

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6657086号  
(P6657086)

(45) 発行日 令和2年3月4日(2020.3.4)

(24) 登録日 令和2年2月7日(2020.2.7)

(51) Int.Cl.		F I
<b>C O 7 C 45/50</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 C 45/50
<b>C O 7 C 47/02</b>	<b>(2006.01)</b>	C O 7 C 47/02

請求項の数 11 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2016-532322 (P2016-532322)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成26年7月30日 (2014.7.30)		ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア
(65) 公表番号	特表2016-529247 (P2016-529247A)		ア
(43) 公表日	平成28年9月23日 (2016.9.23)		B A S F S E
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/066372		ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴ
(87) 国際公開番号	W02015/018710		イヒスハーフェン・アム・ライン カール
(87) 国際公開日	平成27年2月12日 (2015.2.12)		ーボッシュェーシュトラッセ 38
審査請求日	平成29年7月28日 (2017.7.28)		C a r l - B o s c h - S t r a s s e
(31) 優先権主張番号	13179688.0		38, 67056 Ludwigsha
(32) 優先日	平成25年8月8日 (2013.8.8)		f e n a m R h e i n, G e r m a
(33) 優先権主張国・地域又は機関	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100114890
			弁理士 アイゼル・フェリックス＝ライ
			ンハルト
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィンの高圧ヒドロホルミル化のための反応器中のコバルト付着物を除去する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

コバルト触媒を用いたオレフィンの高圧ヒドロホルミル化のための反応器中のコバルト付着物を、硝酸水溶液による処理によって除去する方法であって、ここで、前記反応器に硝酸水溶液を少なくとも部分的に入れ、前記硝酸水溶液の酸濃度及び/又はコバルトイオン濃度を処理中に測定し、前記酸濃度及び/又は前記コバルトイオン濃度の経時的な変化が所定の限界値を下回る場合に、前記硝酸水溶液の温度を高め、前記コバルト付着物の前記硝酸水溶液中への溶解に伴って発生する窒素酸化物含有オフガスを、分子状酸素を含有するガスと合一し、かつ前記オフガスを洗浄塔中で、水又はアルカリ性水溶液である水性液体に少なくとも部分的に吸収させる、前記方法。

【請求項 2】

前記水性液体を、洗浄塔中で前記オフガスと反対方向に導き、分子状酸素を含有するガスを、前記オフガス中に及び/又は前記洗浄塔内に導入する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記硝酸水溶液を前記処理の間にわたり前記反応器中で循環させる、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記硝酸水溶液を、前記酸濃度が 1 l 当たり HNO<sub>3</sub> 2.5 g を下回る及び/又は前記コバルトイオン濃度が 1 l 当たり 8.5 g を上回るとすぐ前記反応器から排出する、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の方法。

10

20

## 【請求項 5】

前記硝酸水溶液の温度を、10～40 の範囲の当初温度から60～80 の範囲の最終温度に高める、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 6】

前記反応器の外側で運ばれる前記硝酸水溶液の流を加熱する、請求項 3 から 5 までのいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 7】

前記コバルト付着物の除去を完了するために、前記反応器を硝酸水溶液による前記処理後にウォータージェットで洗浄する、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 8】

前記反応器を、硝酸水溶液による前記処理後に水又は水蒸気でフラッシングする、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の方法。

## 【請求項 9】

前記排出された硝酸水溶液からコバルトを回収する、請求項 4 に記載の方法。

## 【請求項 10】

前記排出された硝酸水溶液から、水酸化物イオン及びノ又は酸化物イオンを含有するコバルト塩を沈殿させ、前記コバルト塩を分離し、かつ前記コバルト塩を酢酸と反応させて酢酸コバルト溶液を生ぜしめる、請求項 9 に記載の方法。

## 【請求項 11】

酸濃度の経時的な変化の限界値が  $\text{HNO}_3$   $1 \text{ g l}^{-1} \text{ h}^{-1}$  (リットル毎時) であり、及びノ又はコバルトイオン濃度の経時的な変化の限界値が  $0.5 \text{ g l}^{-1} \text{ h}^{-1}$  (リットル毎時) である、請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

コバルト触媒を用いた高圧ヒドロホルミル化は、比較的高度に分岐したアルコールを比較的高度に分岐したオレフィンから製造する際の、例えばイソノナノールをイソオクテンから製造する際の重要な方法工程である。

## 【0002】

コバルト触媒を用いた高圧ヒドロホルミル化に際しては、一酸化炭素と水素とが、 $\text{HCo}(\text{CO})_4$  として均一触媒作用する触媒金属のコバルトの存在下で、オレフィンの  $\text{C}=\text{C}$  二重結合に付加され、その際にアルデヒドが形成される。アルデヒドは、オレフィンと比べて炭素原子を 1 個多く有する。この反応は、一般的には反応器中で  $120 \sim 240$  の温度にて  $150 \sim 400 \text{ bar}$  の合成ガス圧力下に行われる。

## 【0003】

コバルト触媒を用いた高圧ヒドロホルミル化のために、ヒドロホルミル化生成物と一緒に反応器から出てくる触媒をヒドロホルミル化生成物から分離し、かつヒドロホルミル化反応に返送することを可能にする多段階のプロセスが開発されていた。かかるプロセスは、前カルボニル化、触媒抽出、オレフィンヒドロホルミル化及びコバルト回収の 4 つの方法段階を含み得る。

## 【0004】

前カルボニル化に際しては、例えばギ酸コバルト又は酢酸コバルトを含有するコバルト塩水溶液から出発して、一酸化炭素と水素との反応によって、ヒドロホルミル化のために必要とされる触媒  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  が製造される。触媒抽出に際しては、第一の方法段階で製造された触媒が、有機相によって、好ましくはヒドロホルミル化されるべきオレフィンによって、水相から抽出される。相分離後に、触媒で負荷された有機相がオレフィンヒドロホルミル化に供給される。コバルト回収に際しては、反応器出口の有機相から、ギ酸又は酢酸を含有してよいプロセス水の存在下で、酸素又は空気による処理によってコバルトカルボニル錯体が取り除かれる。その際、触媒は酸化により破壊され、かつ得られたコバルト塩は水相に逆抽出される。コバルト回収から得られたコバルト塩水溶液は、第一の

10

20

30

40

50

方法段階の前カルボニル化に返送される。前カルボニル化、触媒抽出及びオレフィンヒドロホルミル化は、ヒドロホルミル化反応器中で単段プロセスの形においても実施され得る。

【0005】

$\text{HCo}(\text{CO})_4$ が、ヒドロホルミル化反応器中で高い温度が支配的な場合、COが高い分圧の場合に限って安定であることは知られている (New Synthesis with Carbon Monoxide, J. Falbe, Springer Verlag 1980, page 17, Fig. 1.9を参照されたい)。反応器中には、一般に平均以下の強さで混合されるゾーンが形成される。殊に、混合の強さがより劣るゾーン内では、そこで $\text{HCo}(\text{CO})_4$ が分解するように、温度を高めてよく、及び/又はCOの分圧を下げてよい。分解の結果、金属コバルトが沈殿し、それによってコバルト付着物が発生する。コバルト付着物により、反応器中での混合がより不十分なものになる可能性がある。また混合がより不十分だと、コバルト付着物の形成を更に助長することになる。最終的には、反応器中での混合が衰えることにより、ヒドロホルミル化生成物の収率が低下することになる。

10

【0006】

コバルト付着物の機械的な除去は、例えば、反応器の蓋を開けた状態で高圧ウォータージェットを用いながら可能である。しかしながら、反応器の蓋を開け、続けて気密性に再密閉するには、大いに技術的労力が掛かる。

【0007】

EP0024761A1からは、ヒドロホルミル化反応器の内壁に形成される遷移金属付着物が、腐食性液体、例えば硝酸水溶液による洗浄によって除去され得ることが知られている。

20

【0008】

硝酸水溶液は、反応器の蓋を開けずに反応器中に導入され得る。それは、開口部、例えばパイプ部 (Rohrstutzen) を通して反応器中に導入され得る。硝酸水溶液によってコバルト付着物を溶解すると、窒素酸化物含有オフガスが形成される。

【0009】

本発明の課題は、窒素酸化物含有オフガスの放出が制御された形で進み、かつ用いられる硝酸の酸容量を大幅に生かす、ヒドロホルミル化反応器からコバルト付着物を硝酸水溶液によって除去する方法を提供することであった。

30

【0010】

この課題は、コバルト触媒を用いたオレフィンの高圧ヒドロホルミル化のための反応器中のコバルト付着物を、硝酸水溶液を用いた処理により除去する方法であって、反応器に硝酸水溶液を少なくとも部分的に入れ、かつ硝酸水溶液の温度を処理の間にわたり高める、方法によって解決される。

【0011】

硝酸水溶液を作用させると、コバルト付着物の溶解に伴って、元素状コバルトは、硝酸水溶液によく溶けるコバルト(II)化合物へと酸化される。硝酸は、窒素酸化物含有オフガスを放出しながら還元される。それに従って、その場合に硝酸濃度は、処理の間にわたり連続的に減少し、かつコバルトイオン濃度は連続的に増加する。本発明によれば、硝酸濃度が低下したときに十分な反応速度を維持するために、温度を、処理の間にわたり高める。

40

【0012】

それに従って、制御した形で温度を高めることで、一定の反応速度、ひいては形成された窒素酸化物含有オフガスの均一な流も生むことができる。窒素酸化物含有オフガスの均一な流により、当該窒素酸化物含有オフガスを、それが大気中に入り得ることがないよう処理し易くなる。本発明により有利な実施形態においては、酸濃度及び/又はコバルトイオン濃度の経時的な変化が反応速度の減少を示す場合、硝酸水溶液の温度を処理の間にわたり高める。このようにして、窒素酸化物含有オフガスの均一な流を生むことができる。

【0013】

50

本方法の有利な実施形態においては、硝酸水溶液の温度は、10～40 の範囲の当初温度から60～80、有利には70～80、特に有利には75～80 の範囲の最終温度にまで高める。硝酸水溶液の沸騰を妨げるために、硝酸水溶液の温度を処理の間をわたり、好ましくは80 を超えない形で高める。硝酸水溶液は、当初温度で、好ましくは周囲温度で反応器中に導入される。まず、処理は、好ましくは熱を活発に供給することなく行われる。引き続き、温度を、段階的に又は連続的に60～80 の範囲の最終温度に高める。有利には、この温度は、最終温度に達するまで、段階的に6～40、有利には8～30、特に有利には10～25 だけ高める。温度の上昇は、熱を活発に供給することによって行われる。

【0014】

高圧ヒドロホルミル化のために適した耐圧反応装置は、当業者に知られている。当該反応装置に含まれるのは、気液反应用の一般的に慣用されている反応器、例えば管型反応器、攪拌槽、気体循環反応器、気泡塔などであり、これらは、場合により内部構造物によって更にいくつかの部分に分けられていてよい。適しているのは、例えば、場合により同軸の管状の内部構造物が備わっている縦型の高圧気泡塔反応器である。フランジ付きの蓋を有しかつ少なくとも2つの開口部を有する高圧管（例えばDE1938102を参照されたい）が、反応器として、典型的には使用される。開口部は、好ましくはパイプ部の形状で現れており、出発材料及び触媒の導入並びに生成物の導出に用いられる。反応器の壁は、耐圧鋼から成り、かつステンレス鋼（V2A又はV4A）製のライニングが備わっている。

【0015】

本発明による方法によって、反応器の蓋は開ける必要がなく、それというのも、硝酸水溶液は、反応器の蓋が閉じられた状態で、他の開口部を通して反応器中に導入され得るからである。開口部は、好ましくは、出発材料及び触媒を導入するための開口部であり、また生成物を導出するための開口部でもある。好ましくは、これらの開口部は、開けやすいパイプ部である。これは、例えば高圧ウォータージェットによるコバルト付着物の機械的な除去と比べて、反応器の蓋を開け、続けて気密性に再密閉する際の多大な技術的労力が省かれるという利点をもたらす。

【0016】

窒素酸化物含有オフガスを、それが大気中に入り得ることがないように処理することが有利である。1つの実施形態においては、コバルト付着物の硝酸水溶液中での溶解に伴って発生する窒素酸化物含有オフガスを、分子状酸素を含有するガスと合一し、かつオフガスを水性液体に少なくとも部分的に吸収させる。水性液体は、例えば、水そのもの又はアルカリ性水溶液、有利には水酸化ナトリウム水溶液である。オフガスの吸収は、好ましくは10～50 の温度で行われる。

【0017】

適切には、水性液体を、洗浄塔中でオフガスと反対方向に導き、かつ分子状酸素を含有するガスを、オフガス中に及び/又は洗浄塔内に導入する。洗浄塔は、有利には充填塔である。好ましくは、塔は、不規則充填材の層（Schuettung）を含有し、ここで、層の下方にオフガスを導入し、かつ層の上方に水性液体を送り込む。有利には、層は、ステンレス鋼製のポールリングを含む。不規則充填材の層は、オフガスと、水性液体と、場合により分子状酸素を含有するガスとの接触を強める。

【0018】

窒素酸化物含有オフガスは、高い割合のNOを含有し、これはNO<sub>2</sub>より水溶性に乏しい。窒素酸化物含有オフガスを、分子状酸素を含有するガスと合一することによって、NOの少なくとも一部が、水溶性がより良好なNO<sub>2</sub>へと酸化される。生じる酸化度は、好ましくは少なくとも50%、例えば50～60%である。酸化度は、NO + NO<sub>2</sub>の全体積に対するNO<sub>2</sub>の体積割合として定義される。分子状酸素を含有するガスとして、好ましくは空気を使用する。

【0019】

分子状酸素を含有するガスは、好ましくは同様に層の下方に導入されるか又は塔の上流で窒素酸化物含有オフガスと混合される。混合は、好ましくは、所望の酸化度が達成されるのに十分な滞留時間がもたらされるような条件下で行われる（反応速度論に関する資料；M.Bodenstein: Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Stickoxyd und Sauerstoff, Z. f. Elektroch. 24, p. 184, 1918）。これは、例えば、分子状酸素を含有するガスを、窒素酸化物含有オフガスが低い流速で貫流する管又は容器中で混ぜることによって達成され得る。

【0020】

水によるオフガスの処理に際して生じる廃水は、有利には廃水処理に送る。

【0021】

反応器に、硝酸水溶液が少なくとも部分的に入れられる。有利には、硝酸水溶液を処理の間にわたり反応器中で循環させる。循環させることによって、硝酸が混ぜ合わされ、かつ濃度勾配の回避によって、付着物の溶解速度が高められる。反応器中に存在する硝酸水溶液は、これが平均して少なくとも3時間毎に、好ましくは2時間毎に、有利には1時間毎に交換される速さで循環させられる（つまり、 $10\text{ m}^3$ の硝酸水溶液の場合、有利には $10\text{ m}^3/\text{h}$ で循環させられる）。好ましくは、循環時に硝酸水溶液を加熱し、その際、反応器の外側で運ばれる硝酸水溶液の流を加熱する。熱は、有利には、熱交換器又は電気加熱により供給する。

【0022】

選択的に、反応器の内部冷却システムを、硝酸水溶液の加熱のために利用してもよい。内部冷却システムは、製造運転中に反応熱を除去するために用いられる。一般に、反応器の中身が内部冷却システムにより加熱もされ得るよう設計されている。

【0023】

適切な実施形態においては、硝酸の流は、反応器の下端で抜き出されて、反応器の上端で再び送り込まれる。有利には、抜き出された硝酸を送り込むためにポンプを用いる。好ましくは、反応器中において硝酸の液面の上方にあるコバルト付着物を、可能な限り完全に硝酸水溶液で湿らせるように再び送り込む。好ましくは、硝酸水溶液は、ポンプに入れる前に、固形分、例えば分離した粒子状の付着物がポンプ内に入ることを防止するフィルターに通す。有利な実施形態においては、反応器に硝酸水溶液が最大70%で、有利には最大60%で、特に有利には最大50%で入れられる。好ましくは、反応器に硝酸水溶液が少なくとも1%で、有利には少なくとも5%で、特に有利には少なくとも10%で入れられる。

【0024】

選択的な実施形態においては、反応器に硝酸水溶液が完全に入れられ、その際、溢れ出る硝酸を受け止めるためにオーバーフロー容器を利用する。有利には、後反応器又は加圧分離器をオーバーフロー容器として用いる。オーバーフロー容器から硝酸を導出し、これを反応器中に返送する。この実施形態においては、有利には硝酸の返送は、反応器の下端でこれを導入することによって行う。有利には、硝酸を返送するためにポンプを用いる。好ましくは、硝酸水溶液は、ポンプに入れる前に、固形分がポンプ内に入ることを防止するフィルターに通す。

【0025】

最初に用いられる硝酸水溶液の濃度は、好ましくは、1 l 当たり  $\text{HNO}_3$  100 ~ 200 g の範囲にある。

【0026】

本発明による方法においては、完全に又は部分的に消耗された硝酸水溶液が形成される。消耗された硝酸水溶液の酸含有量は、更なるコバルト付着物を有意な反応速度で溶解するのに十分ではない。硝酸水溶液は、硝酸の濃度が1 l 当たり  $\text{HNO}_3$  25 g を下回ると一般に消費されている。部分的に消耗された硝酸水溶液の酸含有量は、更なるコバルト付着物を有意な反応速度で溶解するのに十分である。硝酸水溶液は、硝酸の濃度が、最初に用いられる硝酸の濃度を下回っておりかつ1 l あたり  $\text{HNO}_3$  25 g を上回っていると、

10

20

30

40

50

一般に部分的に消耗されている。部分的に消耗された硝酸水溶液は、後の時点で改めて硝酸水溶液として本発明による方法において用いるために、保管され得る。

【0027】

本方法の有利な実施形態においては、硝酸水溶液の酸濃度及び/又はコバルトイオン濃度は処理中に測定する。酸濃度は、有利には酸塩基滴定によって又はpHセンサによって測定する。コバルトイオン濃度は、有利には錯滴定によって測定する。酸濃度及び/又はコバルトイオン濃度の経時的な変化は、処理中の異なる時点で実施する測定からわかる。好ましくは、測定は、10～300分、有利には20～180分、特に有利には30～120分の間隔で実施する。

【0028】

有利には、硝酸水溶液の温度は、酸濃度及び/又はコバルトイオン濃度の経時的な変化が所定の限界値を下回ったら高める。硝酸水溶液の温度は、酸濃度の経時的な変化が $\text{HNO}_3$   $1 \text{ g l}^{-1} \text{ h}^{-1}$  (リットル毎時)の限界値より下がったら直ぐに高めてよい。硝酸水溶液の温度は、コバルトイオン濃度の経時的な変化が $0.5 \text{ g l}^{-1} \text{ h}^{-1}$  (リットル毎時)の限界値より下がったら高めてよい。有利には、温度は、最終温度に達するまで、段階的に6～40、有利には8～30、特に有利には10～25だけ高める。温度の上昇は、熱を活発に供給することによって行われる。本方法の有利な実施形態においては、硝酸水溶液の温度は、10～40の範囲の当初温度から60～80、有利には70～80、特に有利には75～80の範囲の最終温度に高める。

【0029】

酸濃度が所定の限界値を下回る及び/又はコバルトイオン濃度が所定の限界値を上回るとすぐに、硝酸は消耗される。消耗された硝酸水溶液は、反応器から排出される。消耗された硝酸水溶液は、有利には、硝酸濃度が1 l当たり $\text{HNO}_3$  25 gを下回る及び/又はコバルトイオン濃度が1 l当たり85 gを上回るとすぐに反応器から排出する。1 l当たり85 gのコバルトイオン濃度より高いと、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ の溶解限度を越える可能性がある。

【0030】

消耗された硝酸水溶液が反応器から放出されるときに、コバルト付着物がまだ完全に除去されていない場合に、好ましくは、反応器に新たな硝酸水溶液が入れられ、この方法が繰り返される。

【0031】

最も高い温度で硝酸水溶液の酸濃度が所定の限界値を上回っており、ほかに酸濃度及び/又はコバルトイオン濃度の経時的な変化が所定の限界値より下がる場合、コバルト付着物は実質的に除去されていると推定され得る。

【0032】

有利には、硝酸水溶液は、溶解されるべきコバルト付着物に対して化学量論的過剰量で用いる。好ましくは、コバルト1モルにつき、 $\text{HNO}_3$ として計算して、少なくとも3モル、殊に少なくとも5モル、特に有利には少なくとも8モル、極めて有利には少なくとも10モルの利用可能な硝酸を用いる。付着したコバルトの量は、方法パラメータ、例えば前述の製造運転の期間及び温度を手がかりにするか、又は前述の製造運転中に補充されるコバルト量から見積もることができる。“利用可能な硝酸”とは、上で定義した25 g/lの消耗濃度限界より高い濃度で利用可能である硝酸水溶液の概念上の割合に関するものである。それに応じて、1 l当たり100 gの $\text{HNO}_3$ を有する硝酸水溶液は、 $(100 - 25) = 75 \text{ g/l}$ の利用可能な硝酸を含んでいた。用いられる硝酸水溶液の体積(及び $\text{HNO}_3$ の分子量)を手がかりにして、利用可能な硝酸の物質質量(モル値)を決定することができる。本発明による処理が、例えば、まず部分的に消耗された硝酸水溶液を用い、消耗されたらすぐに排出し、かつ新たな硝酸水溶液と交換する複数の工程で実施される場合、個々の工程の寄与が、利用可能な硝酸量の計算に入れられる。

【0033】

一般的には、コバルト触媒を用いたヒドロホルミル化反応は、硝酸水溶液による本発明

10

20

30

40

50

に従った処理用の反応器を準備するために中断する。この場合、反応器を、好ましくは圧力を減らし、反応器中に存在する反応混合物を排出する。この場合、流出せず、かつ、有機化合物、例えばオレフィン及びノ又はアルデヒドを含む反応混合物の残留物が、反応器中に留まる。有利には、残留物は、反応器を水又は水蒸気でフラッシングすることによって、硝酸水溶液による本発明に従った処理前に除去する。

【0034】

本方法の実施形態においては、コバルト付着物の除去を完了するために、反応器を硝酸水溶液による処理後にウォータージェットで洗浄する。付着したコバルトが炭素と混ざった場合、又はコバルトが比較的大きなアグロメレートとなって付着した場合、硝酸水溶液による処理後に、ウォータージェット、好ましくは高圧ウォータージェットによる処理が、付着物の除去を完了するために必要となる可能性がある。硝酸水溶液による処理後に反応器中にとどまる付着物を除去するために、ウォータージェットを、開けやすい開口部、例えばパイプ部を通して反応器中に導入するので十分である。したがって、この実施形態においても、反応器を開けずに方法を実施し、それによって、反応器の蓋を開け、続けて気密性に再密閉する際の多大な技術的労力が不要になる。

10

【0035】

高圧ウォータージェットは、2～500 bar（絶対圧）の圧力をかけることによって作り出されるウォータージェットである。

【0036】

硝酸水溶液の排出後に反応器中にとどまる残留物は、水又は水蒸気によってほぼ完全に除去することができる。本方法の有利な実施形態においては、硝酸水溶液による処理を実施した後に、反応器を水又は水蒸気でフラッシングする。反応器中にとどまる残留物は、後続のヒドロホルミル化プロセスを妨げない。それによって、洗浄運転（コバルト付着物の除去）と製造運転（ヒドロホルミル化プロセス）との間で必要とされる労力は僅かなものに過ぎない。

20

【0037】

本発明による温度管理によって、硝酸水溶液の酸濃度が低下しかつ硝酸水溶液中のコバルトイオン濃度が上昇する場合であっても、コバルト付着物の酸化が起こらなくなることはない。したがって、本発明による方法においては、部分的に消耗された硝酸水溶液が場合により繰り返し使用された後に、1 l当たり85 gまでの高いコバルトイオン濃度を有する消耗された硝酸水溶液が発生する。この硝酸水溶液からコバルトは容易く回収することができる。それに応じて、消耗された硝酸水溶液からコバルトを回収する本方法の実施形態が特に有利である。

30

【0038】

有利には、発生する消耗された硝酸水溶液から、水酸化物イオン及びノ又は酸化物イオンを含有するコバルト塩を沈殿させ、コバルト塩を分離し、かつコバルト塩を酢酸と反応させて酢酸コバルト溶液を生ぜしめる。特に有利には、消耗された硝酸水溶液を、それに含まれている固形分を分離するためにまず濾過し、かつ濾液を水酸化ナトリウム溶液で中和するか又は僅かに塩基性に調節し、その際にコバルトが水酸化コバルト水和物として沈殿する。沈殿した水酸化コバルト水和物を濾別し、かつこれをフィルタープレスにより乾燥させる。濾過ケーキを、酢酸を添加することによって再び酢酸コバルト溶液に変換する。発生する消耗された硝酸水溶液中でのコバルトイオン濃度が可能な限り高いと好ましい。

40

【0039】

好ましくは、回収された酢酸コバルトを、再びヒドロホルミル化法において用いる。

【0040】

例1

1.5 mの内径及び1.8 mの内り高さを有するヒドロホルミル化反応器を完全に空にし、引き続き高温水を何度か注入し、そして再び空にすることで、有機材料の残分を実質的に除去した。反応器に、コバルト64 g/lを含みかつ20 の温度を有する硝酸水溶

50

液  $10 \text{ m}^3$  ( $65 \text{ g}$  の  $\text{HNO}_3 / \text{l}$ ) を注入した。引き続き、硝酸を反応器の底部でポンプを使って抜き出し、かつ上部で再び反応器中に加える。このようにして、約  $8 \text{ m}^3 / \text{h}$  でポンプ循環させた。

【0041】

発生するオフガスを、 $20 \text{ Nm}^3 / \text{h}$  の空気と一緒に、 $350 \text{ mm}$  の内径、 $5000 \text{ m}$  の内のり高さ及び  $2500 \text{ mm}$  の高さを有する  $25 \text{ mm}$  サイズのポールリング層を有する塔内に下から通した。塔に  $5 \text{ m}^3 / \text{h}$  の水を上から供給した。発生する廃水を、廃水精製プラントに供給した。

【0042】

硝酸水溶液を、反応器中でまず  $35$  の温度に加熱した。10時間以内に、硝酸水溶液の濃度は  $26 \text{ g} / \text{l}$  に下がり、かつコバルトイオン濃度は  $72 \text{ g} / \text{l}$  に上がった。コバルトイオン濃度が2時間にわたり変化しなくなった後に、溶液を排出した。

10

【0043】

反応器を、流出する水が中性になるまで、脱イオン水でフラッシングした。

【0044】

例2

$1 \text{ m}$  の内径及び  $18 \text{ m}$  の内のり高さを有するヒドロホルミル化反応器を完全に空にし、引き続き高温水を何度か注入し、そして再び空にすることで、有機材料の残分を実質的に除去した。反応器に、コバルト  $29 \text{ g} / \text{l}$  を含みかつ  $20$  の温度を有する硝酸水溶液  $20 \text{ m}^3$  ( $161 \text{ g}$  の  $\text{HNO}_3 / \text{l}$ ) を注入し、その際、硝酸の一部が後反応器中に溢流した。引き続き、硝酸を後反応器の底部でポンプを使って抜き出し、反応器の下部に返送した。このようにして、約  $8 \text{ m}^3 / \text{h}$  でポンプ循環させた。

20

【0045】

発生するオフガスを、 $20 \text{ Nm}^3 / \text{h}$  の空気と一緒に、 $350 \text{ mm}$  の内径、 $5000 \text{ m}$  の内のり高さ及び  $2500 \text{ mm}$  の高さを有する  $25 \text{ mm}$  サイズのポールリング層を有する塔内に下から通した。塔に  $5 \text{ m}^3 / \text{h}$  の水を上から供給した。発生する廃水を、廃水精製プラントに供給した。

【0046】

硝酸水溶液を、反応器中でまず  $50$  の温度に加熱した。24時間以内に、酸濃度は  $120 \text{ g} / \text{l}$  に減少し、かつコバルトイオン濃度は  $40 \text{ g} / \text{l}$  に上昇した。更に18時間後、酸濃度は  $107 \text{ g} / \text{l}$  に下がり、それから3時間にわたってもはや変化しなかった。温度を  $70$  に高めた後、酸濃度は12時間以内に  $93 \text{ g} / \text{l}$  に下がり、かつコバルトイオン濃度は  $45 \text{ g} / \text{l}$  に上昇した。濃度が2回の測定で6時間にわたりもはや変化しなくなった後に、溶液を排出した。

30

【0047】

反応器を、流出する凝縮液が中性になるまで、凝縮液でフラッシングした。

【0048】

例3

$1.5 \text{ m}$  の内径及び  $18 \text{ m}$  の内のり高さを有するヒドロホルミル化反応器を、 $20\%$  の硝酸  $10 \text{ m}^3$  を用いることによって洗浄した。洗浄が首尾よく行われていることをモニタリングするために、反応器中での内部循環時間を放射性トレーサー (radioaktive Stossmarkierung) によって測定した。指示薬として、ナトリウムの同位体  $^{24}\text{Na}$  を使用した。

40

【0049】

測定は、2つの運転状態において実施し、一方の測定はコバルト付着物の除去前に、もう一方の測定は洗浄後に実施した。差し込み管において上向きに流れる指示薬の速度は、洗浄前に  $25 \text{ cm} / \text{秒}$  であることがわかり、洗浄後に  $41 \text{ cm} / \text{秒}$  に達した。

## フロントページの続き

- (74)代理人 100156812  
弁理士 篠 良一
- (74)代理人 100116403  
弁理士 前川 純一
- (74)代理人 100135633  
弁理士 二宮 浩康
- (74)代理人 100162880  
弁理士 上島 類
- (72)発明者 イェンス ルドルフ  
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフェン カール - ボッシュ - シュトラーセ 38
- (72)発明者 ライナー パップ  
ドイツ連邦共和国 シュパイアー シュヴェアトシュトラーセ 39

審査官 鈴木 雅雄

- (56)参考文献 特公昭50-031858(JP, B1)  
特開昭55-085534(JP, A)  
特表2008-544971(JP, A)  
特開昭56-058545(JP, A)  
特開2006-193689(JP, A)  
特開昭54-096477(JP, A)  
特開2012-246519(JP, A)  
特開昭54-038297(JP, A)  
特開平03-068458(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C07C 45/50  
C07C 47/02