

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 1 月 16 日(16.01.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/010451 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 47/02 (2006.01) B01D 46/24 (2006.01)
C07C 45/50 (2006.01) C07B 61/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/068008
- (22) 国際出願日: 2013 年 7 月 1 日(01.07.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-154293 2012 年 7 月 10 日(10.07.2012) JP
- (71) 出願人: J N C 株式会社(JNC CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1008105 東京都千代田区大手町二丁目
2 番 1 号 Tokyo (JP). J N C 石油化学株式会社
(JNC PETROCHEMICAL CORPORATION) [JP/JP];
〒1000004 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1
号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 児島 健志(KOJIMA Takeshi); 〒2908551
千葉県市原市五井海岸 5 番地の 1 J N C 石油
化学株式会社 市原研究所内 Chiba (JP). 吉野

武雄(YOSHINO Takeo); 〒2908551 千葉県市原市五
井海岸 5 番地の 1 J N C 石油化学株式会社
市原研究所内 Chiba (JP). 河村 栄(KAWAMURA
Sakae); 〒2908551 千葉県市原市五井海岸 5 番地
の 1 J N C 石油化学株式会社 市原研究所内
Chiba (JP). 山田 浩綱(YAMADA Hirotsuma); 〒
2908551 千葉県市原市五井海岸 5 番地の 1 J
N C 石油化学株式会社 市原研究所内 Chiba
(JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): 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,
IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PREVENTING CATALYST LOSS IN HYDROFORMYLATION

(54) 発明の名称: ヒドロホルミル化触媒損失防止法

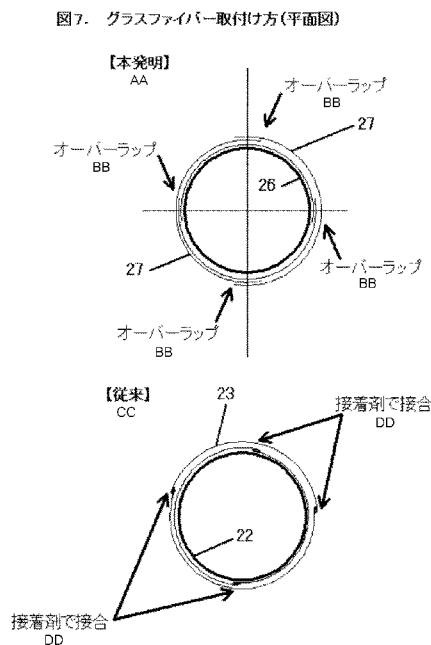


FIG. 7. METHOD FOR ATTACHING GLASS FIBERS (PLANAR VIEW).
AA... THE PRESENT INVENTION
BB... OVERLAP
CC... CONVENTIONAL PRODUCT
DD... BONDED WITH ADHESIVE

(57) Abstract: Provided is a method whereby, in a gas circulation type hydro-
formylation reaction that uses a rhodium-phosphorus compound complex as a
catalyst, it is possible to prevent loss of the rhodium catalyst by using an ef-
fective candle filter when stripping an aldehyde from a reactor. Loss of the
rhodium catalyst is prevented in the following manner. A robust candle filter
that does not break under the pressure of stripped aldehyde vapor is attached
to a mist separator provided in the upper part of the reactor. Mist is almost
completely captured by winding a member comprising a punching metal, a
wire mesh, cotton fibers and glass fibers. An adhesive agent is not used in the
filter joint. In order to prevent glass fibers used in the member from sliding
down, the glass fibers are attached using a wire mesh band so as to obtain a
structure capable of withstanding the force of an aldehyde-containing vapor
passing through the glass fibers. The concentration of rhodium in the aldehyde
generated by the reaction is 5 ppb by weight or lower.

(57) 要約: ロジウムーリン化合物錯体を触媒とするガス循環
法ヒドロホルミル化反応において、反応器からアルデヒドをス
トリッピングする際にロジウム触媒の損失を有効なキャンドル
フィルターを用い防止出来る方法を提供する。ロジウム触媒
の損失を防止するために以下のようにする。反応器上部に設け
たミストセパレーターにストリッピングされるアルデヒド蒸気
の圧力で破損しない強固なキャンドルフィルターを取り付け
る。パンチングメタル、金網、コットンファイバー、グラス
ファイバーからなる部材を巻きつけて、ミストをほぼ完全に補
足する。フィルターの接合部には接着剤を用いない。部材に用
いるグラスファイバーがずり落ちるのを防止するため、金網帯
を用いて取り付け、通過するアルデヒド類含有蒸気の力に耐え
うる構造とする。反応で生成するアルデヒド中のロジウム濃度
を 5 重量 p p b 以下とする。



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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),

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：ヒドロホルミル化触媒損失防止法

技術分野

[0001] 本発明はオレフィンを一酸化炭素および水素（以下、一酸化炭素と水素との混合物を合成ガスとする。）とでロジウムーリン化合物錯体の存在においてヒドロホルミル化して、アルデヒド類を製造するプロセスにおいて、高価なロジウム触媒の損失をほぼ完全にゼロに抑えるために、特別に改良したキャンドルフィルターを用いて、反応器からのロジウム触媒の損失を防止する方法に関する。

背景技術

[0002] ロジウムは全世界で年間十数トンしか産出しない貴重でかつ高価な貴金属である。従って、ロジウムを使用する工業では、できるだけ長期間かつ損失を防止して利用することが肝要である。

[0003] ヒドロホルミル化プロセスは、有機溶剤中に溶解したロジウムーリン錯体触媒を保有するヒドロホルミル化反応器内に気体状オレフィンと合成ガスをフィードし、反応で生成するアルデヒドを未反応のオレフィンガスおよび合成ガスと共に蒸発させ、生成するアルデヒドを反応器から除去する。しかし、反応器からアルデヒドを蒸発させる際に、ロジウム触媒が粗アルデヒドのミストと共に同伴され損失する。そのため、かかる物理的な触媒の損失による反応の活性低下を生ずることがある。

[0004] ロジウム触媒を含むミストをほぼ完全に除去し、ロジウム触媒の損失を防止するために特別に工夫したミストセパレーターを反応器からの蒸気排出口に設置してある。（図1参照）。このミスト除去操作は、ヒドロホルミル化反応にてアルデヒド類を製造するプロセスにおいては反応と並ぶ重要な操作である。

[0005] ミスト除去操作は、分離に関する単位操作の中で非常に難しい操作である。また、文献や専門書に種々の方法・装置が紹介されているが実際に応用す

るとその通りに行かないことが多い（非特許文献1）。

通常、化学装置に用いられる汎用型のミストセパレーターは、サイクロン、デミスター、フィルターなど個々に単独で使われるケースが多いが、この方法ではヒドロホルミル化反応プロセスで要求される性能確保には対応困難であるため、ロジウム触媒を含むミストの分離は次に示すそれぞれの分離機能に特徴を持った装置を3段階に配し、ほぼ完全に除去できるように工夫してある。

第一段：サイクロンセパレーター、第二段：デミスター、および第三段：キャンドルフィルターであり、特に第三段のキャンドルフィルターの構造は、ほぼ完全に除去するために重要である。

[0006] ヒドロホルミル化プロセスのミストセパレーターに用いられたキャンドルフィルターは、ミスト除去のための部材の一部を接着剤で取り付けられているものが多く、蒸発してくる有機物で接着剤が劣化してグラスファイバーがずり落ち、ミスト分離機能が低下して、このミストの漏洩が物理的な触媒の損失を来すことがあった。そのために、その都度ロジウム触媒を追加する必要性が生ずるという問題点があった。

先行技術文献

非特許文献

[0007] 非特許文献1：大塚英二著 分離システム 上 4. 7章 丸善（株）（1975）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] アルデヒド類を製造するヒドロホルミル化反応プロセス（ロジウムーリン化合物錯体触媒使用）において、反応器から蒸発除去される製品アルデヒドに同伴されるロジウム触媒損失を防止するため、反応器出口に設けたミストセパレーターに、図2の如く強固な構造のキャンドルフィルターを取り付ける。

従来のキャンドルフィルターは、脆弱で、かつ内部に取り付けるグラスファイバーなども接着剤で接着されていた。その結果、長期連続運転の前半期にキャンドルフィルターの一部に破損をきたし、ロジウム触媒の損失を生じていた。

従来使用していたキャンドルフィルターの問題点を明確にし、これを解決するために強固な構造のキャンドルフィルターとする。

課題を解決するための手段

- [0009] 上記課題を解決するために、以下に記載の項目を実施すれば、アルデヒド類を製造するヒドロホルミル化反応プロセス（ロジウムーリン化合物錯体触媒使用）において、反応器から蒸発除去されるアルデヒドに同伴されるロジウム触媒の損失を防止でき、2年間以上の長期連続運転が可能となる。
- [0010] (1) アルデヒド類を製造するヒドロホルミル化反応プロセスにおいて、反応器出口に設けたミスト除去のための部材取り付けに接着剤を用いず、部材同士をオーバーラップさせ、金網帯で束ね、二年間以上の連続運転に耐えうる構造のキャンドルフィルターを取り付けることによってロジウム触媒の損失を防止する方法。
- [0011] (2) キャンドルフィルターが、ミストを含む蒸気が通過する側から、金網、金網帯とグラスファイバーとの組み合わせを3組から7組、コットン帯、金網、パンチングプレート の順であり、合計で12個から24個からなる部材を取り付けた構造である(1)に記載のロジウム触媒の損失を防止する方法。
- [0012] (3) キャンドルフィルターの部材の接合に、金網帯とグラスファイバーとの組み合わせで強固に本体に取り付けて、通過する蒸気の力に耐えうる強度を保持し、グラスファイバーのずり落ちを防止する(1)または(2)に記載のロジウム触媒の損失を防止する方法。
- [0013] (4) ミストセパレーターで、生成アルデヒド中のロジウムの濃度を5重量ppb以下にすることができるキャンドルフィルターを用いる(1)から(3)のいずれか1項に記載のロジウム触媒の損失を防止する方法。

発明の効果

[0014] 本発明は、オレフィンを一酸化炭素および水素でロジウムーリン化合物錯体の存在において、ヒドロホルミル化してアルデヒド類を製造するプロセスにおいて、ミストセパレーターのキャンドルフィルターを改良し、反応器からのロジウム触媒の損失を防止する方法に関する。本発明によれば、ロジウム触媒の年間ロス量を極微量にでき、かつ、それを維持したまま2年間の連続運転が可能となるため、ロジウム触媒のコストを抑えることができる。

図面の簡単な説明

- [0015] [図1]ガス法オキソ反応系フロー略図
[図2]ミストセパレーター概略図
[図3]従来のキャンドルフィルターエレメント略図
[図4]本発明のキャンドルフィルターエレメント略図
[図5]グラスファイバー接合部(接着部)
[図6]キャンドルフィルター配置図
[図7]グラスファイバーの取り付け方(平面図)
[図8]グラスファイバー巻付略図(オーバーラップ)
[図9]ズリ落ち防止用金網巻き付け(スパイラル巻き)

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明を実施の形態に即して詳細に説明する。

ヒドロホルミル化反応プロセスの連続運転において、反応器からストリップングされる蒸気に含まれるミストの量が多いとロジウム触媒の損失を生ずる。

このミストの量をできる限りゼロに近づけることができるキャンドルフィルターを発明することによりこの問題を解決できることを見出した。

[0017] (問題箇所の特定化)

本発明は、ロジウム触媒の損失に関するものである。

即ち、オレフィンを一酸化炭素および水素でロジウムーリン化合物錯体の存在においてヒドロホルミル化して、アルデヒド類を製造するプロセスにお

いて、反応器から蒸発除去される気体中のアルデヒドのミストを除去するため、ミストセパレーターのキャンドルフィルターを改良し、反応器からのロジウム触媒の損失を防止する方法に関する。

従来法のキャンドルフィルターを用いた際は、運転開始後の生成アルデヒド中のロジウム濃度は、5 重量 p p b 以下であった。しかし、運転開始後 6 ヶ月で、5 重量 p p b を超え、その後は 50～60 重量 p p b に上昇し、12 月後には 100 重量 p p b に達した。

運転停止後、キャンドルフィルターの状況をチェックしたところ、グラスファイバーがずり落ちていることがわかった。

アルデヒドのミスト除去のためのキャンドルフィルターは、図 1 に示す反応系のミストセパレーター 4 に取り付けられる。ミストは、セパレーターのサイクロンセパレーター部で大部分のミストが除去される。大部分のミストを分離されたアルデヒド類の蒸気を含む気体はデミスターで更にミストを除かれ、残存する極少量のミストはキャンドルフィルターでほぼ完全に除去されるが、運転時間の経過と共にミストによる自重の増加に加えて、接着剤で接合していたグラスファイバーが劣化し、ずり落ちが発生することが判明した。このずれ落ちを防止し、更に強固な構造にして、ロジウム触媒損失防止対策を実施した。

[0018] (概略フローシート)

本発明の反応系における機器設置のフローシートを図 1 に示す。オレフィンとしてプロピレンを用いる場合を例示した。

[0019] 図 1 について説明する。

原料のプロピレンおよび合成ガスは、精製塔 1 および 2 で、それぞれ触媒毒を除去される。精製されたプロピレンは、反応系の反応器 3 にフィードされる。反応生成物のブチルアルデヒドは、未反応ガスと一緒に反応器から蒸発し、ミストセパレーター 4 で蒸発物中に含まれる極微量のロジウム触媒を分離して、反応系の反応器に戻される。蒸発したブチルアルデヒド、未反応プロピレン、合成ガスの混合物は、凝縮器 5 で冷却される。更に、気液分離

器 6 で液体ブチルアルデヒドと気体の未反応プロピレンと合成ガスに分離される。気体のプロピレン、合成ガスは、循環ブロアー 7 を経て反応系に循環される。凝縮したブチルアルデヒドは、向流塔 8 の塔頂部にフィードし、反応系に供給される精製合成ガスの所定量を向流塔 8 の下部から供給し、ブチルアルデヒドに溶解しているプロピレンを除去する。向流塔 8 の下部から粗ブチルアルデヒドが抜き出される。

[0020] (ミストセパレーター概略図)

本発明のミストセパレーターにおける機器の配列とガスの流れを図 2 に示す。

[0021] 図 2 について説明する

反応器 3 で生成した反応生成ガスは、反応器 3 の上部から管路 1 2 によりミストセパレータ 4 の第 1 段分離器（サイクロンセパレータ 9）に導入される。サイクロンセパレータ 9 で反応生成ガスに含まれる大部分のミストは除去され、ミストは管路 1 3 より管路 1 4 を経由して反応器 3 へ戻る。大部分のミストを除かれた反応生成ガスは、第 2 段分離器（デミスター 1 0）により更にミストを分離する。ミストは管路 1 6 より管路 1 4 を経由して反応器 3 に戻る。

デミスター 1 0 を通過した反応生成ガスは第 3 段分離器（キャンドルフィルター 1 1）に導入され更に極微量の残存ミストを除去する。ミストは管路 1 5 より管路 1 4 を経由して反応器 3 へ戻る。

ミストを除去した反応生成ガスは、同時にロジウム触媒もほぼ完全に分離され、ミストセパレータ 4 の上部ガス出口より、次工程に導入される。

[0022] (従来のキャンドルフィルターエレメント略図)

従来のキャンドルフィルター部材の材質と配列構成を図 3 に示す。

[0023] 図 3 について説明する

ロジウム触媒損失が生じたキャンドルフィルター部材の配列と構成は、ミストを含む蒸気が通過する側から、金網（40～60メッシュ）25、グラスファイバー（ $\phi 0.8 \mu\text{m}$ ）24、グラスファイバー（ $\phi 3 \mu\text{m}$ ）23、

金網帯（４０～６０メッシュ）２２、グラスファイバー（ $\phi 1.3 \mu\text{m}$ ）２１、グラスファイバー（ $\phi 0.8 \mu\text{m}$ ）２０、コットン帯（１００～１５０メッシュ）１９、金網（４０～６０メッシュ）１８、パンチングプレート１７の９種類の部材を取り付けた構造である。

グラスファイバー（ $\phi 0.8 \mu\text{m}$ ）２４、グラスファイバー（ $\phi 3 \mu\text{m}$ ）２３、グラスファイバー（ $\phi 1.3 \mu\text{m}$ ）２１、グラスファイバー（ $\phi 0.8 \mu\text{m}$ ）２０は、円周方向および長手方向に接合部を有し、接合には接着剤を用いていたために、反応生成物により劣化し、ずり落ち脱落への原因となっていた。更にグラスファイバー同士の配列で、締め付けバンドによる締め付け力不足を生じさせ、ずり落ちの要因を増長していた。

[0024] （本発明のキャンドルフィルターエレメント略図）

本発明のキャンドルフィルター部材の材質と配列構成を図４に示す。

[0025] 図４について説明する

触媒損失防止のための好適なキャンドルフィルター部材の配列と構成は、ミストを含む蒸気に接する側から金網（４０～６０メッシュ）２５、金網帯（４０～６０メッシュ）２９、グラスファイバー（ $\phi 0.8 \mu\text{m}$ ）２４、金網帯（４０～６０メッシュ）２８、グラスファイバー（ $\phi 3 \mu\text{m}$ ）２７、金網帯（４０～６０メッシュ）２６、グラスファイバー（ $\phi 3 \mu\text{m}$ ）２３、金網帯（４０～６０メッシュ）２２、グラスファイバー（ $\phi 1.3 \mu\text{m}$ ）２１、グラスファイバー（ $\phi 0.8 \mu\text{m}$ ）２０、コットン帯（１００～１５０メッシュ）１９、金網（４０～６０メッシュ）１８、パンチングプレート１７の１３個の部材を取り付けた構造で、これを用いることでロジウムーリン錯体の損失を防止する。

[0026] （従来のグラスファイバー接合部(接着部)略図）

従来のキャンドルフィルター部材のグラスファイバー接着部を図５に示す。

[0027] 図５について説明する

キャンドルフィルターに用いたグラスファイバー２３は、それぞれ円周方

向と長手方向の接合部を接着剤で張り合わせ一体ものとして巻きつけ使用していた。

[0028] (本発明のキャンドルフィルター配置図)

本発明のキャンドルフィルターの設置状況を図6に示す。

[0029] 図6について説明する。

ミストセパレーター4の第2段目分離器(デミスター10)を通過したミストを含むガスは、第3段目分離器(キャンドルフィルター11)の外側から内側へと流れ、この間にミストを除かれ、ミストはシールパイプ30、シールパン31を経由してミスト出口へ導かれる。ミストを除かれたガスは、ミストセパレーター4の上部より次工程へ移送される。これら4本のキャンドルフィルター11はシールパイプ30、シールポット31によりシールされ、逆流の防止と差圧増加時の安全対策も兼ね備えている。

[0030] (本発明のグラスファイバーの取り付け方(平面図))

本発明のキャンドルフィルター11のグラスファイバー27の取り付け方を図7に示す。

[0031] 図7について説明する。

本発明のグラスファイバー27の接合は、オーバーラップ部を重ならない様にするために、一巻き目と二巻き目は接合部を90度ずらし、順次オーバーラップ部の位置を90~180度の範囲でずらしてガスのショートパスを防止する。

従来のグラスファイバー23は、接着剤を用いて接合したために、接着剤の劣化により接合部が剥がれ、ずり落ちを誘発した。

[0032] (本発明のグラスファイバー巻き付け略図(オーバーラップ))

本発明のキャンドルフィルター11のグラスファイバー27の巻き付け方は図8に示したオーバーラップと図4に示した針金により強固に緊縛する。

尚、上述のオーバーラップは全てのグラスファイバーに適用する。

[0033] 図8について説明する。

本発明のグラスファイバー27の巻き付け方は、オーバーラップ部を、一巻

毎に90度ずらす様に巻きつけ、ガスのショートパス防止に改良を加えた。本図は一層目と二層目のオーバーラップ部を示した。ズリ落ち防止には図4に示す針金で強固に緊縛する。

[0034] (本発明のズリ落ち防止用金網巻き付け略図)

本発明のキャンドルフィルター11のズリ落ち防止用金網の巻き方を図9に示す金網の巻き方と図4に示した針金及び締め付けバンドにて強固に取り付ける。

尚、上述の巻き方は全ての金網帯に適用する。

[0035] 図9について説明する。

本発明のズリ落ち防止用の金網帯28はオーバーラップさせながらスパイラル状に巻き付ける。これに加え図4に示した針金による緊縛と締め付けバンドによって強固に取り付け、ズリ落ちを防止する。

実施例

[0036] 以下、本発明に関わる反応器からのロジウム触媒の損失を防止する方法を実施例に基づいてさらに詳しく説明する。しかしながら本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

[0037] [比較例1]

従来のキャンドルフィルターの構造を図3に示す。その構造は、ミストを含む蒸気が通過する側から金網(40~60メッシュ)25、グラスファイバー($\phi 0.8\mu\text{m}$)24、グラスファイバー($\phi 3\mu\text{m}$)23、金網帯(40~60メッシュ)22、グラスファイバー($\phi 1.3\mu\text{m}$)21、グラスファイバー($\phi 0.8\mu\text{m}$)20、コットン帯(100~150メッシュ)19、金網(40~60メッシュ)18の8種類の部材をパンチングプレート17に巻きつけた構成となっている。図5および7に示すようにグラスファイバー($\phi 0.8\mu\text{m}$)24、グラスファイバー($\phi 3\mu\text{m}$)23、グラスファイバー($\phi 1.3\mu\text{m}$)21、グラスファイバー($\phi 0.8\mu\text{m}$)20は、円周方向および長手方向に接合部を有し、接合には接着剤を用いている。

従来のキャンドルフィルターを設置した設備で通常運転を開始した。運転中は一定期間毎に反応器内の液を抜き出し、反応液中のロジウム濃度および生成アルデヒド中のロジウム濃度を分析した。それらの分析結果を表1に示す。60日毎に所定量のロジウムを追加しているため、反応液中のロジウム濃度は初期250重量ppmから徐々に増加し、1年後には約430重量ppmに達する。従来のキャンドルフィルターを使用した場合、生成アルデヒド中のロジウム濃度は初期2重量ppbしか検出されなかったものが、1年後には95重量ppbとなっていた。

表2は反応器に投入されたロジウムの1年間の累積量と、生成アルデヒド中のロジウム分析結果より算出したロス量の1年分の積算量とから、ロジウムの1年当たりのロス率を求めたものである。その結果、1年で反応器内のロジウムロス率は4%までに達することが分かった。

また、運転から1年(360日)経過後、運転を停止してキャンドルフィルターを確認したところ、グラスファイバーがずり落ちていた。グラスファイバー同士の接合に用いた接着剤が反応生成物の浸食により劣化し、また配列が悪いために、締め付けバンドによる締め付けが不十分となり、回収ミストの自重により脱落したものと推測された。

[0038] (アルデヒド中のロジウム濃度の分析方法)

分析方法；原子吸光分析法を基本とする。

試料をグラファイト製の電気炉で加熱して原子化(ガス化)し、ロジウム固有の波長の光の吸収量から試料中のロジウム含有量を求める方法である。

(ファーンネス法)

測定装置は、原子吸光分析装置(サーモエレクトロン社製 SOLAAR M6 mk II)を使用した。検出限界は1重量ppbである。

必要であればサンプル液を反応溶媒ブチルアルデヒドで適切な倍率に希釈し、測定装置に掛けて測定する。

[0039] [実施例1]

本発明のキャンドルフィルターの構造を図4に示す。その構造は、ミスト

を含む蒸気が通過する側から金網（４０～６０メッシュ）２５、金網帯（４０～６０メッシュ）２９、グラスファイバー（ $\phi 0.8 \mu\text{m}$ ）２４、金網帯（４０～６０メッシュ）２８、グラスファイバー（ $\phi 3 \mu\text{m}$ ）２７、金網帯（４０～６０メッシュ）２６、グラスファイバー（ $\phi 3 \mu\text{m}$ ）２３、金網帯（４０～６０メッシュ）２２、グラスファイバー（ $\phi 1.3 \mu\text{m}$ ）２１、グラスファイバー（ $\phi 0.8 \mu\text{m}$ ）２０、コットン帯（１００～１５０メッシュ）１９、金網（４０～６０メッシュ）１８の１２種類の部材をパンチングプレート１７に巻きつけた構成となっている。グラスファイバーは接着剤による接合をせず、図７から９に示した方法、配列で取り付けられている。グラスファイバー層は図７および８に示すようにオーバーラップして巻き、接着剤による接合部を設けていない。さらに図４および９に示すようにグラスファイバー層に金網帯を付け、金網帯はスパイラル状に巻き、ずり落ち防止を図っている。

[0040] 本発明のキャンドルフィルターを設置した設備で通常運転を開始した。運転中は一定期間毎に反応器内の液を抜き出し、反応液中のロジウム濃度および生成アルデヒド中のロジウム濃度を分析した。それらの分析結果を表１に示す。６０日毎に所定量のロジウムを追加しているため、反応液中のロジウム濃度は初期２５０重量ｐｐｍから徐々に増加し、１年後には約４３０重量ｐｐｍに達する。本発明のキャンドルフィルターを使用した場合、生成アルデヒド中のロジウム濃度は初期に２重量ｐｐｂしか検出されず、しかも２年後もその濃度は３重量ｐｐｂとほとんど増加が見られなかった。

表３は反応器に投入されたロジウムの１年間の累積量と、生成アルデヒド中のロジウム分析結果より算出したロス量の１年分の積算量とから、ロジウムの１年当たりのロス率を求めたものである。その結果、１年目の反応器内のロジウムロス率は０．６４％であり、２年目のロス率も０．５６％とロジウムの損失をほぼ完全に抑えることができた。２年間のロス率は１．０８％であり、従来型のミストセパレーターを使用した場合に比べ、大幅に改善された。

また、運転から2年（730日）経過しても、グラスファイバーのずり落ちは確認できず、キャンドルフィルターの改造がもたらす効果が非常に大きいことがわかった。

[0041] 表1 反応液中と生成アルデヒド液中のロジウム濃度の推移

運転日数	反応温度 (°C)		比較例1	実施例1
		ロジウム濃度		
		反応器中(ppm)	生成アルデヒド中(ppb)	
30	90	250	2	2
60			2	2
90	91	260	3	3
120			2	2
150	94	265	3	2
180			2	3
210	96	293	4	2
240			6	2
270	97	335	10	2
300			20	3
330	99	377	60	2
360			95	2
390	99	428	運転停止	3
420				2
450	99	430		2
480				2
510	101	427		2
540				2
570	101	433		2
600				3
630	102	430		3
660				2
690	104	430		3
730	108	430		3

[0042] 表2 従来のミストセパレーターでのロジウム触媒ロス率

比較例1	フィルター形式	Rh投入量	Rh保持量	Rh保持率	Rhロス量	Rhロス率	生成アルデヒド中のRh濃度
		kg	kg	%	kg	%	ppb
1年目	従来品	37	35.5	96.0	1.49	4.02	2~95

[0043] 表3 2年連続運転における本発明のミストセパレーターでのロジウム触媒ロス率

実施例1	フィルター形式	Rh投入量	Rh保持量	Rh保持率	Rhロス量	Rhロス率	生成アルデヒド中のRh濃度
		kg	kg	%	kg	%	ppb
1年目	発明品	35	34.8	99.4	0.22	0.64	2~3
2年目		8	7.8	97.0	0.24	0.56	2~3
合計		43	42.5	98.9	0.47	1.08	

[0044] [実施例 2]

1 年目は従来のミストセパレーターを使用し、2 年目に本発明の改良ミストセパレーターに交換して運転を継続した以外は、実施例 1 と同様に通常の連続運転を 2 年間行った。

その結果を表 4 に示した。

[0045] 表 4 2 年連続運転における本発明のミストセパレーターの効果

実施例2	フィルター形式	Rh投入量	Rh保持量	Rh保持率	Rhロス量	Rhロス率	生成アルデヒド中のRh濃度
		kg	kg	%	kg	%	ppb
1年目	従来品	37	35.5	96.0	1.49	4.02	2~95
2年目	発明品	4	3.8	94.4	0.22	0.55	2~3
合計		41	39.3	95.8	1.71	4.17	

発明品のフィルターを使用した場合、実施例 1、2 ともに 1 年間のロジウムロス率は 0.5 % 台であり、その効果は歴然である。

従来のフィルターでは、構造上の欠陥から、反応器より蒸発する生成アルデヒドに同伴されるロジウムのロス率が 1 年間で 4 % に達していた。しかし、本発明による改良型のキャンドルフィルターを用いることにより年間 0.5 ~ 0.6 % に抑えることができる。ロジウムのミスト同伴ロスの抑制量は年間 1 kg 以上になり、その経済効果は大きい。

産業上の利用可能性

[0046] 本発明が工業的に用いられるのは、オレフィン原料としてプロピレンを用いる場合が 90 % 以上である。プロピレンのヒドロホルミル化反応から 10 : 1 の比率でノルマルブチルアルデヒドとイソブチルアルデヒドが製造される。ノルマルブチルアルデヒドからは、下記の誘導体が製品として量産されている。

製品名	用途
アクリル酸ブチル	ポリマー原料
アクリル酸 2-エチルヘキシル	ポリマー原料
酢酸ノルマルブチル	溶剤
エチレングリコールモノブチルエーテル	溶剤
ノルマルブタノール	溶剤

ジ（２－エチルヘキシル）フタレート

可塑剤

[0047] また、イソブチルアルデヒドからは、下記の誘導体が製品として量産されている。

製品名

用途

イソブタノール

溶剤

２，２，４－トリメチルー１，３－ペンタンジオールモノイソブチレート
造膜助剤

これらの製品は、工業的に重要な製品である。これら製品の原料となるブチルアルデヒドの製造に本発明は利用される。

符号の説明

- [0048]
- １ 精製塔
 - ２ 精製塔
 - ３ 反応器
 - ４ ミストセパレーター
 - ５ 凝縮器
 - ６ 気液分離器
 - ７ 循環ブロワー
 - ８ 向流塔
 - ９ サイクロンセパレーター
 - １０ デミスター
 - １１ キャンドルフィルター
 - １２ 管路
 - １３ 管路
 - １４ 管路
 - １５ 管路
 - １６ 管路
 - １７ パンチングプレート
 - １８ 金網（４０～６０メッシュ）

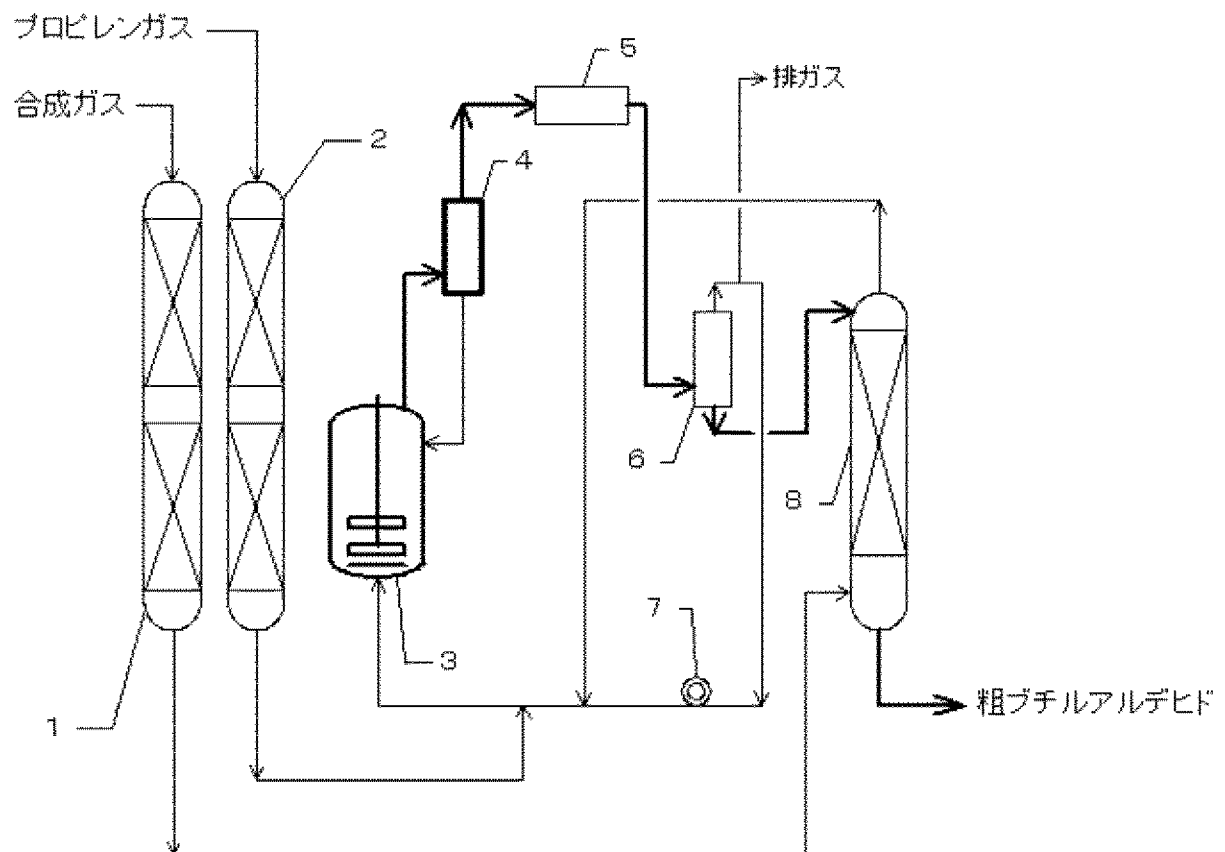
- 19 コットン帯 (100~150メッシュ)
- 20 グラスファイバー ($\phi 0.8 \mu\text{m}$)
- 21 グラスファイバー ($\phi 1.3 \mu\text{m}$)
- 22 金網帯 (40~60メッシュ)
- 23 グラスファイバー ($\phi 3.0 \mu\text{m}$)
- 24 グラスファイバー ($\phi 0.8 \mu\text{m}$)
- 25 金網 (40~60メッシュ)
- 26 金網帯 (40~60メッシュ)
- 27 グラスファイバー ($\phi 3 \mu\text{m}$)
- 28 金網帯 (40~60メッシュ)
- 29 金網帯 (40~60メッシュ)
- 30 シールパイプ
- 31 シールポット

請求の範囲

- [請求項1] アルデヒド類を製造するヒドロホルミル化反応プロセスにおいて、反応器出口に設けたミスト除去のための部材取り付けに接着剤を用いず、部材同士をオーバーラップさせ、金網帯で束ね、二年間以上の連続運転に耐えうる構造のキャンドルフィルターを取り付けることによってロジウム触媒の損失を防止する方法。
- [請求項2] キャンドルフィルターが、ミストを含む蒸気が通過する側から、金網、金網帯とグラスファイバーとの組み合わせを3組から7組、コットン帯、金網、パンチングプレートの順であり、合計で12個から24個からなる部材を取り付けた構造である請求項1に記載のロジウム触媒の損失を防止する方法。
- [請求項3] キャンドルフィルターの部材の接合に、金網帯とグラスファイバーとの組み合わせで本体に取り付けて、通過する蒸気の力に耐えうる強度を保持し、グラスファイバーのずり落ちを防止する請求項1または2に記載のロジウム触媒の損失を防止する方法。
- [請求項4] ミストセパレーターにおいて、アルデヒド中のロジウムの濃度を5重量ppb以下にすることができるキャンドルフィルターを用いる請求項1から3のいずれか1項に記載のロジウム触媒の損失を防止する方法。

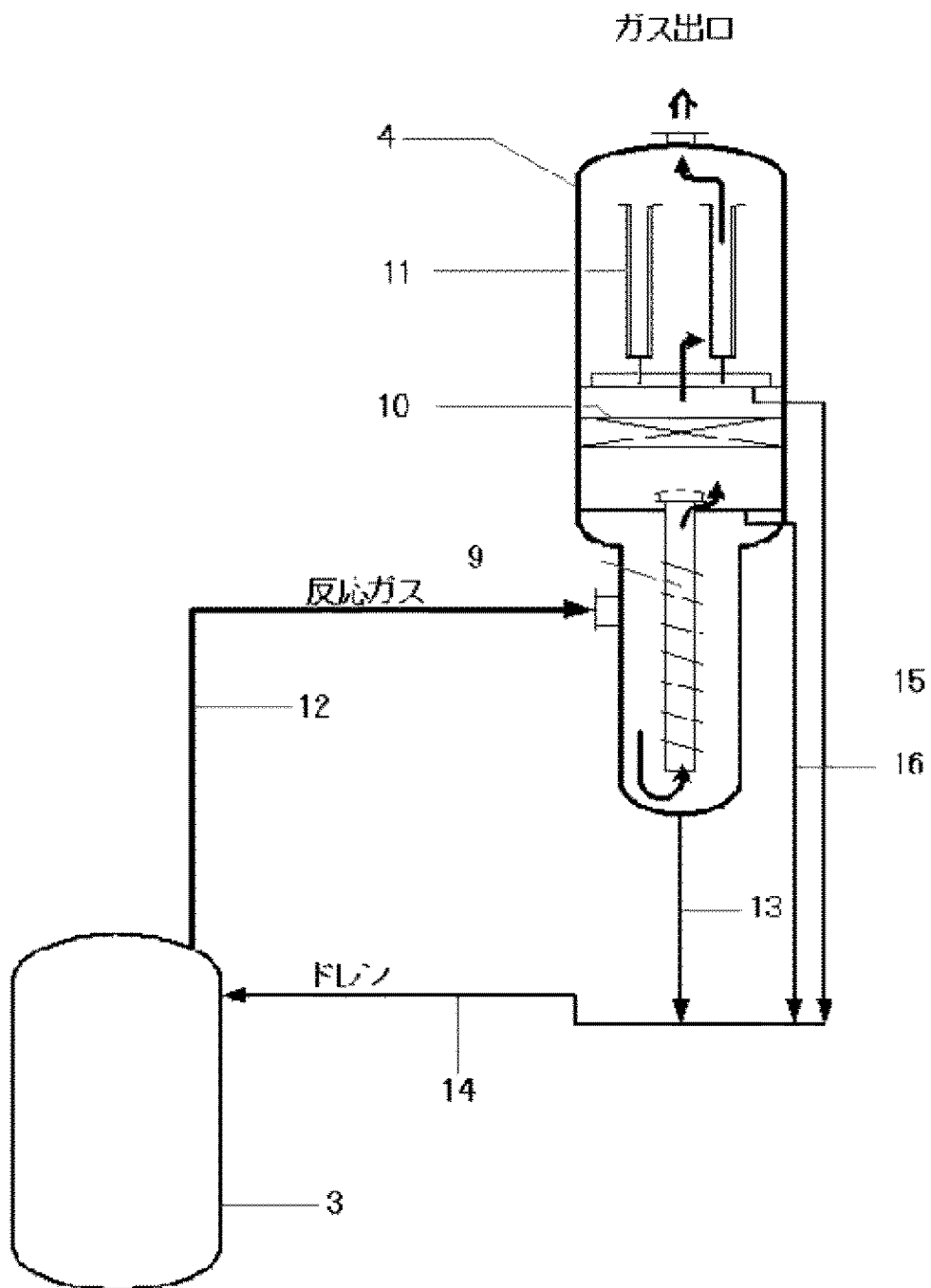
[図1]

図1. ガス法オキシ反応系フロー略図



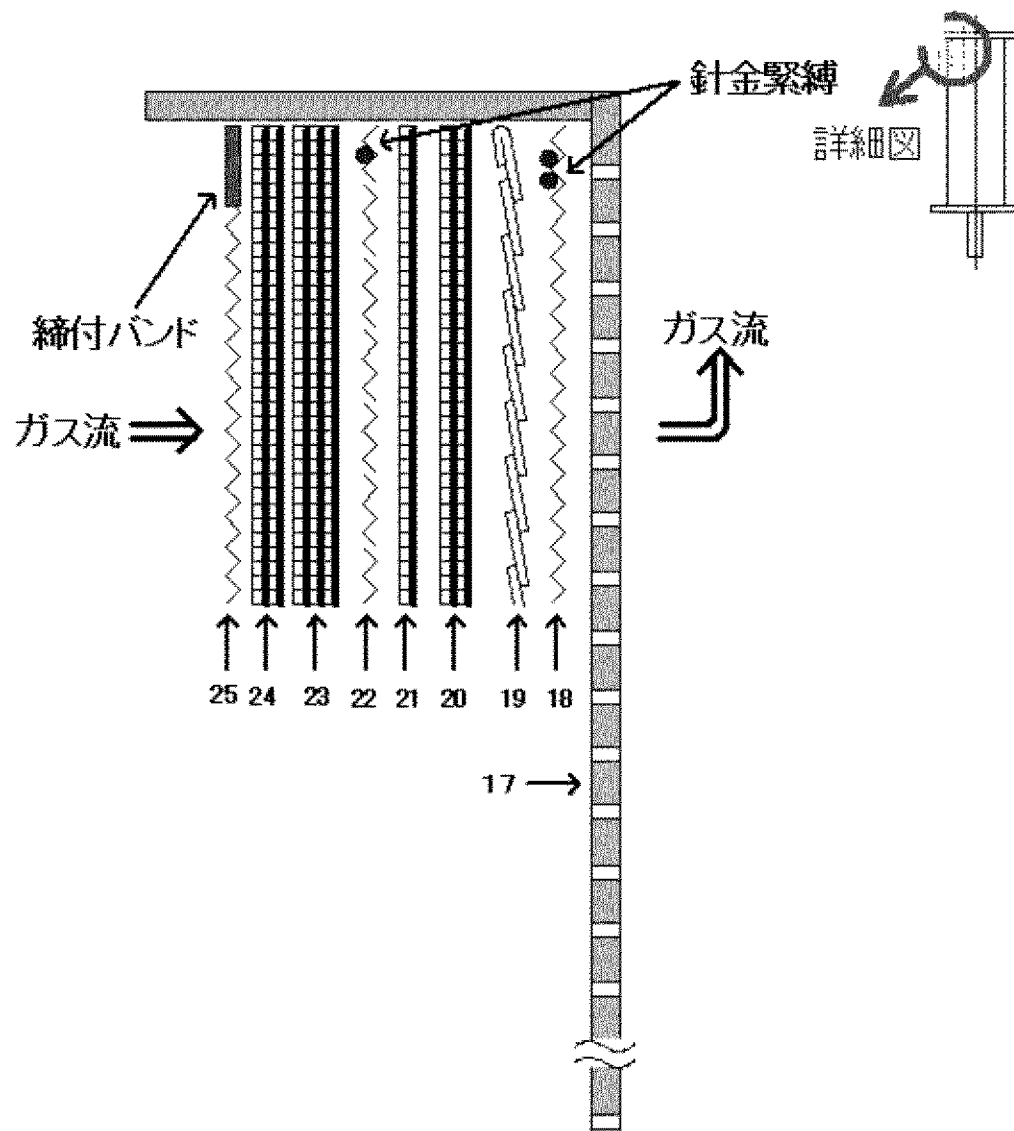
[図2]

図2. ミストセパレーター概略図



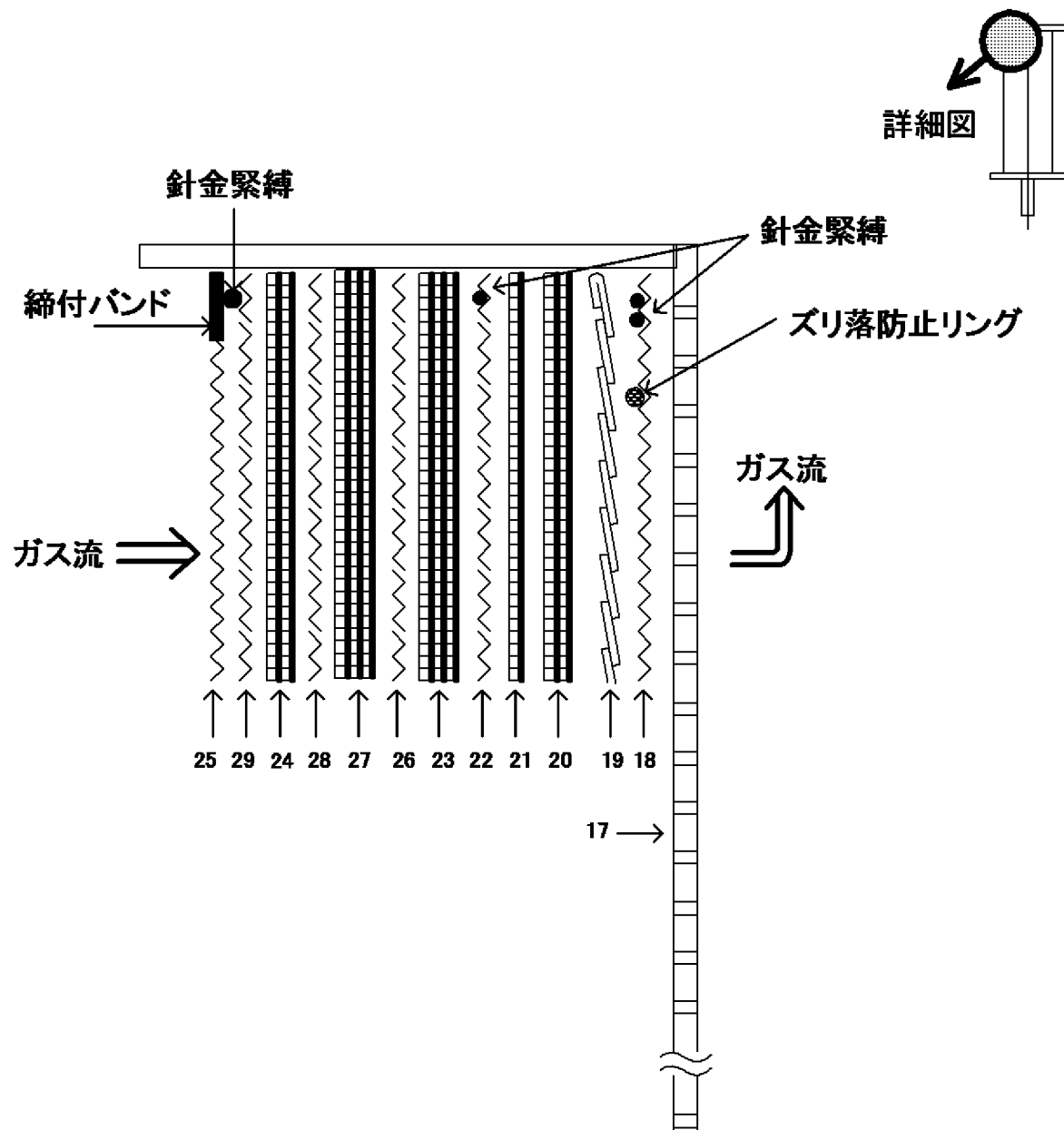
[図3]

図3. 従来のキャンドルフィルターエレメント略図



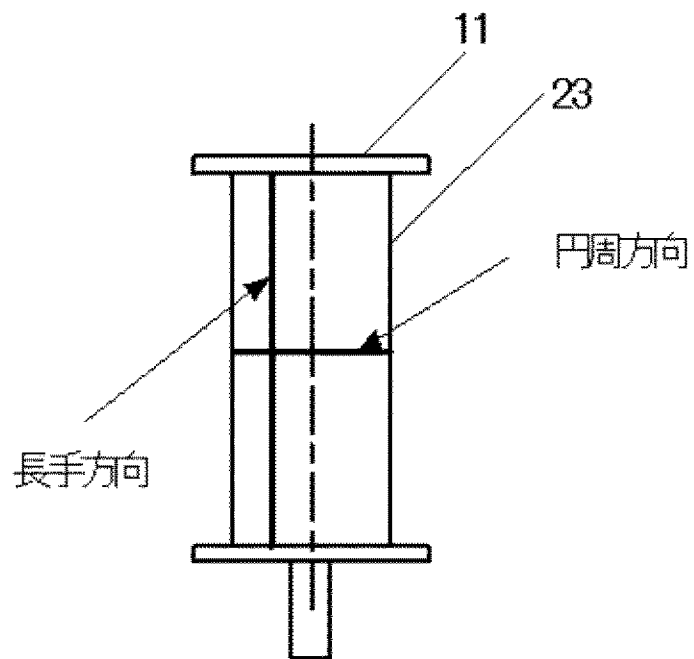
[図4]

図4. 本発明キャンドルフィルターエレメント略図



[図5]

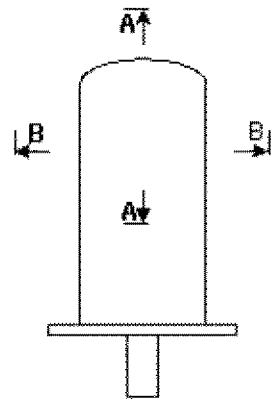
図5. グラスファイバー接合部(接着部)



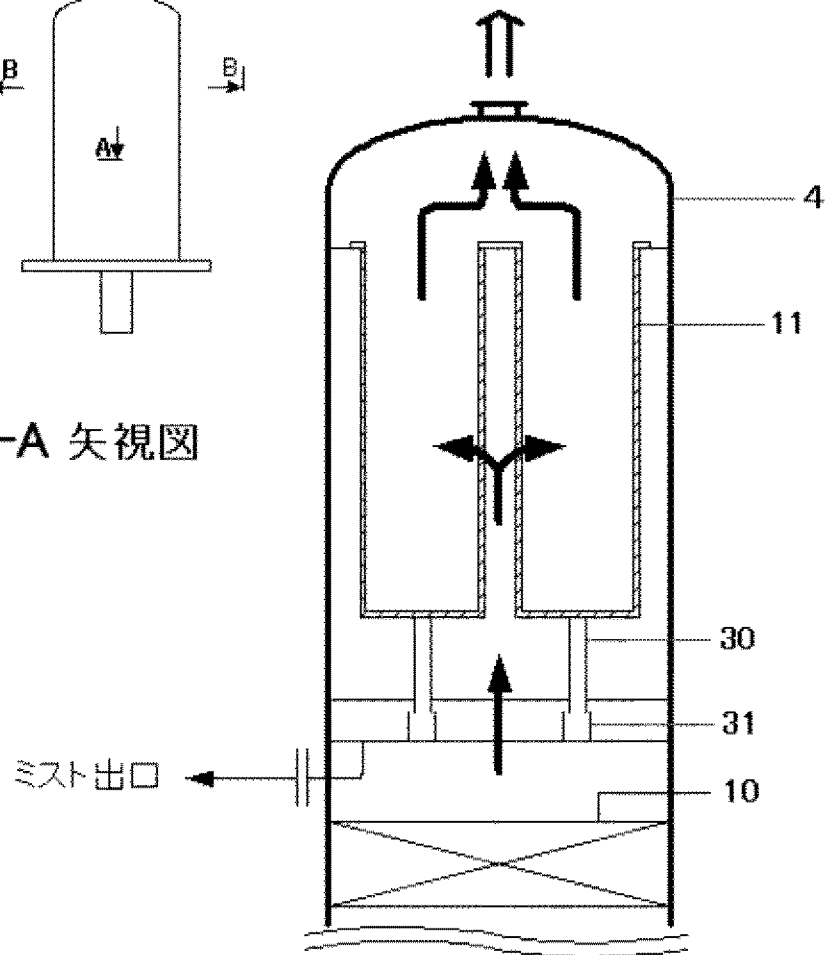
[図6]

図6. キャンドルフィルター配置図

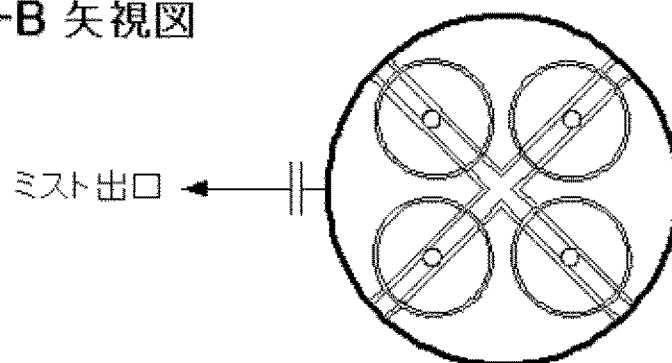
キャンドルフィルター



A-A 矢視図

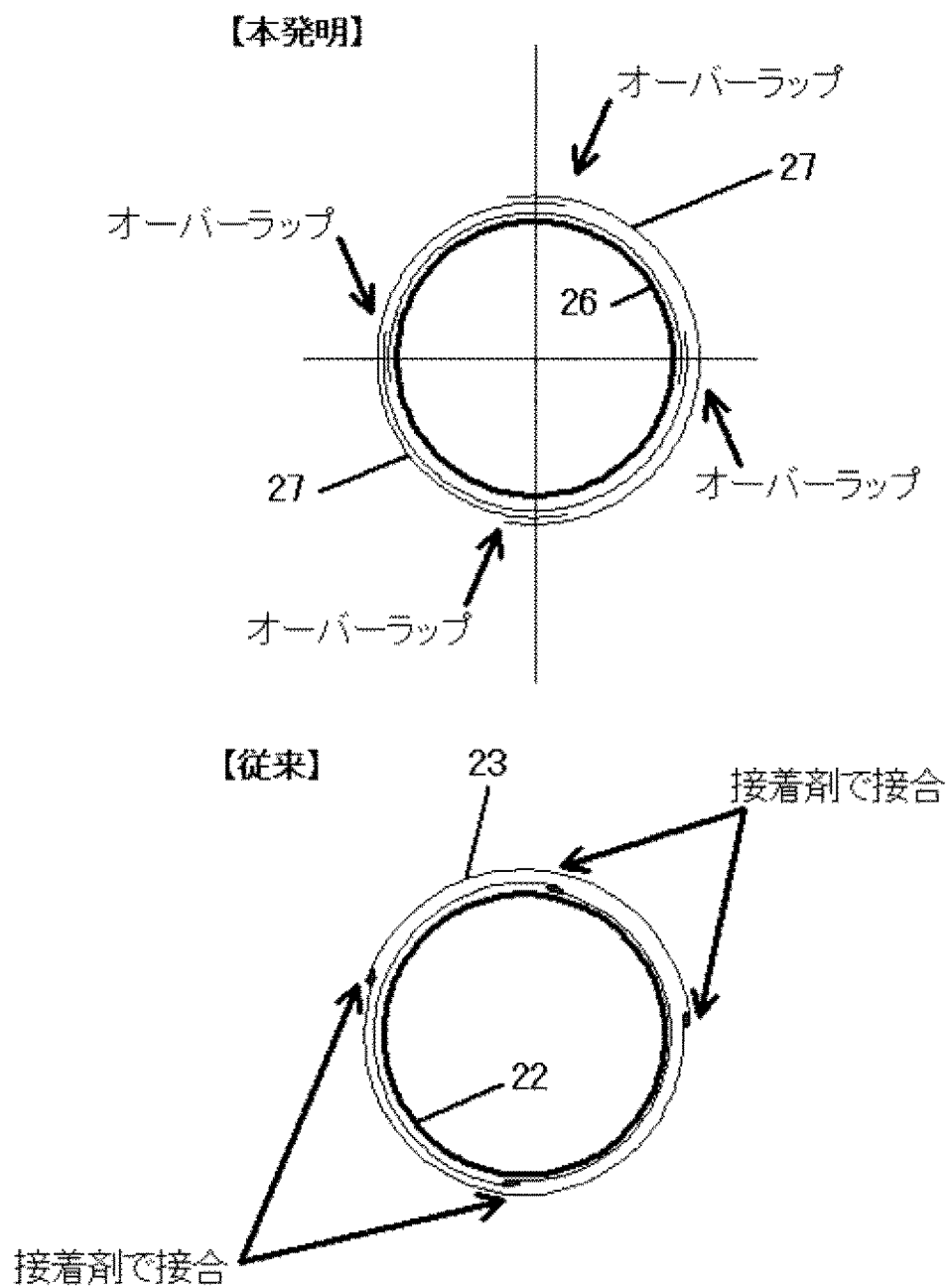


B-B 矢視図



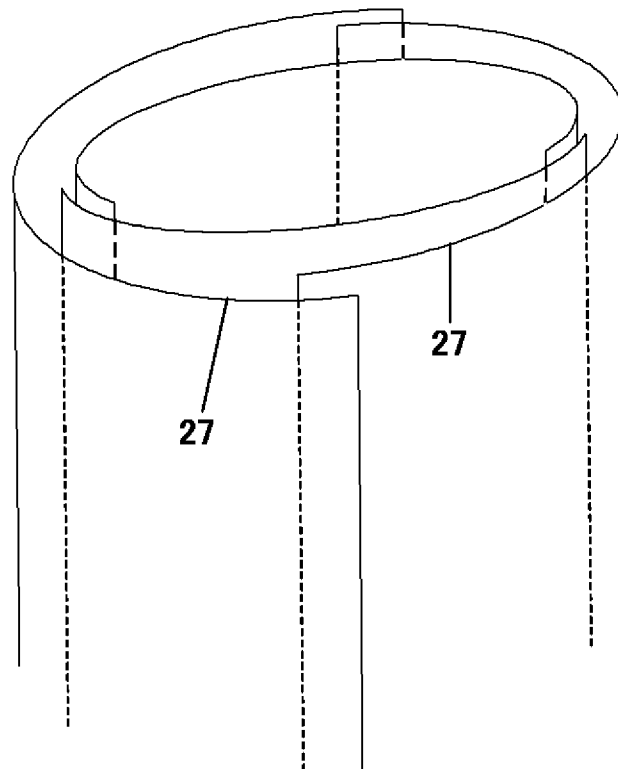
[図7]

図7. グラスファイバー取付け方(平面図)



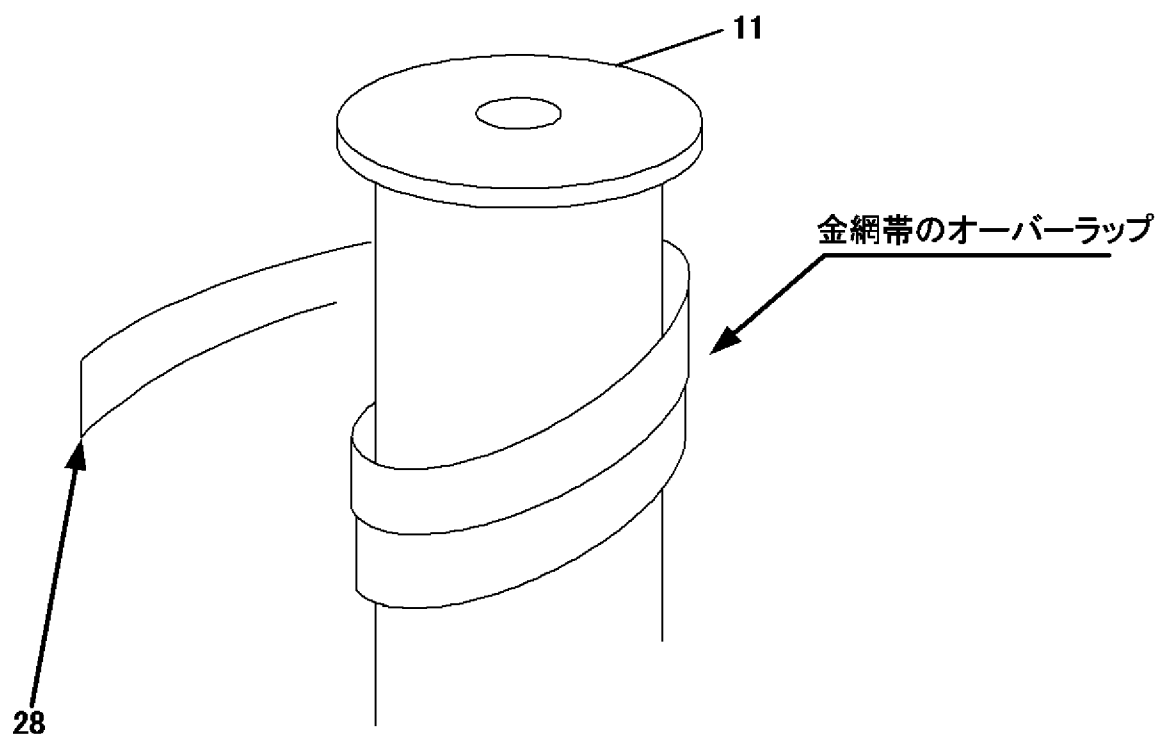
[図8]

図 8. グラスファイバー巻付略図(オーバーラップ)



[図9]

図9. ズリ落防止用 金網巻き付け(スパイラル巻き)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068008

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C47/02(2006.01)i, C07C45/50(2006.01)i, B01D46/24(2006.01)n, C07B61/00(2006.01)n

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)

C07C47/02, C07C45/50, B01D46/24, C07B61/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2010/115511 A1 (OXEA GMBH), 14 October 2010 (14.10.2010), claims; page 10, line 29 to page 11, line 8; examples & JP 2012-522813 A & EP 2417094 A1 & US 2012/0108852 A1 & DE 102009016652 A & CN 102369176 A & KR 10-2012-0015297 A	1-4
A	JP 62-027007 A (Robert Kohlheb), 05 February 1987 (05.02.1987), claims; page 3, lower left column, lines 5 to 10 & US 4765893 A & EP 20883 A2 & DE 3525682 A & DE 3686731 A	1-4

☐ 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
10 September, 2013 (10.09.13)

Date of mailing of the international search report
17 September, 2013 (17.09.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C47/02 (2006.01)i, C07C45/50 (2006.01)i, B01D46/24 (2006.01)n, C07B61/00 (2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C47/02, C07C45/50, B01D46/24, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2010/115511 A1 (OXEA GMBH) 2010.10.14, 特許請求の範囲, 1 0 頁 2 9 行 ~ 1 1 頁 8 行, 実施例, & JP 2012-522813 A & EP 2417094 A1 & US 2012/0108852 A1 & DE 102009016652 A & CN 102369176 A & KR 10-2012-0015297 A	1 - 4
A	JP 62-027007 A (ロベルト コールヘブ) 1987.02.05, 特許請求の範囲, 3 頁 左下欄 5 行 ~ 1 0 行, & US 4765893 A & EP 20883 A2 & DE 3525682 A & DE 3686731 A	1 - 4

C 欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 0 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

坂崎 恵美子

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

4 H

9 4 5 1