



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I488836 B

(45) 公告日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 21 日

(21) 申請案號：103119357 (22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 06 月 04 日

(51) Int. Cl. : C07C51/12 (2006.01) C07C51/44 (2006.01)  
 C07B41/06 (2006.01) B01J31/22 (2006.01)  
 C07C53/08 (2006.01)

(30) 優先權：2013/06/05 日本 2013-119046

(71) 申請人：千代田化工建設股份有限公司 (日本) CHIYODA CORPORATION (JP)  
 日本

(72) 發明人：游志雄 YOU, ZHIXIONG (CN)；梅原洋一 UMEHARA, YOICHI (JP)；松村哲朗  
 MATSUMURA, TETSURO (JP)；皆見武志 MINAMI, TAKESHI (JP)

(74) 代理人：林志剛

(56) 參考文獻：  
 TW I290134 TW 201302300A1  
 JP 2004-35433A

審查人員：陳敏君

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：3 共 23 頁

## (54) 名稱

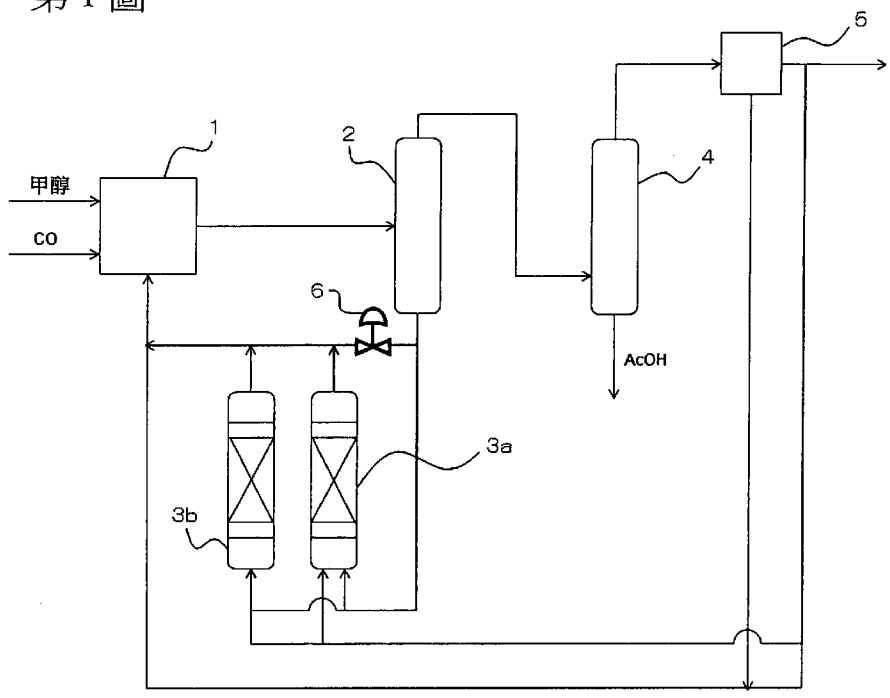
羰基化合物之製造方法

METHOD FOR PRODUCING CARBONYL COMPOUND

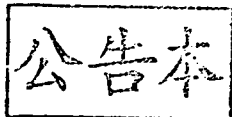
## (57) 摘要

係提供一種可有效於改善伴隨著貴金屬成分移往液相中所導致之羰基化合物之製造速度的降低之製造方法。羰基化合物之製造方法，其係具有：於包含有將貴金屬錯合物載持於含有四級氮之樹脂載體上而得之固體觸媒之液相中，使羰基化原料與一氧化碳反應而生成羰基化合物之反應步驟，將來自前述反應步驟的反應生成液蒸餾，以回收包含羰基化合物之氣相餾份之蒸餾步驟，以及使來自前述蒸餾步驟的塔底液循環至前述反應步驟之循環步驟之羰基化合物之製造方法，其特徵為：使前述塔底液的至少一部分與酸性陽離子交換樹脂接觸，以除去前述塔底液中所包含之氮化合物後，使水分濃度較前述塔底液高之液體與前述離子交換樹脂接觸，萃取出被吸附至前述離子交換樹脂之低聚物所捕捉之貴金屬錯合物，並將前述萃取出之貴金屬錯合物送回前述反應步驟。

第1圖



- 1 . . . 羰基化反應器
- 2 . . . 急驟蒸發器
- 3a、3b . . . 酸性陽  
離子交換樹脂填充管  
柱
- 4 . . . 輕餾蒸餾塔
- 5 . . . 傾析器
- 6 . . . 流量控制閥



## 發明摘要

※申請案號：103119357

C07C51/12(2006.01)

C07C51/44(2006.01)

C07B41/06(2006.01)

B01J31/22(2006.01)

C07C53/08(2006.01)

※申請日：103年06月04日

※IPC分類：

【發明名稱】(中文/英文)

羰基化合物之製造方法

Method for producing carbonyl compound

【中文】

係提供一種可有效於改善伴隨著貴金屬成分移往液相中所導致之羰基化合物之製造速度的降低之製造方法。羰基化合物之製造方法，其係具有：於包含有將貴金屬錯合物載持於含有四級氮之樹脂載體上而得之固體觸媒之液相中，使羰基化原料與一氧化碳反應而生成羰基化合物之反應步驟，將來自前述反應步驟的反應生成液蒸餾，以回收包含羰基化合物之氣相餾份之蒸餾步驟，以及使來自前述蒸餾步驟的塔底液循環至前述反應步驟之循環步驟之羰基化合物之製造方法，其特徵為：使前述塔底液的至少一部分與酸性陽離子交換樹脂接觸，以除去前述塔底液中所包含之氮化合物後，使水分濃度較前述塔底液高之液體與前述離子交換樹脂接觸，萃取出被吸附至前述離子交換樹脂之低聚物所捕捉之貴金屬錯合物，並將前述萃取出之貴金屬錯合物送回前述反應步驟。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

1：羰基化反應器

2：急驟蒸發器

3a、3b：酸性陽離子交換樹脂填充管柱

4：輕餾蒸餾塔

5：傾析器

6：流量控制閥

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

羰基化合物之製造方法

Method for producing carbonyl compound

## 【技術領域】

[0001] 本發明係關於羰基化合物之製造方法。尤其，本發明係關於以甲醇的羰基化反應所進行之乙酸之製造方法。

## 【先前技術】

[0002] 在貴金屬觸媒等的存在下，使甲醇及一氧化碳反應來製造乙酸之方法，為人所知者有所謂的「孟山都法」。該方法係開發作為以均一系觸媒反應所進行者（例如專利文獻 1），其係在將作為金屬觸媒的銻化合物及作為反應促進劑的碘甲烷溶解於含水的乙酸溶劑中而得之反應液中，使甲醇及一氧化碳反應，然後，作為該另一替代法，係開發出一種以非均一系觸媒反應所進行者（例如專利文獻 2），其係使用載持有銻化合物之固體觸媒。

[0003] 以均一系觸媒反應所進行之製程中，由於金屬觸媒相對於溶劑之溶解度低，因此無法提高反應速度，因而導致反應器的大型化。此外，為了提高反應速度及乙酸選擇率，並防止所溶解之觸媒的析出，於反應液中必須

以某種程度的高濃度使水分存在，但該水分會導致用作為反應促進劑的碘甲烷產生水解，而有引起乙酸的產率降低或裝置的腐蝕之問題。因此而有開發出此類問題較少之以非均一系觸媒反應所進行之製程的背景。

[0004] 以非均一系觸媒反應所進行之甲醇的羰基化，通常係使用乙酸作為溶劑，並在載持有銠化合物之固體觸媒與作為反應促進劑的碘甲烷之存在下，於加熱加壓下的反應器中使甲醇與一氧化碳反應之手法。從反應器排出之反應生成液，被導入至包含蒸餾等手段之分離系統中，生成之乙酸被分離回收，分離後的殘液被送回反應器。此時反應器內，係在由乙酸、甲醇、碘甲烷等所構成之反應液中包含有固體觸媒粒子之雙相系（詳細而言，為進一步包含有一氧化碳氣體的氣泡之三相系），亦即為非均一系。再者，反應液中，除了上述成分之外，亦包含有作為反應副產物之乙酸甲酯、二甲醚、碘化氫、水等。固體觸媒，通常係採用將銠錯合物載持於在分子結構內包含吡啶環之不溶性樹脂粒子者。

[0005] 上述固體觸媒係成為下列形態，亦即樹脂載體中之吡啶環所包含之鹼性氮原子藉由碘化烷被四級化，於其中採取銠錯離子  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$  離子交換性地吸附於此之形態。該離子交換平衡係大幅傾向於吸附側，即使於反應器內的液相中存在有乙酸離子或碘離子，實質上亦幾乎不會產生銠錯離子從樹脂載體之脫離，惟當長時間持續製造乙酸時，乃具有銠成分逐漸移往液相中之課題。當銠成

分移往液相中之移動量大到無法忽視時，會招致銻於急驟蒸發器（flasher）析出、與霧氣共伴、或是混入於來自製程的沖氣流（purge flow）之缺失，此外，由於銻從反應器內流失而使觸媒功能降低，使反應速度降低。再者，昂貴的銻之損耗，不僅使生產性降低，更帶來觸媒成本的大幅增加，亦顯著地損及製程的經濟性。

[0006] 銻成分移往液相中之產生原因，在於在長時間的乙酸製造中，吡啶環從樹脂載體分解脫離而移往液相中。亦即，銻錯離子與吡啶環的四級化氮原子處於離子交換平衡的關係，由於該四級化氮原子相對於銻錯離子之親和性大，即使存在其他陰離子，銻錯離子亦不易從樹脂載體脫離，惟當液相中存在有吡啶環時，載持於樹脂載體之銻錯離子的一部分，有時會吸附於液相中之吡啶環的四級化氮原子而從樹脂載體脫離。

[0007] 為了抑制如此之銻成分移往液相中，如專利文獻 3 所揭示般，係提供一種抑制液相中之吡啶環的濃度之方法。於使用將銻固定於四級化吡啶樹脂之固體觸媒而從甲醇與一氧化碳製造乙酸之專利文獻 3 的方法中，藉由使由樹脂的分解所生成之含有吡啶環之氮化合物吸附於陽離子交換體而除去，可抑制固體觸媒的銻成分往液相之流出。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0008]

[專利文獻 1] 日本特公昭 47-3334 號公報

[專利文獻 2] 日本特開昭 63-253047 號公報

[專利文獻 3] 日本特開 2004-35433 號公報

## 【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

[0009] 專利文獻 3 的方法，對於抑制銻成分往液相之流出而言雖然有用，但在比較長期間運轉前後時，可得知羰基化反應速度降低。該原因在於在由樹脂的分解所生成之氮化合物中，雖然量極少，但包含具有 2 個以上的吡啶基之低聚物，該低聚物亦同樣被吸附至陽離子交換體。此時於低聚物存在有未與陽離子交換體鍵結之自由的吡啶基，其會捕足從平衡性地被溶解或吸附於陽離子交換體之單體所脫離之銻錯離子。由於被吸附至陽離子交換體之低聚物會隨著時間經過而累積，所以在長時間的運轉下，反應器內的銻成分濃度會降低，使羰基化反應速度降低。

[0010] 本發明係鑑於上述情形而創作出，該目的在於提供一種可有效於改善伴隨著銻等之貴金屬成分移往液相中所導致之羰基化合物之製造速度的降低之製造方法。

[用以解決課題之手段]

[0011] 根據本發明之一形態，係提供一種羰基化合物之製造方法，其係具有：於包含有將貴金屬錯合物載持於含有四級氮之樹脂載體上之固體觸媒之液相中，使羰基

化原料與一氧化碳反應而生成羰基化合物之反應步驟，將來自前述反應步驟的反應生成液蒸餾，以回收包含羰基化合物之氣相餾份之蒸餾步驟，以及使來自前述蒸餾步驟的塔底液（Bottom Product）循環至前述反應步驟之循環步驟之羰基化合物之製造方法，其特徵為：使前述塔底液的至少一部分與酸性陽離子交換樹脂接觸，以除去前述塔底液中所包含之氮化合物後，使水分濃度較前述塔底液高之液體與前述酸性陽離子交換樹脂接觸，萃取出由被吸附至前述酸性陽離子交換樹脂之低聚物所捕捉之貴金屬錯合物，並將前述萃取出之貴金屬錯合物送回前述反應步驟。

### 【圖式簡單說明】

[0012]

第 1 圖係顯示本發明之羰基化合物之製造步驟的一例之概略圖。

第 2 圖係顯示本發明之實施例之第 2 模擬液往酸性陽離子交換樹脂填充管柱之通液量與累積於酸性陽離子交換樹脂填充管柱之 Rh 的回收率之關係之圖表。

第 3 圖係顯示本發明之實施例之第 2 模擬液往酸性陽離子交換樹脂填充管柱之通液量與吸附於酸性陽離子交換樹脂填充管柱之氮化合物的脫離率之關係之圖表。

### 【實施方式】

[0013] 以下具體說明本發明之羰基化合物之製造方

法的實施形態。惟本發明並不限定於以下實施形態。

[0014] 本發明之羰基化合物之製造方法，如上述般，係具有：於包含有將貴金屬錯合物載持於含有四級氮之樹脂載體上之固體觸媒之液相中，使羰基化原料與一氧化碳反應而生成羰基化合物之反應步驟，將來自前述反應步驟的反應生成液蒸餾，以回收包含羰基化合物之氣相餾份之蒸餾步驟，以及使來自前述蒸餾步驟的塔底液（Bottom Product）循環至前述反應步驟之循環步驟之羰基化合物之製造方法，其係使前述塔底液的至少一部分與酸性陽離子交換樹脂接觸，以除去前述塔底液中所包含之氮化合物後，使水分濃度較前述塔底液高之液體與前述酸性陽離子交換樹脂接觸，萃取出被吸附至前述酸性陽離子交換樹脂之低聚物所捕捉之貴金屬錯合物，並將前述萃取出之貴金屬錯合物送回前述反應步驟之羰基化合物之製造方法。

[0015] 第 1 圖係顯示本發明之羰基化合物之製造步驟的一例之概略圖。羰基化合物之製造步驟，主要具備：作為反應步驟之羰基化反應器 1、進行作為蒸餾步驟的急驟蒸發步驟之急驟蒸發器 2 與進行輕餾分離步驟之輕餾蒸餾塔 4、作為靜置步驟之傾析器 5、以及作為陽離子交換體之酸性陽離子交換樹脂填充管柱 3a、3b。

[0016] 羰基化原料之甲醇與一氧化碳被導入於羰基化反應器 1。於羰基化反應器 1 與急驟蒸發器 2 之間，循環有作為反應溶劑之乙酸。主要由乙酸所構成之塔底液從

急驟蒸發器 2 被送回羰基化反應器 1 之路徑，於中途形成分歧，在使塔底液的全量或一部分通過並聯設置之酸性陽離子交換樹脂填充管柱 3a 及 3b 後，被送回羰基化反應器 1。來自急驟蒸發器 2 的氣相餾份流入於輕餾蒸餾塔 4，並於輕餾蒸餾塔 4 的內部進行分離。從輕餾蒸餾塔 4 的下部分離回收乙酸，並從該頂部餾出乙酸以外的成分以及乙酸中未被回收之部分。當使塔底液的一部分通過酸性陽離子交換樹脂填充管柱 3a 及 3b 時，其他部分係經由流量控制閥 6 而循環至羰基化反應器 1。

[0017] 於羰基化反應器 1 內，由含有四級氮之樹脂載體以及離子交換性地載持於此之貴金屬錯合物所構成之固體觸媒，係分散存在於液相中。

[0018] 本發明之所謂含有四級氮之樹脂載體，典型為吡啶樹脂，亦即於結構中包含氮原子可被四級化之吡啶環之樹脂，具代表性者，例如為 4-乙烯基吡啶與二乙烯基苯之共聚物。惟並不限定於該特定樹脂，其係總括性地包含含有可被四級化並吸附載持貴金屬錯合物之鹼性氮之樹脂的涵義。因此，可使用包含乙烯基的位置不同之 2-乙烯基吡啶、或乙烯基甲基吡啶等之取代乙烯基吡啶類、或是乙烯基喹啉類等之各種含有鹼性氮之單體，來取代上述 4-乙烯基吡啶，或是使用包含具有 2 個以上之含有乙烯性不飽和鍵的基之各種交聯性單體者，來取代二乙烯基苯。再者，除了上述含有鹼性氮之單體及交聯性單體之外，亦可使用包含苯乙烯或丙烯酸甲酯等之其他聚合性共聚物者。

[0019] 上述樹脂載體的交聯度（以重量%來表示交聯性單體的含有率者），較佳為 10%以上，15~40%則更佳。當交聯度低於 10%時，液相的組成所造成之膨潤或收縮變得顯著，交聯度過高時，用以載持貴金屬錯合物之鹼性氮的含量變得過小。樹脂所包含之鹼性氮的含量，以鹼性當量計，可為 2~10 毫當量/g 左右，尤佳為 3.5~6.5 毫當量/g。一般而言，鹼性氮能夠以游離鹼形式、酸加成鹽形式、N-氧化物形式等之形態存在，但在本發明中，此等係以被四級化後之狀態將貴金屬錯合物離子交換性地予以吸附載持。樹脂載體，通常以球狀粒子的形態來使用，該粒徑一般為 0.01~2mm，較佳為 0.1~1mm，更佳為 0.25~0.7 mm。

[0020] 所謂載持於樹脂載體之貴金屬錯合物，是指對本發明之羰基化反應顯示出觸媒作用之貴金屬的錯合物，為離子交換性地吸附於上述樹脂載體的四級氮者。該貴金屬為人所知者有銻或銱，一般可適合地使用銻。在包含碘甲烷之溶液中，於一氧化碳加壓下（0.7~3MPa）使樹脂載體與銻的鹵化物或是乙酸銻等之銻鹽接觸時，可將銻載持於該樹脂載體。此時，樹脂載體中的氮原子被四級化，由鹵化銻與碘甲烷與一氧化碳之反應所生成之銻錯離子，亦即銻羰基錯合物 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ 離子交換性地吸附於此，而得到本發明所使用之固體觸媒。

[0021] 作為本發明之羰基化合物之製造方法所使用之羰基化合物的原料之所謂羰基化原料，是指於上述固體

觸媒的存在下與一氧化碳反應而生成羰基化合物者。典型為甲醇，此與一氧化碳反應而生成乙酸。此時較佳係加入碘甲烷等之反應促進劑。該反應通常將乙酸當作反應溶劑來進行，此時，乙酸為反應生成物，並且亦作用為反應溶劑。例如，將一氧化碳氣體吹送於分散有固體觸媒之羰基化反應器 1 內的反應液中，在載持銻錯合物之固體觸媒的存在下，於反應溫度 100~200°C、反應壓力 1~5MPa 左右的條件下，甲醇與一氧化碳反應而生成乙酸。該反應中，係生成作為反應副產物之乙酸甲酯、二甲醚、水等，由於此等與溶劑、反應促進劑及未反應原料一同作為將乙酸分離回收作為製品後之殘液而被送回至反應步驟，所以本發明之反應步驟中的液相，係由此等全部成分的混合物所構成。

[0022] 本發明之羰基化合物之製造方法中，反應步驟中所生成之反應生成液，於下一蒸餾步驟中接受分離操作，所生成之乙酸被分離回收作為製品，除此之外的殘液，其一部分被送回反應步驟，其餘則送往靜置步驟。例如從作為反應步驟之羰基化反應器 1，通過網孔板等而取出反應液，並流入於急驟蒸發器 2。於蒸餾步驟中，係採用下列手法，首先在急驟蒸發器 2 使反應液的一部分氣化並分離為氣相及液相（急驟蒸發步驟）後，從急驟蒸發器 2 上部將該氣相餾份，導入於輕餾蒸餾塔 4，並從該下部將乙酸分離回收（輕餾分離步驟）。採用該手法者，是由於反應生成液如上述般為各種成分的混合物，乙酸於此等

成分中為揮發度小之成分，但實際上混入有揮發度更小（或非揮發性）之雜質，所以無法從塔底液回收乙酸作為製品之故。急驟蒸發器 2 與輕餾蒸餾塔 4，可如第 1 圖般區分為不同塔而構成，亦可一體設置於單一塔中的底部與其上部。由於羰基化反應一般為放熱反應，藉由在急驟蒸發器 2 使其一部分氣化，可得到將被送回反應步驟之液相餾份冷卻之效果，而且藉由將被加熱後之反應生成液導入於急驟蒸發器 2，可使其發揮作為輕餾蒸餾塔 4 的蒸發室之功能。

[0023] 於輕餾蒸餾塔 4 中進行氣相餾份的分離。藉由使構成氣相餾份之成分中揮發度最小之乙酸的一部分儲留於輕餾蒸餾塔 4 的下部，可使其他氣相成分均包含於塔頂餾份。乙酸從輕餾蒸餾塔 4 的下部被取出，在接受必要的精製處理後，被分離回收作為製品。另一方面，來自塔頂的流出液被導入至傾析器 5。

[0024] 於急驟蒸發器 2 未被氣化之部分，係作為液相餾份被儲留於急驟蒸發器 2 的底部，並作為來自蒸餾步驟的塔底液（亦即來自急驟蒸發器 2 的液相餾份）被送回用以進行反應步驟之羰基化反應器 1，於該送回路徑的中途，塔底液的全量或一部分通過作為陽離子交換體之酸性陽離子交換樹脂填充管柱 3a 及 3b。塔底液主要由作為溶劑的乙酸所構成，但在從羰基化反應器內之構成固體觸媒之樹脂載體中，分解溶出吡啶環等之含有鹼性氮之分子時，如此的分子成分亦包含於塔底液。因此，在將塔底液

送回反應步驟前，使塔底液接觸於酸性陽離子交換樹脂填充管柱 3a 及 3b，使塔底液所包含之氮化合物吸附於酸性陽離子交換樹脂填充管柱 3a 及 3b 而除去，所以於反應液中，該氮化合物不會以高濃度存在。

[0025] 本發明之酸性陽離子交換樹脂填充管柱 3a、3b 所使用之酸性陽離子交換樹脂並無特別限定，較佳為具有孔徑 20nm 以上的細孔之多孔性者（微多孔型）。此外，酸性陽離子交換樹脂，係有具有磺酸型的離子交換基之強酸性樹脂以及具有羧酸型的離子交換基之弱酸性樹脂，從對含有鹼性氮之分子之選擇吸附性之觀點來看，較佳為強酸性樹脂。此類樹脂，例如市面上販售有 Rohm & Haas 公司製的 Amberlyst 15 等，可適合地使用。

[0026] 如上述般，當藉由使來自蒸餾步驟的塔底液接觸於酸性陽離子交換樹脂填充管柱 3a 及 3b，而將塔底液所包含之氮化合物吸附除去時，雖然極少，但具有 2 個以上的吡啶基之低聚物有時亦會被酸性陽離子交換樹脂填充管柱 3a 及 3b 吸附，該低聚物會捕捉塔底液中的貴金屬錯合物，貴金屬錯合物有時會逐漸累積於酸性陽離子交換樹脂填充管柱 3a 及 3b。其結果使羰基化反應器 1 所保有之貴金屬錯合物的量降低，有時導致與羰基化合物的製造相關聯之羰基化反應速度降低。

[0027] 因此，藉由使水分濃度較該塔底液高之液體，接觸於與從蒸餾步驟送回反應步驟之中途的塔底液接觸之酸性陽離子交換樹脂填充管柱 3a 及 3b，可萃取出累

積於酸性陽離子交換樹脂填充管柱 3a 及 3b 之貴金屬錯合物。藉由將包含從酸性陽離子交換樹脂填充管柱 3a 及 3b 所萃取之貴金屬錯合物之該液體導入於反應步驟，可將貴金屬錯合物送回羰基化反應器 1。送回羰基化反應器 1 之貴金屬錯合物，再次被載持於固體觸媒。如此，貴金屬錯合物被回收至反應步驟，而進一步改善反應步驟之貴金屬錯合物的減量，而改善羰基化反應速度的降低。本發明中被用在貴金屬錯合物的萃取之液體的水分濃度，只需較從蒸餾步驟送回反應步驟之中途之塔底液的水分濃度高即可，至少為 10wt% 以上即可，較佳為 30wt% 以上，更佳為 50wt% 以上，又更佳為 60wt% 以上。

[0028] 關於在使從蒸餾步驟送回反應步驟之中途的塔底液接觸於酸性陽離子交換樹脂填充管柱 3a 及 3b 後，使水分濃度較塔底液高之液體接觸於酸性陽離子交換樹脂填充管柱 3a 及 3b，藉此萃取出累積於酸性陽離子交換樹脂填充管柱 3a 及 3b 之貴金屬錯合物之機制，本發明者們係推測如下。再者，所謂「在使塔底液接觸於酸性陽離子交換樹脂填充管柱後」，當然可為停止塔底液的流動並切換為水分濃度高之液體之情形，並且亦可為維持塔底液的流動或降低塔底液的流量，且將水分濃度高之液體與其混合而以合併流來通過之情形等的各種形態。

[0029] 當貴金屬為銻時，固體觸媒中的四級化吡啶環與銻錯離子  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]$  離子交換性地吸附，該離子交換平衡係大幅傾向於吸附側。此外，該平衡與反應場所中

所包含之水分濃度大幅相依。例如，從反應步驟導入至蒸餾步驟時之反應步驟的出口附近之反應生成液的水分濃度為 3~7wt%，銻濃度為 1~2ppm。另一方面，被酸性陽離子交換樹脂填充管柱 3a 及 3b 所捕捉之低聚物的四級化吡啶環與銻錯離子  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$  亦可認為處於同樣的吸附狀態。然而，從反應步驟被導入至蒸餾步驟之反應生成液於蒸餾步驟中被濃縮，伴隨於此，水分濃度亦降低，即使酸性陽離子交換樹脂填充管柱 3a 及 3b 所吸附者為極少量的低聚物，該低聚物有時會捕捉塔底液中所包含之微量的銻錯離子  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ 。被酸性陽離子交換樹脂填充管柱 3a 及 3b 所捕捉之四級化吡啶環與銻錯合物的存在比，係處於固液平衡的關係，該平衡由反應場所中的水分濃度所支配。因此，若使水分濃度高之液體通液於酸性陽離子交換樹脂填充管柱 3a 及 3b，則由於上述離子交換平衡傾向於脫離側，所以可使銻錯合物從酸性陽離子交換樹脂填充管柱 3a 及 3b 脫離。

[0030] 水分濃度高之液體，只要是水分濃度較從蒸餾步驟送回反應步驟時之塔底液所包含的水分濃度更高之液體，則無特別限定。例如，該液體可為從本發明之製造步驟內的某步驟所排出之液相。或是從本發明之製造步驟外所導入之液相。

[0031] 從酸性陽離子交換樹脂填充管柱 3a 及 3b 萃取出銻錯合物之萃取方法的一例，較佳為下列構成。於蒸餾步驟中分離乙酸後，被導入至傾析器 5 之輕餾蒸餾塔 4

的塔頂流出液，係以碘甲烷、乙酸甲酯、水為主成分。藉由在傾析器 5 靜置流出液，使流出液所包含之碘甲烷被分離為較重的油相，可得到水分濃度最大約 60wt% 的水相。分離後之碘甲烷被送回羰基化反應器 1。此外，將碘甲烷分離除去後之水相，於從傾析器 5 送回羰基化反應器 1 之中途形成分歧，一部分通過酸性陽離子交換樹脂填充管柱 3a 及 3b 後，被送回羰基化反應器 1。亦即，藉由使水分濃度較塔底液高之該水相接觸於吸附氮化合物之酸性陽離子交換樹脂填充管柱 3a 及 3b，可有效率地萃取出累積於酸性陽離子交換樹脂填充管柱 3a 及 3b 之銻錯合物。包含萃取出之銻錯合物之水相，藉由送回反應步驟，可將銻錯合物回收於羰基化反應器 1，改善羰基化反應器 1 內之銻錯合物量的減少，而改善羰基化反應速度的降低。再者，該水相所包含之乙酸甲酯及水為有用於羰基化反應之成分，將通液於酸性陽離子交換樹脂填充管柱 3a 及 3b 後之水相送回反應步驟者，對本發明之羰基化合物之製造方法而言為較佳。

[0032] 用來使塔底液或上述液體與酸性陽離子交換樹脂填充管柱 3a 及 3b 接觸之裝置形式，並無特別限定，為了確實地吸附並萃取出氮化合物或貴金屬錯合物，較佳為使塔底液或液體流入於酸性陽離子交換樹脂填充管柱 3a 及 3b 之固定座方式。此時，如第 1 圖所示，若並聯地設置複數個酸性陽離子交換樹脂填充管柱 3a 及 3b 而循環性地進行吸附（塔底液所包含之氮化合物往酸性陽離子交換

樹脂填充管柱 3a 及 3b 之吸附) 與再生 (被捕捉至由酸性陽離子交換樹脂填充管柱 3a 及 3b 所吸附之氮化合物之貴金屬錯合物的萃取), 則可持續地處理塔底液, 而長期間連續地製造羰基化合物。吸附及萃取操作時之塔底液及液體相對於酸性陽離子交換樹脂填充管柱 3a 及 3b 之通過溫度較佳為 30~100°C, 滯留時間約為 0.5~5 小時。塔底液及液體往酸性陽離子交換樹脂填充管柱 3a 及 3b 之導入方法, 可為上流式或下流式。

#### [實施例]

[0033] 以下為了更進一步理解本發明, 係使用實施例來說明, 但實施例並不限定本發明。

[0034] 酸性陽離子交換樹脂填充管柱, 係使用將 Amberlyst 15 JWET (Dow Chemicals 公司製) 的 16.4ml 填充於直徑 10mm×長 300mm 的雙夾套 (double-jacket) 玻璃製管柱之陽離子交換填充管柱。

[0035]

#### [氮化合物及 Rh 的累積]

使用將固體觸媒 (在一氧化碳及碘甲烷的存在下將銻錯合物載持於乙基吡啶樹脂者 (樹脂載體的製造方法、觸媒化方法如日本特開 2012-081440 號公報所記載)) 進行加速熱分解後之液體 (分解率約 20%、氮化合物濃度約 500ppm), 調製出相當於急驟蒸發器的液相餾份的第 1 模擬液。此時之第 1 模擬液的水分濃度為 4.9wt%。

[0036] 將調製出之第 1 模擬液放入於玻璃熱壓器，一邊攪拌一邊進行 CO 處理。該處理的目的在於將熱分解操作中接觸於空氣所生成之碘化銻轉化回銻錯合物。

[0037] 接著使用定量泵，以大約 90ml/h 使上述第 1 模擬液通過升溫至 40°C 之酸性陽離子交換樹脂填充管柱 2 小時，而將第 1 模擬液中的氮化合物及 Rh 累積於該酸性陽離子交換樹脂填充管柱。

[0038]

[Rh 的回收（萃取）]

以約 40ml/h，使相當於從傾析器送回羰基化反應器之水相之第 2 模擬液，通液於累積有氮化合物及 Rh 之酸性陽離子交換樹脂填充管柱（40°C）5 小時。此時之第 2 模擬液的水分濃度為 64.6wt%。

[0039] 於每次第 2 模擬液往酸性陽離子交換樹脂填充管柱之通液量為 50ml 時，採集通過後的第 2 模擬液，並測定氮化合物濃度及 Rh 濃度。第 2 圖係顯示第 2 模擬液的通液量與累積於酸性陽離子交換樹脂填充管柱之 Rh 的回收率之關係，第 3 圖係顯示第 2 模擬液的通液量與吸附於酸性陽離子交換樹脂填充管柱之氮化合物的脫離率之關係。

[0040] 當第 2 模擬液的通液量為 200ml（相當於約 12Bed Volume）時，累積於酸性陽離子交換樹脂填充管柱之 Rh 可回收約 92%。當通液量為 300ml（相當於約 18Bed Volume）時，可預測到累積於酸性陽離子交換樹脂

填充管柱之 Rh 可回收約 96%。相對於此，吸附於酸性陽離子交換樹脂填充管柱之氮化合物的脫離率最大約 4%。

[0041] 係發現到：藉由使用從該製造步驟內的某步驟所排出之液相，例如從傾析器送回羰基化反應器之液相，來洗淨酸性陽離子交換樹脂填充管柱，可有效率地回收與低聚物一同所累積之貴金屬錯合物。

### 【符號說明】

[0042]

1：羰基化反應器

2：急驟蒸發器

3a、3b：酸性陽離子交換樹脂填充管柱

4：輕餾蒸餾塔

5：傾析器

6：流量控制閥

## 申請專利範圍

1. 一種羰基化合物之製造方法，其係具有：於包含有將貴金屬錯合物載持於含有四級氮之樹脂載體上之固體觸媒之液相中，使羰基化原料與一氧化碳反應而生成羰基化合物之反應步驟，

將來自前述反應步驟的反應生成液蒸餾，以回收包含羰基化合物之氣相餾份之蒸餾步驟，以及

使來自前述蒸餾步驟的塔底液（Bottom Product）循環至前述反應步驟之循環步驟之羰基化合物之製造方法，其特徵為：

使前述塔底液的至少一部分與酸性陽離子交換樹脂接觸，以除去前述塔底液中所包含之氮化合物後，使水分濃度較前述塔底液高之液體與前述酸性陽離子交換樹脂接觸，萃取出被吸附至前述酸性陽離子交換樹脂之低聚物所捕捉之貴金屬錯合物，並將前述萃取出之貴金屬錯合物送回前述反應步驟。

2. 如請求項 1 之羰基化合物之製造方法，其中前述液體的水分濃度至少為 10wt% 以上。

3. 如請求項 1 之羰基化合物之製造方法，其中前述蒸餾步驟係由急驟蒸發步驟及輕餾分離步驟所構成。

4. 如請求項 1 之羰基化合物之製造方法，其中前述液體，為藉由傾析器將輕餾蒸餾塔的塔頂流出液中所包含之碘甲烷的至少一部分分離後之水相。

5. 如請求項 1 之羰基化合物之製造方法，其中前述

含有四級氫之樹脂載體係由吡啶樹脂所構成。

6. 如請求項 1 之羰基化合物之製造方法，其中前述貴金屬錯合物為銦的錯合物。

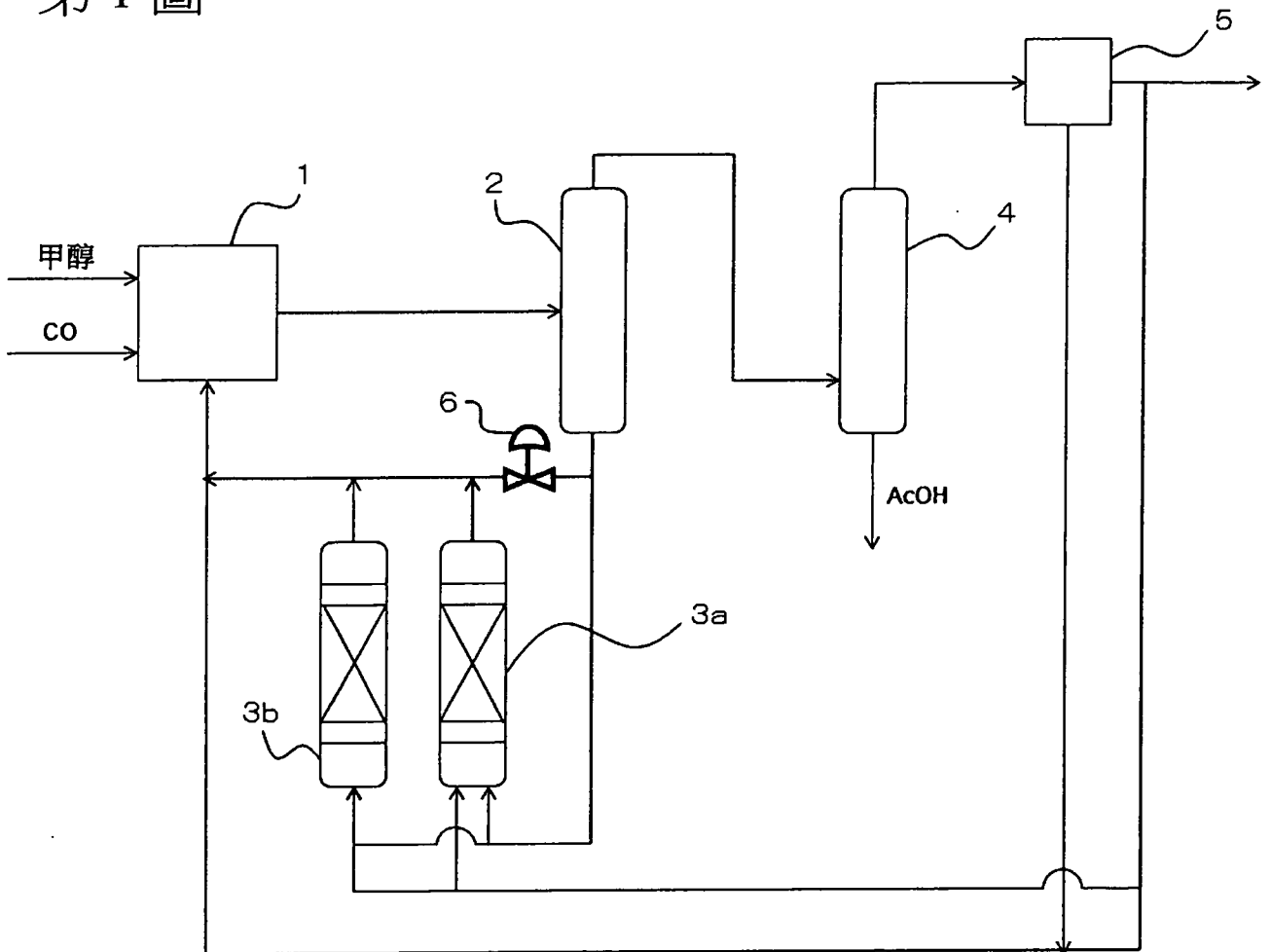
7. 如請求項 6 之羰基化合物之製造方法，其中前述銦的錯合物為  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ 。

8. 如請求項 1 之羰基化合物之製造方法，其中前述反應步驟係使用乙酸作為溶劑。

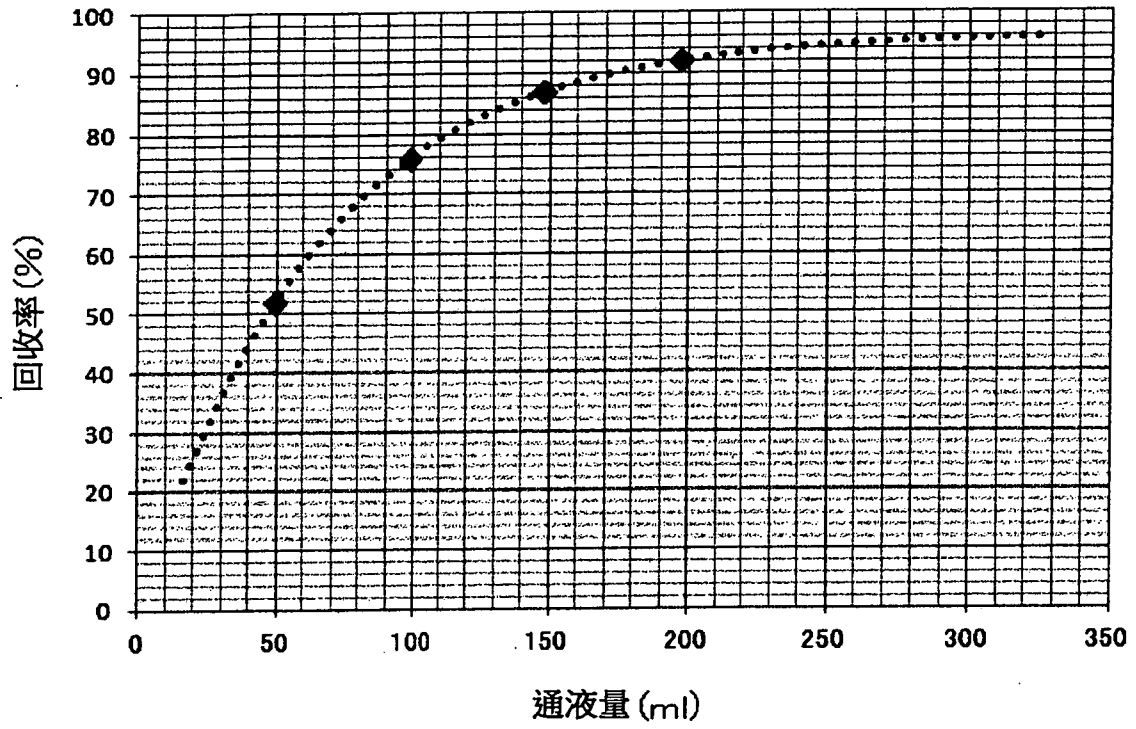
9. 如請求項 1 之羰基化合物之製造方法，其中前述酸性陽離子交換樹脂為強酸性樹脂。

圖式

第 1 圖



第2圖



第3圖

