

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-507016

(P2017-507016A)

(43) 公表日 平成29年3月16日(2017.3.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 J 8/00 (2006.01)	B O 1 J 8/00 A	4 G O 7 O
B O 1 J 8/02 (2006.01)	B O 1 J 8/02 Z	4 G 1 6 9
B O 1 J 25/02 (2006.01)	B O 1 J 25/02 Z	4 H O O 6
C O 7 C 31/26 (2006.01)	C O 7 C 31/26	4 H O 3 9
C O 7 C 29/141 (2006.01)	C O 7 C 29/141	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-548127 (P2016-548127)	(71) 出願人	507303309
(86) (22) 出願日	平成27年1月20日 (2015.1.20)		アーチャー・ダニエルズ・ミッドランド
(85) 翻訳文提出日	平成28年9月21日 (2016.9.21)		カンパニー
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/011951		アメリカ合衆国, イリノイ州 62526
(87) 国際公開番号	W02015/119767		, ディケーター, フェアリーズ パークウ
(87) 国際公開日	平成27年8月13日 (2015.8.13)		エイ 4666
(31) 優先権主張番号	61/937,803	(74) 代理人	100079108
(32) 優先日	平成26年2月10日 (2014.2.10)		弁理士 稲葉 良幸
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100109346
			弁理士 大貫 敏史
		(74) 代理人	100117189
			弁理士 江口 昭彦
		(74) 代理人	100134120
			弁理士 内藤 和彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改善された多相低混合プロセス

(57) 【要約】

固体触媒と、ガス相の1つまたは複数の反応物質と、液相の1つまたは複数の反応物質とを含む、ある特定の多相反応システムの性能を改善するためのプロセスであって、液相の反応物質の標的濃度が、副生成物形成、触媒失活、および所望の生成物の収率の改善された値を提供するために特定され、連続プロセスの下流において、またはそのようなプロセスの操作のセミバッチモードにおけるバッチの開始から後の時間において、この標的濃度は、近接し好ましくは達成され、実質的には上回らない、プロセスについて記載される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体触媒と、ガス相の 1 つまたは複数の反応物質と、液相の 1 つまたは複数の反応物質とを含む、連続多相反応システムを改善するためのプロセスであって、

入口において、および流体フローの軸方向の反応器に沿う 1 つまたは複数の下流位置において、標的濃度で、反応器に液相反応物質を導入することを含む、プロセス。

【請求項 2】

固体触媒と、ガス相の 1 つまたは複数の反応物質と、液相の 1 つまたは複数の反応物質とを含む、連続多相反応システムを改善するためのプロセスであって、

液相反応物質を、反応器の入口において液相反応物質の標的濃度で、反応器に導入することと、次いで、前記液相反応物質を、流体フローの軸方向の 1 つまたは複数の下流位置において、標的濃度を上回る 1 つまたは複数の濃度で反応器に導入することとを含み、

但し、1 つまたは複数の下流での導入が、標的濃度を実質的に上回る、反応器内の液体反応物質の濃度をもたらさない、プロセス。

【請求項 3】

1 つまたは複数の下流での導入の効果が、反応器内の液相反応物質の濃度を、触媒床の長さの少なくとも約 10 パーセントにわたって、標的濃度値の 30 パーセント以内に達成することである、請求項 1 または請求項 2 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 4】

液相反応物質の濃度が、触媒床の長さの少なくとも約 30 パーセントにわたって、標的濃度値の 30 パーセント以内である、請求項 3 に記載のプロセス。

【請求項 5】

ガス相反応物質を、1 つまたは複数の下流位置において、反応器に導入することをさらに含む、請求項 1 または 2 に記載のプロセス。

【請求項 6】

所与の生成速度において生成物を生成するために必要とされる触媒の総体積において、同一の条件下、液相反応物質の下流での導入を全く伴わない場合に必要とされる同一の触媒の体積と比較して、少なくとも 10 パーセントの低減をもたらすために、液相反応物質の下流での導入の数、ならびにこれらの導入のための下流位置を選択することをさらに含む、請求項 1 または 2 に記載のプロセス。

【請求項 7】

少なくとも 20 パーセントの低減が、総触媒要件において実現される、請求項 6 に記載のプロセス。

【請求項 8】

少なくとも 30 パーセントの低減が、総触媒要件において実現される、請求項 7 に記載のプロセス。

【請求項 9】

液相の 1 つまたは複数の反応物質の濃度を希釈することによって実現できるのと同程度に、連続多相反応システムにおける触媒失活の低減と、

濃度が低減された 1 つまたは複数の反応物質を有する希釈された液相の使用によって実現される生成速度を超える、所望の生成物の生成速度と、を同時に実現するためのプロセスであって、

固体触媒と、ガス相の 1 つまたは複数の反応物質と、液相の 1 つまたは複数の反応物質とを含み、

入口において、および流体フローの軸方向の反応器に沿う 1 つまたは複数の下流位置において、1 つまたは複数の反応物質の低減された濃度を超えない濃度で、1 つまたは複数の反応物質を導入することを含む、プロセス。

【請求項 10】

固体触媒と、ガス相の 1 つまたは複数の反応物質と、液相の 1 つまたは複数の反応物質とを含む、セミバッチ式多相反応システムを改善するためのプロセスであって、

バッチの起点において標的濃度で液相反応物質を導入することと、次いで、標的濃度で液相反応物質の１つまたは複数の後の添加を行うこととを含む、プロセス。

【請求項 11】

固体触媒と、ガス相の１つまたは複数の反応物質と、液相の１つまたは複数の反応物質とを含む、セミバッチ式多相反応システムを改善するためのプロセスであって、

バッチの起点において標的濃度で液相反応物質を導入することと、次いで、標的濃度を上回る１つまたは複数の濃度で液相反応物質の１つまたは複数の後の添加を行うこととを含む、プロセス。

【請求項 12】

１つまたは複数の後の導入の効果が、液相反応物質の濃度を、バッチの持続期間の少なくとも約 10 パーセントにわたって、標的濃度の 30 パーセント以内に維持することである、請求項 10 または請求項 11 に記載のプロセス。

10

【請求項 13】

１つまたは複数の下流での導入の効果が、液相反応物質の濃度を、バッチの持続期間の少なくとも約 30 パーセントにわたって、標的濃度の 30 パーセント以内に維持することである、請求項 12 に記載のプロセス。

【請求項 14】

セミバッチ反応の開始後に、ガス相反応物質の１つまたは複数の導入を行うことをさらに含む、請求項 10 または 11 に記載のプロセス。

【請求項 15】

複数のバッチにわたる、ある特定の量の生成物を生成するために必要とされる触媒の総体積において、同一の条件下、バッチ反応が開始された後、液相反応物質の後の導入を全く伴わない場合に必要とされる同一の触媒の体積と比較して、少なくとも 10 パーセントの低減をもたらすために、液相反応物質の後の導入の数、ならびにこれらの導入のタイミングを選択することをさらに含む、請求項 10 または 11 に記載のプロセス。

20

【請求項 16】

少なくとも 20 パーセントの低減が、総触媒要件において実現される、請求項 15 に記載のプロセス。

【請求項 17】

少なくとも 30 パーセントの低減が、総触媒要件において実現される、請求項 16 に記載のプロセス。

30

【請求項 18】

水素がガス相反応物質である、請求項 1、2、10、または 11 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 19】

水素が、糖アルコール生成物を調製するための糖の水素化、C - O および C - C 結合の水素化分解、または、石油精製における炭化水素の水素化処理のために使用される、請求項 18 に記載のプロセス。

【請求項 20】

デキストロース水溶液がソルビトールへと連続的に水素化される、請求項 19 に記載のプロセス。

40

【請求項 21】

Raney (登録商標) ニッケルスポンジ金属触媒が使用され、デキストロースの標的濃度が 20 ~ 30 重量パーセントの範囲で選択される、請求項 20 に記載のプロセス。

【請求項 22】

デキストロースの標的濃度が、20 ~ 25 重量パーセントの範囲から選択される、請求項 21 に記載のプロセス。

【請求項 23】

デキストロースの標的濃度が、20 重量パーセントである、請求項 22 に記載のプロセス。

50

【請求項 24】

ソルビトールを連続的に生成するためのプロセスであって、
ニッケルスポンジ金属触媒を含む反応器の入口に、水素および第 1 の濃度の水性デキストロース供給流を連続的に供給することと、
入口から下流の 2 つ以上の位置において、反応器内に水性デキストロース供給流の追加的な供給を連続的に導入することを含み、各場合において、従前に添加されたデキストロースの少なくとも 99.5 パーセントが反応している、
プロセス。

【請求項 25】

第 1 の濃度が、20～30 重量パーセントである、請求項 24 に記載のプロセス。

10

【請求項 26】

第 1 の濃度が、20～25 重量パーセントである、請求項 25 に記載のプロセス。

【請求項 27】

第 1 の濃度が、20 重量パーセントである、請求項 26 に記載のプロセス。

【請求項 28】

ソルビトールを連続的に生成するためのプロセスであって、
ニッケルスポンジ金属触媒を含む反応器の入口に、水素および第 1 の濃度の水性デキストロース供給流を連続的に供給することと、
入口から下流の 3 つ以上の位置において、反応器内に、水性デキストロース供給流の追加的な供給を連続的に導入することを含み、各場合において、従前に添加されたデキストロースの少なくとも 70 パーセントが反応している、
プロセス。

20

【請求項 29】

第 1 の濃度が、20～30 重量パーセントである、請求項 28 に記載のプロセス。

【請求項 30】

第 1 の濃度が、20～25 重量パーセントである、請求項 29 に記載のプロセス。

【請求項 31】

第 1 の濃度が、20 重量パーセントである、請求項 30 に記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

[0001] 本発明は、概して、ガス相の 1 つまたは複数の反応物質と、液相の 1 つまたは複数の反応物質と、固体触媒とを含む化学プロセスに関し、より具体的には、低混合として特徴付けられる多相プロセス、すなわち、連続モードの操作またはセミバッチモードの操作において、反応物質のプラグフローまたは準プラグフロー（任意選択により触媒のもの、例えば輸送床）を提示するものに関する。

【背景技術】

【0002】

[0002] 固体触媒上でのガスおよび液相反応物質の反応を伴う多相プロセスは、例として、モノマーおよび医薬の製造、ならびに原油処理において多様な中間物および最終生成物を生成するための基礎を成している。そのようなプロセスにおいて使用されるガスの見地からは、例えば水素と液体基質との反応（水素化、水素化分解、水素化処理）を伴うもの、酸素もしくは類似の酸素系ガス状反応物質（例えばオゾン）と液体基質との反応（酸化、オゾン分解）を伴うもの、ハロゲンガスと液体基質との反応（フッ素付加、塩素付加）を伴うもの、またはガスの組み合わせの使用（ヒドロホルミル化）を伴うものといった、いくつかの商業的に重要なガス-液体反応システムが考えられる。

40

【0003】

[0003] 固体触媒は、使用済み触媒の分離および回収、ならびに粗反応生成物の処理を促進するために、ガス-液体反応システムおよび液体-液体反応システムの両方において使用されることが望ましいが、ガス-液体反応システムはしばしば、液体中および不均質な

50

固体触媒表面へとガス状反応物質を接触させるという点において、困難を提示する。結果として、ある特定の種類の多相プロセスにおいては特に（以降、詳細に説明されるように）、液体反応物質に対する準化学量論的なガスの比が触媒の存在下で発生し得、それにより、固体触媒界面における液相成分の望ましくない副反応が触媒される場合がある。同様に、これらの望ましくない副反応においてガス反応物質が消費されるため、ガス反応物質の補充は困難である。さらに、触媒寿命が、液体反応物質の触媒との相互作用によって短縮される場合がある。

【 0 0 0 4 】

[0004] ガス状反応物質と比較して相対的に過剰な液体反応物質（これは、液体反応物質に対する準化学量論的なガスの比の条件を考慮する代替的な方法であり得る）は、入口から出口までの制限された軸混合によって特徴付けられる、すなわち、本質的に液体基質の濃度が反応器の入口で高く、出口でより低く、またやはり本質的に液体基質の濃度がバッチの開始時において最も高く、末尾においてより低いために性質上プラグフローまたは準プラグフローであるセミバッチ反応システムで、特に問題となり得る。

10

【 0 0 0 5 】

[0005] 固体触媒ならびにガスおよび液相反応物質を伴う多相プロセスを実行する、これらおよび他の複雑さおよび困難は、文献において明確に説明されており、当業者には周知である。Trickle Bed Reactors: Reactor Engineering & Applications、V. V. Ranade、R. V. Chaudhari、およびP. R. Gunjal、Elsevier、Amsterdam (2011) においては、例えば、スラリー反応器（ここでは、反応が移動式触媒粒子、ガス、および液相の間で行われる）ならびに固定床反応器（ここでは、ガスおよび液相反応物質間での反応が、静止した触媒上またはそこにおいて行われる）を含む、様々な多相反応器システムの利点および欠点が9～12ページにおいて考察されている。

20

【 0 0 0 6 】

[0006] 対照的に、強混合スラリー反応器（連続的に操作されているか、より一般的であるようにバッチ式で操作されているかに関わらず）は、反応器内での効果的な温度制御を促進し、全ての相の間での徹底的な物質移動によって特徴付けられる。しかしながら、引用された参考文献において考察されるように、このような強混合スラリー反応器は、触媒摩滅に起因する、生成物の触媒からの分離に関する困難、移動する触媒粒子による機器表面の摩滅に関する困難、単位容積当たりの低い比生産性に関する困難、ならびに触媒分離および再生のニーズを考慮した上での連続モードにおける使用に関する困難を提示する。

30

【 0 0 0 7 】

[0007] したがって、固定床反応器が連続プロセスにとって特に好ましいと見なされてきたが、しかしながら、これらの反応器は、ガスおよび液相の反応物質、ならびに固体触媒を伴う多相プロセスを実行する状況において、それらに特有の制限、複雑さ、および欠点を有する。

【 0 0 0 8 】

[0008] 上述された準化学量論的な問題は、Datsevichら、「Multiphase fixed-bed technologies: Comparative analysis of industrial processes (experience of development and industrial implementation)」、Applied Catalysis A: General、第261巻、pp 143～161 (2004)（以下「Datsevich」）の参照の大枠において、特に、とりわけ図4に関する148ページ以降において認識および考察されている制限、複雑さ、および欠点のうちにあり、ここで、Datsevichは、ガスおよび液相反応物質が最初に組み合わせられる多相固定床反応器の開始部では、バルク液体中ならびに触媒表面の両方において、著しく化学量論的に過剰な液体反応物質が存在し、それによってこの開始部での反応は、ガスの液体への物質移動抵抗（特に、水素および酸素等の、「非常に低い液体への溶解度 (very bad solubility in liquids)」を有するガスの場合）に

40

50

よって制限されることを観察している。同時に、反応器の後半部においては、Datsevich は、これらのシステムが液体化合物によって物質移動を制限していることを観察している。Datsevich はまた、固定床多相ガス - 液体反応システムの軸方向のフローに沿って、ガスおよび液体反応物質の濃度の「理想的な (ideal)」相関関係が存在するポイントが存在し、ここでは、液相反応物質の濃度が触媒表面上のガス状反応物質の化学量論的濃度に対応しており、それによって活性触媒にとっては、触媒表面において両方の濃度がゼロであることを観察している。

【0009】

[0009] 連続固定床反応器においてこれらの多相プロセスを実行する複雑さについては、実験的に、ならびに Kilpioら、「Experimental and Modeling Study of Catalytic Hydrogenation of Glucose to Sorbitol in a Continuously Operating Packed-Bed Reactor」、Ind. Eng. Chem. Res. 2013、第52巻、pp 7690 ~ 7703において、好ましい用途の、本発明の目的とするより特定の文脈における数学モデル化を通じて探求されており、ここでは、0.5グラムの商業的ルテニウム担持炭素触媒を格納する、実験室規模（直径1.15cm、長さ7cm）の連続フロー充填床反応器において、温度および濃度依存的反応動力学、触媒失活、固体触媒粒子内の内部拡散および熱伝導、選択された反応器セクションにおける放射熱伝導および質量分散、液体ホールドアップ、ガス - 液体物質移動、圧力降下、ならびに軸分散が評価され、数学モデルに使用された。

10

20

【0010】

[0010] 連続固定床多相反応システムの上述の複雑さおよび物質移動に関する制限を認識した上で、継続的な努力がこのようなシステムの性能を改善するためになされてきた。

【0011】

[0011] Datsevich は、ガスから液体への物質移動の制限に対処するため、およびその制限を低減するために、反応器の前に「飽和器」を代わりに用いて物質移動を実現し、それによってガスで飽和された液相のみを反応器内に供給するという、1つの改良点を提案している。事実上、ガス相を保持する固定床反応器の開始部の反応器容積は、完全に回避される。Datsevich は、水素および酸素等のガスの溶解度は低く、供給流中の液体反応物質の濃度は、液相の平衡ガス濃度よりも比較的高いため、飽和器を通じた最終生成物の再循環が、必要とされる量のガスを反応ゾーンへと送達するのに必要であることを観察している。したがって、Datsevich は、液相中の基質の入口または開始濃度を希釈する（生成物またはその一部を希釈剤として用いる）手法を有効に採用し、それにより、不均質な触媒にとっての液体基質の利用可能性に対応する方法で制限し、これは、触媒にとってのガス状反応物質の利用可能性が、物質移動の問題に対して、ガスの溶解度および抵抗性によって制限されるためである。

30

【0012】

[0012] Michael D. Ackersonらに対する一連の公開された出願および交付された特許は非常に類似した性質のものであり、例えば Ackersonらへの US 2012/0184789、US 7,569,136、US 7,291,257、US 6,881,326、US 6,428,686、および US 6,123,835を参照されたいが、ここでは、石油供給材料および非石油供給材料の両方を水素化処理する様々な方法（US 2012/0184789）が記載されており、これらの方法では、希釈剤が水素および水素化処理を必要とする供給材料と共に供給され、それによって供給流および水素の実質的に全てが、単一の連続的な液相中において、反応器への水素 - ガスを含まない液体供給ストリームとして存在する。Datsevich と同様に、希釈剤は、冷却され、かつ/または分離された、再循環される反応生成物の少なくとも一部であり得る。

40

【0013】

[0013] 事実上、Datsevich の前もって飽和した1つの液体フロー（presaturated one-liquid flow、またはPOLF）技術、および Ackerson のプロセス技術の両

50

方が、D a t s e v i t c h の図 4 の液体物質移動制限領域において操作され、スループット減衰に対処しつつ、上述された従来型の固定床多相反応システムにおける反応器の開始部での準化学量論的な問題を回避するために、希釈物および有意な生成物再循環を使用する。しかしながら、これらの種類の手法は本質的に、希釈物の使用における生産性のいくらかの損失、ならびに水素および酸素等の低溶解度のガスにとって特に必要とされる相当な再循環のために著しい費用を伴うものである。

【 0 0 1 4 】

[0014] しかしながら、D a t s e v i t c h の手法および A c k e r s o n の手法のこの再循環の態様によって、これらの手法は、莫大な生成物再循環率（または同等の希釈物、非生成物希釈剤の場合、希釈剤の回収および再循環）が必要とされるという点において、高率のガス消費を伴う化学プロセスには不向きであると認識されてきた。したがって、P O L F 概念の修正形態が提案されており、ここでは、いくらかのガスが、ガス相で反応器に入り、それによって液相中のガスが反応によって消費される際に、液相中の一定のガス濃度が固定床の全体で維持される。例えば、D E 1 0 2 0 0 6 0 4 4 5 7 9、R U 2 0 8 3 5 4 0、および W O 0 3 0 9 1 3 6 3 を参照されたい。

10

【 0 0 1 5 】

[0015] 上述された特定の準化学量論的な問題に対する別の手法は、液相中でのガス相反応物質の溶解度および / または利用可能性を向上させるというものである。固体触媒を伴うプロセスに関するものではないが、S u b r a m a n i a m らへの U S 2 0 1 3 / 0 2 4 0 7 8 1 A 1 は、例えば、液体中でのオゾン濃度を増加させて、次いで、このオゾン濃度が増加した液体を（触媒の非存在下で）基質のオゾン分解を実行するために使用する方法について報告している。S u b r a m a n i a m らによって関連付けられているように、オゾン分解は典型的には、水性相を通して、または基質を含有する有機液相を通してオゾンをバブリングさせることによって行われている。しかしながら、これらの従来の方法は、ある特定の欠点を有すると記載されている。オゾンは非常に反応性であるため、反応温度は垂周囲温度（摂氏 0 度に近い）でなければならないが、オゾンはこれらの温度においては液相中での溶解度が限定されている。さらに、オゾンは、使用され得る多くの従来の有機溶媒と反応する傾向にあり、廃棄物を結果として生み出し、反応を実行するためのオゾンの利用可能性をさらに制限する。S u b r a m a n i a m らによって提供される解決策は、オゾン / 液体の組み合わせが、オゾンの臨界温度の約 0 . 8 ~ 1 . 5 倍の温度を有する環境下で、オゾンを不活性液体中に導入し、液体中でのオゾンの溶解度を増加させるように、液体上のオゾン含有ガスの圧力を、オゾンの臨界圧力の約 0 . 3 ~ 約 5 倍にまで等温的に増加させることである。圧力は、液体中でのオゾンの溶解度を調整するように制御される。

20

30

【 0 0 1 6 】

[0016] S u b r a m a n i a m らによる U S 7 , 3 6 5 , 2 3 4 は、オレフィン性供給材料の触媒的ヒドロホルミル化の文脈において類似の手法を採用している。ここでは、オレフィンは、ヒドロホルミル化触媒の存在下で、圧縮ガスで膨張された液体中において C O および H₂ と反応させられる。液相中での反応にとって利用可能である C O および H₂ の量を整調できる状態で増加するため、液体は、均質な R h 系触媒の溶解度の限界に対して一般的には添加され、典型的には、超臨界または亜臨界（臨界に近い）二酸化炭素によって容積に関して膨張されている。驚くべきことに、液相中の圧縮ガスの量を変化させることによって、生成物の化学選択性が変化し、液体中の圧縮ガスの含有量を変更することによって、所望度が低い分岐状アルデヒド生成物に対し、より所望される直鎖状アルデヒドのより高い比の実現が可能になる。

40

【 0 0 1 7 】

[0017] 水素化処理においても、反応している液相への水素移動および利用可能性を向上するために、水素ドナー溶媒または別の物質が使用されるプロセスが既知である。しかしながら、これらのプロセスは、追加的な分離および回収 / 再循環工程の必要性という代償を伴い、またはある特定の臨界範囲付近の条件の下で操作する必要性への S u b r a m a

50

n i a mの言及と関連して、それらの条件を達成および維持するのに関連する追加的な費用を伴う。

【発明の概要】

【0018】

[0018] 本発明は、一態様において、固体触媒と、ガス相の1つまたは複数の反応物質と、液相の1つまたは複数の反応物質とを含む、多相低混合反応システムを改善するためのプロセスに関する。かかるプロセスは、連続プロセスの最初において、かつ下流において（または、セミバッチプロセスの場合は後で）、液相反応物質の標的濃度に近接し、好ましくはそれを達成し、実質的には上回らないことによる。好ましい実施形態において、標的濃度は、触媒失活率、副生成物形成および関連する精製要件、所望の生成物に関する生産性、ならびにそれらの生成物に対する選択性等を考慮して、基準時間枠にわたって、特定の連続多相低混合反応システムの文脈において最大の経済価値を提供する濃度に対応する。

10

【0019】

[0019] 事実上、この態様による本発明は、多相低混合ガス-液体反応システムの長さの少なくとも一部分（生成物出口までの軸方向のフロー方向を意味する）に沿って、またはセミバッチ式多相低混合プロセスにおいてより長い期間にわたって、選択され、好ましくは最適化された操作条件の下での全体的な反応システムの所望の性能を提供する、連続プラグフローもしくは準プラグフロープロセスの開始時、またはセミバッチプロセスの開始時における液体反応物質の開始濃度を達成するだけでなく、永続させることを追求している。

20

【0020】

[0020] 別の観点からは、本発明は、ガス状反応物質の液体基質に対する著しく準化学量論的な比の発生を回避すること、または少なくともそれを低減することを追求している。この回避または低減によって、ガス状反応物質は、連続反応器の長さにわたって（ガス状反応物質と液体基質との最初の組み合わせから生成物出口まで）、またはセミバッチ反応の持続期間にわたって、液体基質の濃度を制御することによって反応し、反応器に入る、またはバッチの開始時における液体基質の希釈物を必要としない。

【0021】

[0021] 連続プロセスの一実施形態において、これは、生成物出口に向かう、反応器を通る流体フローの方向の複数の位置において、液相反応物質を、液相反応物質の標的濃度で、反応器に導入することによって実現される。変形において、ガス状供給流は、反応器内の所望のガス/液体比を維持するために、入口の下流の1つまたは複数の位置において導入される。多相連続プロセスは、トリクル床もしくは充填気泡塔の種類の固定床反応器において、または反応停止ボックスを含む一連のそのような反応器において最も一般に実行されることが予期され、ここで、液相反応物質の下流添加が実現されることになるが、連続多相低混合スラリー反応器（輸送床反応器）もまた企図される。

30

【0022】

[0022] 連続プロセスの別の実施形態において、液相反応物質は、添加点から反応器内の標的濃度に近接し、好ましくはそれを達成し、実質的には上回らないようにすることが必要であるから、入口において標的濃度で導入され、1つまたは複数の下流位置において標的濃度を上回る1つまたは複数の濃度で導入される。変形において、ガス状供給流は、反応器内の所望のガス/液体比を維持するために、入口の下流の1つまたは複数の位置において導入される。繰り返しになるが、そのような連続多相プロセスは、トリクル床もしくは充填気泡塔の種類の固定床反応器において、または一連のそのような反応器において最も一般に実行されることが予期されるが、他の連続低混合実施形態も企図される。

40

【0023】

[0023] これらの実施形態のいずれかのさらなる変形において、すなわち、下流での1つもしくは複数の添加が液相の反応物質の標的濃度であるか、または標的濃度を上回る1つもしくは複数の濃度である変形において、下流での添加の数、ならびに、ガスおよび液体

50

反応物質が触媒の存在下で最初に組み合わせられ、反応する場所に対するその配置は、所望の生成物のある特定の生成速度についての総触媒要件を最小限にするように、または下流での添加が全く行われないシナリオと比較して、少なくとも総触媒要件における実質的な低減が可能になるように選択される。ある特定の実施形態において、総触媒要件を最小限にするため、または少なくとも総触媒要件における有意な低減を実現するために必須の構成（添加の数およびその配置に関して）は、実験によって反復的に実現される。他の実施形態において、この必須の構成は、標的濃度またはより高い１つもしくは複数の濃度の液相反応物質の下流での添加の数および配置の関数として、システムの性能をモデル化することを含むプロセスによって決定される。

【 0 0 2 4 】

10

[0024] セミバッチプロセスの一実施形態において、液相反応物質は、バッチの起点において標的濃度で導入され、添加時間から反応器内の標的濃度に近接し、好ましくはそれを達成するが、実質的には上回らないために必要とされるように、液相反応物質の１つまたは複数の添加が、それぞれ標的濃度または第１の濃度を上回る濃度で後に行われる。変形において、ガス状供給流の１つまたは複数の添加は、バッチ内の所望のガス／液体比を維持するために、バッチの開始後に行われる。

【 0 0 2 5 】

[0025] これらのセミバッチ実施形態のいずれかのさらなる変形において、すなわち、後の１つもしくは複数の添加が液相の反応物質の標的濃度であるか、または標的濃度を上回る１つもしくは複数の濃度である変形において、添加の数、およびバッチの起点に対するそれらのタイミングは、所望の生成物のある特定の生成速度についての総触媒要件を最小限にするように、または後の添加が全く行われないシナリオと比較して、少なくとも総触媒要件における実質的な低減が可能になるように選択される。ある特定の実施形態において、総触媒要件を最小限にするため、または少なくとも総触媒要件における有意な低減を実現するために必須の構成（添加の数およびそのタイミングに関して）は、実験によって反復的に実現される。他の実施形態において、この必須の構成は、標的濃度またはより高い１つもしくは複数の濃度の液相反応物質の後の添加の数およびタイミングの関数として、システムの性能をモデル化することを含むプロセスによって決定される。

20

【 0 0 2 6 】

[0026] 本発明のプロセスに關与する原理、およびこれらの多相ガス - 液体反応システムにおいて改善されたプロセス経済性を提供するために本発明を活用できる様式は、以下の本発明のある特定の実施形態の図面および詳細な説明を検討することでより容易に理解されることになり、これは、本発明の範囲を限定しないものとして、および例証のみを目的として提供されるものとして理解される。

30

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 7 】

【図 1】 [0027] 本発明の連続多相プロセスの実施形態の略図である。

【図 2】 [0028] 本発明の代替的な連続多相プロセスの実施形態の略図である。

【図 3】 [0029] R a n e y（登録商標）ニッケルスポンジ金属触媒の存在下で、水性デキストロース液相反応物質の水素化によってソルビトールを生成するためのモデル化連続固定床プロセスにおける本発明のプロセスによる側注／下流添加の数の関数としてのデキストロースの濃度プロファイルを示す図である。

40

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 8 】

[0030] 本発明を有利に採用することができるいくつかのプロセスについて、上で述べてきた。しかし、当業者であれば、これらのプロセス、および特に今後より詳細に記載される具体的な例示的实施形態は、本発明を限定するものとして見なされるべきではなく、本発明が概して、ガスの溶解度およびガス - 液体物質移動の制限が、準化学量論的なガス - 液体反応物質比をもたらす場合があり、スループット限界、副生成物形成および副反応、ならびに触媒失活等の困難につながり得る、固体触媒と、ガス相および液相の両方の反応

50

物質とを伴う多相低混合プロセスにとって価値があり得ることを理解する。本発明はまた、例えばDatsevichまたはAckersonらの飽和した単一の液体の手法が、非実用的に大規模な再循環を必要とする用途において、ガス状反応物質のより高い消費率によってさらに特徴付けられる、そのような多相相の文脈で、概して著しい価値を有することが予期される。

【0029】

[0031] 既に述べたことであるが、本発明の1つの望ましい用途は、水素ガスが液体中の基質と、例えば水素化、水素化分解、および水素化処理で反応するプロセスを改善することであり、特に、限定されるものではないが、水素ガスが液体中の基質と反応する固体触媒プロセスを改善することであると考えられる。

10

【0030】

[0032] 商業的に有意な水素化の例は、糖の糖アルコールへの水素化、例えば、デキストロースからソルビトールへの水素化である。従来的には、糖水溶液が水素化され、この転換を実行するための様々な触媒および関連するプロセス条件の、多数の公開された例が存在する。

【0031】

[0033] GB 806, 236 (1957) は、白金、パラジウム、およびニッケル触媒の既知の使用について記載しているが、これらのいずれも、摂氏160度未満の反応温度および1500 psig 未満の水素化圧力において高度に効率的な変換は提示しなかったことを示しており、一方で、特許請求された担持ルテニウムまたはルテニウム系触媒は、1000 ~ 1500 psig の範囲の水素化圧力および好ましくは摂氏80 ~ 200度の温度における使用について規定されていた。デキストロース、スクロース、マルトース、およびラクトースの水素化の実施例が提供されている。

20

【0032】

[0034] GB 1, 025, 813 (1966) は、500 ~ 3000 psig の水素化圧力および摂氏60 ~ 100度の温度において、石灰(CaO)および担持ニッケル触媒の存在下で、デキストロースおよび/または転化糖の水溶液(20 ~ 80重量パーセント)の触媒水素化によって、マンニトール、ソルビトール、およびこれらの混合物を生成するためのプロセスに関する。

【0033】

[0035] de Bernardinis へのUS 4, 292, 451 (1981) は、好ましくは担持ニッケル触媒の存在下での、デキストロースおよびマンノースの水溶液の触媒水素化について記載しており、ここでは、糖混合物は、マンニトールの収率を増進する量の、弱酸のアルカリ金属塩、例えば炭酸ナトリウムを含有する。好ましくは、水素化は2段階で行われ、第1段階は摂氏80 ~ 95度で実行され、第2段階は摂氏120 ~ 150度で実行される。

30

【0034】

[0036] EP 0 006 313 (1982) は、糖を糖アルコールへと還元するための、いくつかの既知の水素化方法について記載しているが、大多数が立体選択的ではないことを示唆している。EP ' 313において特許請求されている進歩は、微細に分割された金属性銅の担持触媒および粒子性担持物質を用いて、糖を、かなり過剰に、好ましくは排他的に特定の立体異性体へと還元するための方法である。糖は、溶媒媒体の存在下で触媒と接触させられる。有機溶媒が可能性として言及されているが、親水性溶媒が好ましく、水が最も好ましい。

40

【0035】

[0037] 文献調査によって、デキストロース溶液を水素化してソルビトールを生成するための類似の特性を有するいくつかの触媒がもたらされている：ルテニウム担持炭素；Co、Mn、Cu、Cr、Mo、Ca、Zn、Fe、またはWを含む担持Ni触媒；非晶質NiMoAl触媒；モリブデンによって修飾されたRaney（登録商標）ニッケルスポンジ金属触媒触媒；ニッケルおよび/またはコバルトメッキされたスポンジ触媒；Mo、C

50

r、およびFe活性化Raney（登録商標）ニッケルスポンジ金属触媒触媒等。

【0036】

[0038] 参考文献のいくつかは、過度に粘性の供給流（US 4, 292, 451）もしくは溶液から結晶化する糖（GB 1, 025, 813）による取り扱いの困難を回避するために、供給流中の糖の濃度を制限することについて言及しており、または異なる操作条件の段階で水素化を実行することを提案し（US 4, 292, 451）、また全ての参考文献が明らかに、新しい触媒を採用することによって、または存在する触媒の修正によって所望の糖アルコール生成物の収率の改善を追求しているが、これらのプロセスのいずれも、連続プロセスにおいては、反応器を通る流体フローの方向の複数の位置で、標的の基質濃度の一部の糖溶液を規定の触媒と接触させるように供給すること（または、反応器入口においては標的濃度で、入口の下流ではより高い濃度で供給して、入口の下流では標的濃度に近づくが実質的には上回らない）を提案しておらず、またはセミバッチプロセスにおいては、異なる時間に供給することを提案していない。それでも、下の実施例において記載されるような我々が得た結果に基づけば、例えば糖を糖アルコールへと水素化するための様々な既知の触媒、添加剤、および方法の全ては、本発明に従って有利に適合させることができると考えられる。

10

【0037】

[0039] ここで図1を参照すると、本発明の連続多相プロセスの実施形態の略図が提供される。水溶液中の1つまたは複数の糖の水素化のためのプロセス10の文脈において、選択された糖（基質）濃度の、組み合わされた水素および糖水溶液供給流12は好適な水素化触媒を格納する反応器14に供給される。糖水溶液供給流12はまた、溶液12が初めて反応器14内に供給された場所の下流の1つまたは複数の追加の位置において、供給流12の濃度と等しい、反応器14内の液相の糖の濃度に近接し、好ましくはそれを達成するが、実質的には上回らないように、適切なフロー速度で導入される。高いガス消費システムに特に関連し得る変形において、追加的な水素（または一般的な実施形態においてはガス反応物質）が、入口を過ぎた、1つまたは複数の追加的な位置において反応器14に投入されてもよい。溶液12の1つまたは複数の下流での添加の結果として、好ましくは、溶液12の選択された濃度の30パーセント以内である糖濃度が、反応器14の長さの少なくとも約10パーセントにおいて、より好ましくは反応器14の長さの少なくとも約30パーセントにおいて実現される。

20

30

【0038】

[0040] 次いで、生成物ストリーム16が反応器14から回収され、必要な場合、従来的に既知であるように、さらなる処理および精製（図示せず）のために送出される。

【0039】

[0041] 供給流12中の基質濃度（および入口の下流での、さらなる添加点を通る、反応器14における標的濃度）は、ある特定の好ましい実施形態においては、所与の時点で、所与のガス/液体反応システムからの所望の生成物の生成に由来する経済価値を最大化（または、少なくとも確実に向上）するように設計されることになる。

【0040】

[0042] 典型的には、この点に関して、所与のガス/液体プロセスに関する、最適なガス/液体反応物質供給比（および、対応して、液体供給流中の最適な基質濃度）が存在し、これは、液相での予期される副反応、ならびに添加される液体反応物質スループットに対して、反応器内で広がる準化学量論的なガス/液体反応物質条件に起因する触媒失活/分解（上述の溶解度およびガス/液体物質移動の制約の観点から）のバランスをとることになる。そして、本発明のプロセスは、好ましい実施形態においては、液体反応物質または基質の後続の添加（および必要な場合はガス状反応物質の添加）によって、後続の添加の非存在下で起こるよりも、連続反応器の長さの少なくともより大きな部分にわたって、またはセミバッチプロセスの過程においてより長い期間にわたってこれらの最適な条件に近接するか、または好ましくはそれらを実現することを追求する。加えて、集積された生成物を共溶媒として活用することによって、著しく準化学量論的な条件、ならびに付帯する

40

50

副生成物形成および触媒分解／失活の困難を回避するための、追加的な溶媒分離および回収の費用、ならびに必要とされ得る単一の供給流の基質希釈物からのスループット損失も、回避することができる。連続プロセスにおいては、これらの基質の添加は、反応器の入口から出口までの軸方向フローに沿った、１つまたは複数の異なった側注点において起こるが、セミバッチプロセスにおいては、これらの基質の添加は、開始から完了までのバッチの持続期間中の、１つまたは複数の段階において起こることになる。

【 0 0 4 1 】

[0043] 下の実施例において実証されるように、かつより詳細に下で考察されるように、この様式で操作することによって、いくつかの利益を得ることができる。１つの有意な利益は、製造業者が、所与の量の所望の生成物を生成するためにそのプロセス中で必要とされる触媒の量を、実質的に低減できることである。実施例において具体的に扱われるデキストロースからソルビトールへのプロセスにおいては、出願時点で使用されていた R a n e y (登録商標) ニッケルスポンジ金属触媒は約 \$ 3 0 / l b の費用が掛かるため、少なくとも 1 0 パーセント、少なくとも 2 0 パーセント、および少なくとも 3 0 パーセントの、必要とされる総触媒体積における低減は、実質的な節約を意味することとなる。

10

【 0 0 4 2 】

[0044] 挿入句的であるが、本明細書で使用する「側注」または任意の類似の用語は、特定の様式の添加が必要であることを意図するものではなく、このような用語は、反応物質（液体またはガス）の追加的な供給が、ガスおよび液体反応物質が固体触媒の存在下で組み合わされ、反応が開始される地点の下流で、連続多相プロセス内に導入され得る任意の様式、またはセミバッチモードの操作において、バッチの起点から後の時間において導入される任意の様式を包括するものとして理解されるべきである。

20

【 0 0 4 3 】

[0045] 様々なガス／液体反応システムを一般的に考慮し、例えば、糖の糖アルコールへの水素化における、上に例証されるような所与のガス／液体反応を実行するために提案される、多数の触媒システム、操作条件の範囲、および他のプロセスの改良点を考慮すると（生成物の価値に影響を及ぼす市場の状況の変化、およびある時点においてある特定の方法でプロセスを操作する場合の価値提案に影響を及ぼす様々な費用については言うまでもない）、本発明を有利に適用できる全ての固体触媒ガス／液体反応システムにとって、どの選択される基質濃度が「最良」であるかを特定することは現実的に不可能であることが直ぐに理解されるであろう。しかし、当業者であれば、本発明の背後の原理、および後ろに続く例証的实施例の観点からの原理（ならびに、様々な基質濃度における特定のガス／液体反応システムでの先行研究）をよく理解して、反応器への初期供給流において達成するための基質濃度を決定および選択すること、ならびに後続の基質添加を通じた反応器中の近接を標的とすることが可能であろう。

30

【 0 0 4 4 】

[0046] 連続またはセミバッチモードの操作のいずれかによるある特定の実施形態においては、先に述べたように、かつ後ろに続く実施例によって実証されるように、液相反応物質（種類は問わない）の標的濃度を達成するための、反応物質（ガスおよび／または液体）の添加の数、ならびにそれらの添加のそれぞれの配置またはタイミングは、ある特定の量の所望の生成物を、所与の時間内に連続プロセスにおいて、またはセミバッチプロセスのバッチ毎に生成するための、総触媒要件における低減を最大化するように選択され得る。上に与えられた理由と同じ理由で、何回の添加が行われるべきか、またはいつどこで各添加が行われるべきかについて事前に特定することも現実的に不可能であるが、当業者であれば、総触媒要件を所望の量だけ低減するため、または所与の反応システムに関する総触媒要件を最小化するために使用されるべき反応物質の添加の数および配置またはタイミングを良好に決定することができるはずである。一部の事例においては、この決定は、例えば単一の下流での添加または後の添加が所与のプロセスにおいて企図される場合、最も便宜的には実験によって反復的になされてもよく、一方で他の事例においては、最も合理的な進行方法は、添加の数および配置またはタイミングの関数としての反応システムの性

40

50

能のコンピュータモデルを構築または採用することである。次いで、添加の数および配置またはタイミングは、現行の商業的規模の反応器もしくは一連の反応器を修正する前、または指示された場所および／もしくは時間での指示された数の添加を実現するための装置を構築する前に、試験規模のユニットにおいて、必要に応じて多くの事例で確認することができる。

【 0 0 4 5 】

[0047] 最大値の実現のための液相反応物質の標的濃度は、経時的にいくぶん変動することが予期され得るため、図 2 に概略的に例証される実施形態が、本発明の実践にとって概して好ましいと考えられる。ここで図 2 を参照すると、デキストロース水溶液を水素化してソルビトールを提供する等、糖水溶液を水素化する特定の例証的文脈において、実施形態 20 が示され、ここでは、濃縮デキストロース水溶液 22 は、下流注入部分 24 および供給部分 26 に分割される。濃縮デキストロース水溶液 22 は、反応器 14 の標的濃度よりも高い濃度を有する。供給部分 26 は、追加的な水 28 で希釈されて、デキストロースの標的濃度の水性入口供給流 30 を達成し、一方で下流注入部分 24 は、より濃縮されたデキストロース水溶液 22 の 1 つまたは複数の下流部分 32 を反応器 14 内に導入するために使用される。より濃縮された溶液 22 を使用し、追加的な溶媒 28 で希釈して、液相の反応物質の標的入口濃度に到達することで、例えば異なる触媒の使用に対して応答する標的入口濃度における改良が、迅速かつ容易に行われ得る。

10

【 0 0 4 6 】

[0048] 述べられたように、任意の所与の多相システムにとってどの濃度が標的とされるべきかは、これらに限定されるものではないが、どの触媒が使用されるか、そのガス／液体システムにおいて、様々な入口濃度でどのようにその触媒が活性を失う傾向にあるか等、いくつかの因子に左右されることになる。しかしながら、Raney（登録商標）ニッケルスポンジ金属触媒でのデキストロース水溶液の連続水素化によってソルビトールを生成するためのプロセスの特定の文脈において、我々は、下の実施例によって実証されるように、生産性および触媒の寿命における具体的な改善は、約 30 パーセント以下、好ましくは約 25 パーセント以下、より好ましくは約 20 パーセント以下の水性供給流中のデキストロース濃度を選択することと、濃縮デキストロース溶液の少なくとも 1 回、好ましくは 2 回以上の側注を実行して、入口の下流での反応器内の標的供給流濃度を実現することによって、実現することができることを見出した。

20

30

【 0 0 4 7 】

[0049] 水素が液相の基質と反応するプロセスの、商業的に重要な別の例は、C - O および C - C 結合の水素化分解であり、特にその溶液中の糖、糖アルコール、乳酸、およびグリセロールの C - O および C - C 結合を水素化分解して、プロピレングリコール等の様々な所望の化学生成物を生成することである。

【 0 0 4 8 】

[0050] この点に関して、Werpy らの US 6,841,085 は、この特性を有するいくつかの既知のプロセスについて記載しており、ここでは、サッカロースの水溶液が、ニッケル担持珪藻土触媒での水素化分解によって、グリセロールおよびプロピレングリコール（または 1,2 - プロパンジオール）を含有する生成物へと変換され（Conradin への US 3,030,429 を参照）、ソルビトールが、pH およびニッケル浸出を制御するために供給ストリームへと添加されるアルカリ助触媒を伴って、同じ触媒での水素化分解によってグリセロールへと変換され（Sirkar への US 4,338,472）、ニッケル担持シリカ／アルミナ触媒でのソルビトールおよびキシリトールの水素化分解が、エチレングリコール、プロピレングリコール、およびグリセロールを生成し（Tanikella への US 4,404,411）、またソルビトールが、ルテニウム担持炭素触媒でプロピレングリコールへと変換された（Gubitoso への US 5,600,028）。Werpy の '085 特許においては、ソルビトール、グリセロール、キシリトール、および乳酸の実施例が、Re 含有多元金属触媒で提供されており、ここでは、エチレングリコール、グリセロール、もしくはプロピレングリコール、またはそれらの任

40

50

意の組み合わせが生成され、プロピレングリコールの生成が特に強調されている。

【 0 0 4 9 】

[0051] 本発明のプロセスを適用できるガス - 液体反応システムのさらに別の例は、石油精製の文脈における炭化水素の不均質触媒水素化処理である。水素化処理 (hydrotreating) または水素化処理 (hydroprocessing) は、不飽和炭化水素を飽和させ、精製所の異なる石油ストリームから S、N、O、および金属を除去する、様々な触媒水素化プロセスを指す。これらの混入物は、精製所の処理ユニットを移動する際に石油留分から除去されない場合、機器、触媒、および最終生成物の品質に対して有害な影響を及ぼし得る。

【 0 0 5 0 】

[0052] 典型的には、水素化処理は、改質触媒が未処理の供給材料によって汚染されないように、触媒改質等のプロセスの前に行われる。水素化処理はまた、硫黄を低減し、生成物の収率を向上させるため、ならびに中間流出石油留分を最終ケロセン、ディーゼル燃料、および加熱燃料油へとアップグレードするために、接触分解の前に使用される。加えて、水素化処理は、オレフィンおよび芳香族を飽和化合物へと変換する。水素化処理プロセスは、最も重要な触媒プロセスのうちの一部を代表し、水素化処理触媒の年間売上は、触媒の総世界市場の 10% 近くを占める。

10

【 0 0 5 1 】

[0053] 硫黄除去のための水素化処理は、水素化脱硫と呼ばれる。典型的な触媒水素化脱硫ユニットにおいて、供給材料は脱気され、水素と混合され、燃焼ヒータ内で予熱され (600 ° ~ 800 ° F)、次いで固定床触媒反応器を通して圧力下 (最大 1,000 p s i) で装填される。反応器内では、供給材料中の硫黄化合物および窒素化合物が、硫化水素 (H₂S) およびアンモニア (NH₃) へと変換される。反応生成物は反応器を出て、低温へと冷却された後に液体 / ガス分離器に入る。高圧分離からの水素リッチガスは、供給材料と組み合わせるために再循環され、H₂S を豊富に含む低圧ガスストリームは、ガス処理ユニットへと送られ、ここで H₂S は除去される。次いで、クリーンガスは精製所の溶鉱炉のための燃料として好適になる。液体ストリームは水素化処理からの生成物であり、通常 H₂S および他の望ましくない成分の除去のために、ストリップ塔へと送られる。蒸気がストIPPINGのために使用される場合、生成物は水の除去のために真空乾燥器へと送られる。水素化脱硫生成物は、ブレンドされるか、または触媒改質供給材料として使用される。

20

30

【 0 0 5 2 】

[0054] 本発明のプロセスを使用できる他の水素化処理用途としては、芳香族をよりクリーンに燃焼する化合物であるナフテンへと変換することによって、ケロセン等の蒸留物の燃焼特性を改善するために水素化処理を使用することが挙げられる。潤滑油の水素化処理は、生成物の品質を向上させるために、水素による油の触媒処理を用いる。軽度の潤滑油水素化処理の目的としては、オレフィンの飽和、ならびに色、匂い、および油の酸性の性質の改善が挙げられる。軽度の潤滑油水素化処理はまた、溶媒処理後でも使用され得る。操作温度は通常 600 ° F 未満であり、操作圧力は 800 p s i 未満である。600 ° ~ 750 ° F の範囲の温度および最大 3,000 p s i の水素圧力における、重度の潤滑油水素化処理は、芳香族環の飽和、ならびに硫黄および窒素の除去が可能であり、軽度の条件では達成されない特定の性質を付与する。

40

【 0 0 5 3 】

[0055] 本発明のプロセスはまた、エチレンの製造に由来する副生成物である熱分解ガソリン (pygas) の水素化処理において使用することもできる。従来、p y g a s の販路は、自動車ガソリン混合物であり、その高いオクタン価の見地から好適な経路であった。しかしながら、この物質の許容できない匂い、色、およびゴム形成傾向に起因して、未処理では少量しかブレンドすることができない。ジオレフィン含有量の高い p y g a s の品質は、水素化処理によって十分に改善することができ、それによるジオレフィンのモノオレフィンへの変換は、自動車ガス混合物にとって許容できる生成物を提供する。

50

【 0 0 5 4 】

[0056] これらのいくつかの水素化処理の例の背景に対して、石油精製およびアップグレード分野の当業者であれば、さらに広い見地から、水素が石油精製およびアップグレードにおいて使用され、またはそこにおいて有用であると知られている多数の方法を考慮すると、水素を反応物質として伴う、いくつかの不均質触媒ガス-液体反応システムおよび操作が、石油精製およびアップグレードの文脈において既知であり、これもまた本発明のプロセスを利用できることを容易に理解するであろう。

【 0 0 5 5 】

[0057] 本発明は、後ろに続く非限定的実施例によってさらに実証される。

【 実施例 】

【 0 0 5 6 】

10

[0058] 実施例 1

[0059] デキストロース-水和物溶液（50パーセント溶解した固体）を水で希釈して、濃度20%の水性デキストロース供給流（下の実施例2において使用）および濃度30%の水性デキストロース供給流（この実施例1において使用）を提供した。ソーダ灰を各供給流に添加して、7.2のpHに調節した。

【 0 0 5 7 】

[0060] 0.24cm（0.61インチ）の内径（ID）を有する30立方センチメートルの固定床ステンレス鋼反応器に、市販のRaney（登録商標）ニッケルスポンジ金属触媒水素化触媒を装填し、反応器の頂部および底部にステンレス鋼ウール栓で塞いだ。反応器を被覆して、循環油で加熱した。反応器温度は、ピーク温度を監視するための外径0.025cm（1/16インチ）の摺動式熱電対を備える、内径0.05cm（1/8インチ）のサーモウェルを用いて、油の温度を測定することで監視した。反応器温度は、油の温度の調節によって制御した。ISCOの高圧液体定量ポンプを使用して、水素/液体の混合供給流を反応器へと供給し、水素を供給するためにマスフローコントローラを使用した。反応器出口は、チラーユニットによって摂氏5度に保たれている凝縮器に取り付けた。反応器内の圧力は、ドーム装填背圧調節器を用いて制御した。触媒は、測定された生成物中の還元糖が3%よりも高くなった後に、水による洗浄を使用して再生した。浸出によるニッケル損失は、時間の関数として追加的に監視した。

20

【 0 0 5 8 】

[0061] 実施例1の場合、水素は12.4MPa（1800psi）で供給され、液時空間速度は1.0時間あたりであり、摂氏115度の反応器温度が使用された。水素のデキストロースに対する質量比は、20:1に設定した。

30

【 0 0 5 9 】

【表 1】

表1. 30%デキストロース溶液の経時的水素化

稼働時間	LHSV	還元糖、ppm	還元糖、%	Ni、ppm	デキストロース変換
16	1	300	0.030	8.25	99.90%
40	1	775	0.078	16.10	99.74%
616	1	25,535	2.554	38.1	91.49%
640	1	28,116	2.812	40.0	90.63%
再生1					
686	1	961	0.096	26.27	99.68%
710	1	2,365	0.237	21.11	99.21%
1838	1	12,888	1.289	7.94	95.70%
1862	1	13,323	1.332	6.16	95.56%
再生2					
1886	1	1,273	0.127	5.27	99.58%
2390	1	35,554	3.555	27.9	88.15%
2414	1	36,573	3.657	23.3	87.81%
再生3					
2462	1	4,046	0.405	10.3	98.65%
3230	1	25,088	2.509	12.5	91.64%
再生4					
3254	1	6,159	0.616	15.6	97.95%
3854	1	23,756	2.376	3.71	92.08%
3878	1	23,375	2.338	5.07	92.21%
再生5					
3902	1	3,389	0.339	8.49	98.87%
4238	1	20,361	2.036	7.97	93.21%

10

20

30

【0060】

[0062] 表1は、第1の水素化試行からの結果を示す。30%の供給流が600時間にわたって処理され、その後再生を受けた。活性の初期損失は、水による洗浄プロセスによって回復された。触媒は5回再生され、4000時間超の試行時間後に、触媒床は取り外された。この時間にわたる30%溶液の水素化の生産性は、毎時8.5グラムのソルビトールであった。

【0061】

[0063] 実施例2

[0064] 表2は、実施例1と同一の装置において、同一の手順で、同一の条件の下、20%デキストロース供給流を水素化した結果を示す。20%供給流は、6000時間の累積試行時間にわたって、失活またはニッケル浸出の観察を伴わずに処理された。

40

【0062】

[0065] 累積試行時間にわたる平均のソルビトール生成速度は、希釈物で低かったが、20%供給流の場合、5.9g/時であった。

【0063】

【表 2】

表2. 20%デキストロース溶液の経時的水素化

稼働時間	還元糖、ppm	還元糖、%	Ni、ppm	デキストロース変換
202	8	0.0008	0	99.99%
6200	10	0.001	0	99.99%

【 0 0 6 4 】

10

[0066] 実施例 3

[0067] 表 3 は、実施例 1 および 2 で使用されたものと同一の装置において、同一の手順で、同一の条件の下、20%デキストロースと20%ソルビトールとの混合水溶液を水素化した結果を示す。混合供給流は、1800時間を超えて、これもまた非活性化またはニッケル浸出を伴わずに処理された。

【 0 0 6 5 】

【表 3】

表3. 20%混合溶液の経時的水素化

稼働時間	還元糖、ppm	還元糖、%	Ni、ppm	デキストロース変換
202	8	0.0008	0	99.99%
1800	200	0.02	0	99.99%

20

【 0 0 6 6 】

[0068] 実施例 4

[0069] 表 4 は、1時間あたりのLHSVの20%デキストロース供給流を水素化した結果を示し、反応器内のさらなるデキストロース溶液および水素の添加で、正味19%のデキストロース濃度を得るために、濃縮された55%デキストロース溶液の単一の添加と、0.25ml/分の追加的な水素とを伴った。水素化は、2200時間にわたり、非活性化またはニッケル浸出の観察を伴わずに継続された。この量の試行時間にわたる平均ソルビトール生成速度は、9.0g/時であり、20%の単一供給流の実施例よりも実質的に良好であり、さらに30%の単一供給流の実施例よりも良好であったが、20%の実施例の、低減された非活性化およびニッケル浸出性能を伴った。

30

【 0 0 6 7 】

【表 4】

表4. 側注を伴う20%溶液の水素化。

稼働時間	反応器1供給流、 デキストロース%	反応器2供給流、 デキストロース%	出口でのソルビ トール、重量%
310	20	48	30.221
814	20	48	30.645
1174	20	48	30.453
1198	20	48	30.395
1700	20	48	30.505
2216	20	48	30.097
2240	20	48	30.493

10

【 0 0 6 8 】

[0070] 実施例 5 ～ 1 0

[0071] A) コンピュータモデルの完結：

[0072] 本発明による下流添加を採用する、連続固定床によるデキストロースのソルビトールへの水素化をモデル化するために、まず 2 . 5 c m (1 イ ン チ) の 内 径、 1 8 0 立 方 セ ン チ メ ー ト ル の 反 応 器 を 調 達 し、 2 8 8 グ ラ ム の R a n e y (登 録 商 標) ニ ッ ケ ル ス ポ ン ジ 金 属 触 媒 触 媒 を 装 填 し、 次 い で 2 0 重 量 パ ー セ ン ト デ キ ス ト ロ ース 水 溶 液 を、 3 4 : 1 の 水 素 / デ キ ス ト ロ ース 溶 液 で 供 給 さ れ る 水 素 と 共 に、 供 給 し た (L H S V は 1) 。 反 応 器 を、 摂 氏 1 1 5 度 お よ び 1 2 . 4 M P a (1 8 0 0 p s i) の 圧 力 で 等 温 的 に 操 作 し た。 出 口 で の ソ ル ビ ト ー ル 変 換 は 9 9 . 5 パ ー セ ン ト で あ っ た。 デ キ ス ト ロ ース (ま た は デ キ ス ト ロ ース を 伴 う 水 素) の 下 流 添 加 は 行 わ れ な か っ た。

20

【 0 0 6 9 】

[0073] 次いで、この実験的試行からある期間にわたり集められたデータを、V e r m a ら、「K i n e t i c s o f h y d r o g e n a t i o n o f D - g l u c o s e t o s o r b i t o l」、J . C h e m . T e c h n o l . B i o t e c h n o l 1 9 8 9、第 4 6 巻、p p . 2 9 5 ~ 3 0 1 に よ っ て 報 告 さ れ た、6 4 . 8 k J / m o l の 活 性 化 エ ネ ル ギ ー と 共 に 使 用 し て、 反 応 速 度 式 に お け る 使 用 の た め に、 運 動 速 度 定 数 k r を 決 定 し た。

30

【 0 0 7 0 】

【 数 1 】

$$\text{速度} \left[\frac{\text{mol}}{\text{秒} * \text{触媒kg}} \right] = k_r \left[\frac{\text{L}^2}{\text{秒} * \text{触媒kg} * \text{mol}} \right] * \left(C_{\text{グルコース}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right] \right) * \left(C_{\text{H}_2} \left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right] \right)$$

40

【 0 0 7 1 】

[0074] 続いて、モデルを、A s p e n T e c h n o l o g y , I n c .、B u r l i n g t o n、M A 0 1 8 0 3 か ら の A S P E N P L U S (登 録 商 標) プ ロ セ ス モ デ ル 化 お よ び 最 適 化 ソ フ ト ウ ェ ア で、 同 一 の 条 件 お よ び 9 9 . 5 % の 固 定 さ れ た 出 口 変 換 を 用 い て 構 築 し て、 側 注 の 異 な る 数 お よ び 異 な る 注 入 位 置 の 効 果 を モ デ ル 化 し た。 後 者 の 変 数 に 関 し て は、 溶 液 中 の デ キ ス ト ロ ース の 濃 度 が 減 少 す る に つ れ て、 漸 進 的 に よ り 多 い 量 の R a n e y (登 録 商 標) ニ ッ ケ ル ス ポ ン ジ 金 属 触 媒 が、 生 成 さ れ る ソ ル ビ ト ー ル の そ れ ぞ れ の 単 位 当 た り で さ ら に 必 要 と さ れ る こ と が 観 察 さ れ た。 そ こ で、 未 変 換 の ま ま で あ る 溶 液 中 の デ キ ス ト ロ ース の 濃 度 に 従 っ て 下 流 添 加 を 反 応 器 内 の 特 定 の 位 置 に 設 定 す る こ と に

50

よって、著しい生産性の向上を触媒床全体で実現され得ることが想定された。これは、未変換のデキストロースの濃度を、生成速度または触媒の単位当たりのソルビトールがより高い率で下落し始めるレベルにまで下落させないようにすることによるものである。

【 0 0 7 2 】

[0075] したがって、作られたモデル化によって具体化されるように、ある特定の量のソルビトールを所与の時間枠内にモデル化されたプロセスから生成するための総触媒要件は、最小化できるか、もしくは少なくとも著しく低減でき、または所与の量の触媒に関して、ソルビトールの生成等量は、反応器の軸方向フローに沿ったある特定の位置での選択された数の下流添加を設定することによって、モデル化されたプロセスに関して、著しく増加でき、もしくは最大化もできる。

10

【 0 0 7 3 】

[0076] B) 異なる数の側部ストリーム注入をモデル化した結果：

[0077] 側部ストリーム注入が使用されない場合（従来の場合）、単一の側部ストリーム注入が使用された場合、次いで2およびさらに3つの側部ストリーム注入が使用された場合の、デキストロースからソルビトールへの一連の水素化をモデル化した。固定された変数は、全体のソルビトール生成速度、側部ストリーム注入に先行する各反応器床セクションの、および出口での最終温度（摂氏120度）、12.4 MPa（1800 psi）の入口圧力、各反応器床セクションのデキストロース変換（99.5%）、全ての反応器床セクションの直径（全ての場合において同一）、34：1の入口での水素／デキストロースモル比、20パーセントのデキストロースの標的濃度、ならびに各モデル化された添加に関してより濃縮された50%デキストロース溶液の使用を含んだ。

20

【 0 0 7 4 】

[0078] 表5は、1、2、または3つの50%デキストロース溶液の側部ストリーム注入を用いた結果を実証しており、ここでは、総触媒体積および反応器床セクションの平均質量流量が、モデル内で側部ストリーム注入が使用されていない状況での正規化された値1.0と比較されている。「側部ストリーム注入がない」場合において、ソルビトールの出口濃度は20.10重量パーセントであった。側部ストリーム注入の使用を通じて実現される増加したソルビトール濃度は、理解されるように、ソルビトール生成物から水を除去するためのエネルギー要件に関して有益である。図3でプロットされたデータもまた、注入が0、1、2、および3つの場合の条件およびモデル結果に由来するものである。図3はさらに、下流添加が、いかにして、注入がない場合よりも、反応器の長さのより大きい部分において、入口濃度の30パーセント以内である反応器内のデキストロース濃度を提供するかについて実証し、ならびにそのような下流添加が行われた場合には、必要とされる触媒体積がより少ないことも実証している。

30

【 0 0 7 5 】

【表5】

表5

注入の数	1	2	3
総触媒体積	0.903	0.826	0.794
床の平均質量流量	0.489	0.329	0.250
出口でのソルビトール濃度(重量%)	32.62	39.73	43.86

40

【 0 0 7 6 】

[0079] C) 溶液中に残る未変換のデキストロース濃度による3段階の側部ストリーム注

50

入をモデル化した結果：

[0080] 表5に見られる結果に基づいて、ならびに先行する反応器床セクションにおいてどれだけのデキストロースがソルビトールへと水素化されたかによって側部ストリーム注入を設定することで、総触媒要件を低減できるかどうかを決定するために、一連のシミュレーションを、表5に関してモデル化されたものと同じの反応器システムおよび同一の固定された変数で行った。第1のシミュレーションでは、前もって添加されたデキストロースの99.5%が変換されたときに50%デキストロース溶液の3回の添加を行い、一方で、第2のシミュレーションでは、前もって添加されたデキストロースの95%が変換されたときにその添加を行い、第3のシミュレーションでは、70%が変換されたときにその添加を行った。これらの結果は表6に示され、3つの場合の間での比較を容易にするために、99.5%の変換基準における結果がまた、1へと正規化されている。

【0077】

【表6】

表6

デキストロース変換	99.5%	95%	70%
総触媒体積	1.0	0.805	0.701
床の平均質量流量	1.0	1.039	1.351
出口でのソルビトール濃度(重量%)	43.86	43.36	39.58

【手続補正書】

【提出日】平成28年9月27日(2016.9.27)

【手続補正1】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図1

【補正方法】追加

【補正の内容】

10

20

【 図 1 】

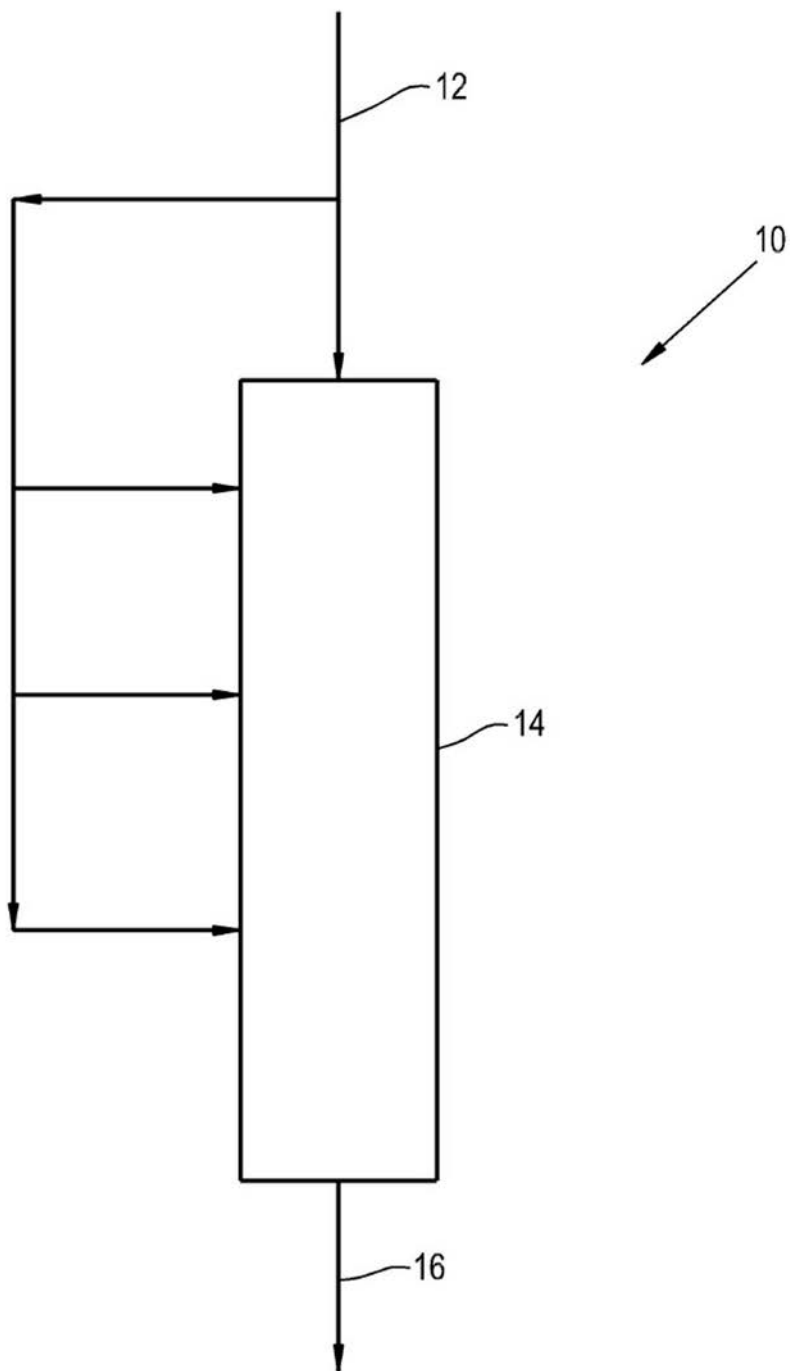


図 1

【 手続補正 2 】

【 補正対象書類名 】 図面

【 補正対象項目名 】 図 2

【 補正方法 】 追加

【 補正の内容 】

【図 2】

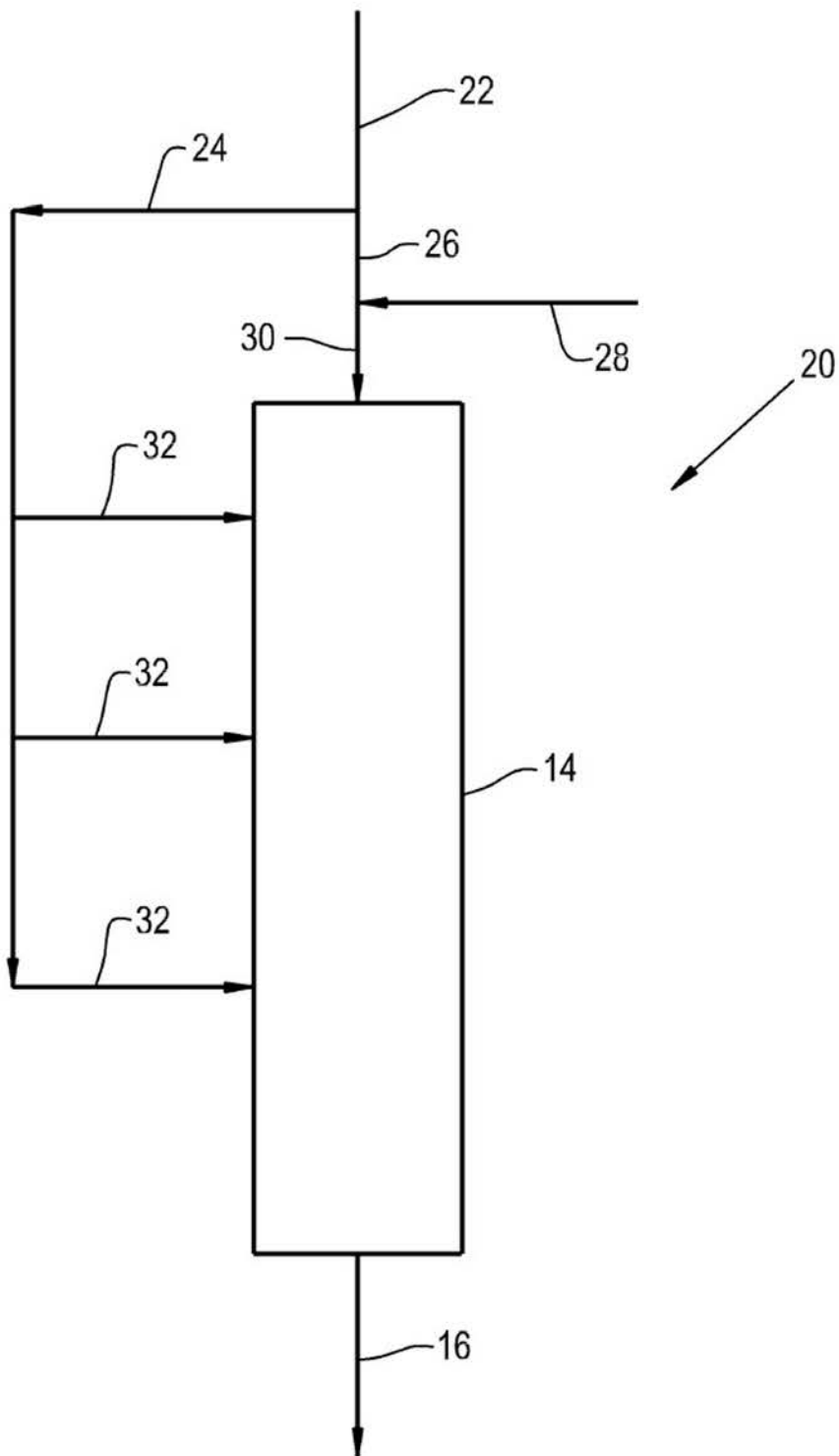


図 2

【手続補正 3】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 3

【補正方法】追加

【補正の内容】

【図 3】

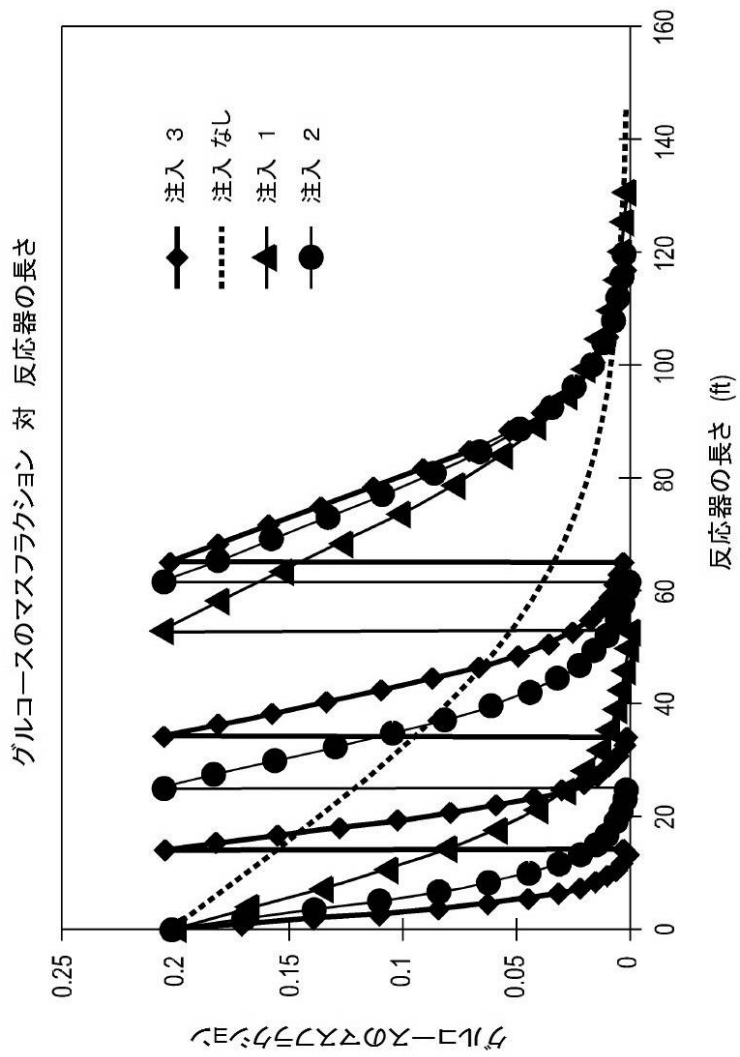


図 3

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2015/011951
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01J 8/22(2006.01)i, C07H 1/00(2006.01)i, B01J 25/02(2006.01)i		
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) B01J 8/22; C10G 45/02; C10G 47/00; C10G 45/00; B01J 23/755; B05D 1/18; C07H 1/00; B01J 25/02		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS(KIPO internal) & keywords: multiphase reaction system, low mixing, target concentration, side addition, semibatch, continuous, sorbitol, dextrose, hydrogen, catalyst		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2006-0144756 A1 (ACKERSON, M. D. et al.) 6 July 2006 See abstract; paragraphs [0054]-[0058], [0160]-[0166]; claims 1, 16; figures 1, 2, 19.	1-31
A	CREZEE, E. et al., 'Three-phase hydrogenation of D-glucose over a carbon supported ruthenium catalyst-mass transfer and kinetics', Applied Catalysis, A: General, 2003, Vol.251, No.1, pp.1-17 See abstract; page 6, left column, line 1-right column, line 4; page 9, right column, line 20-page 10, right column, line 5; figures 3, 4.	1-31
A	BATTSENGEL, B. et al., 'Utilization of a two-phase reactor with pre-saturator for multiphase reactions', Chemical Engineering & Technology, 2004, Vol.27, No.5, pp.490-495 See page 490, left column, line 1-page 491, left column, line 26; figure 1.	1-31
A	US 2002-0162772 A1 (DASSORI, C. G. et al.) 7 November 2002 See abstract; paragraphs [0036]-[0040]; claims 1, 13; figure 1.	1-31
A	US 2008-0194401 A1 (SCHMIDT, S. R.) 14 August 2008 See abstract; paragraphs [0060], [0067]-[0069]; table 1.	1-31
☐ 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 28 May 2015 (28.05.2015)		Date of mailing of the international search report 29 May 2015 (29.05.2015)
Name and mailing address of the ISA/KR  International Application Division Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-472-7140		Authorized officer MIN, In Gyou Telephone No. +82-42-481-3326 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2015/011951

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2006-0144756 A1	06/07/2006	EP 0993498 A1	19/04/2000
		EP 0993498 B1	11/08/2004
		EP 1041113 A1	04/10/2000
		EP 1169388 A1	09/01/2002
		EP 1169388 B1	27/11/2002
		EP 1394237 A1	03/03/2004
		EP 1861480 A2	05/12/2007
		EP 1861480 A4	16/09/2009
		EP 2290036 A2	02/03/2011
		EP 2290036 A3	09/03/2011
		JP 2002-506473 A	26/02/2002
		JP 2002-541292 A	03/12/2002
		JP 2008-534716 A	28/08/2008
		JP 4174079 B2	29/10/2008
		JP 5350778 B2	27/11/2013
		KR 10-1371913 B1	07/03/2014
		KR 10-2007-0116263 A	07/12/2007
		KR 10-2013-0004386 A	09/01/2013
		KR 10-2013-0004525 A	10/01/2013
		US 2002-0148755 A1	17/10/2002
		US 2002-0156214 A1	24/10/2002
		US 2002-0161157 A1	31/10/2002
		US 2005-0082202 A1	21/04/2005
		US 6123835 A	26/09/2000
		US 6428686 B1	06/08/2002
		US 6433095 B1	13/08/2002
		US 6569948 B2	27/05/2003
		US 6579922 B2	17/06/2003
		US 6881326 B2	19/04/2005
		US 7291257 B2	06/11/2007
		US 7569136 B2	04/08/2009
		WO 2006-102534 A2	28/09/2006
		WO 2006-102534 A3	10/01/2008
		WO 2006-102534 A8	22/11/2007
US 2002-0162772 A1	07/11/2002	EP 1236788 A2	04/09/2002
		EP 1236788 A3	04/09/2002
		EP 1236788 A3	15/01/2003
		EP 1236788 B1	23/05/2007
		EP 1295932 A1	26/03/2003
		EP 1295932 B1	25/04/2007
		EP 1533358 A1	25/05/2005
		US 2002-0166796 A1	14/11/2002
		US 2003-0035765 A1	20/02/2003
		US 2003-0047491 A1	13/03/2003
		US 2004-0134837 A1	15/07/2004
		US 2006-0115392 A1	01/06/2006
		US 6649042 B2	18/11/2003
		US 6656348 B2	02/12/2003

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2015/011951

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2008-0194401 A1	14/08/2008	US 7097815 B2	29/08/2006
		US 7166209 B2	23/01/2007
		US 7648685 B2	19/01/2010
		US 7754162 B2	13/07/2010
		US 2004-0199019 A1	07/10/2004
		US 7375053 B2	20/05/2008
		US 7569513 B2	04/08/2009
		WO 2004-091777 A2	28/10/2004

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
 C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

(81)指定国 AP(BW, 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, MC, 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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, 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, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 ダッソーリ, カルロス, グスタヴォ
 アメリカ合衆国, イリノイ州 6 1 8 2 2, シャンペーン, ベイタウン ドライブ 1 0 1 5, ア
 パートメント 1 1

(72)発明者 マ, チ - チェン
 アメリカ合衆国, イリノイ州 6 2 5 3 5, フォーサイス, スパイグラス コート 7 5 6

(72)発明者 ウェアピー, トッド
 アメリカ合衆国, イリノイ州 6 2 5 2 6, ディケーター, フェアリーズ パークウェイ 4 6 6
 6

F ターム(参考) 4G070 AA05 AB07 BB05 CA06 CB07 CB17 DA12 DA21
 4G169 AA02 BB03A BB03B BC68A BC68B CB02 CB35 CB38 CB70 CC02
 DA06 EA02Y
 4H006 AA02 AC41 BA21 BA70 BC40 BD21 BE20 FE11 FG60
 4H039 CA60 CB20