

【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 3 区分

【発行日】平成24年3月15日 (2012.3.15)

【公表番号】特表2009-518533(P2009-518533A)

【公表日】平成21年5月7日 (2009.5.7)

【年通号数】公開・登録公報2009-018

【出願番号】特願2008-545029(P2008-545029)

【国際特許分類】

C 1 0 G 3/00 (2006.01)

C 0 7 C 1/207 (2006.01)

C 0 7 C 9/22 (2006.01)

B 0 1 J 23/44 (2006.01)

B 0 1 J 27/051 (2006.01)

B 0 1 J 29/18 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【F I】

C 1 0 G 3/00 Z

C 0 7 C 1/207

C 0 7 C 9/22

B 0 1 J 23/44 Z

B 0 1 J 27/051 Z

B 0 1 J 29/18 Z

C 0 7 B 61/00 3 0 0

【誤訳訂正書】

【提出日】平成24年1月26日 (2012.1.26)

【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】

分岐の飽和炭化水素の製造方法であって、生物由来原料の前処理または精製によって得られる不飽和の脂肪酸もしくは $C_1 \sim C_5$ アルコールとの脂肪酸エステル、またはそれらの混合物を含む原料を骨格異性化段階およびその後の脱酸素化段階に付すことを特徴とする方法。

【請求項 2】

原料が、少なくとも 20 重量 % の不飽和の脂肪酸または $C_1 \sim C_5$ アルコールとの脂肪酸エステルを含むことを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

不飽和の脂肪酸または $C_1 \sim C_5$ アルコールとの脂肪酸エステルの全炭素数が、8 ～ 26 であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】

骨格異性化段階が、150 ～ 400 °C の温度で、0 ～ 5 MPa の圧力下で行われることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

骨格異性化段階が、シリコアルミノリン酸塩およびゼオライトより選択される酸性触媒の存在下で行われることを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

全反応混合物を基準にして、0～8重量%の水またはC₁～C₅アルコールが原料に添加されることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

原料が脂肪酸を含む場合には水が添加され、そして原料が脂肪酸エステルを含む場合にはアルコールが添加されることを特徴とする請求項6記載の方法。

【請求項 8】

骨格異性化段階の後に、前水素化段階が行われることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

前水素化段階が、1または複数の第V I I I族および／または第V I A族の金属を含む水素化触媒の存在下、50～400℃の温度で0.1～20MPaの水素圧の下で行われることを特徴とする請求項8記載の方法。

【請求項 10】

原料が脂肪酸エステルを含む場合に、前水素化段階が、金属触媒の存在下、25～30MPaの水素圧、および200～230℃の温度で行われることを特徴とする請求項8記載の方法。

【請求項 11】

骨格異性化および任意の前水素化段階から得られる生成物を、脱炭酸化／脱カルボニル化または水素化脱酸素化によって行われる脱酸素化段階に付すことを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の方法。

【請求項 12】

脱炭酸化および／または脱カルボニル化において、生成物および任意には溶媒または溶媒の混合物を、1または複数の周期系の第V I I I族および／または第V I A族の金属を含む担持触媒より選択される、脱炭酸化／脱カルボニル化不均一系触媒と、100～400℃の温度で、大気圧から、不活性気体／水素混合物の20MPaまでの圧力下で接触させることを特徴とする請求項11記載の方法。

【請求項 13】

脱炭酸化および／または脱カルボニル化不均一系触媒が、炭素担持Pdまたはアルミナ担持硫化NiMoであることを特徴とする請求項12記載の方法。

【請求項 14】

水素化脱酸素化において、生成物および任意には溶媒または溶媒の混合物を、周期系の第V I I I族および／または第V I A族の金属を含む水素化触媒と、1～20MPaの間の圧力下、200～500℃の間の温度で接触させることを特徴とする請求項13記載の方法。

【請求項 15】

水素化脱酸素化触媒が、担持されたPd、Pt、Ni、NiMoまたはCoMo触媒であって、かつ担持体が、アルミナおよび／またはシリカであることを特徴とする請求項14記載の方法。

【請求項 16】

脱炭酸化／脱カルボニル化および／または水素化脱酸素化段階において、溶媒が炭化水素、炭化水素を含む再生処理蒸気およびそれらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする請求項11～15のいずれかに記載の方法。

【請求項 17】

炭化水素が、150～350℃の沸点範囲を有するパラフィン、イソパラフィン、ナフテンおよび芳香族炭化水素であることを特徴とする請求項16記載の方法。

【誤訳訂正 2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0016

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0016】

熱分解と同様に、エステル交換、希釈、マイクロ乳化処理および共溶媒混合などのいくつかのアプローチが、植物油および他のトリアシルグリセロールベースの原料からディーゼル燃料を得るために提案されている。該アプローチの目的は、深刻な操作上の問題点および燃料の不適切な噴射を引き起こす、純植物油の高い動粘性率を減少させることである。

【誤訳訂正3】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0039

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0039】

発明の要約

本発明は、草木、植物、動物ならびに魚類の脂肪および油ならびに脂肪酸といった再生可能資源から、ディーゼル燃料プールとして適切な、分岐の飽和炭化水素の製造のための触媒方法に関する。本発明は、脂肪酸または低級アルコールとの脂肪酸エステルを含む原料を、酸性触媒を用いて分岐の脂肪酸または脂肪酸エステルに変換すること、それに続いて、得られた分岐の脂肪酸または脂肪酸エステルを、脱炭酸化／脱カルボニル化不均一系触媒または水素化脱酸素化触媒のどちらかと接触させることによって、分岐の炭化水素に変換することに関する。

【誤訳訂正4】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0042

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0042】

驚くべきことに、バイオディーゼル燃料として適した、飽和した分岐の炭化水素が、骨格異性化、続いて、脱炭酸化／脱カルボニル化または水素化脱酸素化により行われる脱酸素化を用いる酸素の除去によって、再生可能資源由来の酸素を含有する原料から得られることが判明した。

【誤訳訂正5】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0043

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0043】

製法の第一の段階では、不飽和脂肪酸または低級アルコールとの脂肪酸エステル、またはそれらの混合物を含む原料が、炭素鎖に短いアルキル基の分岐を含む脂肪酸または脂肪酸アルキルエステルへ異性化される骨格異性化に付される。続くその後の製法の段階で、分岐の生成物は脱酸素化される。脱酸素化は、異性化された脂肪酸または脂肪酸アルキルエステルから、酸素がCOおよびCO₂の形で除去される脱炭酸化／脱カルボニル化、または代わりに、酸素がH₂Oの形で除去される水素化脱酸素化によって行われる。製法はまた、骨格異性化の後、不飽和を除去するためおよび水素化脱酸素化における低級アルコールを遊離するために、脱酸素化段階の前に、任意の前水素化段階を含んでも良い。

【誤訳訂正6】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0044

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0044】

本発明による方法は、脂肪酸または低級アルコールとの脂肪酸エステルから、分岐の炭化水素の製造のための簡便な方法を提供する。脂肪酸および脂肪酸エステルは草木、植物、動物ならびに魚の油および脂肪といった生物起源の原料に由来する。

【誤訳訂正 7】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0045

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0045】

原料

原料は脂肪酸またはC1～C5、好ましくはC1～C3アルコールとの脂肪酸エステル、またはそれらの混合物を含む。原料は好ましくは草木、植物、動物ならびに魚の油および脂肪といった生物由来原料に由来する。生物由来原料は、加水分解などの、脂肪酸または脂肪酸エステルを原料として有用なものとして得るために、先行技術である、いかなる前処理または精製法を用いて処理されてもよい。原料は少なくとも20重量%、好ましくは少なくとも50重量%、そして特に好ましくは80重量%の不飽和の脂肪酸または脂肪酸エステルを含む。原料は、脂肪酸および脂肪酸エステルの混合物を含むが、脂肪酸または脂肪酸エステルのどちらかを使用することが好ましい。

【誤訳訂正 8】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0046

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0046】

原料として使用される不飽和脂肪酸は、不飽和結合を有し、全炭素数が8～26、好ましくは12～20そして特に好ましくは12～18である脂肪酸である。不飽和度、すなわち不飽和な炭素－炭素結合の数に関しては、1または複数の不飽和な炭素－炭素が分子中に存在する限り、いかなる不飽和脂肪酸も用いることができる。

【誤訳訂正 9】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0047

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0047】

原料は、上記記載の不飽和脂肪酸に対応する、8～26、好ましくは12～20そして特に好ましくは12～18の全炭素数を有する不飽和脂肪酸の、C1～C5、好ましくはC1～C3のアルキルエステルを含む。適切なアルキルエステルの例としては、該不飽和脂肪酸のメチルエステル、エチルエステルおよびプロピルエステルが挙げられるが、好ましくはメチルエステルである。

【誤訳訂正 10】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0048

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0048】

一般的には、原料における不飽和結合の数は1～3である。好ましくは、原料は少なくとも40重量%、より好ましくは少なくとも70重量%のモノ不飽和脂肪酸または脂肪酸エステルを含む。原料はまた、ポリ不飽和脂肪酸または脂肪酸エステルも含む。分子中の不飽和結合の存在が、中間体としての陽イオンの生成を引き起こし、それゆえ骨格異性化反応を可能にする。

【誤訳訂正 1 1】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 4 9

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0 0 4 9】

骨格異性化

本発明による方法の第一の段階では、分岐鎖を有する脂肪酸または脂肪酸のアルキルエステルが製造される。上記に記載した原料が骨格異性化段階に付される。骨格異性化は150～400℃の温度で、0～5 MPaの圧力下、好ましくは200～350℃および0.1～5 MPaそして特に好ましくは220～300℃および0.1～2 MPaで、酸性触媒を使用して行われた。適切な酸性触媒はシリコアルミノリン酸塩およびゼオライト、好ましくはフォージャサイト、オファールタイト、モンモリロナイトおよびモルデナイトである。特に好ましくは、触媒はモルデナイトである。

【誤訳訂正 1 2】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 5 0

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0 0 5 0】

水または低級アルコールが、脱水または脱アルコール化による酸無水物の生成を抑えるために原料に添加されてもよい。原料が不飽和脂肪酸を含む場合には水を、そして原料が不飽和脂肪酸のエステルを含む場合にはアルコールを添加することが好ましい。一般的には、添加される水または低級アルコールの量は、全反応混合物を基にして0～8重量%、そして好ましくは1～3重量%である。低級アルコールはC1～C5アルコールであり、そして好ましいアルコールはメタノール、エタノールおよびプロパノールであり、もっとも好ましくは異性化される出発原料の脂肪酸エステルと同じアルキル基を有するアルコールである。過剰な（10%を超える）水はエストライド生成を防止するために避けるべきである。骨格の異性化段階はまた、水または低級アルコールの非存在下で、行われる。

【誤訳訂正 1 3】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 5 4

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0 0 5 4】

骨格異性化段階から得られる生成物は、不飽和だけでなく飽和な分岐の脂肪酸または脂肪酸エステルを含む。生成の可能性のある副生成物は、原料が不飽和脂肪酸のエステルを含む場合、酸の2量体および脂肪酸エステルの重合体といった環状の酸および重合体の脂肪酸である。得られた分岐鎖の化合物は、通常1～4の炭素原子を有する長さの短いアルキル側鎖を有し、様々な分岐位置を有する多くの異性体の混合物として得られる。

【誤訳訂正 1 4】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0 0 5 7

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0 0 5 7】

脂肪酸エステルが異性化段階において原料として用いられる場合、骨格異性化からの分岐の生成物は、二重結合を飽和させ、そしてエステル化に用いている低級アルコールを遊離するための最終の脱酸素化段階の前に、任意に前水素化されうる。脂肪酸アルキルエステルは、水素化脱酸素化のために脂肪族アルコールに変換される。遊離された低級アルコ

ールは蒸留後再利用されうる。脂肪酸アルキルエステルは、金属触媒によって、25～30 MPaの水素圧で、および200～230℃の温度で、前水素化される。金属触媒は好ましくは亜クロム酸銅触媒またはクロム、第一鉄もしくはロジウム活性化ニッケル触媒である。

【誤訳訂正15】

【訂正対象書類名】明細書

【訂正対象項目名】0059

【訂正方法】変更

【訂正の内容】

【0059】

第一の実施様態において、飽和の分岐の脂肪酸または脂肪酸のエステルおよび任意的に溶媒または溶媒の混合物が、一または複数の周期系の第V I I I族および／または第V I A族金属を含む担持触媒より選択される脱炭酸化／脱カルボニル化不均一系触媒と接触せられる。好ましくは、脱炭酸化／脱カルボニル化の触媒は、担持されたPd、Pt、Ni、NiMoまたはCoMo触媒であって、担体はアルミナおよび／またはシリカおよび／または炭素である。特に好ましくは炭素担持のPdおよびアルミナ担持の硫化NiMoが用いられる。水素が任意に用いられうる。脱炭酸化／脱カルボニル化反応条件は、使用される原料によって様々である。反応は液相で行われる。脱炭酸化／脱カルボニル化反応は100～400℃の温度で、好ましくは250～300℃で行われる。反応は大気圧下で行われうる。しかしながら、反応を液相で持続させるためには、任意の温度における原料の飽和蒸気圧より高い圧力を使用することが好ましい。これゆえ、反応圧力は、大気圧から、不活性気体／水素の混合物の20 MPaまで、好ましくは0.1～5 MPaの範囲である。この実施様態より得られる生成物は、炭化水素の混合物であり、好ましくは180～350℃の範囲の沸点、すなわちディーゼル燃料の範囲の沸点を有する分岐のパラフィンであって、出発原料の脂肪酸の鎖よりも1炭素原子少ないパラフィンである。