(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5676573号
(P5676573)

(45)発行日　平成27年2月25日(2015.2.25)　(24)登録日　平成27年1月9日(2015.1.9)

(51)Int.Cl.		F I		
C07C 27/00	(2006.01)	C07C	27/00	320
B01J 29/18	(2006.01)	B01J	29/18	Z
C07C 51/12	(2006.01)	C07C	51/12	
C07C 53/08	(2006.01)	C07C	53/08	
C07C 67/37	(2006.01)	C07C	67/37	

請求項の数 14　(全 13 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2012-510355 (P2012-510355)
(86)(22)出願日　平成22年5月6日(2010.5.6)
(65)公表番号　特表2012-526787 (P2012-526787A)
(43)公表日　平成24年11月1日(2012.11.1)
(86)国際出願番号　PCT/GB2010/000917
(87)国際公開番号　WO2010/130973
(87)国際公開日　平成22年11月18日(2010.11.18)
審査請求日　平成25年4月30日(2013.4.30)
(31)優先権主張番号　09251310.0
(32)優先日　平成21年5月14日(2009.5.14)
(33)優先権主張国　欧州特許庁(EP)

前置審査

(73)特許権者　591001798
ビーピー　ケミカルズ　リミテッド
ＢＰ　ＣＨＥＭＩＣＡＬＳ　ＬＩＭＩＴＥＤ
イギリス国、ティーダブリュー１６　７ビーピー、ミドルセックス、サンバリー　オン　テムズ、チャートシー　ロード
(74)代理人　100064012
弁理士　浜田　治雄
(72)発明者　ディッツェル，エバート　ジャン
イギリス国、デーエヌ１４　７イーダブリュー、イースト　ヨークシャー、グール、ハウデン、ブースゲート　ドライブ　４６

最終頁に続く

(54)【発明の名称】カルボニル化プロセス

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

酢酸及び酢酸メチルから選択される少なくとも１つのカルボニル化生成物を製造するプロセスであって、ジメチルエーテルを触媒存在下で一酸化炭素を用いてカルボニル化することを含み、前記触媒が、水酸化アンモニウム水溶液で処理されたシリカ：アルミナのモル比が少なくとも１０：１のモルデナイトである、プロセス。

【請求項２】

前記触媒のシリカ：アルミナのモル比が２５～６０：１である、請求項１に記載のプロセス。

【請求項３】

前記触媒が、水酸化アンモニウム水溶液を用いた処理前に脱アルミニウムされたモルデナイトである、請求項１又は２に記載のプロセス。

【請求項４】

前記触媒が、アンモニア濃度が１５～２５重量％の水酸化アンモニウム水溶液で処理されたモルデナイトである、請求項１～３のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項５】

前記触媒が、温度７０～１００℃で水酸化アンモニウム水溶液を用いて処理されたモルデナイトである、請求項１～４のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項６】

前記触媒がＨ－モルデナイトである、請求項１～５のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項７】
前記触媒がバインダーと組み合わされている、請求項１～６のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項８】
前記バインダーが耐熱無機酸化物である、請求項７に記載のプロセス。
【請求項９】
前記耐熱無機酸化物が、シリカ、アルミナ、シリカ－アルミナ、ケイ酸マグネシウム、及びケイ酸マグネシウムアルミニウムの少なくとも１つからなる群から選択される、請求項８に記載のプロセス。
【請求項１０】
前記バインダーのメソ多孔度が１～５００m^2／ｇである、請求項７～９のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項１１】
前記ジメチルエーテルのフィード中に、前記フィード中のジメチルエーテルの量に対して２．５ｗｔ％未満の量で水が存在する、請求項１～１０のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項１２】
前記プロセスが水素存在下で行われる、請求項１～１１のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項１３】
前記カルボニル化生成物が酢酸メチルであり、前記酢酸メチルの少なくとも一部が酢酸へと加水分解される、請求項１～１２のいずれか一項に記載のプロセス。
【請求項１４】
酢酸及び酢酸メチルから選択される少なくとも１つのカルボニル化生成物を製造するプロセスにおける触媒活性を向上させるために水酸化アンモニウム水溶液で処理されたシリカ：アルミナ比が少なくとも１０：１のモルデナイトである触媒の使用であって、前記プロセスが、ジメチルエーテルを一酸化炭素でカルボニル化することを含む、使用。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、向上されたモルデナイトカルボニル化触媒の存在下で一酸化炭素を用いてメタノール及び／又はその反応性誘導体をカルボニル化して酢酸及び／又は酢酸メチルを製造するプロセスに関する。特に、本発明は、カルボニル化触媒活性の向上したモルデナイト触媒存在下で一酸化炭素を用いてメタノール及び／又はその反応性誘導体をカルボニル化して酢酸及び／又は酢酸メチルを製造するプロセスに関する。
【背景技術】
【０００２】
ゼオライトは、石油化学産業において触媒として広く応用されているミクロ多孔性結晶構造体である。ゼオライトのミクロ細孔を介した分子の輸送は拡散により起こり、反応速度に影響を与えると考えられている。しかし、ミクロ細孔ネットワークは拡散を制限し、活性部位へのアクセスを妨げ、反応速度を制限する。ミクロ細孔構造体にメソ多孔性を導入することにより触媒の有効性を向上させようという試みが行われてきた。メソ細孔は、ミクロ細孔へのアクセスを向上させることで拡散速度を速め、触媒性能を向上させた。
【０００３】
ゼオライト中のメソ多孔度を上げる効果的な方法がゼオライト骨格からのケイ素の選択的抽出であることが示され、これは当該技術分野で脱ケイ素（ｄｅｓｉｌｉｃａｔｉｏｎ）と呼ばれる。モルデナイトのメソ多孔度（ｍｅｓｏｐｏｒｏｓｉｔｙ）を上げるための脱ケイ素の使用は、例えば国際公開第２００８／１４７１９０号パンフレット（特許文献１）に記載されている。国際公開第２００８／１４７１９０号パンフレット（特許文献１）では、骨格のＳｉ／Ａｌ原子比が少なくとも１５である脱アルミニウムされていないモ

ルデナイトを、ケイ素の除去によりメソ多孔性を生じさせるために水酸化ナトリウム等のアルカリ処理に供することで、メソ多孔性モルデナイトが調製される。

【０００４】

米国特許第５，１１８，４８２号明細書（特許文献２）は、ゼオライトを再アルミニウム化することでシリカアルミナ比を低下させるプロセスであって、ゼオライトを約２５℃より高い温度で塩基性水溶液に接触させることで非骨格アルミニウムを含む骨格欠損ゼオライトの骨格アルミニウム含有量を増加させる、プロセスを記載している。

【０００５】

モルデナイト等のゼオライトは、炭化水素の水素化分解、アルキル交換反応等の炭化水素変換反応を触媒することが知られている。例えば、米国特許第３，６１９，４１２号明細書（特許文献３）は、モルデナイトと非晶性シリカ－アルミナとの混合物からなる支持体にフッ素化合物の溶液を含浸し、乾燥させ、１又は複数の水素化金属（ｈｙｄｒｏｇｅｎａｔｉｖｅ　ｍｅｔａｌ）を含む溶液で処理することによる、水素化分解触媒の調製を記載している。米国特許第４，０３９，４７９号明細書（特許文献４）は、Na_2Oとしてのナトリウム含有量が５ｗｔ％未満のモルデナイトを少なくともｐＨ約９．５でアンモニア性水溶液により処理し、アルミナ等の非ゼオライト耐熱無機酸化物と、焼成条件で前記酸化物に変換可能なアルミニウム塩等の金属塩との均質な混合物中で焼成することによる、複合触媒の製造方法を記載している。ゼオライトと耐熱無機酸化物との混合物中に金属塩を含めると、それから作製された複合触媒の特にアルキル芳香族炭化水素のアルキル交換反応に関する活性が有意に向上することが見出されたと言われている。

【０００６】

一酸化炭素を用いてメタノール及び／又はその反応性誘導体をカルボニル化することにより酢酸及び／又は酢酸メチルを製造するためのカルボニル化プロセスは公知である。そのようなプロセスは通常、ロジウム、イリジウム等のＶＩＩＩ属金属触媒を使用する。モルデナイトもカルボニル化反応を触媒することが知られている。例えば、欧州特許出願公開第１９８５３６２号Ａ明細書（特許文献５）には、モルデナイト触媒存在下でジメチルエーテルをカルボニル化するプロセスが記載されている。欧州特許出願公開第１９８５３６２号Ａ明細書（特許文献５）では、銀及び／又は銅並びに少量の白金を担持させたモルデナイト触媒を用いることで触媒活性を向上させることができることが見出された。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００７】

【特許文献１】国際公開第２００８／１４７１９０号パンフレット

【特許文献２】米国特許第５，１１８，４８２号明細書

【特許文献３】米国特許第３，６１９，４１２号明細書

【特許文献４】米国特許第４，０３９，４７９号明細書

【特許文献５】欧州特許出願公開第１９８５３６２号Ａ明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

メタノール及び／又はその反応性誘導体のカルボニル化におけるモルデナイトの触媒性能を向上させる代替的方法、特に助触媒金属の使用が回避又は軽減される方法を見出すことが望まれている。

【課題を解決するための手段】

【０００９】

今回、モルデナイトを水酸化アンモニウムの水溶液で処理することでカルボニル化反応におけるモルデナイトの触媒活性を向上させることができることを見出した。

【００１０】

したがって、本発明は、酢酸及び酢酸メチルから選択される少なくとも１つのカルボニル化生成物を製造するプロセスであって、メタノール及びその反応性誘導体から選択され

る少なくとも１つのカルボニル化可能な反応物質を触媒存在下で一酸化炭素を用いてカルボニル化することを含み、前記触媒が、水酸化アンモニウム水溶液で処理されたシリカ：アルミナのモル比が少なくとも１０：１のモルデナイトである、プロセスを提供する。

【００１１】

本発明のカルボニル化プロセスにおいて使用するための触媒は、水酸化アンモニウム水溶液を用いて処理されたモルデナイトである。

【００１２】

メタノール及び／又はその反応性誘導体のカルボニル化において、水酸化アンモニウム水溶液で処理されたモルデナイトの触媒活性が未処理モルデナイトのカルボニル化反応における触媒活性と比べて有意に向上していることを見出した。この発見は予想とは反していた。水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物で処理されたモルデナイトの触媒活性が向上するのは、塩基処理が脱ケイ素によるメソ多孔度の有意な増加を誘導するためである。しかし、今回、モルデナイトを水酸化ナトリウムで処理しても、顕著な脱ケイ素は起こらず、メソ細孔の容積変化はあったとしてもほとんどないことが見出された。したがって、モルデナイトを水酸化アンモニウムで処理しても触媒活性は変化しないことが予想され、更に、水酸化アンモニウムで処理したモルデナイトが同じモルデナイトをアルカリ金属水酸化物で処理した場合よりも高い触媒活性を有することは予想されなかった。驚くべきことに、水酸化アンモニウム水溶液で処理したモルデナイトは、水酸化ナトリウム水溶液で処理したモルデナイトよりも優れた触媒活性を示すことが見出された。

【００１３】

モルデナイトの構造は周知であり、例えばＴｈｅ Ａｔｌａｓ ｏｆ Ｚｅｏｌｉｔｅ Ｆｒａｍｅｗｏｒｋ Ｔｙｐｅｓ（Ｃ. Ｂａｅｒｌｏｃｈｅｒ, Ｗ. Ｍ. Ｍｅｉｅｒ, Ｄ. Ｈ. Ｏｌｓｏｎ, ５ｔｈ ｅｄ. Ｅｌｓｅｖｉｅｒ, Ａｍｓｔｅｒｄａｍ, ２００１）に記載されている。ウェブベースのバージョン（ｈｔｔｐ：／／ｗｗｗ．ｉｚａ－ｓｔｒｕｃｔｕｒｅ．ｏｒｇ／ｄａｔａｂａｓｅｓ／）は、モルデナイトを含むゼオライトのトポロジー的及び構造的詳細の概要である。

【００１４】

モルデナイトは天然のゼオライトであるが、合成することもでき、商業的に入手することもできる。市販されているモルデナイトの形態には、ナトリウム型、酸型、及びアンモニウム型が含まれる。水酸化アンモニウム水溶液で処理されるモルデナイトは、任意の型のモルデナイトであってよいが、好ましくはＨ型（酸型）又はアンモニウム型である。

【００１５】

水酸化アンモニウム水溶液で処理される前に、モルデナイトは、脱アルミニウムモルデナイトを生成するために脱アルミニウムされたモルデナイトであってよい。脱アルミニウムモルデナイトとは、骨格からアルミニウムが除去されたモルデナイトを意味する。脱アルミニウム法は当該技術分野で公知であり、例えばスチーム及び／又は酸浸出による処理が含まれる。好適な脱アルミニウム方法は、例えば、スチームと鉱酸に交互に接触させることでモルデナイトを脱アルミニウムするプロセスを記載している米国特許第３，５５１，３５３号に記載されている。

【００１６】

好ましくは、水酸化アンモニウム水溶液で処理されるモルデナイトは脱アルミニウムモルデナイトである。

【００１７】

処理されるモルデナイトのシリカ：アルミナ比は少なくとも１０：１、例えば１０～２５０：１であり得る。好ましくは、モルデナイトのシリカ：アルミナ比は１０～１００：１、例えば、１５～６０：１、例えば３０～５０：１である。

【００１８】

好ましくは、モルデナイトは、ｐＨ１１以上の水酸化アンモニウム水溶液で処理される。水酸化アンモニウム溶液のｐＨは、溶液中に含まれるアンモニアの濃度に依存する。好ましくは、アンモニアは、ｐＨが１１以上、例えばｐＨが１１～１４となるのに十分な濃

度で溶液中に存在する。典型的には、アンモニアの濃度が１５～２５ｗｔ％のアンモニア水溶液が使用され得る。

【００１９】

水酸化アンモニウム溶液を用いた処理が行われる温度及び時間は変わり得る。しかし、処理が液相で行われる場合、処理に選択される温度は、溶液中で水酸化アンモニウムの有効濃度が維持されるような温度であるべきである。好ましくは、温度は７０～１００℃、例えば８０～９０℃であり得る。しかし、それより低い温度、例えば５０℃以下も使用され得る。全ての処理レベルで、必要な処理時間は温度に依存する。低温での処理は、高温で行われる処理よりも長い時間を必要とする。

【００２０】

処理時間は、使用される温度、水酸化アンモニウムの濃度、並びに処理されるモルデナイトの物理的及び化学的性質、特にシリカ：アルミナのモル比に依存する。しかし、シリカ：アルミナのモル比が１５～６０：１、例えば３０～５０：１のモルデナイトを、温度７０～９０℃で水酸化アンモニウム溶液（１５～２５ｗｔ％アンモニア）を用いて数時間、例えば少なくとも５時間、例えば５～２４時間処理することで効果的な処理を行うことができることが分かっている。

【００２１】

水酸化アンモニウム溶液での処理後、好ましくは、モルデナイトをろ過し、水で洗浄して余分な水酸化アンモニウムを除去した後、乾燥させる。このアンモニウムモルデナイトを、本発明のプロセスにおける触媒として使用してもよく、あるいは、例えば焼成等の熱処理法によって、Ｈ型に変換してもよく、変換することが好ましい。

【００２２】

シリカ：アルミナ比が１５～６０：１、例えば３０～５０：１のＨ型又はNH_4型のモルデナイトの水酸化アンモニウム溶液を用いた処理は、温度が５０～１００℃、好ましくは８０～９０℃、水酸化アンモニウム溶液のｐＨが１１～１４、時間が５～２４時間、好ましくは５～１０時間の条件下で有利に行うことができる。

【００２３】

その後、例えば氷水混合物中に容器を浸漬することで、反応液を急冷し、その後、ろ過し、脱イオン水で洗浄する。ろ過及び洗浄後、モルデナイトを乾燥させ、焼成する。乾燥は典型的には約１１０℃で行われる。焼成は、アンモニウムイオンの分解及びＨ型のモルデナイトの形成が起こるのに十分な温度で行われ得る。好ましくは、焼成は、少なくとも４００℃、例えば４００～６００℃、例えば４５０～５５０℃の温度で行われ、静止空気下でも行われ得る。

【００２４】

水酸化アンモニウム水溶液を用いてモルデナイトを処理しても、処理前のモルデナイトのシリカ：アルミナ比が本質的に変化せずに維持されることが見出された。したがって、モルデナイトのシリカ：アルミナのモル比を低下させることなく、カルボニル化プロセスにおける触媒活性を向上させることができる。

【００２５】

本発明のプロセスにおける触媒として使用するための処理されたモルデナイトのシリカ：アルミナ比は、少なくとも１０：１、例えば１０～２５０：１、好ましくは１５～１００：１、例えば２５～６０：１、例えば３０～５０：１である。

【００２６】

したがって、本発明は更に、シリカ：アルミナ比が少なくとも１０：１のモルデナイトである触媒の使用であって、モルデナイトが、酢酸及び酢酸メチルから選択される少なくとも１つのカルボニル化生成物の製造プロセスにおける触媒活性を向上させるために水酸化アンモニウム水溶液で処理されており、プロセスが、メタノール及びその反応性誘導体から選択される少なくとも１つのカルボニル化可能な反応物質を一酸化炭素でカルボニル化することを含む、使用を提供する。

【００２７】

本発明のプロセスに使用するための触媒は、アンモニウム型であるか好ましくはＨ型である処理されたモルデナイトであり得る。典型的には、Ｈ型のモルデナイトを水酸化アンモニウム溶液で処理すると水素イオンがアンモニウムイオンと交換される。アンモニウム型のモルデナイトは、アンモニウムイオンを熱分解し且つＨ型のモルデナイトを形成させる焼成等の熱処理により、Ｈ型に変換することができる。焼成は、少なくとも４００℃、例えば４００～６００℃、例えば４５０～５５０℃の温度で行われ得る。

【００２８】

触媒は、粉末、ペレット、又はその他の形態の押出物等の任意の好適な形態で本発明のプロセスに使用され得る。

【００２９】

触媒をバインダー材料と組み合わせてもよい。任意の好適なバインダーが使用され得る。特に有用なバインダーは、シリカ、アルミナ、シリカ－アルミナ、ケイ酸マグネシウム、及びケイ酸マグネシウムアルミニウム、好ましくは、アルミナ又はシリカ－アルミナから選択される群の１又は複数等の無機酸化物材料である。好適なアルミナの例としては、ベーマイト型のアルミナ及びガンマアルミナが含まれる。

【００３０】

好ましくは、バインダーは、無機酸化物が高温で安定であるような、特に触媒の焼成に使用され得る温度、例えば少なくとも４００℃の温度、例えば４００～５５０℃の温度で安定であるような、耐熱（ｒｅｆｒａｃｔｏｒｙ）無機酸化物である。

【００３１】

好適なバインダーは、メソ多孔性であり得、例えばメソ多孔度（ｍｅｓｏｐｏｒｏｓｉｔｙ）が１～５００ｍ^2／ｇの無機酸化物であり得る。メソ多孔度とは、窒素ＢＥＴにより測定されるメソ細孔（ｍｅｓｏｐｏｒｅ）の全表面積及びバインダーの外部表面積の合計を意味する。メソ細孔とは、直径が２～５０ナノメートルの細孔である。

【００３２】

好ましくは、メソ多孔性バインダーは更に、低いミクロ多孔度（ｍｉｃｒｏｐｏｒｏｓｉｔｙ）、例えば１～１００ｍ^2／ｇ、好ましくは１～１０ｍ^2／ｇのミクロ多孔度を有する。ミクロ多孔度とは、窒素ＢＥＴにより測定されるミクロ細孔（ｍｉｃｒｏｐｏｒｅ）の全表面積とバインダーの外部表面積の合計を意味する。ミクロ細孔とは、直径が２ナノメートル未満の細孔である。

【００３３】

好ましくは、バインダーは、触媒の１０～８０重量％、好ましくは触媒の２０～６５重量％、より好ましくは触媒の３５～６５重量％の量で存在し得る。

【００３４】

好ましくは、本発明のプロセスに使用するための触媒は、シリカ、アルミナ、及びシリカ－アルミナの１又は複数から選択される耐熱無機酸化物であるバインダーと組み合わされてよく、この無機酸化物はメソ多孔性であり、好ましくはメソ多孔度が５０～５００ｍ２／ｇの無機酸化物である。

【００３５】

本発明のプロセスでは、メタノール及び／又はその反応性誘導体が一酸化炭素でカルボニル化される。メタノールの代替物として又はメタノールに加えて使用され得るメタノールの反応性誘導体としては、酢酸メチル及びジメチルエーテルが含まれる。メタノールとその反応性誘導体の混合物、例えばメタノールと酢酸メチルの混合物が使用されてもよい。ジメチルエーテルがカルボニル化可能な反応物質である場合、炭酸ジメチル等の任意の好適なジメチルエーテル源からその場（ｉｎ－ｓｉｔｕ）でジメチルエーテルが生成されてもよい。例えば、液体炭酸ジメチルをガンマアルミナと接触させて炭酸ジメチルをジメチルエーテル及び二酸化炭素に分解してもよい。

【００３６】

使用されるカルボニル化可能な反応物質の性質に応じて、プロセスは、含水条件化で行われてもよく、実質的無水条件下で行われてもよい。好ましくは、カルボニル化可能な反

応物質として酢酸メチルが用いられる場合、プロセスは水の存在下で行われる。水は、酢酸メチル：水のモル比が５０：１～２：１でフィード中に存在し得る。カルボニル化可能な反応物質がジメチルエーテルである場合、水がカルボニル化プロセスを阻害することが分かっているので、これらの反応物質を使用する場合、プロセスを実質的無水条件下で行うことが好ましい。「実質的無水（ｓｕｂｓｔａｎｔｉａｌｌｙ　ａｎｈｙｄｒｏｕｓ）」とは、プロセス中、水が可能な限り少なく保たれていることを意味する。そのために、反応物質であるジメチルエーテル及び一酸化炭素（及び触媒）を、プロセスに導入する前に乾燥させることが好ましい。しかし、少量の水は、酢酸メチル生成物の形成に悪影響を与えず、許容され得る。好ましくは、水は、反応器へのカルボニル化可能な反応物質のガス状フィード中に、ジメチルエーテルの量に対して２．５ｗｔ％未満、例えば０．５ｗｔ％未満の量で存在し得る。

【００３７】

一酸化炭素が主要成分である混合ガスを使用することが望ましいが、使用される一酸化炭素の純度は特に重要とは見なされない。窒素、希ガス等の不純物が少量存在しても許容され得る。一酸化炭素を水素との混合物として使用してもよい。好ましくは$CO:H_2$比は、モルベースで１：３～１５：１、例えば１：１～１０：１である。例えば、炭化水素（合成ガス）の改質又は部分的酸化により生成される一酸化炭素と水素の混合物も本発明のプロセスに使用され得る。

【００３８】

本発明のプロセスは、好ましくは、メタノール蒸気及び／又はジメチルエーテル蒸気並びに一酸化炭素ガスを、必要に応じて水素存在下で、所望の温度及び圧力に維持した触媒の固定床又は流動床を通過させることで行われる。

【００３９】

好ましくは、プロセスは、１００～４００℃、例えば１５０～３５０℃の温度で行われ得る。

【００４０】

プロセスは、１～１００ｂａｒｇ、例えば１０～１００ｂａｒｇの圧力で行われ得る。

【００４１】

一酸化炭素とカルボニル化可能な反応物質のモル比は好ましくは１：１～９９：１、例えば１：１～６０：１である。

【００４２】

プロセス中に水素が存在してもよく、水素は少なくとも０．１ｂａｒｇ、例えば１～３０ｂａｒｇの分圧で存在し得る。

【００４３】

ガス空間速度（ＧＨＳＶ）は好ましくは５００～４０，０００h^{-1}、例えば２０００～１０，０００h^{-1}である。

【００４４】

プロセス中で使用する前に、例えば窒素、一酸化炭素、又は水素流下で少なくとも１時間高温に触媒を曝すことで、触媒を活性化する。

【００４５】

所望であれば、カルボニル化可能な反応物質を触媒床の直前にアルミナ床又はコランダム床に接触させてもよい。

【００４６】

好ましくは、本発明のプロセスは、ヨウ化物等のハロゲン化物の実質的行非存在下でわれる。実質的とは、フィードガス及び触媒のハロゲン化物含有量、例えばヨウ化物含有量が、５００ｐｐｍ未満、好ましくは１００ｐｐｍ未満であることを意味する。

【００４７】

プロセスは、固定床、流動床、又は移動床プロセスとして行われ得る。

【００４８】

プロセスは、連続プロセス又はバッチプロセスとして行われ得、好ましくは連続プロセ

スとして行われ得る。

【００４９】

プロセス生成物は酢酸及び／又は酢酸メチルである。カルボニル化可能な反応物質がメタノールである場合、カルボニル化生成物は酢酸であるが、カルボニル化の程度に応じて酢酸メチルも生成し得る。

【００５０】

カルボニル化可能な反応物質がジメチルエーテルである場合、プロセスの主要生成物は酢酸メチルであるが、少量の酢酸も生成し得る。

【００５１】

プロセスによって生成した酢酸は、蒸気の形態で回収し、その後液体に凝縮することができる。酢酸はその後、蒸留等の従来技術を用いて精製することができる。

【００５２】

酢酸メチルがプロセスの生成物である場合、少なくとも一部は、カルボニル化反応生成物から回収されてそのまま売られてもよく、且つ／又はカルボニル化反応器にリサイクルされてもよく、且つ／又は少なくとも一部は、回収されてそのまま別の化学的プロセスのフィードストックとして使用されてもよく、且つ／又はその少なくとも一部は、酸触媒存在下での反応蒸留等の公知の技術を用いて酢酸へと加水分解されてもよい。

【図面の簡単な説明】

【００５３】

【図１】図１は、Ｈ－モルデナイト及び水酸化ナトリウム又は水酸化アンモニウムで処理したＨ－モルデナイトをジメチルエーテルのカルボニル化における触媒として用いた、ｔｉｍｅ　ｏｎ　ｓｔｒｅａｍ（時間）に対するカルボニル化生成物のアセチル体（酢酸及び酢酸メチル）の空時収量（ＳＴＹ）（ｇ／ｌ／ｈ）を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【００５４】

以下に実施例を用いて本発明を説明する。

【実施例１】

【００５５】

触媒調製

触媒Ａ

触媒Ａは、ＢＡＳＦ社製のシリカ：アルミナ比が４０．５のＨ－モルデナイトである。

【００５６】

触媒Ｂ：水酸化ナトリウムで処理した触媒Ａ

アルカリ溶液（１．５ＬのＮａＯＨ水溶液、０．２Ｍ）を激しく撹拌しながら６５℃に加熱した。系が平衡に達した後、５０ｇの触媒Ａを添加し、３０分間連続撹拌した。３０分後、撹拌しながら氷冷した水中で懸濁液を冷却した。次いで、混合物を減圧下でろ過し、３リットルの脱イオン水で洗浄し、空気乾燥器中で１１０℃にて一晩乾燥させた。この塩基処理されたモルデナイトを、NH_4NO_3水溶液（モルデナイト１ｇ当たり１０ｍｌ、１Ｍ）を用いて８０℃で１時間交換した。交換は３回行った。各交換ステップ後に、NH_4－モルデナイトを脱イオン水で洗浄した。湿潤NH_4－モルデナイトを１１０℃で乾燥させ、その後、以下の焼成法Ｉを用いてＨ型のモルデナイトに変換した。

【００５７】

触媒Ｃ：水酸化アンモニウムで処理した触媒Ａ

１００ｍｌのステンレス鋼オートクレーブ中で５ｇの担持触媒Ａにアンモニア溶液（９０ｍｌのNH_3水溶液、２５ｗｔ％、ｐＨ１３．５）を添加した。次いで、オートクレーブを密封し、ロータリーオーブン中で温度８５℃に８時間維持した。氷冷した水中でオートクレーブを冷却し、懸濁液を減圧下でろ過し、０．５Ｌの脱イオン水で洗浄し、１１０℃で乾燥させた。得られたNH_4－モルデナイトを焼成法Ｉを用いて焼成してＨ型のモルデナイトを得た。

【００５８】

焼成法Ｉ

焼成は、静止空気下で、モルデナイトを３℃／分で９０℃に加熱して２時間維持し、１℃／分で１１０℃に加熱して２時間維持し、３℃／分で５００℃に加熱して３時間維持した後、室温に冷却することにより行った。

【００５９】

特徴解析

触媒Ａ～Ｃの特定の物理化学的特性を表１に示す。

【００６０】

【表１】

表１

	$V_{メソ細孔}$ (ml/g)	$V_{ミクロ細孔}$ (ml/g)	$S_{external}$ (m^2/g)	S_{BET} (m^2/g)	NH_3-TPD_{HT}[a] (mmol/g)	Al_{EF}[b] (%)	シリカ:アルミナモル比
H-MOR (触媒 A)	0.1	0.18	50	531	0.72	13.7	40.5
H-MOR NaOH (触媒 B)	0.44	0.15	121	497	0.70	16.6	27.5
H-MOR NH_4OH (触媒 C)	0.16	0.18	63	521	0.74	18.7	39.8

[a]３００℃超の高温領域で脱離したNH_3

[b]固体^{27}Al　NMRにより測定された骨格外アルミニウム

【００６１】

以下の分析技術を用いて３種類のモルデナイト触媒の特性を決定した。データ分析用ソフトウェアＴｒｉｓｔａｒ　３０００　ｖ６．０１を備えたＭｉｃｒｏｍｅｒｉｔｉｃｓ　Ｔｒｉｓｔａｒ　３０００装置を用いて７７ＫでＮ$_2$吸着を行った。分析前に、サンプルを６０℃で３０分間、その後１２０℃で１６時間、減圧下で脱ガスした。ＢＥＴ表面積は、発表されているモデルに基づき、相対圧ｐ／ｐ$_0$＝０．０１～０．０５でのデータポイントから導き出した［Ｓ．　Ｂｒｕｎａｕｅｒ，　Ｐ．Ｈ．　Ｅｍｍｅｔｔ，　Ｅ．Ｔｅｌｌｅｒ，　Ｊ．Ａｍ．　Ｃｈｅｍ．　Ｓｏｃ．　６０　（１９３８）　３０９］。Ｔプロット法を用いて、推定厚さ（ｆｉｔｔｅｄ　ｔｈｉｃｋｎｅｓｓ）範囲を０．３５～０．５ｎｍとして、ミクロ細孔容積及び外部表面積を求めた［Ｂ．Ｃ．　Ｌｉｐｐｅｎｓ，　Ｊ．Ｈ．　ｄｅ　Ｂｏｅｒ，　Ｊ．Ｃａｔａｌ．　４　（１９６５）　３１９］。全細孔容積（１点吸着法による全細孔容積を用いて求めた；ｐ／ｐ$_0$＞０．９８）からミクロ細孔容積を引くことにより、メソ細孔容積を計算した。

【００６２】

セバーン・サイエンス社（Ｓｅｖｅｒｎ　Ｓｃｉｅｎｃｅ　Ｌｉｍｉｔｅｄ）の炉中で充填した石英Ｕ字管からなる特注の装置を用いてアンモニアの昇温脱離（ＮＨ$_3$－ＴＰＤ）を行った。滴定法を用いて定量的アンモニア分析を行った。３０ｍｌ／分の窒素流下、１００℃で３０分かけてサンプル（５０ｍｇ）を調製した。次いで、１％アンモニアを含む窒素をサンプルに１時間通した。その後、３０ｍｌ／分の窒素流をサンプルに１．５時間通して、物理吸着したアンモニアをパージした。その後、ランプ速度５℃／分でサンプルを８００℃まで加熱した。０．０２Ｍの塩酸を充填したＭｅｔｔｌｅｒ　Ｔｏｌｅｄｏ　Ｔ５０自動滴定器を用いて連続的にｐＨ５に維持された０．２５％ホウ酸溶液を用いて、脱離したアンモニアを捕捉した。

【００６３】

モルデナイト中の骨格外アルミニウムの％を固体^{27}Ａｌ　ＮＭＲにより求めた。骨格外アルミニウムとは、モルデナイトの結晶構造の骨格中に配置されていないが、モルデナイト中の別の場所、例えば細孔及びチャネル中に配置されているアルミニウムを指す。

【００６４】

シリカ：アルミナのモル比を誘導結合プラズマ原子発光分光分析（ＩＣＰ－ＯＥＳ）により決定した。

【００６５】

カルボニル化反応

触媒Ａ～Ｃのそれぞれを用いて一連のカルボニル化反応を行った。

【００６６】

カルボニル化方法Ｉに記載の方法に従って、使用前に各触媒を焼成した。反応器に充填する前に、各触媒０．７５ｇを３３ｍｍのダイセット中で空気プレスを用いて１２トンで圧縮し、破砕し、２５０～５００ミクロンの粒径画分へとふるい分けた。ハステロイ製の反応管に０．６ｍｌの触媒及び０．２ｇのガンマアルミナ予備床（ｐｒｅ－ｂｅｄ）を詰めた。電気加熱ジャケットを用いて、触媒を含む反応管部分を加熱した。反応器及び加熱ジャケット自体は、予備床の温度を維持する加熱されているキャビネット中に置いた。加熱されているキャビネットは典型的には１３０℃に維持した。カルボニル化反応の開始前に、反応器を大気圧、窒素流下で１３０℃に加熱した。温度１３０℃で、８０モル％の一酸化炭素及び２０モル％の水素を含むガスを流量（ＧＨＳＶ）５０００／時間で反応器に導入し、反応器を２０ｂａｒｇに加圧し、温度３００℃に加熱し、これらの条件下で２時間維持した。次いで、７６モル％の一酸化炭素、１９モル％の水素、及び５モル％のジメチルエーテルを含むガスフィードとなるように調整された流量で液体炭酸ジメチルをフィードすることによりカルボニル化反応を開始させた。反応は、３００℃、２０ｂａｒ、及びガス空間速度（ＧＨＳＶ）５０００ｈ$^{-1}$の条件下で１００時間続けた。一定のオフガス流を取り、１３０℃で大気圧に下げ、ガスクロマトグラフィーにかけてアセチル体生成物（酢酸及び酢酸メチル）について分析した。カルボニル化反応の結果を図１に示す。

【００６７】

図１は、ＮａＯＨ又はNH_4OHで処理したモルデナイトの触媒活性が未処理モルデナイトよりもはるかに高いことを明確に示している。ＮａＯＨ処理モルデナイトは、未処理モルデナイトよりも活性が４倍高く、NH_4OH処理モルデナイトは未処理モルデナイトよりも活性が８倍高かった。NH_4OH処理モルデナイトはＮａＯＨ処理モルデナイトよりも２倍活性であることが見出された。

【実施例２】

【００６８】

（ｉ）触媒Ｄ：バインダーと組み合わせた触媒Ａ

以下のように触媒Ａをアルミナバインダーと組み合わせることで触媒Ｄを調製した。３０ｇの触媒Ａ及び１５ｇのアルミナ（サソール社（Ｓａｓｏｌ）製、Ｐｕｒａｌ　ＳＣＦ）をビュッヒ社製の粉末乾燥フラスコ中で一緒に穏やかにミリングして自由流動粉末（ｆｒｅｅ　ｆｌｏｗｉｎｇ　ｐｏｗｄｅｒ）を生成した。周囲温度、周囲圧力でローターエバポレーターを用いて速度１００ｒｐｍにて１時間粉末をブレンドし、その後、静止空気雰囲気下で５００℃にて３時間焼成した。

【００６９】

（ｉｉ）触媒Ｅ：バインダーと組み合わせた触媒Ｃ

上記の触媒Ｄに記載した方法に従って、２０ｇの触媒Ｃを１０ｇのアルミナバインダー（サソール社製、Ｐｕｒａｌ　ＳＣＦ）と組み合わせることで触媒Ｅを調製した。

【００７０】

触媒Ｄ及びＥを用いたカルボニル化反応

触媒Ｄ及び触媒Ｅを用いて、一酸化炭素によるジメチルエーテルのカルボニル化反応を行った。

【００７１】

反応器に充填する前に、各触媒を１３ｍｍのダイセット中で空気プレスを用いて１０トンで圧縮し、破砕し、１２５～１６０ミクロンの粒径画分へとふるい分けた。

【００７２】

国際公開第２００５０６３３７２号に記載されている種類の１６個の同一の反応器からなる加圧流反応器（ｐｒｅｓｓｕｒｅ　ｆｌｏｗ　ｒｅａｃｔｏｒ）ユニット中でカルボニル化反応を行った。各反応器の内径は９．２ｍｍであり、各反応器の中央に直径３．２ｍｍの管を嵌合させ、その中に熱電対を配置した。

【００７３】

１２５～１６０μｍのふるい分級物のコランダム床１０ｃｍを各反応器中に配置した。乾燥質量ベースで（触媒を３０℃／分のランプ速度で室温から６００℃に加熱することにより測定される触媒の燃焼による消失により決定される）１．９４８ｇ（約３ｍｌ）の触媒を３ｍｌのコランダムで希釈してコランダム床の上に配置した。希釈された触媒を、粒径１２５～１６０ミクロンのコランダム床１１ｃｍで覆った。ペレットサイズ１２５～１６０ミクロンの１ｇのガンマアルミナ（ＢＡＳＦ社製、ＳＡＳ　２５０）をコランダムの上に深さ２ｃｍで置いた。

【００７４】

一酸化炭素：水素のモル比が４：１のガスフィードを反応器１個当たり１２Ｌ／ｈの流量で用いて反応器を反応圧７０ｂａｒまで加圧した。次いで、反応器を１℃／分で２２０℃まで加熱し、その温度で滞留時間３時間維持した。次いで、温度を１℃／分で３００℃に上げ、再度、滞留時間を３時間とした。次いで、ガスフィードを、モル比が７０．８：１７．７：６：５：０．５の一酸化炭素、水素、ジメチルエーテル、アルゴン、及び酢酸メチルの混合物に変え、総流量を反応器１個当たり１２Ｌ／ｈ、ジメチルエーテル蒸気の供給量を反応器１個当たり０．７２Ｌ／ｈ、酢酸メチル蒸気の供給量を反応器１個当たり０．０６Ｌ／ｈとした。１６個の反応器の出口間における圧力のぶれを等しくするために０～１５０ｍｌ／分の可変流量で窒素を導入した。各反応器の出口流を定期的にガスクロマトグラフィーにかけ、反応物質及びカルボニル化生成物の濃度を決定した。反応は、３００℃、７０ｂａｒ、ガス空間速度（ＧＨＳＶ）４０００／ｈの条件下で２６３時間続けた。

【００７５】

ガスクロマトグラフィー分析から、アセチル体生成物の空時収量（ＳＴＹ）を、生成した酢酸メチルと酢酸の和に相当する酢酸のモル等量として計算し、触媒１リットル当たり、１時間当たりの酢酸のグラム数で表した。アセチル体生成物は主に酢酸メチルであった。結果を表２に示す。

【００７６】

【表２】

表２

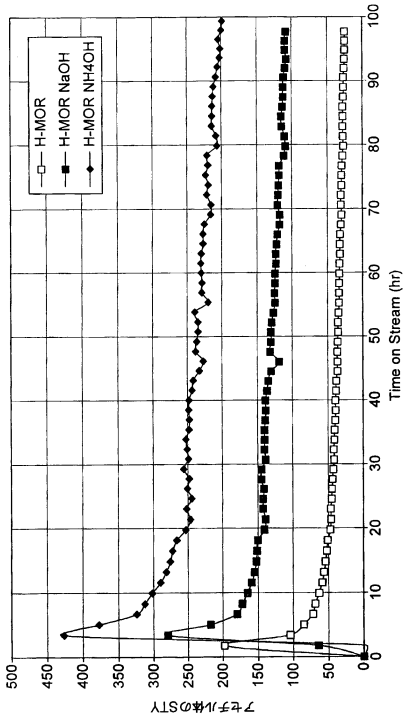
触媒	アセチル体のSTY (g/l/hr)		
	TOS=50h	TOS=105h	TOS=160h
触媒Ｄ	198	150	125
触媒Ｅ	272	278	252

TOS=time on stream

【００７７】

表２の結果は、水酸化アンモニウム処理されている触媒Ｅが未処理触媒Ｄよりも触媒活性が高く且つ安定であることを明確に示している。

【図１】


H-MOR
H-MOR NaOH
H-MOR NH4OH
Time on Stream (hr)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I

C07C 69/14	*(2006.01)*	Ｃ０７Ｃ	69/14		
C07B 61/00	*(2006.01)*	Ｃ０７Ｂ	61/00	３００	

(72)発明者 ガゲア，ボーグダン コスティン
イギリス国、エイチユー１ １エヌエイチ、ハル、ハイ ストリート、リスター コート １３

審査官 井上 千弥子

(56)参考文献 国際公開第２００８／１３２４４１（WO，Ａ１）
国際公開第２００８／１３２４３８（WO，Ａ１）
特表２００８－５４０４４４（ＪＰ，Ａ）
特開昭５３－０５８９８４（ＪＰ，Ａ）
特開昭５２－１１７８８９（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－０９２６２５（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－０２０３２５（ＪＰ，Ａ）
特表２００８－５１２２３１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｃ ２７／００－６９／９６