

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5128498号
(P5128498)

(45) 発行日 平成25年1月23日 (2013. 1. 23)

(24) 登録日 平成24年11月9日 (2012. 11. 9)

(51) Int. Cl.		F I	
C O 7 C 51/12	(2006. 01)	C O 7 C	51/12
C O 7 C 53/08	(2006. 01)	C O 7 C	53/08
B O 1 J 31/28	(2006. 01)	B O 1 J	31/28 Z
C O 7 B 61/00	(2006. 01)	C O 7 B	61/00 3 0 0

請求項の数 16 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2008-551848 (P2008-551848)	(73) 特許権者	591001798
(86) (22) 出願日	平成19年1月10日 (2007. 1. 10)		ビービー ケミカルズ リミテッド
(65) 公表番号	特表2009-525270 (P2009-525270A)		B P C H E M I C A L S L I M I T E D
(43) 公表日	平成21年7月9日 (2009. 7. 9)		D
(86) 国際出願番号	PCT/GB2007/000054		イギリス国、ティーダブリュー16 7ビー
(87) 国際公開番号	W02007/085790		ービー、ミドルセックス、サンバリー オン
(87) 国際公開日	平成19年8月2日 (2007. 8. 2)	(74) 代理人	100064012
審査請求日	平成21年12月9日 (2009. 12. 9)		弁理士 浜田 治雄
(31) 優先権主張番号	0601865.9	(72) 発明者	ミラー, アンドリュウ, ジョン
(32) 優先日	平成18年1月30日 (2006. 1. 30)		イギリス国、エイチュー6 7ジェイジー
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		、キングストン アボン ハル、ハル、バ
			ヴァリー ロード 720

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酢酸の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

メタノールおよび/またはその反応性誘導体を、少なくとも1つのカルボニル化反応領域にて一酸化炭素でカルボニル化することによる酢酸の製造方法において、前記カルボニル化反応領域はイリジウムカルボニル化触媒と沃化メチル助触媒と有限濃度の水と酢酸と酢酸メチルと促進剤としてのインジウムおよびレニウムとを含む液体反応組成物を含有することを特徴とする酢酸の製造方法。

【請求項 2】

インジウム促進剤およびレニウム促進剤をそれぞれ液体反応組成物中に「0より大~1.5」：1の促進剤とイリジウムとのモル比にて存在させる請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

イリジウム：インジウム：レニウムのモル比が1：[2~10]：[2~10]の範囲である請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

イリジウム：インジウム：レニウムのモル比が1：[2~5]：[2~5]の範囲である請求項3に記載の方法。

【請求項 5】

液体反応組成物における各促進剤の濃度が8000ppm未満である請求項1~4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

液体反応組成物におけるイリジウムの濃度が100～6000ppmの範囲である請求項1～5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項7】

水を液体反応組成物中に0.1～20重量%の範囲の濃度にて存在させる請求項1～6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項8】

水濃度が1～15重量%の範囲である請求項7に記載の方法。

【請求項9】

水濃度が1～10重量%の範囲である請求項8に記載の方法。

【請求項10】

酢酸メチルを液体反応組成物中に1～70重量%の範囲の濃度にて存在させる請求項1～9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項11】

沃化メチルを液体反応組成物中に1～20重量%の範囲の濃度にて存在させる請求項1～10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】

カルボニル化反応を1～20MPaの範囲の全圧力にて行う請求項1～11のいずれか一項に記載の方法。

【請求項13】

カルボニル化反応を150～220の範囲の温度にて行う請求項1～12のいずれか一項に記載の方法。

【請求項14】

カルボニル化反応を単一のカルボニル化反応帯域にて行う請求項1～13のいずれか一項に記載の方法。

【請求項15】

カルボニル化反応を少なくとも2つのカルボニル化反応帯域にて行う請求項1～13のいずれか一項に記載の方法。

【請求項16】

プロセスを連続プロセスとして行う請求項1～15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】

本発明は酢酸の製造方法、特に促進されたイリジウム触媒の存在下でのメタノールおよび/またはその反応性誘導体のカルボニル化による酢酸の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

イリジウム触媒およびたとえばルテニウムのような促進剤の存在下におけるメタノールのカルボニル化による酢酸の製造が、たとえば欧州特許出願公開第0752406号明細書(特許文献1)、欧州特許出願公開第0849248号明細書(特許文献2)、欧州特許出願公開第0849249号明細書(特許文献3)および欧州特許出願公開第1002785号明細書(特許文献4)に記載されている。

【0003】

欧州特許出願公開第0643034号明細書(特許文献5)は、酢酸、イリジウム触媒、沃化メチル、少なくとも有限濃度の水、酢酸メチルおよびルテニウムとオスミウムとから選択される促進剤と存在下におけるメタノールおよび/またはその反応性誘導体のカルボニル化方法を記載している。

【0004】

欧州特許出願公開第0749948号明細書(特許文献6)は、例えばメタノールのようなアルキルアルコールおよび/またはその反応性誘導体をカルボニル化して、対応のカルボン酸および/またはエステルをイリジウム触媒、アルキルハライド、水および少なく

10

20

30

40

50

とも1種のカドミウム、水銀、亜鉛、ガリウム、インジウムおよびタングステンから選択される促進剤と必要に応じルテニウム、オスミウムおよびレニウムから選択される補助促進剤との存在下に生成させる方法を記載している。

【0005】

【特許文献1】欧州特許出願公開第0752406号明細書

【特許文献2】欧州特許出願公開第0849248号明細書

【特許文献3】欧州特許出願公開第0849249号明細書

【特許文献4】欧州特許出願公開第1002785号明細書

【特許文献5】欧州特許出願公開第0643034号明細書

【特許文献6】欧州特許出願公開第0749948号明細書

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ルテニウムで促進されたイリジウム触媒を用いるカルボニル化方法において、は促進剤の濃度が高いほど反応の速度が大となることが判明した。しかしながら、或る種の条件下では触媒系の沈澱も生じることが判明した。従って、前記欠点が緩和されるイリジウム触媒の促進カルボニル化方法につきニーズが残されている。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、非ルテニウム促進イリジウム触媒系（触媒系はイリジウム、インジウムおよびレニウムから構成される）を用いることにより上記の技術問題を解決する。

20

【0008】

したがって本発明は、少なくとも1つのカルボニル化反応帯域にてメタノールおよび/またはその反応性誘導体を一酸化炭素でカルボニル化することによる酢酸の製造方法につき開示し、前記カルボニル化反応帯域はイリジウムカルボニル化触媒と沃化メチル助触媒と沈澱濃度の水と酢酸と酢酸メチルと促進剤としてのインジウムおよびレニウムとからなる液体反応組成物を含有する。

【0009】

今回、インジウムおよびレニウム促進されたイリジウム触媒系を使用することにより、ルテニウム促進剤の必要性が回避されると共にカルボニル化速度を維持することを突き止めた。更に、本発明の触媒系に関連する環境上の利点も存在する。何故なら、これはルテニウム促進イリジウム触媒系と比較して毒性が減少するからである。

30

【0010】

本発明の方法において、メタノールの適する反応性誘導体は酢酸メチル、ジメチルエーテルおよび沃化メチルを包含する。メタノールとその反応性誘導体との混合物をも、本発明の方法で反応体として使用することができる。エーテルもしくはエステル反応体につき、補助反応体として水が必要とされる。好ましくは、メタノールおよび/または酢酸メチルは反応体として使用される。

【0011】

メタノールおよび/またはその反応性誘導体の少なくとも幾種は酢酸メチルに変換され、カルボン酸生成物もしくは溶剤との反応により液体反応組成物中にて酢酸メチルとして存在する。好ましくは、液体反応組成物における酢酸メチルの濃度は1~70重量%、より好ましくは2~50重量%、特に好ましくは3~35重量%の範囲である。

40

【0012】

例えばメタノール反応体と酢酸生成物とのエステル化反応により液体反応組成物中に水がその場で生成されうる。水をカルボニル化反応帯域に、液体反応組成物の他の成分と一緒に或いは別途に導入することができる。水は反応帯域から抜取られた液体反応組成物の他の成分から分離することができ、液体反応組成物における水の所要濃度を維持すべく調節量にて循環することができる。好ましくは液体反応組成物における水の濃度は0.1~20重量%、より好ましくは1~15重量%、更に一層好ましくは1~10重量%の範囲

50

である。

【0013】

好ましくは、液体反応組成物における沃化メチル助触媒の濃度は1～20重量%、好ましくは2～16重量%の範囲である。

【0014】

液体反応組成物におけるイリジウム触媒は、液体反応組成物中に可溶性である任意のイリジウム含有化合物で構成することができる。イリジウム触媒は液体反応組成物へこの液体反応組成物に溶解する任意適する形態で添加することができ、或いは可溶性型に変換することができる。好ましくはイリジウムは塩素フリー化合物（たとえば酢酸塩）として使用することができ、これらは液体反応組成物成分（たとえば水および/または酢酸）の1種もしくはそれ以上に可溶性であり、従って溶液として反応に添加することができる。液体反応組成物に添加しうる適するイリジウム含有化合物の例は IrCl_3 、 IrI_3 、 IrBr_3 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}]_2$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_4\text{I}_2] \cdot \text{H}^+$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2] \cdot \text{H}^+$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2] \cdot \text{H}^+$ 、 $[\text{Ir}(\text{CH}_3)\text{I}_3(\text{CO})_2] \cdot \text{H}^+$ 、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{IrCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{IrBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ir}_3(\text{CO})_{12}$ 、イリジウム金属、 Ir_2O_3 、 IrO_2 、 $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 、 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 、酢酸イリジウム、 $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{OAc}]$ 、更にヘキサクロロイリジウム酸 $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$ 、好ましくはイリジウムの塩素フリー錯体、たとえば酢酸塩、蔞酸塩およびアセト酢酸塩を包含する。

10

20

【0015】

好ましくは、液体反応組成物におけるイリジウム触媒の濃度は100～6000重量ppmイリジウムの範囲である。

【0016】

液体反応組成物は更にインジウムおよびレニウム促進剤をも含む。促進剤は、カルボニル化反応のための液体反応組成物に対し、この液体反応組成物に溶解する任意適する形態で添加することができ、或いは可溶性型に変換可能である。

【0017】

使用しうる適するインジウム含有化合物の例はインジウムアセチルアセテトネート、酢酸インジウム、 InCl_3 、 InBr_3 、 InI_3 、 InI および $\text{In}(\text{OH})_3$ を包含する。

30

【0018】

促進剤の供給源として使用しうる適するレニウム含有化合物の例は $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 、 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ 、 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ 、 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}$ 、 $\text{ReCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{I}]_2$ 、 $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{I}_2] \cdot \text{H}^+$ および $\text{ReCl}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ を包含する。

【0019】

好ましくは各促進剤は、液体反応組成物および/または酢酸回収段階からカルボニル化反応器にリサイクルされる任意の液体プロセス流に対し溶解度限界までの有効量にて存在する。各促進剤は好適には液体反応組成物中に[0より大～15]:1、たとえば[2～10]:1、たとえば[2～5]:1の範囲の促進剤とイリジウムとのモル比にて存在する。各促進剤は好適には液体反応組成物中に8000ppm未満の濃度にて存在する。

40

【0020】

好適にはイリジウム:インジウム:レニウムのモル比は1:[0より大～15]:[0より大～15]、たとえば1:[2～10]:[2～10]、たとえば1:[2～5]:[2～5]の範囲とすることができる。

【0021】

好ましくはイリジウム、インジウムおよびレニウム含有化合物は、反応を阻害しうるイオン性沃化物（たとえばアルカリもしくはアルカリ土類金属塩または他の金属塩）を現場で供給し或いは発生する不純物を含まない。

50

【 0 0 2 2 】

例えば (a) 腐食金属、特にニッケル、鉄、クロムおよび (b) ホスフィンもしくは窒素含有化合物もしくはリガンド (これは現場で四級化することができる) のようなイオン性汚染物は、液体反応組成物中に最少量に保つべきである。何故なら、これらは液体反応組成物中に I^- を発生することにより反応に際し悪作用を有して反応速度に対し悪作用を有するからである。たとえばモリブデンのような或る種の腐食金属汚染物は I^- の発生を受けることが少ないと判明した。反応速度に悪影響を有する腐食金属は、構造の適する耐腐食性材料を用いることにより最少化することができる。同様に、たとえばアルカリ金属沃化物 (たとえば沃化リチウム) のような汚染物も最少に保つべきである。腐食金属および他のイオン性不純物は、反応組成物または好ましくは触媒リサイクル流を処理する適するイオン交換樹脂床の使用により減少させることができる。好ましくは、イオン性汚染物はこれらが 5 0 0 p p m I^- 、好ましくは 2 5 0 p p m 未満の I^- を液体反応組成物中に発生するような濃度より低く保たれる。

10

【 0 0 2 3 】

カルボニル化反応のための一酸化炭素反応体は実質的に純粋とすることができ、或いはたとえば二酸化炭素、メタン、窒素、貴ガス、水および $C_1 \sim C_4$ パラフィン系炭化水素のような不活性不純物を含有することもできる。一酸化炭素中のかつ水性ガスシフト反応により現場で発生する水素の量は、好ましくはたとえば 1 バール未満のように低く保たれる。何故なら、その存在は水素化生成物の形成をもたらしうるからである。一酸化炭素の分圧は好適には 1 ~ 7 0 バール、好ましくは 1 ~ 3 5 バール、より好ましくは 1 ~ 1 5 バールの範囲である。

20

【 0 0 2 4 】

カルボニル化反応の全圧力は好適には 1 . 0 ~ 2 0 . 0 M p a g (1 0 ~ 2 0 0 b a r g)、好ましくは 1 . 0 ~ 1 0 . 0 M p a g (1 0 ~ 1 0 0 b a r g)、より好ましくは 1 . 5 ~ 5 . 0 M p a g (1 5 ~ 5 0 b a r g) の範囲である。カルボニル化反応温度は好ましくは 1 5 0 ~ 2 2 0 の範囲である。

【 0 0 2 5 】

本発明の方法はバッチ式もしくは連続プロセスとして、好ましくは連続プロセスとして行うことができる。

【 0 0 2 6 】

酢酸生成物はカルボニル化反応帯域から除去することができ、これには液体反応組成物を抜取ると共に 1 つもしくはそれ以上のフラッシュおよび / または分画蒸留段階により液体反応組成物の他の成分 (たとえばイリジウム触媒、インジウムおよびレニウム促進剤、沃化メチル、水および未消費反応体から分離し、前記未消費の反応体をカルボニル化反応帯域にリサイクルして液体反応組成物におけるその濃度を維持することができる。

30

【 0 0 2 7 】

本発明の方法は単一の反応帯域で行うことができ、或いは 2 つもしくはそれ以上の反応帯域にて行うこともできる。2 つもしくはそれ以上の反応帯域を用いる場合、各反応帯域における液体反応組成物および反応条件は同一でも異なってもよい。

【 発明を実施するための最良の形態 】

40

【 0 0 2 8 】

以下、本発明を次の実施例を参照して例示する。

【 0 0 2 9 】

一般的反応方法

全ての実験は、攪拌器と液体注入設備とを装着した 3 0 0 c m ³ のジルコニウムオートクレーブにて行った。このオートクレーブを 3 0 b a r g の最小値に窒素で圧力試験し、次いで 3 b a r g までの一酸化炭素により 3 回フラッシュさせた。酢酸メチルと酢酸と沃化メチルと水と促進剤とよりなる充填物をオートクレーブに入れ、少量の一酸化炭素を充填物の上に入れた。バラスト容器に過剰圧力の一酸化炭素を充填した。

【 0 0 3 0 】

50

オートクレーブを、190 まで攪拌(1500 rpm)しながら加熱した。触媒注入系を酢酸イリジウム溶液(約5%のイリジウム、26%の水、62.7%の酢酸)および酢酸で処理し、更に一酸化炭素を注入してオートクレーブ圧力を28 bargにした。

【0031】

反応速度を、バラスト容器からの一酸化炭素圧力の低下により監視した。オートクレーブを190 の一定温度および28 bargの圧力に反応全体にわたり維持した。バラスト容器からの一酸化炭素の吸収が止まった後、オートクレーブをガス供給部から分離すると共に冷却した。冷却の後、ガス分析試料を採取し、オートクレーブを排気した。液体成分を放出させ、公知の確立したガスクロマトグラフィー法により液体副生物につき分析した。検出された成分を外部標準に対する成分ピークの積分により計量し、1,000,000重量部(ppm)として現した。各カルボニル化実験にて得られた主生成物は酢酸であった。

10

【0032】

反応試験における或る点のガス吸収の速度を使用してカルボニル化速度を計算し、これは特定反応組成物(冷脱ガス容積に基づく全反応器組成)における毎時の冷脱ガス反応器組成物(モル/リットル/h)の1リットル当たりに消費された反応体のモル数として計算した。

【0033】

酢酸メチル濃度は反応の過程で出発組成から計算し、その際酢酸メチルの1モルが消費一酸化炭素の各モル毎に消費されると推定した。オートクレーブのヘッドスペースにおける有機成分につき許容度は設けなかった。ガスクロマトグラフィーによりガス副生物を分析し、その結果をメタンに関する酢酸メチルの消費およびCO₂につきCOの消費に基づき選択率%として計算した。

20

【0034】

実施例

実験 A

ベースライン実験を、酢酸イリジウム溶液と酢酸ルテニウム溶液(5%のルテニウム、18%の水および7.2%の酢酸)とが充填されたオートクレーブで行った。オートクレーブに充填された各成分の量を下表1に示す。1.2%酢酸メチルの計算反応組成における反応の速度を表2に示す。

30

【0035】

実験 B

オートクレーブに、ルテニウム溶液の代わりに酢酸インジウム溶液を充填した以外は実験Aを反復した。オートクレーブに充填した各量を表1に示すと共に、実験の結果を表2に示す。

【0036】

実験 C

オートクレーブに、ルテニウム溶液の代わりにジレニウムデコカルボニル溶液を充填した以外は実験Aを反復した。オートクレーブに充填した各量を表1に示し、実験の結果を表2に示す。

40

【0037】

実施例 1 および 2

オートクレーブに、ルテニウム溶液の代わりに酢酸インジウム溶液とジレニウムデコカルボニル溶液とを充填した以外は実験Aを反復した。

【0038】

オートクレーブに充填した量を表1に示し、実験の結果を表2に示す。

【0039】

表2における結果は、インジウムとルテニウムとの組み合わせがカルボニル化速度への悪影響なしにイリジウム触媒メタノールカルボニル化プロセスを促進することを示す。

【0040】

50

【表 1】

表1：オートクレーブ充填物

実験	触媒系 (モル比)	I r 酢酸 塩 (g)	R u 酢酸 塩 (g)	I n 酢酸 塩 (g)	ジレ ニウ ムデ カコ ルポ ル (g)	酢酸 メチ ル (g)	水 (g)	沃化 メチ ル (g)	酢酸 (g)
実験 A	I r / R u (1:2)	6.6	6.87	0	0	48.0	12.64	13.33	65.28
実験 B	I r / I n (1:2)	6.6	0	1.02	0	48.0	13.8	14.81	64.7
実験 C	I r / R e (1:2)	6.6	0	0	1.14	48.0	13.8	15.78	64.7
実施 例1	I r / I n / R e (1:3:3)	6.6	0	1.53	1.70	48.0	13.8	19.21	60.65
実施 例2	I r / I n / R e (1:2:2)	6.6	0	1.01	1.14	48.0	13.8	17.77	52.7

10

20

【0041】

【表 2】

表2：速度および副生物データ

実験	12重量%のMeOAc における速度 モル/l/h	プロピオン酸 (ppm)	メタン 選択率 %	CO ₂ 選択率 %
実験A	19	400	1.5	1.0
実験B	14.8	640	1.5	2.4
実験C	10.0	420	0.6	1.3
実施例1	19	550	2.3	1.0
実施例2	18.5	560	1.0	1.8

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 ペイン, マーク, ジョン
イギリス国、アールジー9 1ユーアール、オックスフォードシャー、ヘンリー - オン - テムズ、
デューク ストリート 25ビー

審査官 井上 千弥子

(56)参考文献 特開平09 - 002992 (JP, A)
特表2005 - 539075 (JP, A)
特表2005 - 526131 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C 51/00-53/08