

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6516741号
(P6516741)

(45) 発行日 令和1年5月22日(2019.5.22)

(24) 登録日 平成31年4月26日(2019.4.26)

(51) Int.Cl.		F I			
C O 7 C	45/50	(2006.01)	C O 7 C	45/50	
C O 7 C	47/02	(2006.01)	C O 7 C	47/02	
C O 7 B	61/00	(2006.01)	C O 7 B	61/00	3 0 0

請求項の数 12 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2016-532050 (P2016-532050)	(73) 特許権者	508020155
(86) (22) 出願日	平成26年10月31日(2014.10.31)		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2016-537374 (P2016-537374A)		BASF SE
(43) 公表日	平成28年12月1日(2016.12.1)		ドイツ連邦共和国 67056 ルートヴィヒスハーフェン・アム・ライン カール-ボッシュ-シュトラッセ 38
(86) 国際出願番号	PCT/EP2014/073412		Carl-Bosch-Strasse
(87) 国際公開番号	W02015/071113		38, 67056 Ludwigshafen am Rhein, Germany
(87) 国際公開日	平成27年5月21日(2015.5.21)	(74) 代理人	100114890
審査請求日	平成29年10月31日(2017.10.31)		弁理士 アイゼル・フェリックス=ラインハルト
(31) 優先権主張番号	13193266.7		
(32) 優先日	平成25年11月18日(2013.11.18)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィンのヒドロホルミル化法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

6 ~ 20 個の炭素原子を有するオレフィンをコバルト触媒の存在下でかつ水相の存在下に反応器中で完全混合しながらヒドロホルミル化するための連続的方法であって、ヒドロホルミル化生成物を含有する第 1 の流れを反応器の頂部で引き抜き、かつ水相を含有する第 2 の流れを反応器の底部から引き抜く前記方法において、前記第 2 の流れの流量を、反応器中で集中的な完全混合が行われる少なくとも 1 つの箇所で測定された反応温度と、反応器の底部における箇所でまたは底部から通じる導管内で測定された温度との差に応じて制御することを特徴とする、前記方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の方法であって、温度差が増加したときに第 2 の流れの流量を高める、前記方法。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の方法であって、完全混合を混合ノズルにより行う、前記方法。

【請求項 4】

請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の方法であって、第 1 の流れおよび第 2 の流れを後反応器に導入する、前記方法。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の方法であって、ヒドロホルミル化生成物を含有する第 1 の流れを後反

10

20

応器の頂部で引き抜き、かつ水相を含有する第2の流れを後反応器の底部から引き抜く、前記方法。

【請求項6】

請求項5に記載の方法であって、後反応器の底部から引き抜かれる第2の流れの流量を、後反応器の底部における箇所または後反応器の底部から通じる導管内で測定された温度に応じて制御する、前記方法。

【請求項7】

請求項1から6までのいずれか1項に記載の方法であって、コバルト(II)塩水溶液を一酸化炭素および水素と緊密に接触させることによりコバルト触媒を形成させる触媒形成ステップを含む、前記方法。

10

【請求項8】

請求項7に記載の方法であって、コバルト(II)塩水溶液、一酸化炭素、水素およびオレフィン並びに場合により有機溶剤を反応器中でヒドロホルミル化条件下に緊密に接触させることにより、コバルト触媒の形成と、有機相への該コバルト触媒の抽出と、オレフィンのヒドロホルミル化とを、同一の反応器中で相互に並行して行う、前記方法。

【請求項9】

請求項1から8までのいずれか1項に記載の方法であって、反応器または後反応器から引き抜かれた第1の流れおよび第2の流れをコバルト(II)塩水溶液の存在下に酸素で処理し、その際、コバルト触媒が分解されてコバルト(II)塩が形成され、該コバルト(II)塩を水相に抽出し、かつこれらの相を引き続き分離する、前記方法。

20

【請求項10】

請求項9に記載の方法であって、水相の一部を反応器または触媒形成ステップに返送する、前記方法。

【請求項11】

請求項1から10までのいずれか1項に記載の方法であって、反応器が垂直管状反応器である、前記方法。

【請求項12】

請求項1から11までのいずれか1項に記載の方法であって、反応器または後反応器から引き抜かれた第2の流れが10～80体積%の水相を含む、前記方法。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、6～20個の炭素原子を有するオレフィンのヒドロホルミル化法に関する。

【背景技術】

【0002】

ヒドロホルミル化あるいはオキシ合成は重要な大工業的方法の一つであり、オレフィン、一酸化炭素および水素からアルデヒドを製造する役割を担っている。このアルデヒドを、場合により同一の作業経路においてかまたは後で別個の水素化ステップにおいて、水素によって相応するアルコールへと水素化させることができる。ヒドロホルミル化は、反応媒体中に均一に溶解された触媒の存在下に行われる。この場合、触媒としては一般に、第VIII族の金属(遷移金属)、特にCo、Rh、Ir、Pd、PtまたはRuのカルボニル錯体が使用され、これらは修飾されていてもよいし、例えばアミン含有またはホスフィン含配位子で修飾されていてもよい。大工業的に行われる方法の概論は、J. Falbe, "New Syntheses with Carbon Monoxide", Springer Verlag 1980, p. 162 ff. に記載されている。

40

【0003】

5個までの炭素原子を有する短鎖オレフィンは、現在は主に、配位子修飾されたロジウムカルボニルを触媒として用いてヒドロホルミル化されている。一方で、より長鎖のオレフィンの場合には、コバルトが触媒活性中心原子としてその支配的な地位を保っている。

50

これは第一には、オレフィン二重結合の位置や、分岐構造や、反応させるべきオレフィンの純度とは無関係に、コバルトカルボニル触媒の触媒活性が高いことによるものである。第二には、コバルト触媒のヒドロホルミル化生成物からの分離除去およびヒドロホルミル化反応への返送が比較的容易に可能であることによるものである。さらに、コバルトは廉価であるために後処理時の触媒損失がより許容され易い。

【 0 0 0 4 】

従来の方法では、コバルト触媒の分離除去および返送を行う際に、反応器排出物の有機相から、弱酸性水の存在下での酸素または空気での処理によってコバルトカルボニル錯体が除去される（DE - AS 2 4 0 4 8 5 5を参照）。この場合、コバルト触媒を酸化により分解させて、中心原子を形式的に - 1 の酸化状態から + 2 の酸化状態へと移行させた上で、水溶液での抽出により除去することができる（脱コバルト）。コバルト（II）塩水溶液から一酸化炭素と水素との反応によって、ヒドロホルミル化に必要な触媒錯体を再度生成させることができる（カルボニル形成）。再形成されたコバルト触媒は、その後、有機相を用いて、好ましくはヒドロホルミル化すべきオレフィンを用いて水相から抽出される（触媒抽出）。触媒抽出には、オレフィンの他にヒドロホルミル化の反応生成物や副生成物も使用可能である。その後、コバルト触媒を負荷させたオレフィンを、高められた圧力および高められた温度下に反応器中でヒドロホルミル化させる（オレフィンヒドロホルミル化）。

10

【 0 0 0 5 】

反応排出物は、特に垂直管状反応器を使用した場合には、通常は反応器の頂部で取り出される。特に、8個以上の炭素原子を有する高級オレフィンの場合には、反応帯域に供給される水相（これは、反応帯域中での十分な触媒濃度を達成するために必要である）は、頂部を通じて取り出される反応混合物と共に溶解または懸濁した形態で完全に排出されるわけではない。従って、反応排出物は好ましくは頂部でのみではなく底部空間からも取り出される。

20

【 0 0 0 6 】

水相を底部空間から制御せずにまたは不十分にしか制御せずに取り出すことは、運転の障害につながる。水相が過剰になると転化率の低下が生じうる。水相が過剰となると局所的な温度ピークが生じることがあり、これによりコバルト触媒の分解が引き起こされる。

従来技術においては、反応器中の底部水相の水準に応じて、底部空間から取り出される反応排出物の量が決定される。

30

【 0 0 0 7 】

EP 1 2 0 4 6 2 4 B 1には、6 ~ 20個の炭素原子を有するオレフィンをヒドロホルミル化するための連続的方法が開示されており、その際、コバルト触媒を含有する水相を、少なくとも1つの反応帯域中で（例えば、垂直管状反応器中で）、オレフィン並びに水素および一酸化炭素と緊密に接触させる。反応排出物を、反応器の頂部だけでなく反応器の底部空間からも取り出すことができる。底部空間からの反応排出物の取り出しは、好ましくは相の制御により行われる。

【 0 0 0 8 】

EP 1 2 7 9 6 5 8 B 1には、5 ~ 24個の炭素原子を有するオレフィンを未修飾コバルト触媒の存在下に一段法でヒドロホルミル化することにより対応する6 ~ 25個の炭素原子を有するアルデヒドおよび/またはアルコールを生成するための方法が開示されており、その際、反応器中の底部水相は有機相と完全混合され、底部水相中のコバルト化合物の濃度は0.4 ~ 1.7質量%の範囲内であり、かつ反応器中の底部水相の水準は定常状態で一定に保たれる。

40

【 0 0 0 9 】

しかしながら多くの場合、反応器中で支配的である条件下での底部水相の水準を厳密に測定することはできない。

【 0 0 1 0 】

底部水相の水準の放射測定は、正確でない。線は厚さ30cmの鋼壁の通過時に減衰

50

される。さらに、放射測定の較正は困難である。なぜならば、反応器中に存在する底部水相の水準は、通常は較正時であっても厳密には不明であるためである。

【0011】

また、底部水相の水準を測定するための装置が反応器中に配置されているために方法を中断して多くの手間をかけないとこの装置に到達することができないような場合には、そのような装置のメンテナンスには非常に手間がかかる。

【0012】

底部水相の水準の測定が不正確であることによって、底部空間からの水相の取り出しを十分に厳密に制御することができなくなり、それによって運転に障害が生じ、これによって最終的には粗ヒドロホルミル化生成物の収率も低下してしまう。

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は、6～20個の炭素原子を有するオレフィンをヒドロホルミル化するための方法であって、その際、安定した連続運転が行われる結果として粗ヒドロホルミル化生成物の収率が高められる前記方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0014】

前述の課題は、6～20個の炭素原子を有するオレフィンをコバルト触媒の存在下でかつ水相の存在下に反応器中で完全混合しながらヒドロホルミル化するための連続的方法であって、ヒドロホルミル化生成物を含有する第1の流れを反応器の頂部で引き抜き、かつ水相を含有する第2の流れを反応器の底部から引き抜く前記方法において、前記第2の流れの流量を、反応器の底部における箇所または底部から通じる導管内で測定された温度に応じて制御することを特徴とする前記方法により解決される。

20

【0015】

水相が有機相と分離して反応器の底部空間に沈降している場合には、この水相はもはやヒドロホルミル化すべきオレフィンとは混合されない。反応器の底部空間における反応速度は低下し、かつ沈降した水相はゆっくりと冷却される。ここで、反応器の底部空間から温度制御を行って流れを引き抜くことが可能であることが判明した。それにより、水相が高く上昇しすぎてしまうことが妨げられる。この制御を自動化により行うこともできる。

30

【0016】

反応器の底部における箇所でのまたは底部から通じる導管内での温度は、それほど手間をかけることなく正確に測定することが可能である。また、メンテナンスの手間もわずかである。従って、温度測定装置のメンテナンスのために本方法を中断する回数はわずかである。本方法によって、より安定した連続運転が達成される。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明を実施するための装置を模式的に示した図である。

【図2】本発明を実施するための反応器を模式的に示した図である。

【発明を実施するための形態】

40

【0018】

「第2の流れの流量を、反応器の底部における箇所または底部から通じる導管内で測定された温度に応じて制御する」とは、反応器の底部におけるある箇所（ある地点、位置ないし場所）でまたは底部から通じる導管内で測定された温度を、制御変数として第2の流れの流量の制御に入力することを意味する。それに加えて、さらなる制御変数を収集して制御に入力することができる。この制御は、コンピュータベースのプロセス制御により行われることができる。制御装置において、1つ以上の制御変数に対する操作変数の変化の影響を数理的モデルまたはアルゴリズムとして保存することができる。1つ以上の制御変数の測定値から、制御のための操作介入分を求める。当業者は、本発明の実施に際して使用することができる適切なモデルおよびプログラムに精通している。最も単純なケース

50

では、制御は、制御変数が変化した際にオペレータが対応する操作変数を調整することによって手動で行われる。

【0019】

反応器の底部におけるこの温度が測定されると、水相がより比重の高い相として集まっている箇所で測定を行うことができる。反応器の内部空間は、床部、蓋部および外壁部により区画されている。内部空間の高さは、該内部空間の最も低い点から最も高い点にわたる。内部空間の高さに対して、該内部空間の底部において、例えば該内部空間の下方20分の1の箇所において、好ましくは下方5分の1の箇所において、温度測定を行うことができる。好ましくは、温度測定は、オレフィンおよび/または他の反応物が供給される供給導管の開口部の下方の箇所で、例えば水相を含有する第2の流れの引き抜き部の近傍で、行われる。

10

【0020】

しかし好ましくは、この温度は底部から通じる（底部から導出する）導管内で測定される。この導管とは、好ましくは、反応器の底部から第2の流れの引き抜きが行われる導管である。原則的には、温度の測定を行う導管としては、反応器の底部において支配的である温度の目安を提供するすべての導管が考慮される。

【0021】

好ましい一実施形態においては、第2の流れの流量は、反応温度と、反応器の底部における箇所でまたは底部から通じる導管内で測定された温度との差に応じて制御される。この反応温度は、反応器中で集中的な完全混合が行われる少なくとも1つの箇所で、適した様式で測定される。好ましくは、この反応温度を、反応器中で集中的な完全混合が行われる複数の箇所で、例えば2つ、3つ、4つ、5つまたは6つの測定点で測定して平均をとる。反応温度の測定に適した箇所は、例えば反応器にオレフィンまたはオキソガスを導入する箇所、反応器中の混合手段のごく近傍の周辺の箇所、または反応器内容物を緊密に完全混合するために使用される反応器中の内部構造物（例えば邪魔板ないしバッフル）の近傍である。

20

【0022】

決め手となる温度差が増加したときに、反応器の底部から引き抜かれる第2の流れの流量を高めることができる。例えば、決め手となる温度差が第1の閾値を超えた場合には、反応器の底部から引き抜かれる第2の流れの流量を高めることができ、かつ、決め手となる温度差が第2の閾値を下回った場合には、反応器の底部から引き抜かれる第2の流れの流量を低くすることができる。第2の閾値は第1の閾値よりも0~5だけ低くすることができる。すなわち、これら2つの閾値は同一であってもよい。好ましくは、これら2つの閾値は、1~10、好ましくは1~7、特に好ましくは2~5の範囲から選択される。

30

【0023】

好ましくは、制御可能な装置を経て第2の流れを反応器の底部から導くことによって、第2の流れが反応器の底部から引き抜かれる。この装置は、好ましくはバルブ（弁）である。好ましくは、第1の閾値を超えたらすぐにバルブが開放され、第2の閾値を下回ったらすぐにバルブが閉鎖される。このバルブは、好ましくは適した制御ユニットによって自動制御される。この制御ユニットによって温度差が算出され、かつこの温度差に応じてバルブを開放あるいは閉鎖せよとの信号が伝送される。

40

【0024】

本発明による方法の実施に適した耐圧反応器は、当業者に公知である。これには、気液反応に一般に慣用されている反応器、例えば管状反応器、攪拌槽、ガス循環反応器、気泡塔、ループ型反応器等が含まれ、これらは場合により内部構造物によりさらに分割されていてよい。適しているのは、例えばループ型反応器、場合により同軸の管状の内部構造物を備えた垂直高圧気泡塔型反応器、または垂直管状反応器である。好ましくは、反応器は垂直気泡塔型反応器または垂直管状反応器である。

【0025】

50

反応器中の温度は、総じて100～250であり、特に145～200である。反応器中で支配的である圧力は、好ましくは100～400 barの範囲内であり、特に200～300 barの範囲内である。

【0026】

完全混合のバリエーションのために、反応器中に含まれる反応混合物の一部を反応器の上方範囲において排出して反応器の下方範囲に返送することができる。例えば、排出された反応混合物をポンプを通じて導き、かつ次いで出発物質と合一し、かつこの排出された反応混合物と出発物質とを合一したものを反応器に導入することができる。

【0027】

本明細書においては、1種類のオレフィンのみならず、様々な混合物、例えば異性体オレフィンの混合物も「オレフィン」という概念で表される。本発明による方法により、6～20個の炭素原子を有するオレフィンをヒドロホルミル化することができる。本発明による方法は特に、例えばプロペンやブテンといった低級オレフィンのオリゴマー化により製造される異性体オレフィン混合物のヒドロホルミル化に適している。本方法のためのオレフィンとして適した典型的なオリゴマーとしては特に、ジプロペン、トリプロペンおよびテトラプロペン、ジブテン、トリブテンおよびテトラブテン、並びにプロペンとブテンとの混合オリゴマーが挙げられる。ブテンのオリゴマーは、公知のオリゴマー化法により、例えばHuel社のOctol法やIFPのDimersol法により大工業的に入手可能である。好ましくは、いわゆるラフィネート2をベースとするオリゴマーが使用される。これは、主に直鎖ブテン、n-ブタンおよびイソブタンと、5質量%以下のイソブテン、好ましくは3質量%以下のイソブテンとを含有する流れである。本発明による方法によりさらに、例えばSHOP法やZiegler法により得ることができる、末端二重結合を有する直鎖長鎖オレフィン、または内部二重結合を有する直鎖長鎖オレフィンをヒドロホルミル化することができる。

【0028】

ヒドロホルミル化は、水素および一酸化炭素の存在下に行われる。これら2つのガスは、通常はガスの形態で、いわゆる合成ガスの形態で使用される。本発明による方法において使用される合成ガスの組成は、広範に可変である。一酸化炭素対水素のモル比は、通常は約10:1～1:10、特に2.5:1～1:2.5である。好ましい比は、約40:60(CO:H₂)である。

【0029】

本発明による方法において、触媒抽出とオレフィンヒドロホルミル化とは、反応器中で1ステップで行われる。それと同時に、または任意の前置された触媒形成ステップ(予備カルボニル化)において、カルボニル形成を行うことができる。

【0030】

任意の触媒形成ステップ(予備カルボニル化)において、コバルト(II)塩水溶液を一酸化炭素および水素と緊密に接触させることによりコバルト触媒を形成させる。これは、ヒドロホルミル化すべきオレフィンの存在または不在下に、好ましくは50～200、特に60～140の温度で、100～400 bar、特に200～300 barの圧力で行われる。触媒形成は、好ましくは気-液反応に慣用されている装置、例えばスパージング攪拌器を備えた攪拌容器、気泡塔またはトリクルベッド塔において行われる。好ましくは、触媒形成ステップにおいては、DE-OS 2139630の記載に従い、コバルトカルボニルを付着した活性炭、ゼオライトまたは塩基性イオン交換体を使用される。触媒形成ステップで得られるコバルト(II)塩およびコバルト触媒を含有する水溶液は、その後、ヒドロホルミル化すべきオレフィンおよび場合により併用される有機溶剤、並びに水素および一酸化炭素と一緒に、反応器に導入される。

【0031】

末端二重結合を有する直鎖長鎖オレフィンをヒドロホルミル化することにより主に直鎖アルデヒド/アルコールが生成される場合には、カルボニル形成は、特に有利には前置された触媒形成ステップにおいて行われる。望ましくない分岐状のヒドロホルミル化生成物

10

20

30

40

50

の形成を最小限に抑えるために、反応器中では通常は比較的低い反応温度が適用される。その場合、反応器中で適用される条件下に活性コバルト触媒が形成されるが、その速度は十分ではない。

【 0 0 3 2 】

多くの場合、方法技術上の手間が比較的わずかであるという観点から、カルボニル形成と触媒抽出とオレフィンヒドロホルミル化とを、同一の反応器中で相互に並行して行うことが好ましい。本方法の好ましい一実施形態においては、コバルト(II)塩水溶液、オレフィンおよび場合により有機溶剤を反応帯域中でヒドロホルミル化条件下に緊密に接触させることにより、コバルト触媒の形成と、コバルト触媒の有機相への抽出と、オレフィンのヒドロホルミル化とが、同一の反応器中で相互に並行して行われる。

10

【 0 0 3 3 】

カルボニル形成が、前置された触媒形成ステップで行われるか否かにかかわらず、出発物質は好ましくは次のようにして反応器に導入され、すなわち、十分な相の混合が行われ、かつできるだけ多くの相交換面が生成されるように導入される。このために、当業者に公知の配量装置、例えば充填物が充填された乱流管または多相系用の混合ノズルを使用することができる。完全混合は、特に好ましくは混合ノズルを用いて反応器中で乱流の保持下に行われる。例えば、適した一実施形態においては、コバルト(II)塩水溶液とオレフィンと一酸化炭素と水素とを、混合ノズルを用いて、例えばDE-AS1205514および1938102に記載されているような循環系に同時に導入することによって、完全混合が行われる。場合により併用される有機溶剤は、反応器中に存在するか、または他の出発材料と同時に、特に混合ノズルを用いて反応器に導入される。

20

【 0 0 3 4 】

場合により併用可能な有機溶剤としては、不活性炭化水素、例えばパラフィン系留分、芳香族炭化水素、例えばベンゼン、トルエンまたはキシレン、またはアルデヒドおよび/またはアルコールが考慮されるが、特に、使用されるオレフィンのヒドロホルミル化生成物が考慮される。さらに、ヒドロホルミル化の高沸点副生成物も溶剤として使用可能である。溶剤の併用は、例えば長鎖オレフィンのヒドロホルミル化により長鎖アルデヒドを形成する際に粘度を低下させるために好ましいことがある。

【 0 0 3 5 】

反応器の頂部で引き抜かれた第1の流れは、ヒドロホルミル化生成物の他にさらに、未反応オレフィンおよび主要量の水相を含む。反応器の底部から引き抜かれた第2の流れは、水相の他に、主要量の部分的に未反応の有機相を含有することがある。好ましくは、反応器の底部から引き抜かれた第2の流れは、10~80体積%の水相を含有する。

30

【 0 0 3 6 】

本明細書において説明する反応器は、いわゆる攪拌槽の特性を有する。これは十分な完全混合が行われる反応器である。そのような反応器においては、反応器容積が制限されている場合には不完全な転化率しか達成できない。従って、有価生成物の収率をできるかぎり高くするという意味においては、ヒドロホルミル化を後反応器中で継続してできるかぎり補完することが好ましい。好ましい一実施形態においては、第1の流れおよび第2の流れが後反応器に導入される。

40

【 0 0 3 7 】

後反応器中の温度は、通常は100~250であり、特に145~200である。後反応器中で支配的である圧力は、好ましくは100~400barであり、特に200~300barである。反応器から後反応器への均一な物質輸送は、好ましくは反応器と後反応器との間で数barの一定の圧力差を保持することにより行われる。この圧力差は、好ましくは2~5barである。この圧力差によって、第1の反応器からの排出物を容易に制御することができる。この圧力差は、調整可能なバルブにより、またはダイヤフラムにより保持可能である。

【 0 0 3 8 】

好ましくは後反応器でも、ヒドロホルミル化生成物を含有する第1の流れは頂部で引き

50

抜かれ、かつ水相を含有する第2の流れは底部から引き抜かれる。好ましくは、後反応器の底部から引き抜かれる第2の流れも、温度制御されて引き抜かれる。従って、一実施形態においては、後反応器から引き抜かれる第2の流れの流量は、後反応器の底部における箇所または後反応器の底部から通じる導管内で測定された温度に応じて制御される。好ましくは、後反応器中の反応温度と、後反応器の底部における箇所または後反応器の底部から通じる導管内で測定された温度との差に応じて制御される。後反応器からの流れの排出に関しては、第1の反応器に関する前述の実施形態と同一のことが該当する。排出を十分に制御することができるように、後反応器と排出導管との間の圧力差が好ましく調節される。この調節は、調整可能なバルブにより、またはダイヤフラムにより行うことができる。この圧力差も、好ましくは2～5 barである。

10

【0039】

好ましい一実施形態においては、反応器から引き抜かれた第1の流れおよび第2の流れ、あるいは後反応器を使用した場合には後反応器から引き抜かれた第1の流れおよび第2の流れは、コバルト(II)塩水溶液の存在下に酸素で処理され、その際にコバルト触媒が分解されてコバルト(II)塩が形成され、このコバルト(II)塩が水相に抽出され、引き続きこれらの相が分離される(脱コバルト)。反応器あるいは後反応器から排出され、かつ場合により合一された流れは、適した様式で、中程度の圧力に、通常は10～80 barに、好ましくは10～50 barに放圧され、かつ引き続き、コバルト(II)塩水溶液の存在下に酸素で処理される。好ましくは、酸素の供給は空気の供給により行われる。この処理は、好ましくは90～130の温度で行われる。コバルト(II)塩溶液は、後接続された相分離部から返送され、かつ脱コバルト部に好ましくは(後)反応器からの有機排出物とほぼ同一の質量流量が添加される。コバルト(II)塩溶液は好ましくは弱酸性であり、pH値は3～5、好ましくは3.5～4.5である。この処理は例えばラシヒリングのような充填物が充填された圧力容器中で行うことができ、こうした圧力容器中ではできるかぎり多くの相交換面が生成されるが、しかしこの処理は放圧によって空の圧力容器中で行われることもできる。引き続き、有機生成物相と水相とが、好ましくは後接続された相分離容器中で分離される。

20

【0040】

引き続き、水相の分離除去後に残留する有機相を適宜後処理することができ、例えば蒸留および/または水素化することができる。

30

【0041】

水相(コバルト(II)塩水溶液)は、一方では反応器にまたは触媒形成ステップに送られ、他方では脱コバルトステップに送られる。

【0042】

本発明による方法を、添付の図面により詳説する。

【0043】

図1に、本方法を実施するための装置を模式的に示す。この装置は、反応器および後反応器を含み、その際、反応器の底部から排出された流れの流量と、後反応器の底部から排出された流量とは、本発明により制御される。

【0044】

40

図1によれば、反応器1にポンプ2およびノズル3を通じて、オキシガス4、オレフィン5およびコバルト(II)塩水溶液6が導入される。反応器中で集中的な完全混合が行われる箇所での温度が、熱電対7により測定される。反応器の底部から通じる導管13内の温度が、熱電対8により測定される。測定された温度は、制御ユニット9に供給される。制御ユニット9においては、熱電対7により測定された温度から熱電対8により測定された温度を差し引くことにより温度差が算出される。この温度差が第1の閾値を超えるとすぐに、制御ユニット9からバルブ10を開放せよとの信号が伝送される。この温度差が第2の閾値を下回るとすぐに、制御ユニット9からバルブ10を閉鎖せよとの信号が伝送される。

【0045】

50

ヒドロホルミル化生成物を含有する第1の流れは、反応器1の頂部で導管11を通じて引き抜かれ、かつダイアフラム12を経て導かれる。水相を含有する第2の流れは、バルブ10が開放されている間に反応器の底部から引き抜かれ、かつ導管13を経て導管11に導入される。

【0046】

反応器の頂部で引き抜かれた流れと反応器の底部から引き抜かれた流れとを合一した流れは、導管11を経て後反応器14に導入される。後反応器中で集中的な完全混合が行われる箇所での温度が、熱電対15により測定される。後反応器の底部から通じる導管21内の温度が、熱電対16により測定される。熱電対15および16により測定された温度は、制御ユニット17に供給される。制御ユニット17においては、熱電対15により測定された温度から熱電対16により測定された温度を差し引くことにより温度差が算出される。この温度差が第1の閾値を超えるとすぐに、制御ユニット17からバルブ18を開放せよとの信号が伝送される。この温度差が第2の閾値を下回るとすぐに、制御ユニット17からバルブ18を閉鎖せよとの信号が伝送される。ヒドロホルミル化生成物を含有する第1の流れは、後反応器14の頂部で導管19を通じて引き抜かれ、かつダイアフラム20を経て導かれる。水相を含有する第2の流れは、バルブ18が開放されている間に後反応器の底部から引き抜かれ、かつ導管21を経て導管19に導入される。

10

【0047】

後反応器の頂部で引き抜かれた流れと後反応器の底部から引き抜かれた流れとを合一した流れは、導管19を経て、反応器および後反応器中よりも低い圧力が支配的である高温放圧容器22に導入され、この高温放圧容器22において、この流れは、導管23およびポンプ24により供給されるコバルト(II)塩水溶液の存在下に、導管25および圧縮装置26により供給される空気処理される。

20

【0048】

この高温放圧容器中で生じる混合物が導管27を通じて相分離器28に導入され、この相分離器28から水相が導管29を通じて排出される。粗ヒドロホルミル化生成物は導管30を通じてこの相分離器から排出される。排ガスは導管31を通じてこの相分離器から排出される。

【0049】

図2に、本発明による方法を実施するための反応器を模式的に示す。図1と同一の符号は同一の意味を有する。反応器は、円筒状の管により形成される、集中的な完全混合が行われる範囲101、混合帯域102、後混合帯域103と、反応器の底部104を含む。熱電対7により測定される温度は、集中的な完全混合が行われる範囲内の箇所測定される。反応器の底部から通じる導管13内の温度は、熱電対8により測定される。

30

【実施例】

【0050】

実施例

図1による装置において運転された連続的方法において、以下のパラメータを設定した

:

【表 1】

オキシガス(CO:H ₂ = 40:60) (4)	3 300 kg/h	
イソオクテン(5)	10 000 kg/h	
ギ酸コバルト(II)水溶液(6), コバルト約 1.2 質量%	1 100 kg/h	
熱電対(7)により測定された、反応器(1)中の反応温度	187 °C	
バルブ(10)を開放および閉鎖するための閾値	2 °C	10
ダイヤフラム(12)により調整される、 導管(11)と導管(13)との間の圧力差	4 bar	
熱電対(15)により測定される、 後反応器(14)中の反応温度	187 °C	
バルブ(18)を開放および閉鎖するための閾値	2 °C	
導管(19)中のダイヤフラム(20)の直径	16 mm	
コバルト(II)塩水溶液(23)	9 000 kg/h	20
空気(25)	50 kg/h	
排ガス(31)	500 kg/h	

【0051】

粗ヒドロホルミル化生成物(30)の収量は、12400 kg/hであった。

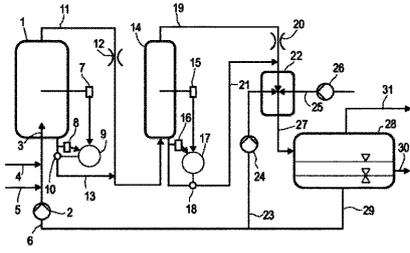
【符号の説明】

【0052】

- 1 反応器； 2 ポンプ； 3 ノズル； 4 オキシガス； 5 オレフィン；
 6 コバルト(II)塩水溶液； 7 熱電対； 8 熱電対； 9 制御ユニット；
 10 バルブ； 11 導管； 12 ダイヤフラム； 13 導管； 14 後反応器；
 15 熱電対； 16 熱電対； 17 制御ユニット； 18 バルブ； 19 導管；
 20 ダイヤフラム； 21 導管； 22 高温放圧容器； 23 導管； 24 ポンプ；
 25 導管； 26 圧縮装置； 27 導管； 28 相分離器； 29 導管；
 30 導管； 31 導管；
 101 集中的な完全混合が行われる範囲； 102 混合帯域； 103 後混合帯域；
 104 反応器の底部

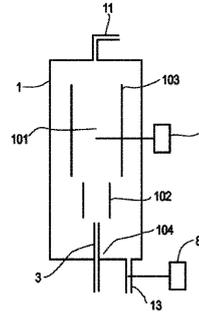
【 図 1 】

FIG.1



【 図 2 】

FIG.2



フロントページの続き

- (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 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ッセ 39
- (72)発明者 イェンス ルドルフ
アラブ首長国連邦 アブダビ マングローブ ワン コンパウンド ヴィラ 56
- (72)発明者 ハンス-ギュンター テーレン
ドイツ連邦共和国 マンハイム ヴァイカースハイマー リング 15アー
- (72)発明者 クラウス ディール
アメリカ合衆国 テキサス アルヴィン カントリーロード 138 4945

審査官 三上 晶子

- (56)参考文献 米国特許第06723884(US, B1)
米国特許出願公開第2010/0249464(US, A1)
特開平10-204009(JP, A)
特開2003-104921(JP, A)
国際公開第2013/095766(WO, A1)
特開平06-192158(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C