

【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30年11月22日(2018.11.22)

【公表番号】特表2018-500273(P2018-500273A)

【公表日】平成30年1月11日(2018.1.11)

【年通号数】公開・登録公報2018-001

【出願番号】特願2017-516744(P2017-516744)

【国際特許分類】

C 0 7 C 67/303 (2006.01)

C 0 7 C 69/80 (2006.01)

C 0 7 C 67/56 (2006.01)

B 0 1 J 23/46 (2006.01)

C 0 7 B 61/00 (2006.01)

【F I】

C 0 7 C 67/303

C 0 7 C 69/80 A

C 0 7 C 67/56

B 0 1 J 23/46 3 1 1 Z

C 0 7 B 61/00 3 0 0

【手続補正書】

【提出日】平成30年10月5日(2018.10.5)

【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】

ベンゼンポリカルボン酸またはその誘導体の環水素化のための方法であって、前記酸またはその誘導体を含む供給流を触媒の存在下、水素化条件で水素含有ガスと接触させて、水素化生成物を生成することを含み、前記触媒が、97～100質量%のシリカを含む担体に適用されたルテニウムおよびロジウムを含む、方法。

【請求項 2】

前記触媒が、ルテニウムおよびロジウムを、前記触媒の総質量に対して、0.05～2.5質量%の量で含む、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記触媒が、ルテニウムおよびロジウムを、0.1:1～10:1の比率で含む、請求項1または2に記載の方法。

【請求項 4】

前記触媒が、シリカを99～100質量%の量で含む担体材料に適用されたルテニウムおよびロジウムを、0.2～2質量%の総量で含む、請求項1から3までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項 5】

20～220 barの圧力、50～150 の温度、1～5 h<sup>-1</sup>のL V V Hおよび50～200%の水素過剰量で実施される、請求項1から4までのいずれか1項に記載の方法。

【請求項 6】

前記供給流が希釈剤を更に含み、前記希釈剤が、ベンゼンポリカルボン酸またはその誘

導体 100 部当たり 50 ~ 200 部の量で存在する、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

前記供給流が、前記供給流の総質量に対して 0.5 ~ 5 質量 % の量の水を更に含む、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

a. 前記酸またはその誘導体を含む供給流が第 1 の水素化反応器中において第 1 の触媒の存在下、水素化条件で第 1 の水素含有ガスと接触して、少なくとも部分的に水素化された中間生成物を生成する第 1 の水素化工程であって、前記第 1 の触媒が担体材料を含み、前記第 1 の触媒がルテニウムおよびロジウムを含む、第 1 の水素化工程と、

b. 前記少なくとも部分的に水素化された中間生成物が、第 1 の中間生成物画分および第 2 の中間生成物画分に分離される中間生成物分離工程と、

c. 前記第 2 の中間生成物画分が第 2 の水素化反応器中において第 2 の触媒の存在下、水素化条件で第 2 の水素含有ガスと接触して、水素化生成物を生成する第 2 の水素化工程であって、前記第 2 の触媒が担体材料を含み、前記第 2 の触媒がルテニウムおよびロジウムを含む、第 2 の水素化工程と、を含み、

前記第 1 の中間生成物画分が、前記第 1 の水素化反応器で再利用される、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

前記第 1 の中間生成物画分が、前記第 1 の水素化反応器で、前記酸またはその誘導体を含む前記供給流が前記第 1 の水素化反応器に供給される流量の 50 ~ 200 % の流量で再利用される、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

d. 前記水素化生成物が、第 1 の水素化生成物画分および第 2 の水素化生成物画分に分離される生成物分離工程を更に含み、

前記第 1 の水素化生成物画分が前記第 2 の水素化反応器で再利用され、前記第 1 の水素化生成物画分が前記第 2 の水素化反応器で、前記第 1 の中間生成物画分が前記第 2 の水素化反応器に供給される流量の 0 ~ 100 % の流量で再利用されてもよい、請求項 8 または 9 に記載の方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0074

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0074】

連続フローの DINP 水素化を、圧力 80 bar ( 8 . 1 MPa ) および温度 80 で行った。触媒粒子サイズは 0.85 ~ 1.0 mm であり、触媒の質量は 2.20 g であった。液体供給材料の流量は、10 g / 時間であり、供給材料組成物は、50 % の DINP および希釈剤としての 50 % の Isopar C であった。水素流量は 20 ml / 分であった。触媒活性を、一次速度定数および一次モル速度定数で算出した。触媒の活性および選択率を、図 9 に要約する。図 9 は、本発明の触媒の高い活性を、担持された単一金属ルテニウム触媒よりも著しく低いライトの生成 ( GC 分析により決定される ) と共に示す。

次に、本発明の好ましい態様を示す。

1. ベンゼンポリカルボン酸またはその誘導体の環水素化のための方法であって、前記酸またはその誘導体を含む供給流を触媒の存在下、水素化条件で水素含有ガスと接触させて、水素化生成物を生成することを含み、前記触媒が、97 ~ 100 質量 % のシリカを含む担体に適用されたルテニウムおよびロジウムを含む、方法。

2. 前記ポリカルボン酸またはその誘導体が、C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>フタレート、C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>テレフタレート、C<sub>7</sub>フタレートおよびC<sub>9</sub>フタレートの混合物、C<sub>7</sub>テレフタレートおよびC<sub>9</sub>テレフタレートの混合物、C<sub>7</sub>フタレートおよびC<sub>10</sub>フタレートの混合物、ならびにC<sub>7</sub>およ

び  $C_{10}$  テレフタレート の混合物からなる群から選択される、上記 1 に記載の方法。

3 . 前記触媒が、ルテニウムを、前記触媒の総質量に対して、0.05 ~ 2.5 質量%の量で含む、上記 1 または 2 に記載の方法。

4 . 前記触媒が、ロジウムを、前記触媒の総質量に対して、0.05 ~ 2.5 質量%の量で含む、上記 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の方法。

5 . 前記触媒が、ルテニウムおよびロジウムを、0.1 : 1 ~ 10 : 1 の比率で含む、上記 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の方法。

6 . 前記触媒が、シリカを 99 ~ 100 質量%の量で含む担体材料に適用されたルテニウムおよびロジウムを、0.2 ~ 2 質量%の総量で含む、上記 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法。

7 . 20 ~ 220 bar の圧力、50 ~ 150 の温度、 $1 \sim 5 \text{ h}^{-1}$  の L V V H および 50 ~ 200 % の水素過剰量で実施される、上記 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の方法。

8 . 連続方法として、好ましくは固定床反応器で実施される、上記 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の方法。

9 . 前記供給流が希釈剤を更に含み、前記希釈剤が、ベンゼンポリカルボン酸またはその誘導体 100 部当たり 50 ~ 200 部の量で存在する、上記 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の方法。

10 . 前記供給流が、前記供給流の総質量に対して 0.5 ~ 5 質量%の量の水を更に含む、上記 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の方法。

11 . 前記供給流が、1 種または複数のイソパラフィン流体を更に含む、上記 1 から 10 までのいずれか 1 項に記載の方法。

12 . a . 前記酸またはその誘導体を含む供給流が第 1 の水素化反応器中において第 1 の触媒の存在下、水素化条件で第 1 の水素含有ガスと接触して、少なくとも部分的に水素化された中間生成物を生成する第 1 の水素化工程であって、前記第 1 の触媒が担体材料を含み、前記第 1 の触媒がルテニウムおよびロジウムを含む、第 1 の水素化工程と、

b . 前記少なくとも部分的に水素化された中間生成物が、第 1 の中間生成物画分および第 2 の中間生成物画分に分離される中間生成物分離工程と、

c . 前記第 2 の中間生成物画分が第 2 の水素化反応器中において第 2 の触媒の存在下、水素化条件で第 2 の水素含有ガスと接触して、水素化生成物を生成する第 2 の水素化工程であって、前記第 2 の触媒が担体材料を含み、前記第 2 の触媒がルテニウムおよびロジウムを含む、第 2 の水素化工程と、を含み、

前記第 1 の中間生成物画分が、前記第 1 の水素化反応器で再利用される、上記 1 から 11 までのいずれか 1 項に記載の方法。

13 . 前記第 1 の中間生成物画分が、前記第 1 の水素化反応器で、前記酸またはその誘導体を含む前記供給流が前記第 1 の水素化反応器に供給される流量の 50 ~ 200 % の流量で再利用される、上記 12 に記載の方法。

14 . d . 前記水素化生成物が、第 1 の水素化生成物画分および第 2 の水素化生成物画分に分離される生成物分離工程を更に含み、

前記第 1 の水素化生成物画分が前記第 2 の水素化反応器で再利用され、前記第 1 の水素化生成物画分が前記第 2 の水素化反応器で、前記第 1 の中間生成物画分が前記第 2 の水素化反応器に供給される流量の 0 ~ 100 % の流量で再利用されてもよい、上記 12 または 13 に記載の方法。

15 . i ) 前記水素化生成物を 1 つまたは複数の反応器に移す工程、

i i ) 過剰の水素を前記水素化生成物から分離する工程、

i i i ) 前記水素化生成物をスチームストリッピングする工程、

i v ) 前記水素化生成物を、真空下で窒素ストリッピングによって乾燥させる工程、および

v ) 前記水素化生成物を濾過する工程

のうちの 1 つまたは複数を更に含む、上記 1 から 14 までのいずれか 1 項に記載の方法。