(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2020-200327
(P2020-200327A)
(43)公開日　令和2年12月17日(2020.12.17)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C07C 51/09	(2006.01)	C07C	51/09	4H006
C07C 53/126	(2006.01)	C07C	53/126	

審査請求 未請求　請求項の数 15　ＯＬ　外国語出願　（全 15 頁）

(21)出願番号　特願2020-101655 (P2020-101655)
(22)出願日　令和2年6月11日 (2020.6.11)
(31)優先権主張番号　19179571.5
(32)優先日　令和1年6月12日 (2019.6.12)
(33)優先権主張国・地域又は機関
欧州特許庁 (EP)

(71)出願人　519414848
エボニック　オペレーションズ　ゲーエムベーハー
ドイツ連邦共和国　４５１２８　エッセン　レリングハウザー　シュトラーセ　１－１１
(74)代理人　100107766
弁理士　伊東　忠重
(74)代理人　100070150
弁理士　伊東　忠彦
(74)代理人　100135079
弁理士　宮崎　修
(72)発明者　ペーター　ククミエルチク
ドイツ　４４６５２　ヘルネ　デュラーシュトラーセ　１６

最終頁に続く

(54)【発明の名称】炭化水素からカルボン酸又はその塩を製造する方法

(57)【要約】　（修正有）
【課題】エステルの加水分解又はけん化によりカルボン酸又はその塩を製造する方法の提供。
【解決手段】少なくとも１つの多重結合がある、好ましくは少なくとも１つのオレフィン性二重結合がある、Ｃ２～Ｃ１６炭化水素のアルコキシカルボニル化により得られるエステルを加水分解又はケン化してカルボン酸又はその塩を製造する方法であって、アルコキシカルボニル化に用いる均一系触媒系が膜分離によって生成混合物から分離される。本発明の１の実施形態では、このようにして形成されたエステルは、エステル交換反応によって他のエステルに変換された後、加水分解又はけん化される。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
カルボン酸又はその塩を製造する方法であって、以下の工程：
ａ）少なくとも１の多重結合、又は少なくとも１のオレフィン性二重結合があるＣ２～Ｃ２０炭化水素、一酸化炭素、及びアルコールＡを、均一系触媒系の存在下で、反応ゾーンで反応させて生成混合物を得ることにより、エステルを製造する工程、
ｂ）前記均一系触媒系を前記生成混合物から分離する膜分離を行う工程であって、保持液中の前記均一系触媒系、並びに未反応炭化水素及び／若しくは未反応アルコールＡ、又は未反応アルコールＡを濃縮し、工程ａ）で形成された透過液中のエステルを濃縮し、ここで、膜材料として、少なくとも１つの分離活性層があるＯＳＮ系（Organic Solvent Nanofiltration；有機溶媒ナノ濾過）膜材料が用いられる；
ｃ）熱分離、例えば、蒸留、抽出、結晶化及び膜分離から選択される少なくとも１つの分離工程において、工程ａ）で形成されたエステルを前記透過液から分離する工程；
ｄ）工程ａ）で形成されたエステルを、酸性触媒又はけん化剤の存在下で、加水分解又はけん化して、少なくとも、カルボン酸又はその塩、分離されたアルコールＡ、水及び未反応エステルが含まれる反応混合物を獲得する工程；
ｅ）工程ｄ）で生成されたカルボン酸又はその塩を、熱分離、例えば、蒸留、抽出、結晶化及び膜分離から選択される少なくとも１つの分離工程で分離する工程、
を含む、方法。
【請求項２】
分離活性層が、ＰＡＥＫポリマーからなる、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
分離活性層が、ＰＥＥＫからなり、スルホン化度が、２０％未満、又は１０％未満である、請求項２に記載の方法。
【請求項４】
アルコールＡは、１～５０個の炭素原子、１～１５個の炭素原子、又は１～１０個の炭素原子があるモノオール若しくはポリオール（２又はそれ以上のＯＨ基）、又は２又はそれ以上のモノオール及び／若しくはポリオールの混合物である、請求項１～３のいずれか１項に記載の方法。
【請求項５】
工程ａ）で用いられるアルコールは、メタノール、エタノール、１－プロパノール、１－ブタノール、１－ペンタノール、１－ヘキサノール、２－プロパノール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール（ｔｅｒｔ－Ｂｕｔａｎｏｌ）、３－ペンタノール、２－プロピルヘプタノール、シクロヘキサノール、フェノール及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項４に記載の方法。
【請求項６】
工程ａ）のカルボニル反応で用いられる均一系触媒系は、元素周期表第８～１０族の少なくとも１種の金属若しくはその化合物、リン含有配位子及び酸を含む、請求項１～５のいずれか一項に記載の方法。
【請求項７】
工程ａ）の反応で用いられる一酸化炭素は、一酸化炭素を含むガスを予め分離し、前記一酸化炭素を反応ゾーンに送出することにより提供される、請求項１～６のいずれか一項に記載の方法。
【請求項８】
膜材料は、触媒系の酸の存在下でも、少なくとも３００時間安定なＯＳＮ系（Organic Solvent Nanofiltration；有機溶媒ナノ濾過）膜材料である、請求項１～７のいずれか一項に記載の方法。
【請求項９】
工程ａ）の触媒系の酸が、ｐＫａ≦５若しくはｐＫａ≦３のブレンステッド酸、又は、ＬＡＵ値が２９５を超えるか若しくは２９であるルイス酸である、請求項１～８のいずれ

か一項に記載の方法。
【請求項１０】
工程ａ）の触媒系の酸が、ブレンステッド酸又はルイス酸であって、ここで、前記ブレンステッド酸は、過塩素酸、硫酸、リン酸、メチルホスホン酸又はスルホン酸であり、かつ、ここで、前記ルイス酸は、アルミニウムトリフラート（Ａｌｕｍｉｎｉｕｍｔｒｉｆｌａｔ）、塩化アルミニウム、水素化アルミニウム、トリメチルアルミニウム、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン、トリフッ化ホウ素、三塩化ホウ素又はこれらの混合物である、請求項１～９のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１１】
工程ｂ）の膜分離により、得られた保持液は工程ａ）に再送出され、かつ、得られた透過液はその後の工程ｃ）に送出される、請求項１～１０のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１２】
工程ｃ）の分離工程後、さらに、以下の工程：
ｃ１）　工程ａ）で形成されたエステルを、第２アルコールでエステル交換する工程であって、ここで、前記第２アルコールは工程ａ）で用いられたアルコールとは異なり、第２反応ゾーンにおいて、第２生成混合物を得る工程；
ｃ２）　工程ｃ１）で形成されたエステルを分離し、残存する第２生成混合物を熱分離及び／又は膜分離により分離し、前記分離された第１アルコールを第１反応ゾーンで再利用し、未反応の前記第２アルコールを第２反応ゾーンで再利用する工程；
を含み、ここで、工程ｃ１）で形成されたエステルは、工程ｄ）における加水分解又はけん化で用いられる、
請求項１～１１のいずれか一項に記載の方法。
【請求項１３】
第２アルコールは工程ｅ）で過剰に添加される、請求項１２に記載の方法。
【請求項１４】
工程ｅ）で用いられる第２アルコールの沸点は、第１アルコールの沸点と比較して、高い、請求項１２又は１３に記載の方法。
【請求項１５】
分離された第１アルコールの部分は、既に第２反応ゾーンから取り出されており、第１反応ゾーンに再循環される、請求項１２～１４のいずれか一項に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、少なくとも１つの多重結合、好ましくは少なくとも１つのオレフィン性二重結合がありＣ２～Ｃ１６炭化水素のアルコキシカルボニル化により得られるエステルを加水分解又はけん化して、アルコールを製造する方法であって、用いる均一系触媒系を膜分離により液体生成混合物から分離する方法に関する。本発明の１の実施形態では、このようにして形成されたエステルは、エステル交換反応により他のエステルに変換された後、加水分解又はけん化される。
【背景技術】
【０００２】
大規模工業化学におけるアルコールの製造は、主として、ヒドロホルミル化によりアルデヒドを生成した後、アルデヒドを酸化してカルボン酸を生成することにより行われる。その後に酸化を伴うヒドロホルミル化によるカルボン酸の製造は、数十年前から工業的に確立され、実証されてきたプロセスであるが、まだ改善の余地がある（例えば、特許文献１又は２を参照）。この合成経路の１つの問題点は、ヒドロホルミル化に遷移金属を含む触媒系を用いることであり、当該触媒系は、通常、高価であるか、又はその製造が高価である。また、触媒を用いない場合や反応条件が比較的緩慢な場合でも副生成物が発生するという問題がある。さらなる問題は、アルデヒドの酸化の工程では酸素が純粋な形で、又は空気を介して有機反応混合物に添加されるため、安全装置の必要性が高いことである。

その結果生じる爆発性雰囲気は、個別に監視し、制御しなければならないが、それには困難が伴う。

【０００３】

副反応を避け、選択性を高めるために、反応液にアルカリ及び／又はアルカリ土類金属化合物を添加することが文献で提案されている。しかしながら、この提案の欠点は、当該化合物がアルデヒドの酸化を阻害するように機能してしまい、十分な変換を達成するためには、反応時間がより長くなることである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００４】

【特許文献１】独国特許発明第１００１０７７１号明細書

【特許文献２】欧州特許出願公開第１８５４７７８号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

そこで、本発明は、所望のカルボン酸又はその塩を比較的容易にアクセスでき、かつアルカリ金属化合物及び/又はアルカリ土類金属化合物がなくてもカルボン酸又はその塩を調製しうる代替合成経路を特定することで、上記課題を解決した。他の重要な目的は、製造プロセスを大規模工業規模で実施できることである。その中心となるのは、従来の合成法を、公知のプロセスを介する生成物をより高品質で提供する他の合成技術に置換することである。さらに、確立される新規合成経路によれば、望ましくない副生成物の生成は抑制されるはずである。酸素の存在のために必要な他の安全設備が削減される。

【０００６】

当該目的は、第１段階において、少なくとも１つの多重結合がある炭化水素が一酸化炭素及びアルコールとのアルコキシカルボニル化反応によりエステルを形成し、第２段階において、酸性触媒又はけん化剤の存在下でエステルが加水分解又はけん化反応により、所望のカルボン酸又はその塩を形成する二段階プロセスによって達成される。当該プロセスの第２段階では、最初に用いられたアルコールの部分が再び放出される。

【０００７】

本発明は、カルボン酸又はその塩を製造する方法に関し、以下の工程、

ａ）少なくとも１の多重結合、好ましくは、少なくとも１のオレフィン性二重結合があるＣ２～Ｃ２０炭化水素、一酸化炭素、及びアルコールＡを、均一系触媒系の存在下で、反応ゾーンで反応（カルボニル化）させて、生成混合物を得ることにより、エステルを製造する工程、

ｂ）前記均一系触媒系を前記生成混合物から分離する膜分離を行う工程であって、保持液中の前記均一系触媒系、並びに未反応炭化水素及び／若しくは未反応アルコールＡ、好ましくは、未反応アルコールＡを濃縮し、工程ａ）で形成された透過液中のエステルを濃縮し、ここで、膜材料として、少なくとも１つの分離活性層があるＯＳＮ系（Organic Solvent Nanofiltration；有機溶媒ナノ濾過）膜材料が用いられる；

ｃ）熱分離、例えば、蒸留、抽出、結晶化及び膜分離から選択される少なくとも１つの分離工程において、工程ａ）で形成されたエステルを前記透過液から分離する工程；

ｄ）工程ａ）で形成されたエステルを、酸性触媒又はけん化剤の存在下で、加水分解又はけん化して、少なくとも、カルボン酸又はその塩、分離されたアルコールＡ、水及び未反応エステルが含まれる反応混合物を獲得する工程；

ｅ）工程ｄ）で生成されたカルボン酸又はその塩を、少なくとも、熱分離、例えば、蒸留、抽出、結晶化及び膜分離から選択される少なくとも１つの分離工程で分離する工程、

を含む、方法に関する。

【発明を実施するための形態】

【０００８】

工程ａ）で用いられる炭化水素には、少なくとも１つの多重結合があるべきである。好

ましくは、少なくとも１つのオレフィン性二重結合がある炭化水素であり、特に好ましくは、１つのオレフィン性二重結合がある炭化水素である。原則として、少なくとも１つの多重結合、好ましくは、少なくとも１つのオレフィン性二重結合がある化合物中の炭素原子の数に制限はない。しかしながら、工業的に重要なのは、少なくとも１つの多重結合、好ましくは、少なくとも１つのオレフィン性二重結合があるＣ２～Ｃ２０への炭化水素のカルボニル化である。本発明の好ましい実施形態では、少なくとも１つの多重結合、好ましくは、少なくとも１つのオレフィン性二重結合があるＣ３～Ｃ１６炭化水素、より好ましくはＣ３～Ｃ１２炭化水素を用いうる。これには、特に、２～２０個の炭素原子、好ましくは３～１６個の炭素原子、より好ましくは３～１２個の炭素原子があるｎ－アルケン、イソアルケン、シクロアルケン及び芳香族アルケンがあげられる。

【０００９】

上記炭化水素には、少なくとも１つのオレフィン性二重結合及び、１又はそれ以上のさらなる官能基が含まれてよい。適当な官能基の例としては、カルボキシル基、チオカルボキシル基、スルホ基、スルフィニル基、カルボン酸無水物基、イミド基、カルボン酸エステル基、スルホン酸エステル基、カルバモイル基、スルファモイル基、シアノ基、カルボニル基、カルボノチオイル基、ヒドロキシル基、スルフヒドリル基、アミノ基、エーテル基、チオエーテル基、アリール基、ヘテロアリール基若しくはシリル基及び／又はハロゲン置換基があげられる。

【００１０】

本発明の方法の工程ａ）で用いられる、特に好ましい炭化水素は、１つのオレフィン性二重結合、特に２～２０個の炭素原子、好ましくは３～１６個の炭素原子、より好ましくは３～１２個の炭素原子があるｎ－アルケン及びイソアルケンのみである。用いられる炭化水素は、好ましくは非置換である。

【００１１】

用いられる上記炭化水素を、一酸化炭素及びアルコールと本発明の工程ａ）で反応させて、対応するエステルを形成する。一酸化炭素は、直接、供給混合物として、又は合成ガス、水ガス、発生ガス及び他の一酸化炭素含有ガスから選択される一酸化炭素含有ガスを添加して供給しうる。一酸化炭素含有ガスを当業者に公知の方法でその成分に分離し、一酸化炭素を反応ゾーンに送入させて一酸化炭素を提供してもよい。一酸化炭素は、完全に分離することはほとんど不可能であるため、一定の割合の水素又は他の気体を含みうる。

【００１２】

工程ａ）で用いられるアルコールは、１～５０個の炭素原子、好ましくは１～１５個の炭素原子、より好ましくは１～１０個の炭素原子があるモノオール若しくはポリオール（２又はそれ以上のＯＨ基）、又は２又はそれ以上のモノオール及び／若しくはポリオールの混合物である。好ましい態様では、ポリオールは、ジオール、トリオール又はテトラオールであり、好ましくは、上記数の炭素原子があるジオール又はトリオールである。工程ａ）における反応に適するアルコールは、メタノール、エタノール、１－プロパノール、１－ブタノール、１－ペンタノール、１－ヘキサノール、２－プロパノール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール（ｔｅｒｔ－Ｂｕｔａｎｏｌ）、３－ペンタノール、２－プロピルヘプタノール、シクロヘキサノール、フェノール又はそれらの混合物、好ましくはエタノール、１－プロパノール、１－ブタノール、１－ペンタノール、１－ヘキサノール、２－プロパノール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、３－ペンタノール、２－プロピルヘプタノールである。

【００１３】

工程ａ）で用いられるアルコールは、好ましくは、用いられる炭化水素（アルコール：炭化水素）に対するモル比で、２～２０、より好ましくは３～１０、特に好ましくは４～６で用いられる。すなわち、モノオールは、用いられる炭化水素に基づいてモル過剰量で添加される。従って、アルコールは、カルボニル化用反応物及び溶媒としての機能がありうる。工程ａ）で用いられるアルコールがポリオールである場合、用いられる炭化水素（炭化水素：ポリオール）に対するモル比は、２～２０、好ましくは３～１０、より好まし

くは４～８であってよい。添加される当該ポリオールのモル数は、用いられる炭化水素に対して過少（モル不足）である。

【００１４】

工程ａ）の本発明の反応は、均一系触媒系の存在下で行われる。当該均一系触媒系は、好ましくは、元素周期表（ＰＳＥ）の第８～１０族の少なくとも１つの金属、又はその化合物、リン含有配位子、及び酸を助触媒として含む。

【００１５】

ＰＴＥ第８～１０族の金属は、好ましくはパラジウムである。パラジウムは、好ましくは、リン含有配位子によって配位されたパラジウム化合物として、前駆体化合物の形態で用いられる。当該前駆体化合物として用いられうるパラジウム化合物の例としては、塩化パラジウム［$PdCl_2$］、アセチルアセトナトパラジウム（ＩＩ）［$Pd(acac)_2$］、パラジウム（ＩＩ）－酢酸パラジウム［$Pd(OAc)_2$］、ジクロロ（１，５－シクロオクタジエン）パラジウム（ＩＩ）［$Pd(cod)_2Cl_2$］、ビス（ジベンジリデンアセトン）パラジウム（０）［$Pd(dba)_2$］、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム（０）［$Pd_2(dba)_3$］、ビス（アセトニトリル）ジクロロパラジウム（ＩＩ）［$Pd(CH_3CN)_2Cl_2$］、二塩化（シンナミル）パラジウム［$Pd(cinnamyl)Cl_2$］があげられる。好ましくは、［$Pd(acac)_2$］又は［$Pd(OAc)_2$］の化合物が用いられる。工程ａ）のパラジウム金属の濃度は、用いる炭化水素のモル数に基づき、好ましくは０．０１～０．６モル％、好ましくは０．０３～０．３モル％、より好ましくは０．０４～０．２モル％である。

【００１６】

本発明の触媒系の適当なリン含有配位子には、好ましくは二座構造がある。本発明の触媒系に好ましいリン含有配位子は、例えば、欧州特許出願公開第３１２１１８４号明細書に開示されているようなベンゼン系ジホスフィン化合物である。当該配位子は、予備反応でパラジウムと組み合わされることができ、パラジウム－配位子複合体が反応ゾーンに供給されるか、又はその場で反応に添加され、そこでパラジウムと組み合わされる。工程ａ）に記載の反応による、配位子対金属のモル比は、１：１～１０：１、好ましくは２：１～６：１、より好ましくは３：１～５：１でありうる。

【００１７】

均一系触媒系は、酸、特にブレンステッド（Ｂｒｏｎｓｔｅｄ）酸又はルイス（Ｌｅｗｉｓ）酸をさらに含む。ルイス酸は、特に、ＬＡＵ値が２５を超え、好ましくはＬＡＵ値が２９であるルイス酸でありうる。ＬＡＵ値は、ルイス酸（JR Gaffen et al.,Chem,Vol.5,No.6,p.1567-1583)の強度を測定する新規方法である。ルイス酸としては、好ましくは、アルミニウムトリフラート、塩化アルミニウム、水素化アルミニウム、トリメチルアルミニウム、トリス（ペンタフルオロフェニル）ボラン、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、又はそれらの混合物が用いられる。上記ルイス酸のうち、好ましくは、アルミニウムトリフラートが用いられる。当該ルイス酸は、ルイス酸対配位子の好ましくは１：１～２０：１、好ましくは２：１～１５：１、より好ましくは５：１～１０：１のモル比で添加される。

【００１８】

用いられるブレンステッド酸は、好ましくは、酸強度ｐＫａ≦５、より好ましくは酸強度ｐＫａ≦３である。上記酸強度ｐＫａは、標準条件下（２５℃、１．０１３２５バール）で測定されたｐＫａを意味する。ポリプロトン酸による、本発明の文脈における酸強度ｐＫａは、第１プロトリシス工程（Protolyseschritt）のｐＫａに関する。ブレンステッド酸は、ブレンステッド酸対配位子の好ましくは１：１～１５：１、好ましくは２：１～１０：１、より好ましくは３：１～４：１のモル比で添加される。

【００１９】

ブレンステッド酸としては、特に、過塩素酸、硫酸、リン酸、メチルホスホン酸又はスルホン酸があげられうる。適当なスルホン酸は、例えば、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ｔｅｒｔ－ブタンスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸（ＰＴＳＡ

）、２－ヒドロキシプロパン－２－スルホン酸、２，４，６－トリメチルベンゼンスルホン酸及びドデシルスルホン酸である。特に好ましい酸は、硫酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸及びｐ－トルエンスルホン酸があげられる。酸は好ましくは硫酸である。

【００２０】

工程ａ）で用いられる、オレフィン性二重結合がある炭化水素の反応、すなわちカルボニル化は、好ましくは２５～１４０℃の温度、より好ましくは８０～１３０℃の温度、特に好ましくは９０～１２０℃の温度で行われる。工程ａ）における圧力は、５～６０バール、好ましくは１０～４０バール、より好ましくは１５～３０バールでありえる。

【００２１】

工程ａ）の上記反応は、適当な反応ゾーンで行われる。反応用反応ゾーンは、少なくとも１つの反応器を含むが、２又はそれ以上の反応器を含んでよい。少なくとも１つの反応器は、特に、撹拌タンク反応器、ループ反応器、ジェットループ反応器、バブルカラム反応器、又はそれらの組み合わせからなる群から選択されうる。複数の反応器が用いられる場合、反応器は同一であっても、異なってもよい。

【００２２】

工程ａ）の上記反応により、反応によって形成された少なくともエステル、均一系触媒系、未反応のアルコールＡ、及びおそらくは低沸点物質等のさらなる成分、例えばエーテル等の低沸点副産物及び／又は高沸点物質及び／又は未反応の炭化水素を含む、液体生成混合物が得られる。その後、液体生成混合物を、工程ｂ）で次の膜分離に供給する。工程ａ）の反応では、少なくとも窒素、水素及び低沸点副生成物等の非反応性不純物からなるオフガス（例えば、上記エーテル）も反応ゾーンから除去しうる。不純物及び低沸点副生成物が蓄積し、経時的に反応ガス（ＣＯ）の分圧が低下すると、反応が遅くなる。

【００２３】

次の工程ｂ）では、液体生成混合物を膜分離に供給し、均一系触媒系を液体生成混合物から分離する。本発明の膜材料により、保持液中で均一系触媒系及び未反応炭化水素及び／又は未反応アルコールが濃縮されるが、工程ａ）で形成されたエステルは浸透液中で濃縮される。その後、形成されたエステルを含む透過液は、次の工程ｃ）に送出される。その後、濃縮された均一系触媒系を含む保持液を工程ａ）の反応ゾーンに再循環させる。当該保持液を再利用すると、不活性アルカン、低沸点副生成物（例えば、エーテル）、触媒系の潜在的な分解生成物、又は用いられる炭化水素流により導入される他の不純物、例えば、痕跡量の水又は窒素を含むパージ流をさらに除去して、反応ゾーン内への蓄積を回避しうる。当該保持液を再利用すると、当該保持液中で膜分離時に得られた触媒系を確実に反応に戻しうる。これにより、蒸着又は不活性化（例えば、蒸留の場合に生じる）による触媒損失を最小限にでき、プロセス費用がより低減される。通常、触媒の損失は完全に回避できないが、上記の損失低減効果としては、新規触媒で置換すべき触媒がよりすくなくてすむ。

【００２４】

膜分離は、特定物質は透過するが、他物質は透過しない膜材料の半透過性に基づく。本発明の方法の工程ｂ）で用いられる膜材料は、ＯＳＮ系膜材料（ＯＳＮ＝有機溶媒ナノろ過）である。当該膜材料は、好ましくは、少なくとも比較的薄い分離活性層（活性分離層）と、場合によっては、分離活性層がその上に配置されるより厚い支持体とからなる。本発明の膜材料は、好ましくは、少なくとも分離活性層及び支持体からなる。分離活性層と支持体との間には、１又はそれ以上の中間層が存在しうる。好ましい実施形態では、膜材料は、分離活性層及び支持体のみからなる。少なくとも分離活性層と支持体からなる膜材料は、液体生成混合物中に共触媒として存在する酸によって膜材料が損傷されないように、酸安定性であるべきである。本発明に関する用語「酸安定性」は、膜材料が、触媒系中の酸の存在下で少なくとも３００時間破壊されず、特にｐＫａ≦５、より好ましくはｐＫａ≦３のブレンステッド酸、又はＬＡＵ値が２５を超え、好ましくはＬＡＵ値が２９のルイス酸で安定であり、その結果、分離作用が実質的におこらないことをいう。

【００２５】
支持体は、特に、分離活性層を通過した透過液に対して透過性である、多孔質構造である。当該支持体の機能は安定し、分離活性層の支持体として機能する。当該支持体は、原則として、いかなる適当な多孔質材料からなってよい。しかし、当該物質が酸及び塩基に対して安定であるという前提条件がある。当該支持体はまた、分離活性層と同じ材料からなってよい。
【００２６】
本発明の分離活性層は、好ましくは、ＰＡＥＫ（ポリアリールエーテルケトン）ポリマーからなる。ＰＡＥＫには、反復単位内のアリール基がエーテル官能性及びケトン官能性を介して交互に連結されるという特定の特徴がある。本発明の好ましい分離活性層は、ＰＥＥＫ（ポリエーテルエーテルケトン）からなる。分離活性層としては、好ましくは、スルホン化度が２０％未満であるＰＥＥＫポリマー、特に好ましくは、スルホン化度が１０％未満であるＰＥＥＫポリマーが用いられる。対応するＰＥＥＫポリマー及びその調製は、国際公開第２０１５／１１０８４３号又はJ. Da Silva Burgal et al.; Journal of Membrane Science, vol. 479(2015)pp. 105-116に記載される。驚くべきことに、当該材料は、特に、均一系触媒系の助触媒としての酸に対して特に安定であることが見いだされた。さらに、本発明のＰＥＥＫ材料の特定の特徴は、分離活性層として用いられると、生成されたエステルが優先して通過でき、一方、反応物として用いられるアルコールでさえ少なくとも部分的に保持され、それにより、保持液中に蓄積することである。これにより、残留液体生成混合物のその後の処理は、公知の膜材料と比較して除去されるべきアルコールの数が少ないため、より経済的で、かつ長時間行いうる。
【００２７】
工程ｂ）の膜分離は、好ましくは２５～１００℃、より好ましくは３０～８０℃、特に好ましくは４０～７０℃の温度で行う。生成混合物を冷却して、液体生成混合物を膜分離に好ましい優勢温度にすることができる。冷却は、冷却剤を用いる能動的冷却及び、熱交換器を介して達成でき、それにより、本発明のプロセスの他の流れが加熱される。場合によっては、工程ａ）の反応ゾーンと工程ｂ）の膜分離との間にはさらに、脱ガス工程があり、一酸化炭素等の揮発性化合物、及び／又はオフガスを介して除去されない残留不活性不純物、例えば窒素、水素、アルカン、及び低沸点副生成物（例えば、上記エーテル）が、液体生成混合物から事前に除去される。当該生成混合物は、まず一酸化炭素等の溶存成分の分圧以下に減圧され、脱ガスされ、次いで、再度圧力を上昇させて、膜分離に提供されうる。
【００２８】
膜貫通圧（ＴＭＰ）は、工程ｂ）で１０～６０バール、好ましくは１５～５５バール、より好ましくは２０～５０バール（相対的）であってよい。ここで、透過側圧力は、大気圧以上で１５バールまで、好ましくは３～７バールまででであってよく、それにより、ＴＭＰに基づいて保持液側圧力が得られる。好ましい実施形態では、圧力比及び特に透過側圧力に注意すべきであるが、それは、圧力は、用いられる炭化水素、用いられるアルコール、及び存在する温度に応じて設定され、膜通過後の蒸発を避けるため、全体の操作が不安定になりうるからである。同様のことは、基本的には、一酸化炭素等の溶存成分にも適用され、場合によっては、上記脱気工程により除去されうる。
【００２９】
膜分離からの透過液（工程ｂ））は、次の工程ｃ）で、熱分離、例えば、蒸留、抽出、結晶化、又はさらなる膜分離からなる群から選択される分離プロセスに付され、工程ａ）で形成されたエステルが残存透過液から分離される。当該分離プロセスは、好ましくは蒸留である。適当なプロセス条件は、当業者に公知である。
【００３０】
工程ｃ）で用いられる分離工程、特に蒸留工程では、透過液から生成したエステルだけでなく、工程ａ）の反応で得られうる高沸点物質、例えば高沸点副生成物からも分離される可能性がある。当該高沸点物質を除去するため、本発明による方法は、精製工程、すな

わち、熱分離、抽出、結晶化又は膜分離により透過液中に含まれる高沸点物質からエステルを分離することにより、形成されたエステルを精製する工程を含んでよい。好ましくは熱分離プロセス、より好ましくはさらなる蒸留により、形成されたエステルが精製される。プロセス条件は当業者に公知である。

【００３１】

好ましい態様では、少なくとも未反応のアルコール及び／又は未反応の炭化水素を含む浸透液は、工程ａ）で形成されたエステルから工程ｃ）で大部分が遊離され、好ましい実施形態では、再循環成分分離に供される。当該分離では、熱分離、抽出、結晶化又は膜分離により、未反応アルコール及び／又は未反応炭化水素を、残存透過液、特にその中に含まれる低沸点物質から分離する。未反応のアルコール及び／又は未反応の炭化水素は、好ましくは熱分離プロセス、より好ましくはさらなる蒸留により、残存透過液から分離される。プロセス条件は当業者に公知である。ここで得られた未反応のアルコール及び／又は未反応の炭化水素は、その後反応ゾーンに再循環されうる。

【００３２】

本発明の方法により形成されたエステルは、２つのさらなる方法工程ｃ１）及びｃ２）でエステル交換されうる。当該エステル交換反応では、工程ａ）で用いた第１アルコールＡに相当するエステルの部分を、第２アルコールＢに置換する。当該エステル交換反応は、上記工程ｃ）後、精製工程後に行うことができ、以下の工程：

ｃ１）工程ａ）で形成されたエステルを第２アルコールＢでエステル交換する工程であり、ここで、当該第２アルコールＢは工程ａ）で用いられたアルコールＡとは異なり、第２反応ゾーンにおいて、少なくとも第２アルコールＢとのエステル、分離された第１アルコールＡ及び未反応の第２アルコールＢを含む第２液体生成混合物を得る工程；

ｃ２）第２アルコールＢで形成されたエステルを、残存する第２液体生成混合物から分離し、特に、熱分離及び／又は膜分離により第１アルコールＡから分離し、分離された第１アルコールＡを、工程ａ）から反応ゾーンへ再循環させ、また、未反応のアルコールＢを第２反応ゾーンへ再循環させる工程、を含む。

【００３３】

工程ｃ１）は、実際にエステル交換反応が行われる。すなわち、工程ａ）で実際に結合した第１アルコールＡを分離して、第２アルコールＢを結合させる工程であり、工程ａ）で形成されたエステルを、第１アルコールＡとは異なる第２アルコールＢと反応ゾーン中で反応させる。特に好ましい実施形態では、エステル交換反応に用いられる第２アルコールＢは、工程ａ）で用いられた第１アルコールＡよりも、沸点が高い。好ましくは、第２アルコールＢをエステル交換反応において過剰に添加して、エステル交換反応を促進する。

【００３４】

工程ｃ１）でエステル交換反応に用いられる第２アルコールは、好ましくは、炭素原子が１～５０個であるモノオール若しくはポリオール（２又はそれ以上のＯＨ基）、より好ましくは、炭素原子が１～１５個であるモノオール、特に好ましくは、炭素原子が１～１０個である、２又はそれ以上のモノオール及び／若しくはポリオールの混合物であるが、ただし、工程ａ）で用いられる第１アルコールＡと第２アルコールＢは同一でない。好ましい実施形態では、ポリオールは、ジオール、トリオール又はテトラオール、好ましくは、炭素原子が上記数であるジオール又はトリオールである。工程ａ）の反応に適するアルコールは、メタノール、エタノール、１－プロパノール、１－ブタノール、１－ペンタノール、１－ヘキサノール、２－プロパノール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、３－ペンタノール、２－プロピルヘプタノール、シクロヘキサノール、フェノール、ペンタエリスリトール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール又はそれらの混合物、好ましくはエタノール、１－プロパノール、１－ブタノール、１－ペンタノール、１－ヘキサノール、２－プロパノール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコール、３－ペンタノール、２－プロピルヘプタノールである。

【００３５】

工程ｃ１）におけるエステル交換反応は、好ましくは、酸又は塩基触媒下で行われる。酸としては、ブレンステッド酸又はルイス酸が用いられうる。

【００３６】

工程ｃ１）におけるエステル交換反応に適するブレンステッド酸は、過塩素酸、硫酸、リン酸、メチルホスホン酸又はスルホン酸、例えば、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ｔｅｒｔ－ブタンスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸（ｐＴＳＡ）、２－ヒドロキシプロパン－２－スルホン酸、２，４，６－トリメチレンベンゼンスルホン酸又はドデシルスルホン酸である。用いられるブレンステッド酸は、好ましくは、硫酸又はスルホン酸、より好ましくは、硫酸である。金属又はその化合物としては、例えば、スズ粉末、酸化スズ（ＩＩ）、シュウ酸スズ（ＩＩ）、チタン酸エステル、例えば、テトライソプロピルオルトチタン酸塩又はテトラブチルオルトチタン酸塩、及びジルコニウムエステル、例えば、テトラブチルジルコン酸塩、ナトリウムメトキシド並びにカリウムメトキシドを用いてよい。

【００３７】

工程ｃ１）におけるエステル交換反応に適するルイス酸は、チタン（ＩＶ）イソプロポキシド、Bu_2SnO、ＢｕＳｎ（Ｏ）ＯＨ又はアルミニウムトリフラートである。好ましくは、ルイス酸としてチタン（ＩＶ）イソプロポキシド及びアルミニウムトリフラートを用いる。

【００３８】

工程ｃ１）におけるエステル交換反応に適した塩基は、アルカリ金属、アルカリアルコキシド、アルカリ金属又はアルカリ土類金属のアセテート又は酸化物、又はアルカリ金属又はアルカリ土類金属アルコラート、例えばＮａＥｔＯＨ又はＭｇＥｔＯＨ、アルカリ金属炭酸塩、例えばK_2CO_3又はCs_2CO_3である。しかしながら、塩基性イオン交換体又はＮａＯＨもまた用いられうる。好ましくは、ＮａＥｔＯＨ又はＭｇＥｔＯＨ等のＮａ又はＭｇアルコラートが用いられる。

【００３９】

酸性触媒によるエステル交換反応は、好ましくは６０～２２０℃、より好ましくは１００～２１０℃、特に好ましくは１３０～２００℃で行われる。好ましくは、当該反応の温度は、分離される第１アルコールＡの沸点より高く、それにより、分離される第１アルコールＡを反応混合物から直接分離し、平衡の生成物側へのシフトが促進される。第２アルコールＢは、好ましくは、工程ａ）で形成されたエステルに、好ましくは、有意に過剰に、例えば、３０：１で添加される。

【００４０】

塩基触媒によるエステル交換反応の温度は、好ましくは、２０～１００℃の温度である。

【００４１】

上記エステル交換反応により、少なくとも第２アルコールＢとのエステル、分離した第１アルコールＡ及び未反応の第２アルコールＢを含む第２液体生成混合物が生成する。

【００４２】

工程ｃ１）で形成された第２エステルを、次の工程ｃ２）で残存する第２液体生成混合物から分離する。当該分離は、熱分離、好ましくは蒸留、及び／又は膜分離、特に上記膜材料を用いて行う。適当なプロセス条件は、当業者に公知である。

【００４３】

工程ｃ２）で用いる分離工程、特に蒸留工程では、生成したエステル及び、工程ｃ１）で生成しうる高沸点副生成物等、生成する可能性のある高沸点物質が残存する第２液体生成混合物から分離しうる。本発明による方法は、精製工程、すなわち、熱分離、抽出、結晶化又は膜分離によって存在する高沸点物質からエステルを分離して当該高沸点物質を除去する、工程ｃ）で形成されたエステルを精製する工程を含んでよい。形成されたエステルは、好ましくは熱分離プロセス、より好ましくはさらなる蒸留を用いて精製される。プロセス条件は当業者に公知である。

【００４４】
工程ａ）で製造され、工程ｃ）で浸透液から分離された後、場合によっては、精製されたエステルは、工程ｄ）で加水分解又はけん化される。当該プロセスで用いられる酸性触媒又はけん化剤によりエステル基を開裂し、その結果、カルボン酸又はカルボン酸塩が形成され、工程ａ）のエステル形成で結合したアルコールＡ、又はエステル交換反応で結合したアルコールＢを回収しうる。つまり、けん化により、少なくともカルボン酸又はその塩、アルコールA又はB、及び未反応エステルを含む反応混合物が形成される。
【００４５】
エステル交換反応をせずに、工程ｄ）の加水分解又はけん化で回収されたアルコールＡを、次の工程で得られたアルコール混合物から分離し、第１反応ゾーンに再循環させうる。工程ｄ）の加水分解又はけん化におけるアルコールＢの回収と共にエステル交換反応を行う場合のその後のプロセス工程では、形成されたアルコール混合物から分離され、第２反応ゾーンに再循環されうる。
【００４６】
加水分解は、酸性触媒により、アルコールの脱離とともにエステルがカルボン酸に変換される公知の化学反応である。加水分解の通常の条件は、当業者に公知である。
【００４７】
工程ｄ）の加水分解は、酸性の不均一系又は均一系触媒系の存在下で行われる。公知の均一系触媒系は、酸性化合物、例えば、ブレンステッド酸、特にＨＣｌ、H_2SO_4、リン酸、ｐ－トルエンスルホン酸及び４－ドデシルベンゼンスルホン酸、又はルイス酸、特に$AlCl_3$、$ZnCl_2$、$HfCl_4$・２ＴＨＦ、Ａｌ（ＯＴｆ）$_3$である。公知の不均一系触媒系は、陽イオン交換体、酸性Ｈ－ゼオライト、シリカ及びヘテロポリ酸を有する酸性官能化金属酸化物等の酸性化合物である。適当な不均一系触媒系は、特に、Ａｍｂｅｒｌｙｓｔ（登録商標）１５、Ａｍｂｅｒｌｙｔｅ（登録商標）ＩＲ１２０（Ｈ）、$HClO_4$－SiO_2、３－プロピルスルホン酸官能化シリカ、Ｎａｆｉｏｎ（登録商標）－SiO_2、Ａｃｉｐｌｅｘ（登録商標）－SiO_2、$Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$、Ｈ－ＺＳＭ５、Ｈ－ＺＳＭ－５－Ｃ１８、Ｚ－β－Ｈ－２５、Ｚ－β－Ｈ－３８、Ｚ－β－Ｈ－１５０、Ｚ－β－Ｈ－３６０、Ｚ－Ｙ－Ｈ－６０、Ｚ－Ｙ－Ｈ－８０である。
【００４８】
次の工程ｅ）にて、工程ｄ）で形成されたカルボン酸又はその塩を反応混合物の残りから分離するために、工程ｄ）における加水分解反応混合物は、熱分離、例えば、蒸留、抽出、結晶化、又はさらなる膜分離からなる群から選択される少なくとも１つの分離プロセス工程に移行する。当該分離プロセスは、好ましくは蒸留である。適当なプロセス条件は、当業者に公知である。多段階蒸留もまた行ってよい。
【００４９】
けん化は、塩基性又は酵素性けん化剤によりエステルをアルコールの脱離を伴うカルボン酸塩に変換する公知の化学反応である。けん化の通常も条件は当業者に公知である。
【００５０】
工程ｄ）におけるけん化は、けん化剤の存在下で行われる。公知のけん化剤としては、水酸化カリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム又はアミン化合物等の塩基性化合物があげられる。酵素性けん化剤、特にエステラーゼによるけん化も可能である。
【００５１】
次の工程ｅ）にて、工程ｄ）で形成されたカルボン酸塩を反応混合物の残りの部分から分離するため、工程ｄ）におけるけん化反応混合物は、熱分離、例えば、蒸留、抽出、結晶化、又はさらなる膜分離からなる群から選択される少なくとも１つの分離プロセス工程に移行する。当該分離プロセスは、好ましくは蒸留である。適当なプロセス条件は、当業者に公知である。多段階蒸留もまた行ってよい。
【００５２】
少なくとも１つの分離プロセス工程では、用いられるアルコールＡ及びＢは、さらに除

去され、各々第１又は第２の反応ゾーンに再循環されうる。再循環中、パージストリームを引き出して、例えば、不活性アルカン、アルデヒド、アセタール、エーテル、ケトン又は炭素等の水素化副生成物をプロセスから排出しうる。

【実施例１】

【００５３】

ジイソブテン（ＤｉＢ）の、対応するエステルである３，５，５－トリメチルヘキサン酸メチル（ＴＭＨエステル）への変換と、その後の３，５，５－トリメチルヘキサン酸（ＴＭＨ酸）への加水分解。ジイソブテンは、２つのＣ８異性体である２，４，４－トリメチルペント－１－エン及び２，４，４－トリメチルペント－２－エンからなる混合物であり、その比は約８０：２０である。

【００５４】

Ｂｕｅｃｈｉ社製の２００ｍｌのガラス製オートクレーブを閉じ、アルゴンで１０バールに交互に（３倍）加圧し、次いで過剰圧力を解放して、酸素をチャージした。アルゴン下で、［Ｐｄ（ａｃａｃ）$_2$］（７６．３７ｍｇ；ＤｉＢに基づく０．０６モル％）、１，２－ビス（（ｔｅｒｔ－ブチル（ピリジン－２－イル）ホスファニル）メチル）ベンゼン（２１８ｍｇ；ＤｉＢに基づく０．１２モル％）、ＭｅＯＨ（８４ｍＬ；ＤｉＢに基づく５００モル％）、H_2SO_4（１４７ｍｇ；ＤｉＢに基づく０．３６モル％）、ＤｉＢ（６５．６ｍＬ、０．４１モル）を固定したＳｃｈｌｅｎｋフラスコに秤量した。溶液を接続管及びアルゴン過圧によりオートクレーブに移し、オートクレーブを閉じた。アルゴンを排気した後、ＣＯで１０バールに加圧し、オートクレーブを５００ｒｐｍで撹拌し、油浴で１２０℃（内部温度の調節あり）に加熱した。反応は１０時間後に完了した。冷却し、圧力をベントした後、収率及びｎ／イソ選択性を測定するためにＧＣ分析により試料１ｍＬを採取し、これにイソオクタン１５０μｌを内部標準物質として加えた。ＴＭＨエステルの収率は９９％であった（ｎ／イソ：＞９９）。高沸点副生成物は検出されなかった。

【００５５】

て最初にメタノール及び痕跡量の未反応オレフィンを分別蒸留により除去して、純粋なＴＭＨエステルを得た。加水分解に用いる反応容器は、密閉式の圧力管（ACE Glass Incorporated, ５ｍＬ）である。ＴＭＨエステルである３，５，５－トリメチルヘキサン酸メチル（４３７．５ｍｇ、２．５４ミリモル、５００μＬ）を水（２．４９２ｇ、０．１３８モル、２．５ｍＬ）と共に反応容器に移した。次いで、表１にあげた７５ｍｇ（１７．１重量％）の不均一系触媒系を添加する。反応容器を閉じ、予熱した加熱ブロックに入れる。反応は１００℃で連続攪拌（５５０ｒｐｍ、マグネチックスターラー）して行う。２０時間後、反応を終了し、反応容器を加熱ブロックから取り出し、周囲温度に冷却する。次に、ＧＣによる反応を確認するための試料を調製する。これは、有機相（水及び触媒を含まない生成混合物）０．１ｍｌをＧＣバイアル中で、内部標準としてイソオクタン０．０５ｍｌ及び溶媒としてアセトン１ｍｌと混合して行う。次いで、収率（Ｙ）をＧＣ－ＦＩＤによって決定し、各触媒について表１に示す。

表１：収率（ＴＭＨ酸）の比較

【００５６】

【表１】

触媒	収率　(TMH 酸)
	%
Z-β-H	44
Z-β-H-25	43
Z-β-H-38	69
Z-Y-H-60	48
Z-Y-H-80	50
Z-β-H-150	48

フロントページの続き

(72)発明者　ロベルト　フランケ
ドイツ　４５７７２　マール　ウアーディンガー　シュトラーセ　３
(72)発明者　ディルク　フリダーク
ドイツ　４５７２１　ハルターン・アム・ゼー　アウグストゥスシュトラーセ　１２
(72)発明者　ヨハネス　クノッサラ
ドイツ　４６５１４　シェルムベック　ジーゲルホフ　１２
(72)発明者　マルク　シェーペルテンス
ドイツ　４５６５７　レックリングハウゼン　バイジンガー　ヴェーク　８９
(72)発明者　フレデリク　グルト
ドイツ　４５４７２　ミュールハイム・アン・デア・ルール　フュンター　ホフ　１
Ｆターム(参考) 4H006 AA02　AC46　BA71　BB31　BC10　BD70　BE60　BS10

【外国語明細書】
2020200327000001.pdf