい。活性金属は、ニッケルまたは銅を含んでいてよい。好ましくは、活性金属は、ニッケル、銅、パラジウム、白金、ロジウム、およびルテニウムのうちの少なくとも１つを含む。好ましくは、触媒は、担体を含む。好ましくは、担体は、アルミナ、シリカ、ジルコニア、亜鉛、クロム、炭素、またはシリカ／アルミナもしくはジルコニア／アルミナなどのそれらの混合物を含む。場合によっては、シリカを担体に添加してもよく、これにより担体の水熱安定性を改善することができる。

【００２７】

好ましくは、中間体流を触媒床上で水素と接触させる。水素は、例えば、水素ガス流として導入することができる。

【００２８】

好ましくは、触媒床中の水素圧は、２０ｂａｒｇ～６０ｂａｒｇ、より好ましくは３０ｂａｒｇ～５０ｂａｒｇ、最も好ましくは約４０ｂａｒｇである。好ましくは、触媒床における温度は、４０℃～１６０℃、より好ましくは８０℃～１２０℃である。好ましくは、中間体流は、水またはアルカノール、最も好ましくは水をさらに含み、中間体流は、触媒床上で水素と接触する。好ましくは、水またはアルカノールは、中間体流の０重量％～３０重量％、より好ましくは１重量％～３０重量％、なおより好ましくは５重量％～３０重量％、さらにより好ましくは５重量％～２０重量％、最も好ましくは１０重量％～２０重量％の量である。

【００２９】

したがって、有利には、２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランは、加水分解、次いで水素化を受ける。水が最も好ましいが、その理由は、２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランが、有利には、次いで加水分解、次いで水素化を受けて、２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフラン１モル当たり２モルの１，４－ブタンジオールが回収されるためである。次いで、水を蒸留によって除去し、再循環することができる。

【００３０】

好ましくは、ポリッシングセクションはトリクルベッドを含む、すなわち、触媒床はトリクルベッドであり、より好ましくは、各触媒床間に流れ分配器を備える複数の触媒床を備える反応器である。

【００３１】

好ましくは、中間体流は、酸を含む。酸は、中間体流に直接添加してよい。しかし、好ましくは、酸は、酸形成種を中間体流に添加することによって、または最も好ましくは、中間体流から酸形成種を除去しないかもしくは完全には除去しないことによって添加される。好ましくは、酸形成種は、γ－ブチロラクトンである。例えば、精製プロセスは、粗１，４－ブタンジオール流中に存在するγ－ブチロラクトンをγ－ブチロラクトン生成物として分離することができるが、γ－ブチロラクトンの一部は分離されずに残り、中間体流中に含まれることがある。酸は、有利には、アセタール、２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランのヘミアセタールへの加水分解を促進することができ、次いで、これはアセタール自体よりも迅速に水素化を受けることができる。したがって、酸の存在は、律速段階としての加水分解を取り除き、全体的な反応速度を改善することができる。γ－ブチロラクトンから酸を形成することは、後にプロセスに酸を添加するために別

個の酸流を必要としないので有利であり得る。

【００３２】

好ましくは、ポリッシングセクションは、精製プロセスの下流端に向かって配置される。このようにして、ポリッシングセクションは、好ましくは、水素化分解においてまたは水素化分解において形成された前駆体から形成された２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフラン、および精製プロセスにおいて他の方法で形成された任意の２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランも除去する。２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランは、例えば、精製プロセスへの、特に精製プロセスにおける真空塔への空気の侵入に起因して、またはコハク酸ジアルキルの水素化分解から生じる微粒子（fines）の存在下で触媒され得る１，４－ブタンジオールの脱水素によって形成され得る。

【００３３】

好ましくは、精製プロセスは、少なくとも１つの真空蒸留塔を含み、ポリッシングセクションは、少なくとも１つの真空蒸留塔の下流に位置する。

【００３４】

一実施形態では、ポリッシングセクションは、精製プロセスにおける最後のユニットであってよい。このような実施形態は、ポリッシングセクションを含まない既存の精製プロセスにポリッシングセクションを後付けする場合に有利であり得る。

【００３５】

一実施形態では、好ましくはテトラヒドロフランが塔頂流に抜き出され、γ－ブチロラクトンおよび１，４－ブタンジオールが塔底流に抜き出されるように操作される粗製物塔に粗１，４－ブタンジオール流を移送してよい。好ましくは、塔頂流をＴＨＦ塔（複数可）に移送し、そこから精製テトラヒドロフランを回収し、好ましくはテトラヒドロフランおよびアルカノールを粗製物塔に再循環させる。好ましくは、塔底流を軽質物塔に移送し、そこでは好ましくは塔頂流においてアルカノールを除去し、好ましくはさらなる塔底流においてγ－ブチロラクトンおよび１，４－ブタンジオールを抜き出し、これを重質物塔に移送する。重質物塔では、好ましくは塔頂からγ－ブチロラクトンおよびコハク酸ジメチルを取り出し、好ましくは１，４－ブタンジオール側流として１，４－ブタンジオールを取り出し、好ましくは重質物塔底流として重質物を除去する。軽質物塔および重質物塔の一方または両方は、好ましくは真空蒸留塔である。γ－ブチロラクトンは、好ましくは、γ－ブチロラクトンから再循環のためにコハク酸ジメチルを分離するＤＭＳ再循環塔、および好ましくは残留重質分を除去して、典型的にはγ－ブチロラクトン重質物塔からの側流として取り出される精製γ－ブチロラクトン流を形成するγ－ブチロラクトン重質物塔を介して精製される。１，４－ブタンジオール側流は、好ましくは、２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランを除去するためにポリッシングセクションに移送される。ポリッシングセクションから回収されたポリッシングされた１，４－ブタンジオール流を、好ましくはＢＤＯ生成物塔に移送し、そこから精製１，４－ブタンジオールを、好ましくは側流として取り出す。いくつかの実施形態では、側流は、精製１，４－ブタンジオールを生成するために、サイドストリッパー塔に移送してもよい。

【００３６】

好ましくは、ポリッシングセクションは、水素を含む流れと共に中間体流をポリッシング反応器に移送する前に、中間体流に水、またはいくつかの実施形態ではアルカノールを添加することを含む。中間体流と比較して２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフラン含有量が減少したポリッシング反応器流出物流が、ポリッシング反応器から抜き出される。水は、好ましくは水除去塔においてポリッシング反応器流出物流から除去され、好ましくは再循環されるのが好ましい。水を除去した後、中間体流よりも２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフラン含有量の少ないポリッシングされた１，４－ブタンジオール流が得られる。

【００３７】

ポリッシングセクションの実施形態では、中間体流は、好ましくは供給ドラムに供給さ

れ、そこで水と混合される。好ましくはトリクル触媒床を備え、より好ましくは各触媒床間に流れ分配器を備える複数の触媒床を備えるポリッシング反応器に、供給ドラムから中間体流が供給されることが好ましい。好ましくは、水素源、好ましくは水素ガスを含む流れもポリッシング反応器に供給される。中間体流および水素ガスを含む流れは、好ましくは、両方ともポリッシング反応器の頂部またはその近傍に供給される。例えば、両流れは、ポリッシング反応器のヘッドスペースに供給されてもよく、またはポリッシング反応器における最上触媒床の上方に供給されてもよい。２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフラン含有量が減少したポリッシング反応器流出物流が、ポリッシング反応器から抜き出される。ポリッシング反応器流出物流は、好ましくは反応器の底部またはその近傍で、例えばポリッシング反応器における最下触媒床の下方から抜き出される。ポリッシング反応器流出物流は、好ましくはフィルタを通過させた後、ノックアウトドラムに移送することが好ましい。好ましくはノックアウトドラムから液体流が水除去塔に供給され、そこから、ポリッシングされた１，４－ブタンジオール流が、好ましくは水除去塔の塔底から抜き出される。水除去塔からの塔頂流は、好ましくは水を含み、これは好ましくは凝縮され、供給ドラムに再循環される。

【００３８】

ポリッシングセクションに供給される中間体流中の２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフラン濃度は、コハク酸ジアルキルの水素化分解から得られる粗１，４－ブタンジオール流中の２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフラン濃度の少なくとも１．５倍、好ましくは少なくとも２倍であってよい。したがって、粗１，４－ブタンジオール流中のアセタールレベルは許容可能であるように思われる場合もあるが、精製プロセスで生成される追加の２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランによってアセタールレベルが上昇する可能性があり、その結果、本発明のポリッシングセクションがなければ、精製１，４－ブタンジオール流は高すぎるアセタールレベルを有することになる。したがって、本発明は、コハク酸ジアルキルの水素化分解の下流にアセタール除去は必要ないと予測されるプロセスにおいて、著しい利点を提供することができる。

【００３９】

好ましくは、精製１，４－ブタンジオール流は、０．１５重量％未満、より好ましくは０．１重量％未満、より好ましくは０．８重量％未満、より好ましくは０．６重量％未満、より好ましくは０．４重量％未満の２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランを含む。

【００４０】

コハク酸ジアルキルは、好ましくは$C_1$－$C_6$アルキル基、より好ましくは$C_1$－$C_4$アルキル基を含む。コハク酸ジメチルおよびコハク酸ジエチルが特に好ましく、コハク酸ジメチルがより好ましい。マレイン酸ジアルキルは、好ましくは$C_1$－$C_6$アルキル基、より好ましくは$C_1$－$C_4$アルキル基を含む。マレイン酸ジメチルおよびマレイン酸ジエチルが特に好ましく、マレイン酸ジメチルがより好ましい。

【００４１】

本発明は、従来技術が維持していた混合相水素化分解プロセスがポリッシングセクションを必要としない場合に特に有利であり得るが、本発明は、粗１，４－ブタンジオール流において低レベルの２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランしか生成しないと思われる他の水素化分解方法にも同様に適用可能であり得る。本発明者らは、２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランが、水素化分解の副生成物として、または水素化分解の副生成物として形成される前駆体の結果として生成されるだけでなく、精製プロセスにおいて生じる余分な反応からも形成されることを認識している。したがって、水素化分解後の粗１，４－ブタンジオール流中の２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランレベルが既に許容できる程度に低いように思われる場合であっても、本発明によるポリッシングセクションは、精製プロセスで形成される新たな２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランを処理するのに依然として有利である。

したがって、本発明の第２の態様によれば、精製１，４－ブタンジオール流を生成するためのプロセスであって、コハク酸ジアルキルを水素化分解して、１，４－ブタンジオール、γ－ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、アルカノール、および０．１５重量％未満の２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランを含む粗１，４－ブタンジオール流を形成することと、当該粗１，４－ブタンジオール流を精製プロセスに移送することであって、γ－ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、およびアルカノールのうちの少なくとも一部が１，４－ブタンジオールから除去される、ことと、当該精製プロセスから、当該粗１，４－ブタンジオール流よりも高い濃度の１，４－ブタンジオールを有する精製１，４－ブタンジオール流を回収することであって、当該精製プロセスが、１，４－ブタンジオールおよび２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランを含む中間体流を触媒床を通過させて中間体流の２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフラン含有量を減少させるポリッシングセクションを含む、ことと、を含む、プロセス、が提供される。

【００４２】

好ましくは、粗１，４－ブタンジオール流は、０．１重量％未満、より好ましくは０．７５重量％未満の２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランを含む。粗１，４－ブタンジオール流は、０．７重量％未満、または０．６重量％未満、または０．５重量％未満、または０．４重量％未満、または０．３重量％未満、または０．２重量％未満の２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランを含み得る。このように低いレベルは、表面的には、最終生成物中の２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランレベルに関する問題が起きないであろうということを示唆しているが、本発明者らは、精製プロセスにおいて新たな２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランが形成され得ること、したがって、本発明によるポリッシングセクションを含む精製プロセスが依然として有利であり得ることを認識していた。

【００４３】

中間体流中の２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフラン濃度は、コハク酸ジアルキルの水素化分解から得られる粗１，４－ブタンジオール流中の２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフラン濃度の少なくとも１．５倍、好ましくは少なくとも２倍であってよい。例えば、中間体流は、少なくとも０．２重量％、より好ましくは少なくとも０．２５重量％、さらにより好ましくは少なくとも０．３重量％の２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランを含み得る。

【００４４】

好ましくは、中間体流を触媒床上で水素と接触させる。水素は、例えば、水素ガス流として導入することができる。

【００４５】

好ましくは、触媒床中の水素圧は、２０ｂａｒｇ～６０ｂａｒｇ、より好ましくは３０ｂａｒｇ～５０ｂａｒｇ、最も好ましくは約４０ｂａｒｇである。好ましくは、触媒床における温度は、４０℃～１６０℃、より好ましくは８０℃～１２０℃である。

【００４６】

好ましくは、中間体流は、水またはアルカノール、最も好ましくは水をさらに含み、中間体流は、触媒床上で水素と接触する。好ましくは、水またはアルカノールは、中間体流の０重量％～３０重量％、より好ましくは１重量％～３０重量％、なおより好ましくは５重量％～３０重量％、さらにより好ましくは５重量％～２０重量％、最も好ましくは１０重量％～２０重量％の量である。

【００４７】

好ましくは、中間体流は、酸を含む。酸は、中間体流に直接添加してよい。しかし、好ましくは、酸は、酸形成種を中間体流に添加することによって、または最も好ましくは、中間体流から酸形成種を除去しないかもしくは完全には除去しないことによって添加される。好ましくは、酸形成種は、γ－ブチロラクトンである。例えば、精製プロセスは、粗１，４－ブタンジオール流中に存在するγ－ブチロラクトンをγ－ブチロラクトン生成物

として分離することができるが、γ－ブチロラクトンの一部は分離されずに残り、中間体流中に含まれることがある。

【００４８】

好ましくは、ポリッシングセクションは、精製プロセスの下流端に向かって配置される。このようにして、ポリッシングセクションは、好ましくは、水素化分解において形成される２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフラン、および精製プロセスにおいて形成される任意の２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランも除去する。２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランは、水素化分解において形成される前駆体から精製プロセスにおいて形成され得るが、さらなる２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランは、精製プロセスにおいて、例えば精製プロセスへの、特に精製プロセスにおける真空塔への空気の侵入に起因して、またはコハク酸ジアルキルの水素化分解から生じる微粒子の存在下で触媒され得る１，４－ブタンジオールの脱水素によって形成され得る。そのようなさらなる２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランの少なくとも一部は、有利には、ポリッシングセクションにおいて除去される。

【００４９】

好ましくは、精製プロセスは、少なくとも１つの真空蒸留塔を含み、ポリッシングセクションは、少なくとも１つの真空蒸留塔の下流に位置する。

【００５０】

２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランの量は、上述のピークアセタール試験を用いて測定される。ピークアセタール試験は、１２０℃で測定される流れから軽質物を除去し、次いで１６０℃で３時間さらに加熱することを含む。イソマントルヒーター、丸底フラスコ、凝縮器、および回収ポットを使用して行われ得る加熱は、大気圧で窒素ブランケット下において行われる。次いで残留物をガスクロマトグラフィーにより分析して、２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフラン含有量を求める。この手順によって、流れ中の２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランの前駆体の反応が可能になる。工業用１，４－ブタンジオールプラントでは、精製１，４－ブタンジオール流が回収される時までに前駆体が反応して２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランを形成するので、ピークアセタール試験は、測定される流れ中に既に存在する２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランまたは前駆体に起因する最終１，４－ブタンジオール生成物中の予測される２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランの量を測定する。したがって、先行技術において、試験は、粗水素化分解生成物が標準蒸留系による精製に供された場合に、最終生成物である１，４－ブタンジオール流中において可能な最大２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフラン含有量を表すことが時に示唆されている。しかしながら、上述したように、本発明者らは、精製プロセス中に、例えば空気の侵入または触媒微粒子に起因して新たな２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランが形成されること、および粗１，４－ブタンジオール流中の２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランレベルが許容可能であると思われるとピークアセタール試験によって報告された場合であっても、本発明を使用しない限り、最終生成物は許容不可能なレベルの２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランを含有する場合があることを認識していた。

【００５１】

本発明の第２の態様のプロセスは、追加的にまたは代替的に、例えば本発明の第１の態様に関連して上述した任意の特徴を含んでいてもよい。

【００５２】

本発明の一態様に関連して説明される特徴は、本発明の別の態様において等しく適用可能であり得ることが理解されるであろう。例えば、本発明の第１の態様に関連して説明される特徴は、本発明の第２の態様にも等しく適用可能であり、逆もまた同様である。いくつかの特徴は、本発明の特定の態様に適用可能でなくてもよく、本発明の特定の態様から除外されてもよい。

【図面の簡単な説明】
【００５３】
これから、添付の図を参照して、限定的な意味ではなく例として、本発明の実施形態を説明する。
【００５４】
【図１】本発明の実施形態を含むプロセスの説明図である。
【図２】図１のプロセスで使用するのに適したポリッシングセクションの図である。
【図３】実験１、２、３のグラフである。
【発明を実施するための形態】
【００５５】
図１では、マレイン酸ジアルキルの供給物が第１の反応器１に供給され、そこに水素２９も供給される。マレイン酸ジアルキルの少なくとも一部が、第１の反応器１においてコハク酸ジアルキルに水素化される。コハク酸ジアルキルを含む流れ１１が第１の反応器１から抜き出され、第２の反応器２に供給され、そこにさらなる水素３０も供給される。第２の反応器２では、コハク酸ジアルキルの少なくとも一部が水素化分解によって１，４－ブタンジオールに変換される。この実施形態では、反応器１および２はいずれも混合気／液相で動作するが、他の実施形態では、それらは気相または液相で動作してもよい。他の実施形態では、反応器が１つだけ存在していてもよい。そのような実施形態では、１つの反応器への供給物は、例えばコハク酸から生成されるコハク酸ジアルキルを含んでいてもよく、または例えば無水マレイン酸から生成されるマレイン酸ジアルキルを含んでいてもよい。マレイン酸ジアルキルを含む場合、１つの反応器における反応は、マレイン酸ジアルキルのコハク酸ジアルキルへの水素化、およびそれに続くコハク酸ジアルキルの１，４－ブタンジオールへの水素化分解の両方を含む。他の実施形態では、水素は、第１の反応器１のみに供給されてもよく、または第２の反応器２に供給される水素は、少なくとも部分的に第１の反応器１から回収された水素であってもよい。１，４－ブタンジオール、γ－ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、およびアルカノールを含む粗１，４－ブタンジオール流１２が第２の反応器２から回収され、精製プロセスに移送される。テトラヒドロフランが塔頂流１４中に抜き出され、γ－ブチロラクトンおよび１，４－ブタンジオールが塔底流１７中に抜き出されるように操作される粗製物塔３に、粗１，４－ブタンジオール流１２を供給する。塔頂流１４を、典型的には１つ以上の塔を含むＴＨＦ分離ユニット４に移送し、そこから精製テトラヒドロフラン１６を回収し、テトラヒドロフランおよびアルカノールを粗製物塔３に再循環１５する。塔底流１７を軽質物塔５に移送し、そこで塔頂アルカノール流１８においてアルカノールを除去し、γ－ブチロラクトンおよび１，４－ブタンジオールをさらなる塔底流１９中に抜き出し、これを重質物塔６に移送する。重質物塔６では、塔頂で粗γ－ブチロラクトン流２０中にγ－ブチロラクトンおよびコハク酸ジメチルを取り出し、１，４－ブタンジオールを１，４－ブタンジオール側流２５として取り出し、重質物は重質物塔底流２４として除去する。この実施形態では、軽質物塔５および重質物塔６は真空蒸留塔である。粗γ－ブチロラクトン流２０中のγ－ブチロラクトンは、コハク酸ジメチルをＤＭＳ再循環２１と、除去された重質物流３１として残留重質分が除去されるγ－ブチロラクトン重質物塔８とに分離するＤＭＳ再循環塔７を介して精製される。精製γ－ブチロラクトン流２３を、γ－ブチロラクトン重質物塔８から側流として取り出す。１，４－ブタンジオール側流２５を、供給流としてポリッシングセクション９に移送し、そこで、２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランを除去するために、１，４－ブタンジオールおよび２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランを含む中間体流を触媒床上を通過させる。好適なポリッシングセクション９の例示的な実施形態を、以下および図２に記載する。ポリッシングセクション９から回収されたポリッシングされた１，４－ブタンジオール流２６をＢＤＯ生成物塔１０に移送し、そこから精製１，４－ブタンジオール流２７を側流として取り出す。いくつかの実施形態では、側流は、精製１，４－ブタンジオールを生成するために、サイドストリッパー塔に移送してもよい。あるいは、いくつかの実施形態では、ＢＤＯ生成物塔１０の前に

１，４－ブタンジオール前塔が存在してもよい。精製１，４－ブタンジオール流２７は、粗１，４－ブタンジオール流１２よりも高い濃度の１，４－ブタンジオールを有する。粗製物塔３、軽質物塔５、および重質物塔６のうちの１つ以上で２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランが形成されるので、１，４－ブタンジオール側流２５は、粗１，４－ブタンジオール流１２よりも高い２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフラン含有量を有する。ポリッシングセクション９は、有利には、精製１，４－ブタンジオール流２７が、１，４－ブタンジオール側流２５における濃度よりも低く、かつ１，４－ブタンジオールの所望の下流での使用のための規格を満たす２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフラン濃度を有するように、２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフラン含有量を許容可能なレベルまで低下させる。図１の実施形態では、ポリッシングセクション９は、ＢＤＯ生成物塔１０の前に存在する。しかしながら、ポリッシングセクション９は、精製プロセスにおける他の点に存在してもよく、例えば、ＢＤＯ生成物塔１０の下流に存在してよい。このような構成は、ポリッシングセクション９がプラントに後付けされる場合に特に有利であり得る。

【００５６】

図１に関連して上述したプロセスで使用するのに適したポリッシングセクション９の実施形態を図２に示す。ポリッシングセクション９の他の構成も可能であることが理解されるであろう。図２では、１，４－ブタンジオールおよび２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランを含む１，４－ブタンジオール側流２５が、供給流としてポリッシングセクション９に供給される。ポリッシングセクション９において、１，４－ブタンジオール側流２５が供給ドラム４０に供給され、そこで水流４５と混合される。供給ドラム４０からの中間体流４６が、各床間に流れ分配器を備える複数の触媒床を備えるポリッシング反応器４１に供給される。水素ガスを含む水素供給流５３もポリッシング反応器４１に供給される。供給ドラム４０からの中間体流４６および水素供給流５３はいずれも、ポリッシング反応器４１の最上触媒床の上方のポリッシング反応器４１の頂部近傍に供給される。２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランの含有量が減少したポリッシング反応器流出物流４７は、ポリッシング反応器４１中の最下触媒床の下方のポリッシング反応器４１の底部近傍で回収される。ポリッシング反応器流出物流４２をフィルタ４２に通して、濾過されたポリッシング反応器流出物流４８を形成し、これをノックアウトドラム４３に移送する。ノックアウトドラム４３から液体流４９が水除去塔４４に供給され、その塔底からポリッシングされた１，４－ブタンジオール流２６が抜き出される。ポリッシングされた１，４－ブタンジオール流２６は、１，４－ブタンジオール側流２５よりも低い２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフラン含有量を有する。水除去塔４４からの塔頂水流５０は凝縮され、供給ドラム４０に再循環５２され、パージ５１は精製プロセスの上流の点に再循環される。

【００５７】

実験

実験１

５００ｍＬの反応容器に、４００ｇの粗水素化生成物を仕込んだ。反応容器を窒素の不活性雰囲気下で１２０℃に加熱し、軽質分を蒸留によって除去した。次いで、さらなる損失が起こらないことを確実にするために、ユニットを還流モードで動作するように変更し、温度を１６０℃に上昇させ、その点で試料を経時的に採取し、ＧＣによってアセタール含有量について分析した。

【００５８】

この系の最大２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランレベルは１８００ｐｐｍであることが判明した。この実験のグラフによる概要を図３に見出すことができる。

【００５９】

実験２

窒素の代わりに空気を使用したことを除いて、実験１を繰り返した。結果は、試験の最

初の４５分間にわたって、２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフラン形成の速度が、窒素を使用した場合の速度と一致することを示した。しかしながら、第１の実験によって示されたように最初のアセタール前駆体は消費されたので、空気の存在によって、試験が進行するにつれてアセタールが著しく増加した。実験１と比較したこの実験の概要を図３に見出すことができる。

【００６０】

実験３

約１０重量％の粉末状水素化触媒を反応器に添加したことを除いて、実験１を繰り返した。経時的な試料の分析は、高レベルの触媒微粒子が２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランの形成を促進したことを示唆している。実験１と比較したこの実験の概要を図３に見出すことができる。

【００６１】

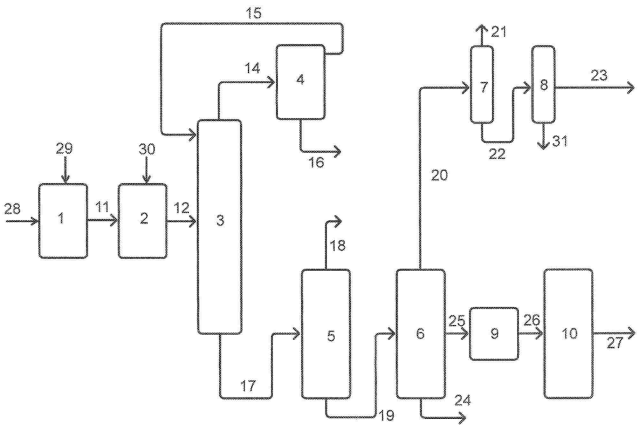
実験は、１，４－ブタンジオール生成物の精製中に２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランレベルを上昇させ得る２つの機序を実証する。その結果、ピークアセタール試験で測定した場合を含めて、許容できる程度に低レベルの２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランを有すると思われる粗１，４－ブタンジオール流であっても、驚くべきことに、精製１，４－ブタンジオール流中に過剰な２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランが生じる可能性がある。本発明は、１，４－ブタンジオールおよび２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランを含む中間体流を触媒床を通過させて２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフラン含有量を減少させるポリッシングセクションを含むことによって、この問題を軽減する。粗１，４－ブタンジオール流が許容できる程度に低レベルの２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランを有すると思われる場合、特に、余分な、明らかに不必要な設備を追加すると資本および操業コストが増加する可能性があるので、そのようなポリッシングセクションを含めることは直観とは相容れない。しかしながら、本出願人は、実験１～３によって実証されるように、精製中に２－（４’－ヒドロキシブトキシ）－テトラヒドロフランレベルが上昇する可能性があり、したがって、本発明のポリッシングセクションを含めることが有利であり得ることを認識していた。例えば、ポリッシングセクションのコストは、空気または微粒子の精製プロセスへの望ましくない流入を確実にゼロにするために必要になる対策のコストと比較した場合、有利であり得る。

【００６２】

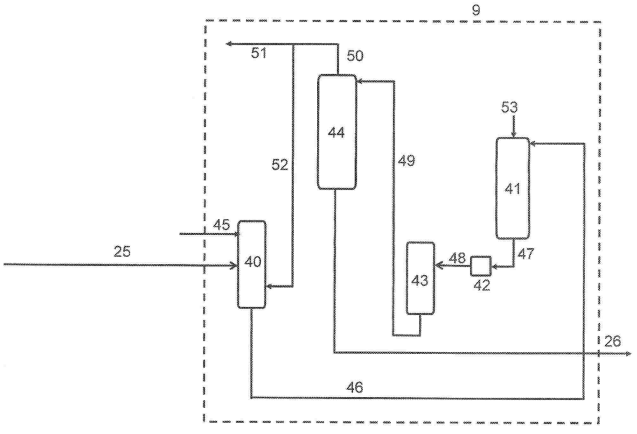
上記の実施形態は、いかなる限定的な意味でもなく、あくまで例として記載されており、添付の特許請求の範囲によって定義される本発明の範囲から逸脱することなく、様々な変更及び修正が可能であることが当業者には理解されるであろう。例えば、精製プロセスにおいて異なる順序の分離または異なる数の塔が可能であり、精製プロセス内のポリッシングセクションの位置を変更することもできる。

【図面】

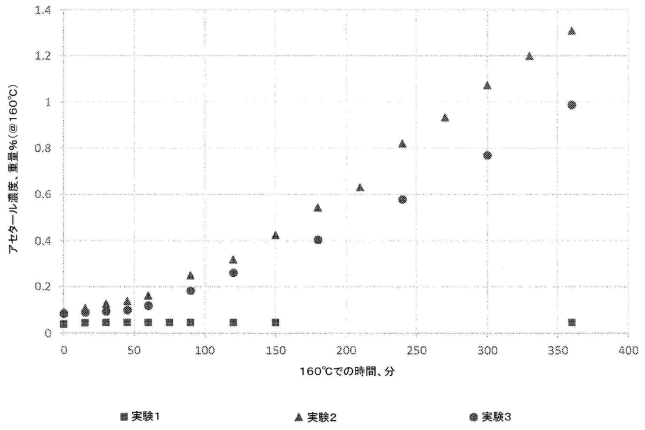
【図１】




【図２】



【図３】


アセタール濃度、重量%(@160℃)
1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0
50
100
150
200
250
300
350
400
160℃での時間、分
実験1
実験2
実験3

【国際調査報告】

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/GB2023/050543

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C29/149 C07C29/88 C07C31/20
ADD.

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)
C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X | WO 97/36846 A1 (KVAERNER PROCESS TECH LTD [GB]; WOOD MICHAEL A [GB] ET AL.) 9 October 1997 (1997-10-09) cited in the application | 16,17 |
| Y | page 1, line 32<br>page 10, line 15<br>page 13; table II<br>page 1, lines 27-32<br>page 12; table I<br>claims 2,4-13<br>examples 1-5 | 1-15 |
| Y | WO 99/35114 A1 (EURODIOL S A [BE]; BERTOLA ALDO [IT]) 15 July 1999 (1999-07-15)<br>page 1, lines 1-5<br>page 4, lines 11-17<br>page 6, lines 13-14 | 1-15 |

☐ 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 |
|---|---|
| 12 June 2023 | 20/06/2023 |

| Name and mailing address of the ISA/ | Authorized officer |
|---|---|
| European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Fitz, Wolfgang |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/GB2023/050543

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---|---|
| WO 9736846 A1 | 09-10-1997 | AU 710732 B2 | 30-09-1999 |
| | | BR 9708376 A | 04-01-2000 |
| | | CA 2250220 A1 | 09-10-1997 |
| | | CN 1216973 A | 19-05-1999 |
| | | DE 69707849 T2 | 04-04-2002 |
| | | EP 0891315 A1 | 20-01-1999 |
| | | ES 2167728 T3 | 16-05-2002 |
| | | JP 4099233 B2 | 11-06-2008 |
| | | JP 2000507566 A | 20-06-2000 |
| | | MX 203953 B | 28-08-2001 |
| | | SA 97180056 B1 | 09-07-2006 |
| | | TW 366335 B | 11-08-1999 |
| | | US 6137016 A | 24-10-2000 |
| | | WO 9736846 A1 | 09-10-1997 |
| | | ZA 972614 B | 22-12-1997 |
| WO 9935114 A1 | 15-07-1999 | AU 742044 B2 | 13-12-2001 |
| | | BE 1012342 A6 | 03-10-2000 |
| | | BR 9904794 A | 16-05-2000 |
| | | CA 2280888 A1 | 15-07-1999 |
| | | CN 1255913 A | 07-06-2000 |
| | | EP 0977719 A1 | 09-02-2000 |
| | | JP 2001515520 A | 18-09-2001 |
| | | KR 20000076035 A | 26-12-2000 |
| | | US 6191322 B1 | 20-02-2001 |
| | | WO 9935114 A1 | 15-07-1999 |

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

,MC,ME,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,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,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

エルジー，イーストボーン テラス １０，ジョンソン マッセイ宛

(72)発明者 ゴードン、ポール

イギリス国 ストックトン－オン－ティーズ ティーエス１７ ６ピーワイ，プリンストン ドライブ，ジョンソン マッセイ宛

(72)発明者 リード、グラハム

イギリス国 ロンドン ダブリュー２ ６エルジー，イーストボーン テラス １０，ジョンソン マッセイ宛

Ｆターム（参考） 4H006 AA02 AB46 AC11 AC41 AD11 AD31 BA05 BA21 BA22 BA23
BA24 BA25 BA55 BB14 BB31 BC13 BC14 BC51 BC52 BD84 BE20
FE11 FG28 KA31