

(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2014-234383

(P2014-234383A)

(43) 公開日 平成26年12月15日(2014.12.15)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C 0 7 C 51/12 (2006.01)	C 0 7 C 51/12	4 H 0 0 6
C 0 7 C 53/08 (2006.01)	C 0 7 C 53/08	4 H 0 3 9
C 0 7 B 61/00 (2006.01)	C 0 7 B 61/00 3 0 0	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2013-119046 (P2013-119046)	(71) 出願人	000003285
(22) 出願日	平成25年6月5日(2013.6.5)		千代田化工建設株式会社
			神奈川県横浜市西区みなとみらい4丁目6番2号
		(74) 代理人	100094112
			弁理士 岡部 譲
		(74) 代理人	100096943
			弁理士 臼井 伸一
		(74) 代理人	100102808
			弁理士 高梨 憲通
		(74) 代理人	100128646
			弁理士 小林 恒夫
		(74) 代理人	100128668
			弁理士 齋藤 正巳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カルボニル化合物の製造方法

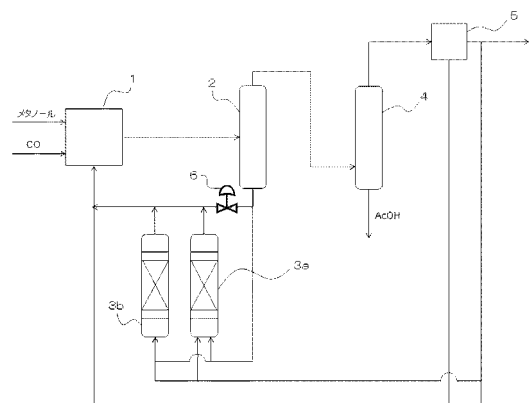
(57) 【要約】

【課題】 貴金属成分の液相中への移行に伴うカルボニル化合物の製造速度の低下の改善に有効な製造方法を提供すること。

【解決手段】

四級化窒素を含有する樹脂担体上に貴金属錯体を担持した固体触媒を含む液相中で、カルボニル化原料を一酸化炭素と反応させてカルボニル化合物を生成させる反応工程と、前記反応工程からの反応生成液を蒸留してカルボニル化合物を含む気相留分を回収する蒸留工程と、前記蒸留工程からの缶出液を前記反応工程に循環する循環工程とを有するカルボニル化合物の製造方法において、前記缶出液の少なくとも一部を酸性陽イオン交換樹脂と接触させて前記缶出液に含まれる窒素化合物を除去後、前記缶出液より水分濃度の高い液体を前記イオン交換樹脂と接触させて前記イオン交換樹脂へ吸着されているオリゴマーに捕捉されている貴金属錯体を抽出し、前記抽出した貴金属錯体を前記反応工程に戻すことを特徴とするカルボニル化合物の製造方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

四級化窒素を含有する樹脂担体上に貴金属錯体を担持した固体触媒を含む液相中で、カルボニル化原料を一酸化炭素と反応させてカルボニル化合物を生成させる反応工程と、

前記反応工程からの反応生成液を蒸留してカルボニル化合物を含む気相留分を回収する蒸留工程と、

前記蒸留工程からの缶出液を前記反応工程に循環する循環工程と、
を有するカルボニル化合物の製造方法において、

前記缶出液の少なくとも一部を酸性陽イオン交換樹脂と接触させて前記缶出液に含まれる窒素化合物を除去した後、前記缶出液よりも水分濃度の高い液体を前記酸性陽イオン交換樹脂と接触させて前記酸性陽イオン交換樹脂へ吸着されているオリゴマーに捕捉されている貴金属錯体を抽出し、前記抽出した貴金属錯体を前記反応工程に戻すことを特徴とするカルボニル化合物の製造方法。

10

【請求項 2】

前記液体の水分濃度が少なくとも 10 wt % 以上である、請求項 1 に記載のカルボニル化合物の製造方法。

【請求項 3】

前記蒸留工程がフラッシュ蒸発工程およびライトエンド分離工程からなる、請求項 1 または 2 に記載のカルボニル化合物の製造方法。

【請求項 4】

前記液体が、ライトエンド蒸留塔の塔頂流出液に含まれるヨウ化メチルの少なくとも一部をデカンタで分離した水相である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のカルボニル化合物の製造方法。

20

【請求項 5】

前記四級化窒素を含有する樹脂担体がピリジン樹脂からなる、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のカルボニル化合物の製造方法。

【請求項 6】

前記貴金属錯体がロジウムの錯体である、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載のカルボニル化合物の製造方法。

【請求項 7】

前記ロジウムの錯体が $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ である、請求項 6 に記載のカルボニル化合物の製造方法。

30

【請求項 8】

前記反応工程は酢酸を溶媒として用いる、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載のカルボニル化合物の製造方法。

【請求項 9】

前記酸性陽イオン交換樹脂が強酸性樹脂である、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載のカルボニル化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、カルボニル化合物の製造方法に関する。特に、本発明は、メタノールのカルボニル化反応による酢酸の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

貴金属触媒の存在下にメタノールおよび一酸化炭素を反応させて酢酸を製造する方法は、いわゆる「モンサント法」としてよく知られている。当初、この方法は、水を含む酢酸溶媒に金属触媒としてロジウム化合物および反応促進剤としてヨウ化メチルを溶解させた反応液中でメタノールと一酸化炭素とを反応させる均一系触媒反応によるもの（たとえば特許文献 1）として開発されたが、その後、その変法として、ロジウム化合物を担持した

50

固体触媒を用いる不均一系触媒反応によるもの（たとえば特許文献2）が開発された。

【0003】

均一系触媒反応による製造プロセスでは、溶媒に対する金属触媒の溶解度が低いために反応速度が上げられず、そのため反応器の大型化が生じてしまう。また、反応速度および酢酸選択率を上げるため、ならびに溶解している触媒の析出を防ぐためには、反応液中にある程度高濃度で水分を存在させる必要があるが、この水分が反応促進剤として用いられているヨウ化メチルの加水分解を生じさせ、酢酸の収率低下や装置の腐食を引き起こすといった問題があった。そのため、こうした問題の少ない不均一系触媒反応による製造プロセスが開発されたという経緯がある。

【0004】

不均一系触媒反応によるメタノールのカルボニル化は、通常、溶媒として酢酸を用い、ロジウム化合物を担持した固体触媒と反応促進剤としてのヨウ化メチルとの存在下に、メタノールと一酸化炭素とを加熱加圧下の反応器中で反応させる手法である。反応器から排出される反応生成液は蒸留などの手段を含む分離系に導き、生成した酢酸は分離回収し、分離後の残液は反応器に戻す。このとき、反応器内は、酢酸、メタノール、ヨウ化メチルなどからなる反応液中に固体触媒粒子が含まれる2相系（より詳しくは、さらに一酸化炭素ガスの気泡が含まれる3相系）すなわち不均一系である。なお、反応液中には、上記成分のほか、反応副生物である酢酸メチル、ジメチルエーテル、ヨウ化水素、水なども含まれる。固体触媒としては、通常、ピリジン環を分子構造内に含む不溶性樹脂粒子にロジウム錯体を担持させたものが用いられる。

【0005】

上記固体触媒は、樹脂担体中のピリジン環に含まれる塩基性窒素原子がヨウ化アルキルで四級化され、そこにロジウム錯イオン $[Rh(CO)_2I_2]^-$ がイオン交換的に吸着した形態をとる。このイオン交換平衡は吸着側に大きく傾いたものであり、反応器内の液相中に酢酸イオンやヨウ素イオンが存在しても、実質的にはロジウム錯イオンの樹脂担体からの脱離はほとんど生じないが、酢酸製造を長時間続けていると徐々にロジウム成分が液相中に移行してしまう課題があった。ロジウム成分の液相中への移行量が無視できない程大きくなると、ロジウムがフラッシュで析出したり、ミストに同伴したり、あるいはプロセスからのパージ流れに混入するといった不都合を招き、また、ロジウムが反応器内から失われることにより触媒機能が低下し、反応速度の低下が生じてしまう。さらに、高価なロジウムの損失は、生産性の低下のみならず、触媒コストの大幅な増加をもたらし、プロセスの経済性を著しく損なうことになる。

【0006】

ロジウムの液相中への移行が生じる原因は、長時間の酢酸製造中に樹脂担体からピリジン環が分解脱離して液相中に移行することにある。すなわち、ロジウム錯イオンとピリジン環の四級化窒素原子とはイオン交換平衡の関係にあり、この四級化窒素原子はロジウム錯イオンに対する親和性が大きいため、他の陰イオンが存在してもロジウム錯イオンは容易に樹脂担体から脱離しないが、液相中にピリジン環が存在するようになると、樹脂担体に担持されていたロジウム錯イオンの一部が液相中のピリジン環の四級化窒素原子に吸着して樹脂担体から外れる場合がある。

【0007】

このようなロジウム成分の液相中への移行を抑えるため、特許文献3に開示されるように、液相中のピリジン環の濃度を抑える方法が提供されている。四級化ピリジン樹脂にロジウムを固定化した固体触媒を用いてメタノールと一酸化炭素とから酢酸を製造する特許文献3の方法において、樹脂の分解により生成されるピリジン環含有窒素化合物を陽イオン交換体に吸着させて除去することにより、固体触媒のロジウム成分が液相へ流出することを抑制できる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特公昭47-3334号公報

【特許文献2】特開昭63-253047号公報

【特許文献3】特開2004-35433号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

特許文献3の方法はロジウム成分の液相への流出を抑える上で有用であったものの、長期間の運転前後で比較するとカルボニル化反応速度が低下していることが分かった。この原因は、樹脂の分解により生成される窒素化合物の中には極僅かではあるがピリジン基を2つ以上持つオリゴマーが含まれており、当該オリゴマーも同様に陽イオン交換体へ吸着される。このときオリゴマー内には陽イオン交換体と結合しないフリーなピリジン基が存在し、これに平衡上溶解している、あるいは陽イオン交換体に吸着したモノマーから離脱したロジウム錯イオンが捕捉される。陽イオン交換体へ吸着されるオリゴマーは時間とともに蓄積していくことから、長時間の運転では反応器内のロジウム成分濃度が低下して、カルボニル化反応速度が低下する。

10

【0010】

本発明は、以上のような実情に鑑みてなされたものであり、ロジウムなどの貴金属成分の液相中への移行に伴うカルボニル化合物の製造速度の低下を改善させるためのさらなる有効な製造方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

20

【0011】

本発明の一態様によれば、四級化窒素を含有する樹脂担体上に貴金属錯体を担持した固体触媒を含む液相中で、カルボニル化原料を一酸化炭素と反応させてカルボニル化合物を生成させる反応工程と、前記反応工程からの反応生成液を蒸留してカルボニル化合物を含む気相留分を回収する蒸留工程と、前記蒸留工程からの缶出液を前記反応工程に循環する循環工程と、を有するカルボニル化合物の製造方法において、前記缶出液の少なくとも一部を酸性陽イオン交換樹脂と接触させて前記缶出液に含まれる窒素化合物を除去した後、前記缶出液よりも水分濃度の高い液体を前記酸性陽イオン交換樹脂と接触させて前記酸性陽イオン交換樹脂へ吸着されているオリゴマーに捕捉されている貴金属錯体を抽出し、前記抽出した貴金属錯体を前記反応工程に戻すことを特徴とするカルボニル化合物の製造方法が提供される。

30

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明に係るカルボニル化合物の製造工程の一例を示す概要図である。

【図2】本発明の実施例における、酸性陽イオン交換樹脂充填カラムへの第2模擬液の通液量と酸性陽イオン交換樹脂充填カラムに蓄積されたRhの回収率との関係を示すグラフである。

【図3】本発明の実施例における、酸性陽イオン交換樹脂充填カラムへの第2模擬液の通液量と酸性陽イオン交換樹脂充填カラムに吸着された窒素化合物の脱離率との関係を示すグラフである。

40

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明のカルボニル化合物の製造方法の実施形態について具体的に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

【0014】

本発明のカルボニル化合物の製造方法は、上記の通り、四級化窒素を含有する樹脂担体上に貴金属錯体を担持した固体触媒を含む液相中で、カルボニル化原料を一酸化炭素と反応させてカルボニル化合物を生成させる反応工程と、前記反応工程からの反応生成液を蒸留してカルボニル化合物を含む気相留分を回収する蒸留工程と、前記蒸留工程からの缶出液を前記反応工程に循環する循環工程と、を有するカルボニル化合物の製造方法において

50

、前記缶出液の少なくとも一部を酸性陽イオン交換樹脂と接触させて前記缶出液に含まれる窒素化合物を除去した後、前記缶出液よりも水分濃度の高い液体を前記酸性陽イオン交換樹脂と接触させて前記酸性陽イオン交換樹脂へ吸着されているオリゴマーに捕捉されている貴金属錯体を抽出し、前記抽出した貴金属錯体を前記反応工程に戻す、カルボニル化合物の製造方法である。

【0015】

図1は、本発明に係るカルボニル化合物の製造工程の一例を示す概要図である。カルボニル化合物の製造工程は、主に、反応工程としてのカルボニル化反応器1、蒸留工程としてのフラッシュ蒸発工程を行うフラッシャー2とライトエンド分離工程を行うライトエンド蒸留塔4、静置工程としてのデカンタ5、および陽イオン交換体としての酸性陽イオン交換樹脂充填カラム3a、3bを備える。

10

【0016】

カルボニル化反応器1にはカルボニル化原料であるメタノールと一酸化炭素が導入される。カルボニル化反応器1とフラッシャー2との間には、反応溶媒としての酢酸が循環している。主に酢酸からなる缶出液のフラッシャー2からカルボニル化反応器1に戻る経路は途中で分岐し、缶出液の全量または一部は並列に設置された酸性陽イオン交換樹脂充填カラム3aおよび3bを通過した後にカルボニル化反応器1に戻るようになっている。ライトエンド蒸留塔4にはフラッシャー2からの気相画分が流入し、ライトエンド蒸留塔4の内部で分離が行なわれる。ライトエンド蒸留塔4の下部からは酢酸が分離回収され、その頂部からは酢酸以外の成分と酢酸のうち回収されなかった部分とが留出する。缶出液の一部を酸性陽イオン交換樹脂充填カラム3aおよび3bに通過させる場合は、その他の一部は流量制御弁6を介してカルボニル化反応器1に循環する。

20

【0017】

カルボニル化反応器1内には、四級化窒素を含有する樹脂担体とこれにイオン交換担持された貴金属錯体とからなる固体触媒が液相中に分散して存在する。

【0018】

本発明に係る四級化窒素を含有する樹脂担体とは、典型的にはピリジン樹脂、すなわち窒素原子が四級化されうるピリジン環を構造中に含む樹脂であり、たとえば4-ビニルピリジンとジビニルベンゼンの共重合体が代表的なものである。ただし、この特定の樹脂に限られるわけではなく、四級化されて貴金属錯体を吸着担持しうる塩基性窒素を含有する樹脂を包括的に含む趣旨である。したがって、上記4-ビニルピリジンに代えて、ビニル基の位置が異なる2-ビニルピリジンや、ビニルメチルピリジンなどの置換ビニルピリジン類、もしくはビニルキノリン類などの各種塩基性窒素含有モノマーを含むもの、あるいはジビニルベンゼンに代えて、エチレン性不飽和結合を含む基を2以上有する各種架橋性モノマーを含むものを用いることができる。さらに、上記塩基性窒素含有モノマーおよび架橋性モノマーに加えて、スチレンやアクリル酸メチルなどの他の重合性モノマーを含むものを用いることもできる。

30

【0019】

上記樹脂担体の架橋度（架橋性モノマーの含有率を重量％で表したもの）は、10％以上であることが好ましく、15～40％であればなお好ましい。架橋度が10％より低いと液相の組成による膨潤や収縮が著しくなり、架橋度が高すぎると貴金属錯体を担持するための塩基性窒素の含有量が小さくなりすぎる。樹脂に含まれる塩基性窒素の含有量は、塩基性当量にして2～10ミリ当量/g程度であればよく、より好ましくは3.5～6.5ミリ当量/gである。一般に塩基性窒素は、遊離塩基形、酸付加塩形、N-酸化物形などの形態で存在しうるが、本発明では、それらが四級化された状態で貴金属錯体をイオン交換的に吸着担持する。樹脂担体は、通常、球状粒子の形態で用いられ、その粒径は一般に0.01～2mm、好ましくは0.1～1mm、さらに好ましくは0.25～0.7mmである。

40

【0020】

樹脂担体に担持される貴金属錯体とは、本発明に係るカルボニル化反応に対する触媒作

50

用を示す貴金属の錯体であって、上記樹脂担体の四級化窒素にイオン交換吸着されるものをいう。そのような貴金属としては、ロジウムやイリジウムが知られているが、一般にはロジウムが好適に用いられる。樹脂担体とロジウムのハロゲン化物、または酢酸ロジウムなどのロジウム塩とをヨウ化メチルを含む溶液中において、一酸化炭素加圧下（0.7～3 MPa）で接触させると、その樹脂担体にロジウムを担持させることができる。このとき、樹脂担体中の窒素原子は四級化され、これにハロゲン化ロジウムとヨウ化メチルと一酸化炭素との反応によって生成したロジウム錯イオン、すなわちロジウムカルボニル錯体 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ がイオン交換的に吸着し、本発明で用いる固体触媒が得られる。

【0021】

本発明のカルボニル化合物の製造方法で用いられるカルボニル化合物の原料としてのカルボニル化原料とは、上記固体触媒の存在下で一酸化炭素と反応してカルボニル化合物を生成するものをいう。典型的にはメタノールであって、これは一酸化炭素と反応して酢酸を生成する。この際、好適には、ヨウ化メチルなどの反応促進剤が加えられる。この反応は、通常、酢酸を反応溶媒として行なわれるが、この場合、酢酸は反応生成物であるとともに反応溶媒としても働くことになる。例えば、固体触媒が分散したカルボニル化反応器1内の反応液中に一酸化炭素ガスが吹き込まれ、ロジウム錯体担持固体触媒の存在下、反応温度100～200℃、反応圧力1～5 MPa程度の条件において、メタノールは一酸化炭素と反応して、酢酸が生成される。この反応では、反応副生成物として酢酸メチル、ジメチルエーテル、水などが生成し、これらは溶媒、反応促進剤および未反応原料とともに、酢酸を製品として分離回収した残液として反応工程に戻されるので、本発明の反応工程における液相はこれら成分すべての混合物からなる。

【0022】

本発明のカルボニル化合物の製造方法において、反応工程で生成された反応生成液は、次の蒸留工程において分離操作を受け、生成した酢酸は製品として分離回収され、それ以外の残液は、一部が反応工程に戻され、残りは静置工程に移る。例えば反応工程としてのカルボニル化反応器1からスクリーンなどを通して反応液が取り出され、フラッシュャー2に流入する。蒸留工程では、まずフラッシュャー2で反応液の一部を気化させて気相と液相とに分離（フラッシュ蒸発工程）した後、その気相画分をフラッシュャー2上部からライトエンド蒸留塔4に導いてその下部から酢酸を分離回収（ライトエンド分離工程）するという手法をとる。このような手法を採用するのは、反応生成液が上記に述べたように各種成分の混合物であり、酢酸はそれらの中で揮発度が小さい成分であるが、実際にはさらに揮発度の小さい（あるいは不揮発性の）不純物が混入するため、缶出液から酢酸を製品として回収するわけにはいかないからである。フラッシュャー2とライトエンド蒸留塔4とは、図1のように分けて別塔として構成することもできるし、単一の塔の底部とその上部に一体的に設けることも可能である。なお、カルボニル化反応は一般に発熱反応なので、フラッシュャー2で一部を気化させることにより、反応工程に戻される液相画分を冷却するという効果が得られるとともに、加熱された反応生成液をフラッシュャー2に導入することにより、これをライトエンド蒸留塔4のための蒸発缶として機能させることができる。

【0023】

ライトエンド蒸留塔4では気相画分の分離が行なわれる。気相画分を構成する成分のうち最も揮発度が小さい酢酸の一部がライトエンド蒸留塔4の下部に溜まるようにすることで、他の気相成分がすべて塔頂留分に含まれるようにすることができる。酢酸は、ライトエンド蒸留塔4の下部より取り出され、必要な精製処理を受けた後、製品として分離回収される。他方、塔頂からの流出液はデカンタ5に導入される。

【0024】

フラッシュャー2で気化しなかった部分は液相画分としてフラッシュャー2の底部に溜まり、蒸留工程からの缶出液（すなわちフラッシュャー2からの液相画分）として、反応工程を行うカルボニル化反応器1に戻されるが、その返送経路の途中で缶出液の全量または一部は陽イオン交換体としての酸性陽イオン交換樹脂充填カラム3aおよび3bを通過する。

缶出液は主に溶媒としての酢酸からなるが、カルボニル化反応器内の固体触媒を構成する樹脂担体からピリジン環などの塩基性窒素含有分子が分解溶出した場合には、こうした分子成分も缶出液に含まれる。そのため、缶出液を反応工程に戻す前に、缶出液は酸性陽イオン交換樹脂充填カラム 3 a および 3 b に接触させて、缶出液に含まれる窒素化合物を酸性陽イオン交換樹脂充填カラム 3 a および 3 b に吸着させて除去するので、反応液中に当該窒素化合物が高濃度で存在することはない。

【0025】

本発明における酸性陽イオン交換樹脂充填カラム 3 a および 3 b に用いられる酸性陽イオン交換樹脂は、特に限定されるものではないが、孔径 20 nm 以上の細孔を有する多孔性のもの（マクロポーラス型）が好ましい。また、酸性陽イオン交換樹脂には、スルホン酸型のイオン交換基を有する強酸性樹脂と、カルボン酸型のイオン交換基を有する弱酸性樹脂があるが、塩基性窒素含有分子に対する選択吸着性の点から強酸性樹脂が好ましい。そのようなものとしては、たとえばロームアンドハース社製のアンバーリスト 15 などが市販されており、好適に用いることができる。

【0026】

上記に述べたように、蒸留工程からの缶出液を酸性陽イオン交換樹脂充填カラム 3 a および 3 b と接触させて缶出液に含まれる窒素化合物を吸着除去すると、酸性陽イオン交換樹脂充填カラム 3 a および 3 b に極僅かではあるがピリジン基を 2 つ以上持つオリゴマーも吸着される場合があり、こうしたオリゴマーが缶出液中の貴金属錯体を捕捉し、貴金属錯体が酸性陽イオン交換樹脂充填カラム 3 a および 3 b に徐々に蓄積してしまうことがあった。その結果、カルボニル化反応器 1 に保有する貴金属錯体の量が低下し、カルボニル化合物の製造に関与するカルボニル化反応速度が低下することがあった。

【0027】

そのため、蒸留工程から反応工程へ戻る途中の缶出液と接触した酸性陽イオン交換樹脂充填カラム 3 a および 3 b に、当該缶出液よりも水分濃度の高い液体を接触させることで、酸性陽イオン交換樹脂充填カラム 3 a および 3 b に蓄積された貴金属錯体を抽出させる。酸性陽イオン交換樹脂充填カラム 3 a および 3 b から抽出した貴金属錯体を含む当該液体は反応工程に導入することで、貴金属錯体をカルボニル化反応器 1 へ戻すことができる。カルボニル化反応器 1 に戻った貴金属錯体は、再び固体触媒に担持される。こうして、貴金属錯体は反応工程に回収され、反応工程の貴金属錯体の減量がより改善され、カルボニル化反応速度の低下が改善される。なお、本発明で貴金属錯体抽出に用いる液体の水分濃度は、蒸留工程から反応工程へ戻る途中の缶出液の水分濃度より高ければよく、少なくとも 10 wt % 以上であればよく、好ましくは 30 wt %、より好ましくは 50 wt %、さらに好ましくは 60 wt % 以上である。

【0028】

蒸留工程から反応工程に戻る途中の缶出液を酸性陽イオン交換樹脂充填カラム 3 a および 3 b に接触させた後に、缶出液よりも水分濃度の高い液体を酸性陽イオン交換樹脂充填カラム 3 a および 3 b に接触させることで、酸性陽イオン交換樹脂充填カラム 3 a および 3 b に蓄積された貴金属錯体を抽出するメカニズムについて、本発明者らは以下のように推測している。なお、「缶出液を酸性陽イオン交換樹脂充填カラムに接触させた後に」とは、缶出液の流れを停止し、水分濃度の高い液体に切り替える場合はもちろん、缶出液の流れはそのままに若しくは缶出液の流量を低下させ、これに水分濃度の高い液体を混合し併流で通過させる場合などさまざまな態様が考えられる。

【0029】

貴金属がロジウムの場合、固体触媒中の四級化ピリジン環とロジウム錯イオン $[Rh(CO)_2I_2]^-$ とはイオン交換的に吸着しており、そのイオン交換平衡は吸着側に大きく傾いたものである。また、その平衡は反応場に含まれる水分濃度に大きく依存する。例えば、反応工程から蒸留工程へ導入する際の反応工程の出口付近の反応生成液の水分濃度は 3 ~ 7 wt %、ロジウム濃度は 1 ~ 2 ppm である。一方、酸性陽イオン交換樹脂充填カラム 3 a および 3 b に捕捉されたオリゴマーの四級化ピリジン環とロジウム錯イオン [

$\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2^-$ も同様な吸着状態にあると考えられる。しかしながら、反応工程から蒸留工程へ導入された反応生成液は蒸留工程で濃縮され、それに伴い水分濃度も低下するため、酸性陽イオン交換樹脂充填カラム 3 a および 3 b に吸着されたわずかな量のオリゴマーであっても、当該オリゴマーが缶出液に含まれる微量のロジウム錯イオン $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ を捕捉する場合がある。酸性陽イオン交換樹脂充填カラム 3 a および 3 b に捕捉される四級化ピリジン環およびロジウム錯体の存在比は固液平衡の関係にあり、その平衡は反応場中の水分濃度に支配されている。そのため、水分濃度の高い液体を酸性陽イオン交換樹脂充填カラム 3 a および 3 b に通液すれば、上記イオン交換平衡は脱離側に傾くために、ロジウム錯体を酸性陽イオン交換樹脂充填カラム 3 a および 3 b から脱離させることができる。

10

【0030】

水分濃度の高い液体とは、蒸留工程から反応工程へ戻る際の缶出液に含まれる水分濃度よりも高い水分濃度の液体であれば、特に限定されない。例えば、こうした液体は、本発明の製造工程内のある工程から排出される液相でもよい。または、本発明の製造工程外から導入する液相でもよい。

【0031】

酸性陽イオン交換樹脂充填カラム 3 a および 3 b からのロジウム錯体の抽出方法の一例としては、以下の構成が好ましい。蒸留工程で酢酸を分離した後に、デカンタ 5 へ導入されるライトエンド蒸留塔 4 の塔頂流出液は、ヨウ化メチル、酢酸メチル、水が主成分である。デカンタ 5 で流出液を静置することにより、流出液に含まれるヨウ化メチルが重い油相として分離され、最大で水分濃度約 60 wt % の水相が得られる。分離されたヨウ化メチルはカルボニル化反応器 1 に戻る。また、ヨウ化メチルを分離除去した水相は、デカンタ 5 からカルボニル化反応器 1 に戻る途中で分岐し、一部は酸性陽イオン交換樹脂充填カラム 3 a および 3 b を通過した後にカルボニル化反応器 1 に戻るようになっている。すなわち、窒素化合物を吸着している酸性陽イオン交換樹脂充填カラム 3 a および 3 b に缶出液よりも水分濃度の高い当該水相を接触させることにより、酸性陽イオン交換樹脂充填カラム 3 a および 3 b に蓄積されたロジウム錯体を効率良く抽出することができる。抽出したロジウム錯体を含む水相は反応工程に戻すことにより、ロジウム錯体がカルボニル化反応器 1 に回収され、カルボニル化反応器 1 内のロジウム錯体量の減少が改善され、カルボニル化反応速度の低下が改善される。なお、この水相に含まれる酢酸メチルおよび水はカルボニル化反応に有用な成分であり、酸性陽イオン交換樹脂充填カラム 3 a および 3 b を通液した後の水相を反応工程に戻すことが、本発明のカルボニル化合物の製造方法にとって好ましい。

20

30

【0032】

缶出液や上記液体を酸性陽イオン交換樹脂充填カラム 3 a および 3 b と接触させるための装置形式は、特に限定されるものではないが、窒素化合物や貴金属錯体を確実に吸着・抽出するためには、酸性陽イオン交換樹脂充填カラム 3 a および 3 b に缶出液や液体を流す固定床方式が好ましい。この場合、図 1 のように複数の酸性陽イオン交換樹脂充填カラム 3 a および 3 b を並列に設けて循環的に吸着（缶出液に含まれる窒素化合物の酸性陽イオン交換樹脂充填カラムへの吸着）と再生（酸性陽イオン交換樹脂充填カラムに吸着した窒素化合物へ捕捉された貴金属錯体の抽出）とを行えば、缶出液を継続的に処理することが可能となり、長期間連続的にカルボニル化合物が製造できる。吸着・抽出操作時の酸性陽イオン交換樹脂充填カラム 3 a および 3 b に対する缶出液および液体の通液温度は 30 ~ 100 °C、滞留時間は 0.5 ~ 5 時間程度とするのが好ましい。なお、酸性陽イオン交換樹脂充填カラム 3 a および 3 b への缶出液および液体の導入方法は、アップフローでもダウンフローでもよい。

40

【実施例】

【0033】

以下に、本発明の更なる理解のために実施例を用いて説明するが、実施例はなんら本発明を限定するものではない。

50

【0034】

酸性陽イオン交換樹脂充填カラムとして、アンバーリスト15JWE T（ダウ・ケミカル社製）の16.4mlを直径10mm×長さ300mmのダブルジャケットガラス製カラムに充填した陽イオン交換充填カラムを用いた。

【0035】

〔窒素化合物およびRhの蓄積〕

固体触媒（一酸化炭素およびヨウ化メチル存在下でビニルピリジン樹脂にロジウム錯体を担持したもの（樹脂担体の製造方法、触媒化方法は特開2012-081440号公報に記載））を加速熱分解した液（分解率約20%、窒素化合物濃度約500ppm）を用いて、フラッシュの液相留分に相当する第1模擬液を調製した。このときの第1模擬液の水分濃度は4.9wt%であった。

10

【0036】

調製した第1模擬液をガラスオートクレーブに入れ、攪拌しながらCO処理を行った。この処理の目的は、熱分解操作中に空気に触れて生成したヨウ化ロジウムをロジウム錯体に戻すことである。

【0037】

次に、定量ポンプを用いて、上記の第1模擬液を40℃に昇温した酸性陽イオン交換樹脂充填カラムに約90ml/hで2時間通液を行い、第1模擬液中の窒素化合物およびRhを当該酸性陽イオン交換樹脂充填カラムに蓄積させた。

【0038】

20

〔Rhの回収（抽出）〕

窒素化合物およびRhを蓄積させた酸性陽イオン交換樹脂充填カラム（40℃）に、デカンタからカルボニル化反応器へ戻す水相に相当する第2模擬液を約40ml/hで5時間通液した。このときの第2模擬液の水分濃度は64.6wt%であった。

【0039】

第2模擬液の酸性陽イオン交換樹脂充填カラムへの通液量50mlごとに通液後の第2模擬液を採取して、窒素化合物濃度およびRh濃度を測定した。第2模擬液の通液量と酸性陽イオン交換樹脂充填カラムに蓄積されたRhの回収率との関係を図2に、第2模擬液の通液量と酸性陽イオン交換樹脂充填カラムに吸着された窒素化合物の脱離率との関係を図3に示す。

30

【0040】

第2模擬液の通液量が200ml（約12Bed Volume相当）になると、酸性陽イオン交換樹脂充填カラムに蓄積されていたRhの約92%が回収された。なお、通液量が300ml（約18Bed Volume相当）である場合、酸性陽イオン交換樹脂充填カラムに蓄積されているRhの約96%が回収できると予想される。これに対して、酸性陽イオン交換樹脂充填カラムに吸着されていた窒素化合物の脱離率は最大4%程度である。

【0041】

当該製造工程内のある工程から排出される液相、例えばデカンタからカルボニル化反応器へ戻す液相を用いて酸性陽イオン交換樹脂充填カラムを洗浄することにより、オリゴマーと共に蓄積された貴金属錯体を効率よく回収できることを見出した。

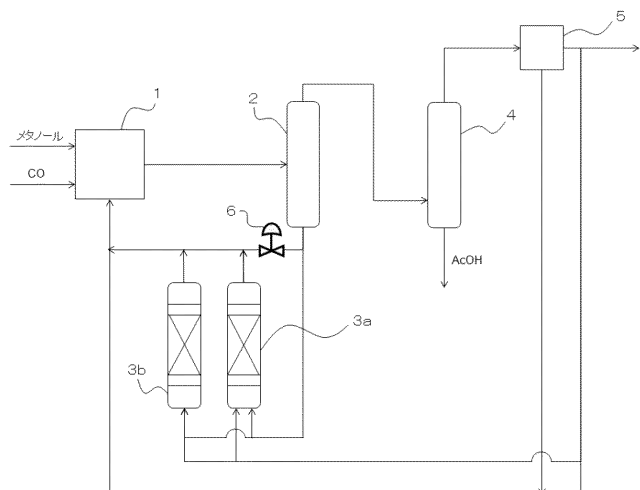
40

【符号の説明】

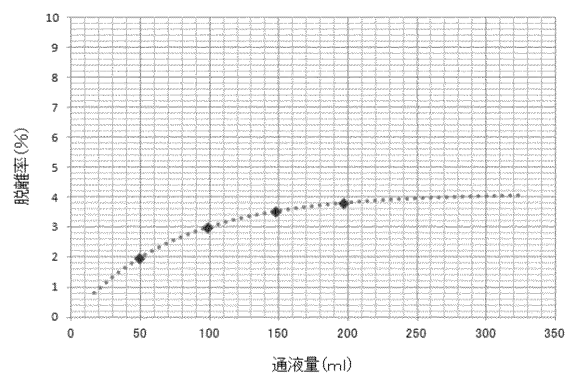
【0042】

- 1 カルボニル化反応器
- 2 フラッシュ
- 3 a、3 b 酸性陽イオン交換樹脂充填カラム
- 4 ライトエンド蒸留塔
- 5 デカンタ
- 6 流量制御弁

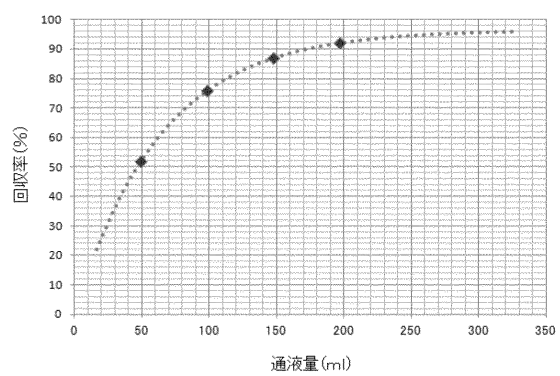
【図 1】



【図 3】



【図 2】



フロントページの続き

(74)代理人 100134393

弁理士 木村 克彦

(72)発明者 游 志雄

神奈川県横浜市西区みなとみらい四丁目6番2号みなとみらい 千代田化工建設株式会社内

(72)発明者 梅原 洋一

神奈川県横浜市西区みなとみらい四丁目6番2号みなとみらい 千代田化工建設株式会社内

(72)発明者 松村 哲朗

神奈川県横浜市西区みなとみらい四丁目6番2号みなとみらい 千代田化工建設株式会社内

(72)発明者 皆見 武志

神奈川県横浜市西区みなとみらい四丁目6番2号みなとみらい 千代田化工建設株式会社内

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC46 BA24 BA40 BB17 BD36 BD52 BD84 BE40 BE60

BS10

4H039 CA65 CF30