

(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2018-502919

(P2018-502919A)

(43) 公表日 平成30年2月1日(2018.2.1)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|------------------------------|----------------|-------------|
| C07C 29/132 (2006.01) | C07C 29/132 | 4G169 |
| C07C 31/20 (2006.01) | C07C 31/20 A | 4H006 |
| C07B 61/00 (2006.01) | C07B 61/00 300 | 4H039 |
| B01J 23/652 (2006.01) | B01J 23/652 Z | |

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)

| | | | |
|---------------|------------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2017-555201 (P2017-555201) | (71) 出願人 | 517213429 アバンティウム・ナレッジ・センター・ペー・フェー |
| (86) (22) 出願日 | 平成28年1月13日 (2016.1.13) | | オランダ・1014・ペーフェー・アムステルダム・ゼーケリングストラート・29 |
| (85) 翻訳文提出日 | 平成29年8月30日 (2017.8.30) | (74) 代理人 | 100108453 弁理士 村山 靖彦 |
| (86) 国際出願番号 | PCT/NL2016/050026 | (74) 代理人 | 100110364 弁理士 実広 信哉 |
| (87) 国際公開番号 | W02016/114658 | (74) 代理人 | 100133400 弁理士 阿部 達彦 |
| (87) 国際公開日 | 平成28年7月21日 (2016.7.21) | | |
| (31) 優先権主張番号 | 2014117 | | |
| (32) 優先日 | 平成27年1月13日 (2015.1.13) | | |
| (33) 優先権主張国 | オランダ (NL) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭水化物源からエチレングリコールを製造する方法

(57) 【要約】

エチレングリコールが本発明の方法において炭水化物源から製造され、その方法においては、水素、炭水化物源、液体希釈剤、及び触媒システムが反応剤として反応ゾーンに導入され；触媒システムは、タングステン化合物と、元素周期律表の第8、9、及び10族から選択される少なくとも1つの水素化分解金属とを含み；反応ゾーンに導入される液体希釈剤は、アルキレングリコールを含み；炭水化物源は、その触媒システムの存在下で水素と反応して、エチレングリコール及びブチレングリコールを含む生成物が得られる。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

炭水化物源からエチレングリコールを製造するための方法であって、水素、炭水化物源、液体希釈剤、及び触媒システムが、反応剤として、反応ゾーンに導入され；

前記触媒システムは、タングステン化合物と、元素周期律表の第 8、9、及び 10 族から選択される少なくとも 1 つの水素化分解金属とを含み；

反応ゾーンに導入される前記液体希釈剤は、アルキレングリコールを含み；

前記炭水化物源が、前記触媒システムの存在下で水素と反応して、エチレングリコールを含む生成物が得られる方法。

10

【請求項 2】

前記液体希釈剤が、エチレングリコールを含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記炭水化物源が、多糖類、オリゴ糖類、二糖類、及び単糖類からなる群から選択される、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記炭水化物源が、セルロース、デンプン、ヘミセルロース、ヘミセルロース糖、グルコース、及びそれらの混合物からなる群から、好ましくはデンプン、ヘミセルロース及びヘミセルロース糖、グルコース、並びにそれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 5】

前記触媒システムが、少なくとも + 2 の酸化状態を有するタングステン化合物を含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記触媒システムが、タングステン酸 (H_2WO_4)、タングステン酸アンモニウム、メタタングステン酸アンモニウム、パラタングステン酸アンモニウム、少なくとも 1 種の第 1 又は 2 族元素を含むタングステン酸塩化合物、少なくとも 1 種の第 1 又は 2 族元素を含むメタタングステン酸塩化合物、少なくとも 1 種の第 1 又は 2 族元素を含むパラタングステン酸塩化合物、酸化タングステン (WO_3)、タングステンのヘテロポリ化合物、及びそれらの組み合わせからなる群から選択されるタングステン化合物を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 7】

前記触媒システムがタングステン酸を含む、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

元素周期律表の第 8、9、及び 10 族から選択される前記水素化分解金属が、Cu、Fe、Ni、Co、Pd、Pt、Ru、Rh、Ir、Os、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

元素周期律表の第 8、9、及び 10 族から選択される前記少なくとも 1 つの水素化分解金属が、担体上に担持された触媒の形態で存在する、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 10】

前記担体が、活性炭、シリカ、アルミナ、シリカ - アルミナ、ジルコニア、チタニア、ニオブ、酸化鉄、酸化スズ、酸化亜鉛、シリカ - ジルコニア、ゼオライトアルミノシリケート、チタノシリケート、マグネシア、炭化ケイ素、クレイ、及びそれらの組み合わせからなる支持体から選択される、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

前記触媒システムが、活性炭上のルテニウムを含む、請求項 8 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

50

タングステンの前記少なくとも1つの水素化分解金属に対するモル比が1～25、好ましくは2～20の範囲である、請求項1～11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項13】

前記タングステン化合物の濃度が、タングステンとして計算して、かつ炭水化物源の質量に基づいて、1～35質量%の範囲である、請求項1～12のいずれか一項に記載の方法。

【請求項14】

元素周期律表の第8、9、及び10族から選択される前記少なくとも1つの水素化分解金属の量が、金属として計算して、かつ反応ゾーンに導入される炭水化物源の量を基準にして、0.2～1.0質量%の範囲である、請求項1～13のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項15】

前記炭水化物源が、少なくとも1種のペントース含有炭水化物と、少なくとも1種のヘキソース含有炭水化物との組み合わせを含む、請求項1～14のいずれか一項に記載の方法。

【請求項16】

前記液体希釈剤が、アルキレングリコールと水との混合物であり、アルキレングリコールの量が、水及びアルキレングリコールの体積を基準にして、2～25体積%の範囲である、請求項1～15のいずれか一項に記載の方法。

【請求項17】

前記液体希釈剤が、スルホキシド類、アルキレングリコール以外のアルコール類、アミド類、及びそれらの混合物からなる群から選択される1つ以上の化合物をさらに含む、請求項16に記載の方法。

20

【請求項18】

前記有機希釈剤が、グリセロール、キシリトール、ソルビトール、又はエリトリトールである、請求項17に記載の方法。

【請求項19】

前記エチレングリコールを含む生成物が精製される、請求項1～18のいずれか一項に記載の方法。

【請求項20】

前記エチレングリコールを含む生成物が、1つ以上の連行剤を用いて精製される、請求項19に記載の方法。

30

【請求項21】

反応ゾーン内の温度が120～300、好ましくは150～225、さらに好ましくは160～200の範囲である、請求項1～20のいずれか一項に記載の方法。

【請求項22】

反応ゾーン内の水素分圧が1～6MPaの範囲である、請求項1～21のいずれか一項に記載の方法。

【請求項23】

反応ゾーン内での触媒システムの平均滞留時間が5分～6時間の範囲である、請求項1～22のいずれか一項に記載の方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭水化物源からエチレングリコールを製造する方法に関する。特に、本発明は、特定の触媒システムを用いて、持続可能な炭水化物源からエチレングリコールを調製するための方法に関する。

【背景技術】

【0002】

持続可能な資源からの炭水化物を、有用な化学品、例えばアルキレングリコールへ触媒

50

を用いて変換することへの興味が集まっている。アルキレングリコールは、ポリエステル、例えば、ポリ(アルキレンテレフタレート)、ポリ(アルキレンナフテネート)、又はポリ(アルキレンフランジカルボキシレート)の調製に用途が見出されている、興味ある化学品である。アルキレングリコール、特にエチレングリコールのさらなる用途には、凍結防止剤としてのその使用が含まれる。持続可能な資源からのそのような化学品の調製を可能にすることにより、化石燃料資源への依存が低減される。化石燃料への依存を低減することが望まれているので、アルキレングリコール、例えばエチレングリコールの製造のための様々な持続可能な資源に対する必要性が増大している。

【0003】

米国特許第7,960,594号明細書には、エチレングリコールをセルロースから製造する方法が記載されている。この方法は、熱水条件下での、触媒による分解及び水素化反応が関与している。さらに特に、この方法は、上昇させた温度及び圧力において、水素の存在下で、セルロースを、2種類の活性成分を含む触媒システムと接触させることによって実施される。第一の活性成分は、その金属状態のタングステンもしくはモリブデン、又はその炭化物、窒化物、もしくはリン化物を含む。第二の成分は、元素周期律表の第8、9、及び10族からの水素化反応の金属から選択され、それにはコバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、イリジウム、及び白金が包含される。試験例においては、それら化合物は、担体、例えば活性炭に担持して用いられた。さらに、満足できる収率をもたらす反応条件は、220~250の温度、及び3~7MPaの水素圧(室温にて測定して)を含むようである。セルロースの1質量%のスラリーを30分間これらの化合物にさらすと、エチレングリコールが最大69%の収率で得られる。しかし、この反応を長期間継続する場合には、エチレングリコールの収率が低下するようである。

10

20

【0004】

米国特許第8,410,319号明細書には連続法が記載されており、その方法では、セルロースを含む原料が、水、水素、及び触媒と接触させられて、少なくとも1種のアルキレングリコールを生成する。その触媒は、Mo、W、V、Ni、Co、Fe、Ta、Nb、Ti、Cr、Zr、及びそれらの組み合わせからなる群から選択された第一の金属成分を含む。この第一の金属成分は、その元素の状態であるか、又はその金属は炭化物、窒化物、リン化合物化合物である。触媒はさらに、Pt、Pd、Ru、及びそれらの組み合わせを含み、その金属は元素の状態である。これらの触媒成分は、担体の上に担持されている。

30

【0005】

この反応は、担体上のニッケル及びタングステンを含む触媒システムについてさらに研究されている。そこでは、ニッケル及びタングステンが反応中に溶液中に浸出していることが発見されており、これは触媒性能の漸次低下の原因となる(例えば、Na Jiら, ChemSusChem, 2012, 5, 939-944)。タングステン及びその他の金属の浸出は、M. Zhengら, Chin. J. Catal., 35 (2014) 602-613に報告された研究において確かめられている。後者の文献はまた、エチレングリコールに加えて、様々な副生成物が得られることを開示しており、それには1,2-プロピレングリコール、エリトリトール、グリセロール、マンニトール、及びソルビトールが含まれる。

40

【0006】

米国特許出願公開第2011/0312488号明細書は、元素状態の金属成分を含む触媒の見込みのある代替物として、炭水化物からアルキレングリコールを生成させるための触媒システムを記述している。この触媒システムは、少なくとも+2の酸化状態をもつ少なくとも1種の金属を含む。さらに具体的には、この米国出願は、少なくとも+2の酸化状態をもつ第一の金属成分と水素化のための成分とを含む触媒システムを開示している。この水素化のための成分は、任意の酸化状態にある広範囲の金属から選択されることができ、それには元素状態のものも含まれる。この水素化のための成分は、特に、Pt、Pd、Ru、Rh、Ni、Ir、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される活性金属成分を含むことができる。第一の金属成分はまた、広い範囲の金属から選択してもよい

50

が、特に、第一の金属成分を含む化合物は、タングステン酸、モリブデン酸、タングステン酸アンモニウム、メタタングステン酸アンモニウム、パラタングステン酸アンモニウム、少なくとも1種の第1又は2族元素を含むタングステン酸塩化合物、少なくとも1種の第1又は2族元素を含むメタタングステン酸塩化合物、少なくとも1種の第1又は2族元素を含むパラタングステン酸塩化合物、酸化タングステン、並びに、タングステンと、モリブデン、ニオブ、バナジウム、ジルコニウム、チタン、及びクロムの様々な塩及び酸化物とのヘテロポリ化合物、からなる群から選択することができる。米国特許出願公開第2011/0312488号明細書による触媒システムは、ブタンジオールの低減された生成とともに、エチレングリコール及びプロピレングリコールに対する選択率を向上させると述べられている。エチレングリコールの生成がいくつかの試験で示されており、それはメタタングステン酸アンモニウムが好ましい第一の金属成分であること、及び好ましい水素化の成分として、白金及びニッケルが用いられうることを示している。ニッケル含有触媒システムの使用は、エチレングリコール及び場合によってはプロピレングリコールの最も高い収率をもたらす。

10

20

30

40

50

【0007】

M. Zhengら, *Chin. J. Catal.*, 35 (2104) 602-613の上述した文献においては、タングステン酸系触媒が、セルロースからエチレングリコールへのプロセスの将来の実商化のための最も有望な候補であるという結論が出されている。水素化の成分が、そのようなタングステン酸系触媒に添加される。例には活性炭上のルテニウムが含まれるが、ラネーニッケルが商業化のための最も有望な候補と考えられる。

【0008】

アルキレングリコールへの炭水化物の転化には複雑な反応が関与している。M. Zhengら, *Chin. J. Catal.*, 35 (2014) 602-613には、炭水化物の低い濃度と、高い反応温度、すなわち、200より高い温度が、エチレングリコール製造に有利であることが示されている。このことは、国際公開第2014/161852号で確かめられているように思われ、この文献には、1質量%~6質量%の範囲の高められたグルコース濃度をもつグルコース溶液が、タングステン及びルテニウムを含む触媒システムの存在下で水素と接触させられた試験が含まれている。グルコース濃度が高ければ高いほど、エチレングリコールの収率がより低くなった。この不利な影響を改善するために、国際公開第2014/161852号では、2質量%未満の炭水化物濃度をもつ溶液中で、炭水化物の最初の少量部分を水素及び触媒と接触させ、その最初の部分が反応した場合にのみ、炭水化物のさらなる部分を添加することが提案されている。この点で、この方法は、G. Zhaoら, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, 52, 9566-9572に記載された半連続反応に類似している。国際公開第2014/161852号とG. Zhaoら, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, 52, 9566-9572の両方とも、エチレングリコールに加えて、1, 2-ブタンジオール(ブチレングリコール)が生成することを述べている。ブチレングリコールの相対量は、エチレングリコールの収量を基準にして10%のオーダーでありうる。ブチレングリコールとエチレングリコールとは共沸混合物を形成するので、それらの化合物を蒸留によって容易に分離することは困難である。

【0009】

上で指摘したように、アルキレングリコールには、一連の製品への用途が見出されている。1つの重要な用途は、ポリエステル製造におけるモノマーとしてのその使用である。とりわけ、アルキレングリコール、例えばエチレングリコール等は、ポリエステルの製造に使用され、そのアルキレングリコールは純粋でなければならない。例えば国際公開第2014/161852号に示されているように、ヘキソース含有炭化水素、例えばグルコース及びセルロース等を変換すると、エチレングリコール、プロピレングリコール、及びかなりのブチレングリコールの混合物が得られる。

【0010】

国際公開第2014/161852号に記載の方法におけるエチレングリコールの収率は、出発物質として用いるグルコースの量を基準として、22~40%のオーダーである

。そして、他のアルキレングリコール、例えば、プロピレングリコール及びブチレングリコール等に加えて、いくつかの他の副生成物が形成される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献1】米国特許第7,960,594号明細書

【特許文献2】米国特許第8,410,319号明細書

【特許文献3】米国特許出願公開第2011/0312488号明細書

【特許文献4】国際公開第2014/161852号

【非特許文献】

【0012】

【非特許文献1】Na Jiら, ChemSusChem, 2012, 5, 939-944)

【非特許文献2】M. Zhengら, Chin. J. Catal., 35 (2014) 602-613

【非特許文献3】G. Zhaoら, Ind. Eng. Chem. Res., 2013, 52, 9566-9572

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

したがって、エチレングリコールの収率を高め、生成する副生成物の量を低下させるという要求がある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

驚くべきことに、反応が最初からアルキレングリコールを含む希釈剤中で開始される場合には、エチレングリコールの収率が顕著に高められることが見出された。

したがって、本発明は、炭水化物源からエチレングリコールを製造する方法であって、水素、炭水化物源、液体希釈剤、及び触媒システムが、反応剤として、反応ゾーンに導入され；

前記触媒システムは、タングステン化合物と、元素周期律表の第8、9、及び10族から選択される少なくとも1つの水素化分解金属とを含み；

反応ゾーンに導入される前記液体希釈剤は、アルキレングリコールを含み；

前記炭水化物源が、前記触媒システムの存在下で水素と反応して、エチレングリコールを含む生成物が得られる方法を提供する。

【0015】

驚くべきことに、反応が開始される前に反応ゾーンに導入される希釈剤が、既にアルキレングリコールを含有する場合、そのような希釈剤がアルキレングリコールを含有しない場合と比較して、エチレングリコールの収率が高められることが見出された。このことは、反応の際にアルキレングリコールが生成するため、当業者であればアルキレングリコールの存在によって何らかの促進作用があるならば反応の過程で認められるであろうと予測することから、よりいっそう驚くべきことである。本発明のこの利点は、国際公開第2014/161852号に記載の方法と比較して際立っている。国際公開第2014/161852号に記載の方法では、希釈剤としての水中の少量の炭化水素源が反応容器に添加され、アルキレングリコールの収率は25~40%のオーダーである。このような反応が、アルキレングリコールの存在下で開始される場合には、エチレングリコール単独の収率が、60%を軽く超え得る。

【発明を実施するための形態】

【0016】

炭水化物源は様々な原料から選択することができる。適切には、炭水化物源は、多糖類、オリゴ糖類、二糖類、及び単糖類からなる群から選択される炭水化物を含む又は炭水化物のみからなる。適切な例には、セルロース、ヘミセルロース、ヘミセルロース糖、デンプン、糖類、例えば、スクロース、マンノース、アラビノース、グルコース、及びそれらの混合物などの持続可能資源が含まれる。上の炭水化物類を含みうる資源には、紙パルプ

10

20

30

40

50

流、都市廃水流が含まれ、その他のグルコース単位含有ストリームを同様に使用することもでき、例えば、木材廃棄物、紙屑、農業廃棄物、都市廃棄物、紙、段ボール、砂糖きび、砂糖大根、小麦、ライ麦、大麦、その他の農作物、及びそれらの組み合わせである。これらの流れ（ストリーム）は、本発明の方法を妨害する成分、例えば、塩基性フィラー、例えば、古紙中の炭酸カルシウムを除去するための前処理を必要とする。このようにして、本発明の方法は、天然資源からのものを用いることができるだけでなく、廃水流を改善し、役立つように再使用するためにさえ使用することができる。好ましくは、炭水化物源中の炭水化物は、セルロース、デンプン、グルコース、スクロース、グルコースのオリゴマー、紙屑、及びそれらの組み合わせからなる群から選択され、好ましくはグルコース又はデンプンである。セルロースは、その他の炭水化物源には存在しない困難さを提示するので、炭水化物源は、好ましくは、デンプン、ヘミセルロース、及びヘミセルロース糖、グルコース、及びそれらの組み合わせからなる群から選択される。

10

20

30

40

50

【0017】

従来技術による公知の方法において示されている通り、水素化分解金属は、広範囲の金属から選択してよい。水素化分解金属は、Cu、Fe、Ni、Co、Pt、Pd、Ru、Rh、Ir、Os、及びそれらの組合せからなる群から適切に選択することができる。好ましくは、水素化分解金属は、貴金属であるPd、Pt、Ru、Rh、Ir、及びそれらの組合せから選択される。これらの金属は良好な収率を与えることが見出されている。金属は、適切には、その金属の形態で、又はその水素化物もしくは酸化物として存在することができる。金属酸化物は、水素の存在下で、反応時に還元されると推測される。

【0018】

水素化分解金属、又は水素化分解金属の組合せは、好ましくは、担体上に担持された触媒の形態で存在する。担体は、広範囲の公知の支持体から選択してよい。適切な支持体には、活性炭、シリカ、ジルコニア、アルミナ、シリカ-アルミナ、チタニア、ニオブ、酸化鉄、酸化スズ、酸化亜鉛、シリカ-ジルコニア、ゼオライトアルミノシリケート、チタノシリケート、マグネシア、炭化ケイ素、クレイ、及びそれらの組み合わせが含まれる。当業者は、活性炭が少なくとも $800\text{ m}^2/\text{g}$ の表面積をもつ非晶質の形態の炭素であることを知っているであろう。そのような活性炭はしたがって多孔質構造を有する。最も好ましい支持体は、活性炭、シリカ、シリカ-アルミナ、及びアルミナであり、なぜならそれらを用いて優れた結果が得られているからである。さらに好ましくは、触媒は、水素化分解金属としてのルテニウムと、支持体としての活性炭とを含む。

【0019】

好ましくは、水素化分解金属を含む触媒成分には、1つ以上の金属が用いられる。好ましくは、水素化分解金属の組合せは、Pd、Pt、Ru、Rh、及びIrから選択される少なくとも1つの貴金属を、元素周期律表の第8、9、及び10族のいずれか1つからの別の金属と組み合わせて含む。触媒は、好ましくは、Ru、Pt、Pd、Ir、及びRhからなる群の2つ以上の金属の混合物を含む。適切な例は、Ru/Ir、Ru/Pt、及びRu/Pdである。2つの金属を用いる場合、質量比は、適切には0.1:1~20:1の範囲である。より好ましくは、第一の水素化分解金属は、ルテニウムであり、第二の水素化分解金属は、Rh、Pt、Pd、及びIrから選択される。Ruと第二の水素化分解金属との質量比は、好ましくは0.5:1~10:1の範囲である。

【0020】

タングステン化合物は広範囲の化合物から選択することができる。タングステンは元素状態であってもよい。そして、通常、タングステン化合物は支持体上に存在する。少なくとも1つの水素化分解金属のための支持体と同様に、支持体は広範囲の公知の支持体から選択してよい。適切な支持体には、活性炭、シリカ、ジルコニア、アルミナ、シリカ-アルミナ、チタニア、ニオブ、酸化鉄、酸化スズ、酸化亜鉛、シリカ-ジルコニア、ゼオライトアルミノシリケート、チタノシリケート、及びそれらの組み合わせが含まれる。活性炭、シリカ、シリカ-アルミナ、及びアルミナが支持体として最も好ましく、なぜなら優れた結果がそれらによって得られているからである。+2以下の酸化状態のタングステ

ン化合物、例えば、その炭化物、窒化物、リン化合物の形態のものを用いることも可能である。またこの場合に、タングステン化合物は、担持された触媒成分の形態で存在してもよい。担体は、上で述べた支持体から選択してよい。

【0021】

好ましくは、タングステン化合物は、少なくとも+2の酸化状態を有し、好ましくは+5又は+6の酸化状態を有する。タングステン化合物は、タングステン酸(H_2WO_4)、タングステン酸アンモニウム、メタタングステン酸アンモニウム、パラタングステン酸アンモニウム、少なくとも1つの第1又は2族元素を含むタングステン酸塩化合物、少なくとも1つの第1又は2族元素を含むメタタングステン酸塩化合物、少なくとも1つの第1又は2族元素を含むパラタングステン酸塩化合物、酸化タングステン(WO_3)、タングステンのヘテロポリ化合物、及びそれらの組み合わせからなる群から好適に選択される。従来技術においては、ある種のタングステン化合物はそれらの支持体から浸出すること及びそのようなことは不利であると考えられていたことがわかっているのに対して、本発明者は、反応混合物に溶けるタングステン化合物を用いることが有利であることを発見している。タングステン化合物が溶ける場合には、そのタングステン化合物の触媒活性が高められることを発見している。いかなる理論にも束縛されることを望まないが、水素及び炭水化物の存在によって反応ゾーン内で作り出される還元性雰囲気下で、6価のタングステン化合物が5価のタングステンに還元され、その5価のタングステン化合物が希釈剤中に溶けることができると考えられる。この部分的に還元された状態で、タングステニオンは炭水化物源のなかの炭素-炭素結合を攻撃するのに有効であり、アルキレングリコール前駆体を生成する。好ましいタングステン化合物はタングステン酸である。これとの関連で、アルキレングリコールを含めたポリオールは、希釈剤中へのタングステン化合物の溶解を容易にし、それによってタングステン化合物の触媒活性を促進することを発見していることに注意されたい。希釈剤としてのアルキレングリコールの使用は特に適しており、なぜならそのような使用は、さらなる不利益を示す、反応混合物中への異質な試薬の導入を含まないからである。

10

20

【0022】

従来技術によれば、少なくとも1つの水素化分解金属とタングステン化合物との間の比は、広い範囲で変化をもたせうる。従来技術によれば、これらの化合物の間の質量比は0.02~3000の範囲で変化をもたせることができる。本発明においては、タングステンの、少なくとも1つの水素化分解金属に対するモル比は、好ましくは、1~25のかなり狭い範囲内にある。より好ましくは、タングステンの、少なくとも1つの水素化分解金属に対するモル比は、2~20の範囲、最も好ましくは10~20の範囲内である。その比がこれらの範囲の限度を超える場合には、エチレングリコール以外のアルキレングリコールの相対的収率が低下する、及び/又は炭水化物の転化が遅くなる。

30

【0023】

触媒成分の濃度は、本発明の方法において変化をもたせうる。タングステン化合物の濃度は、非常に広い範囲で変化をもたせることができる。タングステン化合物の濃度は、例えば、タングステンとして計算し、かつ反応ゾーンに導入される炭水化物源の質量を基準にして、1~35質量%の範囲から選択してよい。より好ましくは、タングステンの量は、反応ゾーンに導入される炭水化物源を基準にして、2~25質量%の範囲である。比較的少量のタングステンの使用は、そのプロセスに顕著な不利益を加えない一方で、コスト面が顕著になりうるので、炭水化物源の量を基準にして5~20質量%のタングステンの量を用いることが好ましい。

40

【0024】

元素周期律表の第8、9、及び10族から選択される少なくとも1つの水素化分解金属の量は、金属として計算して、かつ反応ゾーンに導入される炭水化物源の量を基準にして、0.2~1.0質量%の範囲であることが好ましい。

【0025】

炭水化物源及び希釈剤は、両方とも反応ゾーンに導入される。適切には、炭水化物源は

50

、希釈剤の少なくとも一部と一緒に導入される。さらに好ましくは、炭水化物源は、希釈剤に少なくとも部分的に溶解されている。適切には、希釈剤は水性媒体である。本発明の方法においては、希釈剤は、適切には少なくとも水及びアルキレングリコールを含む。多くの炭水化物、例えば、糖類、グルコース、及びフルクトース等は水に溶ける。さらに、セルロース、すなわち、非常に適した出発物質と考えられ、水に不溶性である炭水化物は、水溶性であるセロデキストリンに転化することができる。あるいは、炭水化物はスラリーの形態で反応ゾーンに導入してもよい。そのようなスラリーのより一般的な例は、水と、セルロース及び/又はデンプンとの水性混合物である。そのような態様では、水性セルローススラリー、例えば微結晶セルロースを含むものが、うまく使用できる。

【 0 0 2 6 】

希釈剤中の炭水化物源の濃度は変化をもたせることができる。商業的に興味ある操業のためには、より高濃度が望ましい。しかし、高めた濃度においては、アルキレングリコールの収率が低下することを、当業者は教えられる。本発明によれば、当業者は、この濃度を高めることができる。通常、3種の操作モードが実行可能である。第一のモードはバッチ操作であり、そこでは炭水化物源、希釈剤、及び触媒システムが反応ゾーンに導入されて、水素に曝されて、反応させられる。そのような状況では、希釈剤中の炭水化物源の濃度は、適切には、1～25質量%である。希釈剤は、アルキレングリコールを含む。

【 0 0 2 7 】

第二のモードは、国際公開第2014/161852号に従う方法に類似した方法であり、その方法では反応ゾーンには、触媒システム、希釈剤、及び少量の炭水化物源が仕込まれており、そこでその量の炭水化物源が水素と反応される一方、追加の炭水化物源が、追加の希釈剤とともに又は追加の希釈剤なしに添加される。反応は次に完了まで導かれる。反応ゾーンに添加された炭水化物源の最終的な量は、適切には、希釈剤の量を基準にして炭水化物源として計算して、10～35質量%の範囲である。反応の開始時の希釈剤は、アルキレングリコールを既に含有している。

【 0 0 2 8 】

操作の第三のモードは、連続操作である。一つの連続操作モードにおいては、希釈剤及び炭水化物源を少なくとも含む原料が、水素の存在下及び触媒システムの存在下でプラグフロー反応器を通される。プラグフロー反応器に導入される際、希釈剤はアルキレングリコールを含有している。希釈剤中の炭水化物の濃度は、好ましくは、希釈剤の量当たりの炭水化物源の量として計算して、炭水化物源1～15質量%であってよい。他の連続式反応器には、スラリー反応器及び懸濁気泡塔反応器が含まれる。

【 0 0 2 9 】

連続モードの好ましい態様は、連続攪拌槽型反応器(CSTR)を使用することである。CSTRの使用は本発明の方法に非常に適しており、なぜならCSTR内の希釈剤は、CSTR内の炭水化物の最終的濃度を希釈するための優れた手段を提供する一方で、フィードストリーム(供給流)は高濃度の炭水化物を含みうるからである。CSTRのフィード流は、純粋な炭水化物を含んでいてもよい。好ましくは、フィードストリームは、希釈剤中の炭水化物の溶液又はスラリーである。フィードストリーム中の炭水化物濃度はかなり高くすることができ、なぜならCSTRは、触媒システム、生成物及び炭水化物源の混合物、並びに希釈剤を含む反応媒体を含んでいるからである。操作時に、CSTRには、炭水化物源、希釈剤、及び任意選択により場合によっては触媒システムの成分のうちいくつか又は全てを含む1以上のフィードストリームが供給され、CSTRからは、エチレングリコールを含む生成物混合物、希釈剤、及び任意選択により場合によっては触媒システムの成分のうちいくつか又は全てを含むプロダクトストリーム(生成物流)が取り出される。希釈剤及び炭水化物源に加えて、さらに追加のタングステン化合物を、連続して又は一定期間毎にフィードして、反応時には反応混合物中に溶けていてその後で反応器から取り出されるタングステンを補うことができる。フィードストリーム中の炭水化物濃度はかなり高くてもよく、希釈剤の量当たりの炭水化物の量として計算して10～50質量%の範囲であってよい。希釈剤は、アルキレングリコールを含む。同時に、炭水化物源の反応に

10

20

30

40

50

よって作り出されるアルキレングリコールは、タングステン化合物がそのなかに溶けることができる媒体を提供し、それにより、タングステン触媒成分の触媒活性の利益になる。したがって本発明はまた、CSTR中で実施される態様をも提供し、そこでは、水素、炭水化物源、及び液体希釈剤がCSTRに連続的にフィードされ、連続的にエチレングリコール及び希釈剤を含む生成物混合物がCSTRから取り出される。

【0030】

本発明の方法は、希釈剤中の高濃度の炭水化物源、例えば、4～50質量%が想定される態様を可能にする。高濃度は、炭水化物源の溶解度に関する問題を引き起こしうる。本発明によれば、希釈剤は、アルキレングリコールを含んでいる。このアルキレングリコールは、適切には、2～6の炭素原子を有する。適切なアルキレングリコールには、1,6-ヘキサンジオール、ブチレングリコール、及びプロピレングリコールが含まれる。しかし、最も好ましいアルキレングリコールは、エチレングリコールである。希釈剤は、通常は、希釈剤としての水をさらに含む。水はまた、ほとんどの炭水化物源のための溶媒として機能する。希釈剤中のアルキレングリコールの量は、適切には、水及びアルキレングリコールの体積を基準にして2～25体積%の範囲である。好ましい希釈剤は、したがって、アルキレングリコール、特にエチレングリコールと水との混合物であり、アルキレングリコールの量は、水及びアルキレングリコールの体積を基準にして2～25体積%の範囲である。

10

【0031】

加えて、当業者は、希釈剤にその他の成分を添加することを所望するかもしれない。そのような他の希釈剤は、スルホキシド類、アルキレングリコール以外のアルコール類、アミド類、及びそれらの混合物からなる群から選択してよい。好適なスルホキシドは、ジメチルスルホキシド(DMSO)であり、アミド類の適切な例はジメチルホルムアミド及びジメチルアセトアミドである。より好ましい有機希釈剤はアルコール類である。アルコール類は、モノアルコール類、特に、水に混和性のモノアルコール類、例えば、C₁～C₄アルコールであることができる。アルコールはまた、ポリオール、例えば、グリセロール、キシリトール、ソルビトール、又はエリトリトールであることができる。

20

【0032】

従来技術の方法は、ヘキソース、例えばセルロース、デンプン、及びグルコースの転化に重点をおいている。しかし、ヘキソース含有炭水化物だけでなく、ペントース含有炭水化物をも用いることが有利であることを発見している。したがって、本発明はまた、炭水化物源が少なくとも1種のペントース含有炭水化物を含む方法、又は好ましくは、炭水化物源が少なくとも1種のペントース含有炭水化物と、少なくとも1種のヘキソース含有炭水化物との組み合わせを含む方法も提供する。ペントース含有炭水化物は、多糖類、オリゴ糖類、二糖類、又は単糖類であることができる。ペントース含有炭水化物は、適切には、ペントサン、例えば、キシラン又はアラビナンである。特に、それは適切には、アラビノース、リボース、リキソース、及びキシロース残基の少なくとも1つを含む。ヘキソース及びペントース含有炭水化物の組み合わせへの本発明の方法の適用は、ペントース含有炭水化物が主生成物としてプロピレングリコール及びエチレングリコールの両方を生成し、ヘキソース含有炭水化物がエチレングリコールを大部分生成するという利点を有する。したがって、プロピレングリコールが主成分として想定される場合、出発物質としてペントース含有炭水化物を使用することが有利である。ヘキソース及びペントース単位を含む炭水化物源は、単独のヘキソース及び単独のペントース画分を混合することによって得ることができることは明らかである。あるいは、炭水化物源は、ペントース及びヘキソース単位を既に含んでいる天然資源の製品であってもよい。それは、例えば、その加水分解によってペントースとヘキソースの両方が生じる、リグノセルロースバイオマスの加水分解生成物であることができる。

30

40

【0033】

上で示したように、本発明の方法によるエチレングリコール含有生成物は、一般に、アルキレングリコール類の混合物である。この混合物は適切には精製される。とりわけ、純

50

粋なエチレングリコールが重合目的のために望まれる場合には精製される。ブチレングリコールと共に形成される共沸混合物は、純粋なエチレングリコールを得ることを困難にする。

【0034】

分離工程を容易にするために、出発物質としてペントース含有炭水化物をも用いることが有利である。ペントース含有炭水化物は、副生成物としてブチレングリコールをほとんど全く形成しない。したがって、ペントース及びヘキソース含有炭水化物の組み合わせ物の反応生成物中のブチレングリコールの割合は、比較的小さくなる。そのような反応生成物の精製は、したがって、比較的単純である。プロピレングリコールと、エチレングリコールとは、分画によって互いから容易に分離することができる。ペントース含有炭水化物及びヘキソース含有炭水化物の両方を含む出発物質を用いる反応生成物の分画は、純粋なエチレングリコール、純粋なプロピレングリコール、及び、他のグリコール類の一方又は両方とともにブチレングリコールを含む比較的少量の画分をもたらす。

10

【0035】

生成物からブチレングリコールを除去する別の方法は、1つ以上の連行剤 (entraining agent) を使用することであろう。連行剤は、共沸蒸留によって、アルキレングリコール類の混合物からブチレングリコールを選択的に取り除く。このような手順は、出発物質が、ヘキソース含有炭水化物のみを含有する方法、ペントース含有炭水化物のみを含有する方法、又は両方の組み合わせである方法に適用することができる。連行剤は、エチルベンゼン、p-キシレン、n-プロピルベンゼン、o-ジエチルベンゼン、m-ジエチルベンゼン、m-ジ-イソプロピルベンゼン、シクロペンタン、メチルシクロヘキサン、3-メチルペンタン、2,3-ジメチルブタン、ヘプタン、1-ヘプテン、オクタン、1-オクテン、2,3,4-トリメチルペンタン、デカン、メチルエチルケトキシム、デカリン、ジシクロペンタジエン、フェランドレン、 α -ピネン、ミルセン、テルピノレン、p-メンタ-1,5-ジエン、3-カレン、リモネン、及び β -テルピネンからなる群から適切に選択することができる。

20

【0036】

加えて、ポリオール類 (higher polyols)、例えば、グリセロール、エリトリール、又はソルビトールは、連行剤として機能しうる。これらの化合物は、M. Zhengら、Chin. J. Catal., 35 (2014) 602-613に示されているように、炭水化物類からエチレングリコールを調製する方法において、副生成物として作り出される傾向がある。これらの化合物は、したがって、その工程にリサイクルすることができる。必要な場合、それらが連行剤として使用される場合には、その濃度を高めてそれによって純粋なエチレングリコールを得ることを容易にするために、これらの化合物の1つ以上を本発明の方法の生成物に添加することもできる。

30

【0037】

純粋なエチレングリコールを製造するための別の方法では、エチレングリコール、プロピレングリコール、及びブチレングリコールを含む生成物の混合物を、カルボニル基含有化合物を用いて変換して、ジオキソランの混合物を形成させることができる。これらのジオキソランは、共沸物を形成せず、したがって蒸留によって比較的容易に分離することができる。純粋なジオキソランを別個の画分として得た後、各画分を加水分解して純粋な相当するアルキレングリコールを得ることができる。カルボニル基含有化合物は、適切には、アルデヒド又はケトンである。カルボニル基含有化合物は、反応に導入された任意の水が反応生成物から容易に分離されるように、少なくとも100の沸点を有することが好ましい。水とジオキソラン類との間の容易な分離を可能にする別の方法は、カルボニル基含有化合物を、得られるジオキソランの少なくとも一部が水に溶解しないように選択することによる。この方法では、得られるジオキソランは、相分離によって水から分離することができる。こうすることによって、任意の水溶性の副生物も、ジオキソランから分離される。これを達成する1つの方法は、それ自体が水に不溶性であるカルボニル基含有化合物を選択することによる。非常に便利なカルボニル基含有化合物には、メチルイソブチルケトン、t-ブチルメチルケトン、及びそれらの混合物が含まれる。これらの化合物は

40

50

、 106 ~ 118 の範囲の適切な沸点を有しており、かつ水に不溶性である。これらの化合物を用いて形成されたジオキソランはまた、水に不溶性であり、その結果、水からのこれらの化合物の分離が容易化されている。

【0038】

カルボニル基含有化合物と、生成物中のアルキレングリコールとの反応は、触媒によって触媒されうる。適切な触媒には、酸触媒が含まれる。均一な酸触媒を使用することができるが、それらは中和及び/又は分離が厄介となりうる欠点を有している。したがって、酸触媒は、適切には、固体酸触媒、好ましくは酸性イオン交換樹脂、酸性ゼオライト、及びそれらの組み合わせから選択される固体酸触媒である。固体製品の使用により、ジオキソランの形成がストリッピングカラム反応器内で実施され、カルボニル基含有化合物の蒸気が、アルキレングリコール混合物が固体酸触媒に沿って通過する際のアルキレングリコール混合物の液体流との対向流れで接触させられる場合に、液体アルキレングリコール混合物とカルボニル基含有化合物との間の接触も容易にする。しかし、均一な酸触媒を生成物混合物に含ませ、この液体混合物に、カルボニル基含有化合物の蒸気を通すことも実行可能である。

10

【0039】

ジオキソラン類が形成されると、これらは蒸留によって互いに容易に分離され得る。蒸留の後、分離したジオキソランを加水分解して、純粋なエチレングリコールを形成させることができる。ジオキソラン類の加水分解はまた、適切には、酸触媒によって触媒され得る。この加水分解は、ジオキソランの形成と同様の方法、例えば、ジオキソランの液体流を、水の蒸気流との対向流れで接触させることによる方法で達成され得る。酸触媒は、ジオキソラン液体中に含ませることも、固体酸触媒として供給することもできる。ジオキソラン液体に含められる酸触媒は、p-トルエンスルホン酸又はメタンスルホン酸等の強い有機酸であってよい。好ましくは、触媒は、酸性イオン交換樹脂、酸性ゼオライト、又はそれらの組み合わせを含む固体触媒である。

20

【0040】

本発明によるエチレングリコールの調製方法は、当技術分野で公知のプロセス条件のもとで実施することができる。その条件には、国際公開第2014/161852号に開示されている条件が含まれる。したがって、反応温度は適切には少なくとも120、好ましくは少なくとも140、さらに好ましくは少なくとも150、最も好ましくは少なくとも160である。反応器内の温度は、適切には、最高で300、好ましくは最高で280、さらに好ましくは最高で270、なおさらに好ましくは最高で250、もっとも好ましくは最高で200までである。反応器は、出発物質を添加する前にこれらの範囲内の温度にすることができ、その範囲内の温度に保たれる。

30

【0041】

本発明による方法は、さらに有利には、従来技術の方法で採用される温度よりも通常はいくらか低い温度で実施されることを発見している。比較的低い温度を採用する場合には、プチレングリコールの形成が低減されることを発見している。さらに有利な温度範囲は150~225、さらに好ましくは160~200、最も好ましくは165~190である。これは、米国特許第7,960,594号明細書において教示されていることとは対照的であり、同明細書では220~250の範囲内の反応温度が最も有用であると記載されている。

40

【0042】

本発明の方法は、水素の存在下で行われる。水素は、実質的に純粋な水素として供給することができる。全圧はしたがって水素圧となる。あるいは、水素は、水素と不活性ガスとの混合物の形態で供給してもよい。全圧はしたがって水素及びこの不活性ガスの分圧からなる。不活性ガスは、適切には、窒素、アルゴン、ネオン、及びそれらの混合物から選択することができる。不活性ガスに対する水素の割合は、広い範囲で変化をもたせてよい。適切には、その割合は非常に低くはなく、なぜなら、水素分圧が十分に高い場合に、反応が良好に進行するからである。したがって、水素と不活性ガスとの間の体積比は、1:

50

1 ~ 1 : 0 . 0 1 でありうる。さらに好ましくは、水素のみが、本発明による方法においてガスとして用いられる。

【 0 0 4 3 】

反応器内の圧力は、適切には、少なくとも 1 M P a、好ましくは少なくとも 2 M P a、さらに好ましくは少なくとも 3 M P a である。反応器内の圧力は、適切には、最高で 1 6 M P a、さらに好ましくは最高で 1 2 M P a、さらに好ましくは最高で 1 0 M P a までである。好ましくは、出発物質を添加する前に、反応器は水素の添加によって加圧される。当業者は、2 0 における圧力は、反応温度における実際の圧力より低くなることを理解する。本方法で適用される圧力は、適切には、2 0 で測定して 0 . 7 ~ 8 M P a である。この圧力は、水素ガス又は水素含有ガスによってかけてよい。水素含有ガスを用いる場合、その水素含有ガス中の水素含有率は、1 0 0 体積%以下、例えば、5 ~ 9 5 体積%の範囲であってよい。水素含有ガスの残り部分は、適切には、不活性ガス、例えば、窒素、ネオン、アルゴン、又はそれらの混合物であってよく、先に示したとおりである。次に、反応混合物が加熱されると、反応時の圧力は、適切には、1 ~ 1 6 M P a の範囲となる。反応が進行するにしたがって、いくらか水素が消費される。有利には、反応温度における水素の分圧は 1 ~ 1 6 M P a の範囲に保たれる。水素圧又は水素分圧を、全反応を通じてその範囲内に保つことがさらに好ましい。したがって、水素又は水素含有ガスを、反応の間に反応混合物中に導入してもよい。

10

【 0 0 4 4 】

本発明の方法は、適切には、連続法を開始する最初の工程として用いてもよい。そのような方法では、反応は、炭水化物、希釈剤、触媒システム、及び水素の混合物を用いて開始され、ここで希釈剤はアルキレングリコールを含む。反応混合物が反応を開始して、炭水化物の転化がエチレングリコールの形成をもたらしたときに、炭水化物、希釈剤、及び任意選択により場合によっては触媒成分の連続流を反応ゾーンに供給してもよく、アルキレングリコール含有生成物混合物の連続流をその反応ゾーンから抜き出してもよい。

20

【 0 0 4 5 】

バッチ又は半連続法においてその必要はないかもしれないが、追加の触媒成分、例えば、タングステン化合物又は水素化分解金属を、反応の経過中に反応混合物に添加することができる。反応が長引き、希釈剤及び/又は炭水化物の添加によって触媒システムの濃度が所望の濃度より低くなった場合に、そのような添加が望ましいと考えられる。

30

【 0 0 4 6 】

本発明による方法における反応時間は変化をもたせることができる。適切には、炭水化物源の滞留時間は少なくとも 1 分間である。好ましくは、滞留時間は、5 分 ~ 6 時間の範囲、さらに好ましくは 5 分 ~ 2 時間である。バッチ法では、滞留時間は、反応条件下で、炭水化物源が水素及び触媒システムと接触させられる時間である。連続法においては、滞留時間は、反応ゾーンへはいる炭水化物源の質量流速を、反応ゾーン中の触媒システムの質量流速で割った商であると理解される。一般に、連続法は、金属として表される水素化分解金属の質量当たりの炭水化物源の質量 (1 時間当たり) として表して 0 . 0 1 ~ 1 0 0 h r ⁻¹、好ましくは 0 . 0 5 ~ 1 0 h r ⁻¹ の範囲の重量空間速度 (W H S V) で操作される。

40

【 0 0 4 7 】

本発明を以下の例によってさらに説明する。

【 実施例 】

【 0 0 4 8 】

一連の試験において、水素化分解触媒成分としての活性炭上のルテニウム (C 上の 5 質量% R u) と、タングステン化合物としてのタングステン酸 (H ₂ W O ₄) とを、ルテニウムの量が 1 2 . 5 m g であり、タングステン酸の量が 5 0 0 m g となる量で、反応槽に添加した。タングステンのルテニウムに対するモル比は、金属 / 金属として計算して、全ての試験において 1 6 . 2 であった。4 0 m l の量の希釈剤を添加した。本発明に従う試験では、希釈剤は、特定量のエチレングリコールと、水とを含有していた。比較試験にお

50

ける希釈剤は、水のみからなっていた。次いで、反応器を50バールの水素で加圧した後、180～210の範囲の所望の温度に加熱した。

【0049】

反応器が所望の温度となったら、フィード溶液である100mlの水中の50gのグルコースを、0.1ml/分の速度でポンプにより反応槽に供給した。このフィード溶液を、50又は100分添加した。その後、圧力を開放し、温度を低下させた。得られた生成物の、エチレングリコール及びブチレングリコール量を分析した。エチレングリコールの量を決定する際には、エチレングリコールの収量を、反応混合物中のエチレングリコールの総量から希釈剤中に添加したエチレングリコールの量を差し引いて計算した。

【0050】

下記の表は、試験番号、希釈剤中のエチレングリコールの百分率（体積％で表す）（「dil EG」）、タングステン酸の量（mg単位）（「H₂WO₄」）、タングステンのルテニウムに対するモル比（「W/Ru」）、反応温度（単位）（「T」）、時間（分単位：フィード速度を継続させた時間）（「t」）、エチレングリコールの収率（「y EG」）、プロピレングリコールの収率（「y PG」）、及びブチレングリコールの収率（「y BG」）を示す。全ての収率は、出発物質としてのグルコースのグラム量で割ることによって得たグラム百分率として計算した。

【0051】

【表1】

表

| 試験番号 | Dil EG, 体積% | T, °C | T, 分 | Y EG, 質量% | Y PG, 質量% | Y BG, 質量% |
|------|-------------|-------|------|-----------|-----------|-----------|
| 1 | 16.8 | 180 | 50 | 72.5 | 0.3 | 0.0 |
| 2 | 4.1 | 180 | 50 | 55.3 | 1.1 | 0.0 |
| 3 | 4.1 | 190 | 50 | 52.4 | 1.2 | 0.5 |
| 4 | 3.7 | 200 | 100 | 66.4 | 3.0 | 2.5 |
| 5 | 15.2 | 180 | 100 | 64.9 | 0.7 | 0.1 |
| 6 | 7.5 | 200 | 100 | 64.4 | 1.3 | 0.0 |
| 7 | 0 | 190 | 100 | 39.3 | 2.0 | 0.6 |
| 8 | 0 | 200 | 50 | 33.3 | 1.2 | 0.1 |
| 9 | 0 | 210 | 50 | 25.7 | 1.1 | 0.0 |
| 10 | 0 | 190 | 100 | 25.7 | 0.9 | 0.6 |

【0052】

上記試験の結果は、エチレングリコールの収率が、希釈剤が反応の開始時に一定の割合のエチレングリコールを含有する場合に高められることを示している。驚くべきことに、プロピレングリコールの収率及びブチレングリコールの収率が、本発明による試験（式円番号1～6）及び比較試験（試験番号7～10）の両方において同等であるままで、エチレングリコールへの選択性が高められる。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/NL2016/050026

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07C29/132 C07C29/141 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, WPI Data, CHEM ABS Data | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | US 2011/313209 A1 (KALNES TOM N [US] ET AL) 22 December 2011 (2011-12-22) Table with examples; claims 1, 2 | 1-15, 19-23 |
| A | ----- CN 102 731 255 A (DALIAN CHEMICAL PHYSICS INST) 17 October 2012 (2012-10-17) Examples ----- | 1-23 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. | | <input checked="" type="checkbox"/> 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 |
| 27 May 2016 | | 06/06/2016 |
| Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer |
| | | Hacking, Michiel |

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/NL2016/050026

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date | |
|--|------------------|-------------------------|------------------|------------|
| US 2011313209 | A1 | 22-12-2011 | TW 201313668 A | 01-04-2013 |
| | | | US 2011313209 A1 | 22-12-2011 |
| | | | WO 2013015989 A2 | 31-01-2013 |
| ----- | | | | |
| CN 102731255 | A | 17-10-2012 | NONE | |
| ----- | | | | |

フロントページの続き

(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 ヤン・コルネリス・ファン・デル・ヴァール

オランダ・1014・ペーフェー・アムステルダム・ゼーケリングストラート・29内

(72)発明者 ゲラルドゥス・ヨハンネス・マリア・グルテル

オランダ・1014・ペーフェー・アムステルダム・ゼーケリングストラート・29内

Fターム(参考) 4G169 AA03 BA01A BA02A BA03A BA04A BA05 BA06A BA07A BA08A BA08B
 BA10A BB02A BB04A BB06A BB07A BB15A BB20A BC01A BC08A BC22A
 BC31A BC35A BC50A BC51A BC55A BC60A BC60B BC65A BC66A BC67A
 BC68A BC69A BC70A BC70B BC71A BC72A BC73A BC74A BC75A BD01A
 BD01B BD02A BD02B BD05A BD06A CB02 CB35 CB62 CB70 FC08
 ZA01A ZA37A
 4H006 AA02 AC41 BA14 BA23 BA55 BB14 BC10 BC11 BC19 BC34
 BE20 FE11 FG24
 4H039 CA60 CB90