

## [Regular Paper]

## Development of Acetic Acid Production Process Catalyzed by Rhodium Complex Immobilized to Pyridine Polymer Support

Noriyuki YONEDA<sup>†1), †3)</sup>, Takeshi MINAMI<sup>†1)</sup>, Yoshimi SHIROTO<sup>†1), †4)</sup>, Makoto YASUI<sup>†2)</sup>,  
Tadashi MATSUMOTO<sup>†2)</sup>, and Yasuo HOSONO<sup>†2)\*</sup><sup>†1)</sup> Chiyoda Corp., 1-1 Minamiwatadacho, Kawasaki-ku, Kawasaki 210-0855, JAPAN<sup>†2)</sup> Chiyoda Corp., 2-12-1 Tsurumichuo, Tsurumi-ku, Yokohama 230-8601, JAPAN<sup>†3)</sup> Banyu Pharmaceutical Co., Ltd., 3-9-1 Kamimutsuna, Okazaki, Aichi 444-0858, JAPAN<sup>†4)</sup> U-Tec. Consulting Co., Ltd., 3-2-1 Tsurumichuo, Tsurumi-ku, Yokohama 230-0051, JAPAN

(Received October 18, 2002)

In the field of industrial production of acetic acid *via* methanol carbonylation, the higher yield and efficiency are still pursued by employing the low water reaction system. Rhodium complex catalyst bound to pyridine resin exhibited high carbonylation activity and excellent immobilization characteristics under low water conditions, while strong durability is required for industrial use. In this connection, robust pyridine resin is essential under elevated reaction conditions. The relationship between durability and crosslinkage, and pore structure of resin was studied, as a result, novel pyridine resin resistant to industrial use has developed. Decomposition rate was evaluated based on the amount of pyridine group leached out from the resin and attrition rate was measured by the amount of powder generated by collision of resin beads each others in stirring liquid. The constant activity of rhodium complex catalyst bound to the novel pyridine resin during more than 7000 h was demonstrated using a continuous flow reactor unit. In addition, using an integrated pilot plant, byproducts could be recycled by equilibrium control and process performance including yields associated with catalyst activity, selectivity and stability in long term was demonstrated.

**Keywords**

Rhodium complex catalyst, Immobilization, Polymer support, Acetic acid production, Catalyst life, Pilot plant

**1. 緒 言**

酢酸は重要な基礎化学品原料であり、酢酸ビニルやテレフタル酸製造用溶媒などに使用され、世界の年間生産量は約 800 万トンに達する<sup>1)</sup>。酢酸の製造法として、アセトアルデヒドやエチレン<sup>2)~4)</sup>の酸化法およびメタノールのカルボニル化法が用いられているが、1970 年代に開発された均一系ロジウム錯体触媒を用いたメタノールのカルボニル化法<sup>5)~9)</sup>は、理想に近い製品収率が得られるもので新設設備の多くに採用され、その割合は現在では 60% を占めるに至った。近年では、メタノールのカルボニル化法において、ヨウ化リチウムの添加<sup>10)~12)</sup>、イリジウム触媒系の適用<sup>13)~19)</sup>、あるいはピリジン樹脂担体によるロジウム錯体固定化<sup>20)~25)</sup>によって、微水系反応を可能として副生ガスを抑制し、さらなる収率と反応器生産性の向上<sup>26), 27)</sup>、ヨウ化水素濃度の低減による低級耐食装置材料の適用<sup>27)</sup>および分離コストの低減が追求されている。以上の酢酸製造技術については優れた総説<sup>28)~30)</sup>があるので参照されたい。

樹脂担体によるロジウム錯体固定化技術については、依然ロジウムの流出/固定化、樹脂の長期耐久性を示すデータが不足

しており懐疑的な見解<sup>29), 30)</sup>が持たれている。我々は、微水系のメタノールのカルボニル化による酢酸製造において、ロジウム錯体固定化ピリジン樹脂触媒が高い反応活性と高いロジウム錯体固定化能を示すこと、優れた酢酸製造法となりうることを詳細なデータとともに報告した<sup>31)</sup>。

しかし、工業的使用においては長期耐久性が必要である。そのためには、反応条件下において耐久性のあるピリジン樹脂が不可欠であるので、市販ピリジン樹脂および架橋構造、細孔構造が異なる樹脂を調製し、架橋構造、細孔構造と耐久性について検討し、工業的使用に耐えうるピリジン樹脂を開発した<sup>32)</sup>。耐久性として、樹脂からのピリジン基の脱離量によって耐分解性を、かくはんを与えた際のピリジン樹脂相互の衝突により生じる微粉の生成量によって耐摩耗性を評価した。この耐久性を持つ新規開発のピリジン樹脂を用いロジウム錯体固定化ピリジン樹脂触媒を調製し、連続流通系反応装置にて触媒寿命を評価した。さらに、パイロットプラントによって、副生物の制御および収率などのプロセス性能を評価するとともに当該触媒の活性と選択性の長期安定性を再度確認した。

\* To whom correspondence should be addressed.

\* E-mail: yhosono@ykh.chiyoda.co.jp

Table 1 Physical Properties of the Resin and Test Results

	Crosslinkage [%]	Diameter [mm]	Pore volume [ml/dry-g]	Surface area [m <sup>2</sup> /dry-g]	APD [nm]	STY [mol/l·h]	Attrition rate [× 10 <sup>-3</sup> wt%/h]	Leaching rate [× 10 <sup>-3</sup> wt%/h]
Kex316	11	0.55	0.219	5.1	172	4.5	2.0	27
Kex212	23	0.65	0.143	13	44	2.9	0.96	3.1
CRC01	30	0.10	0.212	18	47	3.9	0.82	0.62
Reillex425	33	0.50	0.710	33	86	3.9	4.4	5.6
CRC02	39	0.53	0.317	15	81	4.3	0.041	0.71
CRC03	50	0.52	0.325	24	54	3.3	0.025	0.34
CRC04	60	0.63	0.267	32	33	3.3	0.027	0.071
CRC05	68	0.65	0.215	35	24	1.6	0.017	0.033

APD: Average Pore Diameter. STY: Space Time Yield.

## 2. 実験および分析

### 2.1. ピリジン樹脂担体の選定および調製

Table 1 に示す Reilly 社と広栄化学工業(株)の市販樹脂から三つを選定し、また架橋度の異なる五つのピリジン樹脂を新たに調製した。ピリジン樹脂は、4-ビニルピリジン単量体と架橋剤としてジビニルベンゼン（エチルビニルベンゼンを不純物として含む）とを沈殿剤添加法<sup>33)</sup>により共重合させることにより得た。ここで、架橋度は以下により算出した。

架橋度 (%) = (樹脂中に含まれる架橋剤の量: wt) / (樹脂中に含まれるビニルピリジン単量体の量: wt) × 100

### 2.2. ピリジン樹脂担体の耐分解試験

酢酸 90 wt / 水 10 wt の 110℃ の沸騰溶液中にピリジン樹脂を添加し、140 時間後に溶液中の窒素濃度を分析して、樹脂からのピリジン基の脱離量を求め脱ピリジン基速度に換算した。

### 2.3. ピリジン樹脂担体の耐摩耗試験

1 l のガラス製ピーカーに 500 g の酢酸とピリジン樹脂 25 g (乾燥重量) を入れ、幅 3.2 cm、高さ 1.2 cm のステンレス製かくはん翼にて、1000 rpm で 1000 時間かくはんし、液中の微細粒子を孔径 0.2 μm のメンブレンフィルターでろ過し、微細粒子捕集重量 A を求めた。この捕集重量 A から、試験開始前に同様にして求めた微細粒子捕集重量 B を差し引き、その値をかくはんを与えた際のピリジン樹脂相互の衝突により生じる微粉の生成量とし、摩耗速度を求めた。

### 2.4. バッチ反応装置による活性試験

Table 1 に示す各樹脂を用い、前報<sup>31)</sup>と同様の方法で塩化ロジウムとヨウ化メチル、メタノール、酢酸を使用してロジウム担持量が 0.8 wt% (対乾燥樹脂重量) であるロジウム錯体固定化ピリジン樹脂触媒を調製した。各触媒を前報<sup>31)</sup>と同様の方法でバッチ式オートクレーブを用い、反応条件 190℃、5.0 MPa にて一酸化炭素の消費速度を測定した。

### 2.5. 連続流通反応装置による反応試験

2.4 節の実験は回分式で行ったが、工業的製造には連続流通式が好ましい。さらに、反応速度はカルボニル化度（定義については Appendix 参照のこと）によらず一定であったので<sup>31)</sup>、連続かくはん槽型流通式反応器 (CSTR) を用い、高いカルボニル化度まで転化率を上げるように滞在時間を設定すれば、酢酸濃度が高く得られるだけでなく、生成液組成に対応して下記の利点が得られると考えられる。

すなわち、

- (1) 酢酸濃度が高く得られるので、分離精製費が低減できる。
- (2) 液成分の気相分圧が低いので、全圧を低くすることができる。
- (3) 液相へのロジウム平衡流出濃度を低くすることができる。

しかし、管型反応器とした場合、速度は同じで、全圧が入り口の液成分の気相分圧が高いのに引っ張られ高くなり好ましくない。

250 ml チタン製バッチ式オートクレーブ反応装置をもとに、Fig. 1 に示す連続かくはん槽型流通式反応装置を作成し、上記の工業的利点が得られることを確認、試験した。すなわち、0.8 wt% Rh 固定化-Reillex425 触媒 7.0 g (乾燥樹脂ベース) を用い、190℃、4.0 MPa において、反応器に Table 2 に示すカルボニル化度 0.4 の原料を供給し、反応器出口ではカルボニル化度 0.8 となるよう原料の供給速度を設定し、反応速度、流出ロジウム濃度を 100 時間評価した。なお、反応器出口に設置されている循環ポンプは使用せず単流通式によって生成液を回収した。

また、微水系の利点である副生ガスの生成量の低減については、原料に水を添加し水濃度が高い系と比較することで評価した。

### 2.6. 連続流通反応装置による触媒の長期安定性試験

耐分解性試験、耐摩耗試験、活性試験の結果に基づき、架橋度を 40~60% から選択した新規ピリジン樹脂 CRC10 を工業的製造方法および規模で製造した。このピリジン樹脂を用いてロジウム固定化触媒を調製し、Fig. 1 に示した連続流通式反応装置を用いて、触媒の長期性能安定性試験を単流通式にて 2000 時間行った。2.5 節に示した方法と同様に、反応器にはカルボニル化度 0.4 の原料を供給し、反応器出口ではカルボニル化度 0.8 となるよう初期条件を設定し、以後は条件を一定として評価した。

さらに、本ピリジン樹脂 CRC10 を用いてロジウム固定化触媒を商業装置で適用される手順によって調製し<sup>34)</sup>、Fig. 1 に示した連続流通式反応装置にて、触媒性能の長期安定性試験を 7000 時間行った。反応器にはカルボニル化度 0.4 の原料を供給し、反応器出口ではカルボニル化度 0.8、反応器出口に設置したフラッシュャーで約 2/3 の生成液を気相から取り出し、約 1/3 を液相として底部から循環ポンプにより反応器へ循環するよう初期条件を設定し、以後は条件を一定として運転を行った。ま

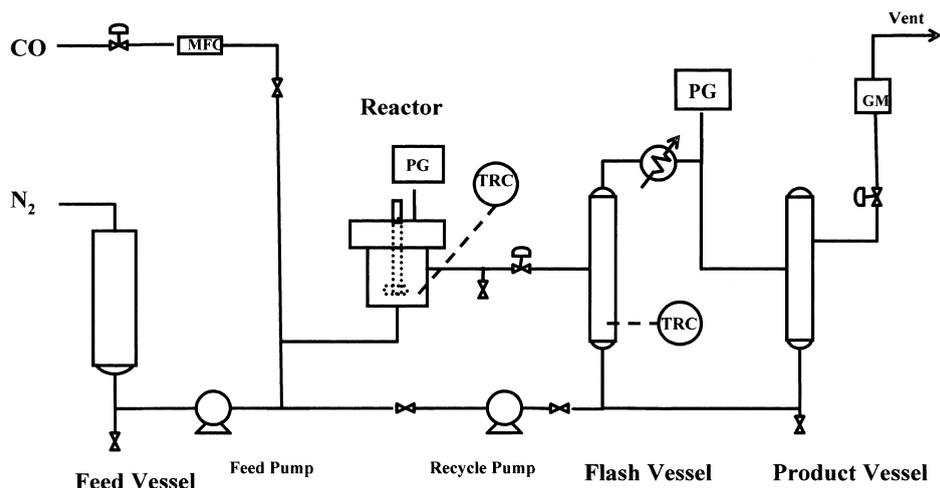


Fig. 1 Flow Type Continuous Stirred Tank Reactor Test Unit for Methanol Carbonylation

Table 2 Product Analysis of Methanol Carbonylation Using Continuous Stirred Tank Reactor

Compositions		Feedstock	Product
CH <sub>3</sub> I	[wt%]	8.0	6.4
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	[wt%]	0.0	0.2
CH <sub>3</sub> OH	[wt%]	41.0	1.8
CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	[wt%]	0.0	21.2
CH <sub>3</sub> COOH	[wt%]	51.0	65.4
H <sub>2</sub> O	[wt%]	0.0	5.3
CH <sub>3</sub> CHO	[wtppm]	0.0	250
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> COOH	[wtppm]	70.0	75.0
Rh	[wtppm]	—	0.3
HI	[wtppm]	—	28
<hr/>			
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	[mol%]	0.0	0.3
CH <sub>3</sub> OH	[mol%]	60.1	3.2
CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	[mol%]	0.0	16.5
CH <sub>3</sub> COOH	[mol%]	39.9	62.9
H <sub>2</sub> O	[mol%]	0.0	17.0
<hr/>			
Ca	[mol/mol]	0.40	0.80
Cw	[mol/mol]	0.00	0.00

Catalyst : 0.8 wt% Rh/Reillex425, 190°C, 4.0 MPa.

た、ピリジン樹脂 CRC02 を用い比較試験した。

## 2.7. パイロットプラントによる触媒およびプロセス評価

2.6. 節と同様に当該ピリジン樹脂 CRC10 を用いてロジウム固定化触媒を調製した<sup>34)</sup>。商業装置のプロセス構成同様に反応部、精製部、回収部が備えられているパイロットプラントにより、触媒性能、プロセス性能を評価した。

Fig. 2 にパイロットプラントのフローシートを示した。原料として工業仕様のメタノールと一酸化炭素を供給し、反応を連続流通式で行うとともに、フラッシュおよび蒸留塔にて、ヨウ化メチルや未反応物、副生物を循環し、精製酢酸を得、さらに軽質分を回収塔から回収循環する運転を行った。パイロットプラントを 75 日間運転し、本酢酸製造プロセスのメタノール基準収率と一酸化炭素基準収率などのプロセス性能を実証する

とともに、当該触媒の活性と選択性の長期安定性を再度確認した。メタノール基準収率および一酸化炭素基準収率は以下の式から算出した。

$$\text{メタノール基準収率} = \frac{\text{(蒸留塔底部からの酢酸製造量)} / \text{(回収塔へのメタノール供給量)}}{\text{一酸化炭素基準収率} = \frac{\text{(蒸留塔底部からの酢酸製造量)} / \text{(反応器への一酸化炭素供給量)}}$$

なお、このパイロットプラントの建設と運転は中国四川省成都にある西南化工研究院に委託し実施した。

## 2.8. 分析

ピリジン樹脂の細孔容積は水銀圧入法、表面積は BET 法窒素吸着により測定し、平均細孔径を以下の式から算出した。

$$\text{平均細孔径 (nm)} = 4 \times \text{細孔容積 (cm}^3/\text{g)} / \text{表面積 (m}^2/\text{g)} \times 10^3$$

溶液中の窒素濃度は化学発光分析により定量した。反応液の組成分析は、主要成分については TCD-GC (thermal conductivity detector-gas chromatography)、微量成分については FID-GC (hydrogen-flame ionization detector-gas chromatography) により行った。ガスの組成分析は、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>については TCD-GC、CH<sub>4</sub>については FID-GC を用いた。生成液中に流出したロジウムの定量は王水による前処理にて水溶液化および濃縮し、フレーム原子吸光法によって行った。ヨウ素イオンは硝酸銀の電量滴定により定量した。ピリジン樹脂中の窒素はケルダール法により定量した。

## 3. 結果および考察

### 3.1. ピリジン樹脂担体の架橋度と物性

Table 1 にピリジン樹脂担体の架橋度と物性を合わせて示した。Fig. 3 に示したように、架橋度の増加とともに、表面積は 5 m<sup>2</sup>/g から 35 m<sup>2</sup>/g に増加した。一方、細孔容積は Reillex425 の 0.71 を除いて 0.14~0.35 cm<sup>3</sup>/g の範囲にあり、平均細孔径は表面積の増加によって 175 nm から 24 nm に減少する傾向があった。樹脂は架橋構造の増加に伴い緻密な多孔質となったため、細孔径は減少し、表面積は増加したと考えられる。Reillex425 は、同一架橋度の他樹脂に比べ細孔容積が大きく多

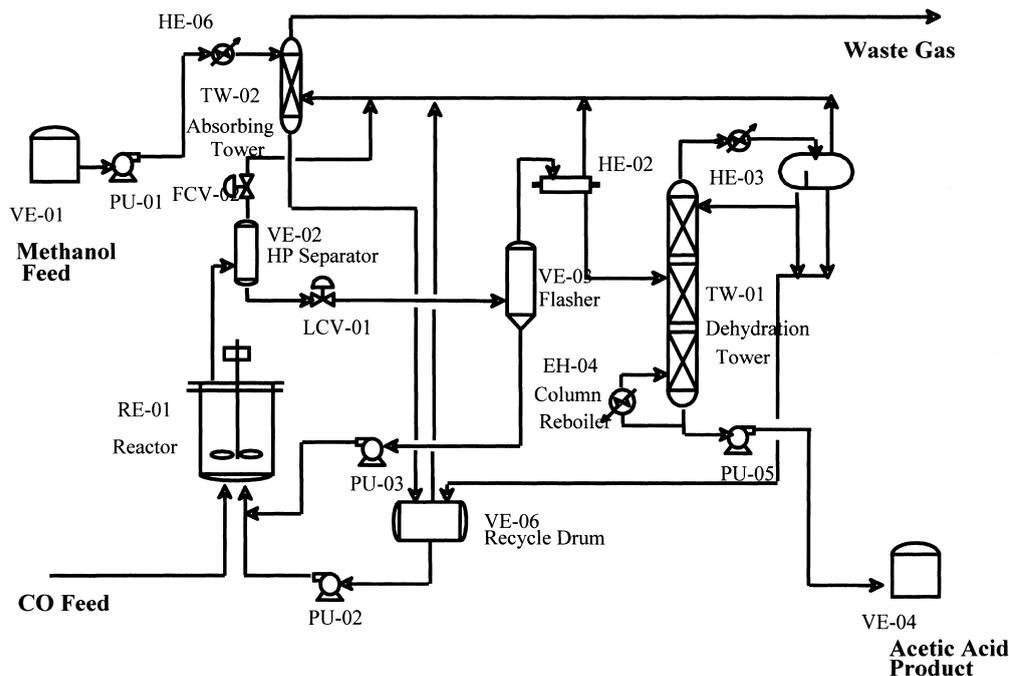


Fig. 2 Integrated Pilot Plant for Acetic Acid Production Process by Methanol Carbonylation

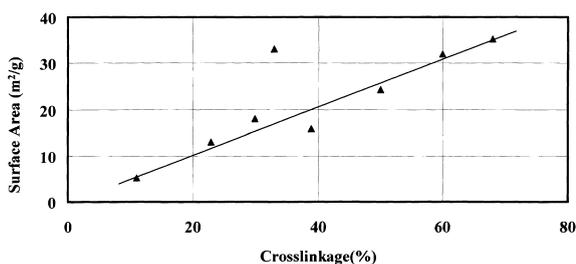


Fig. 3 Increase of Surface Area by Crosslinkage

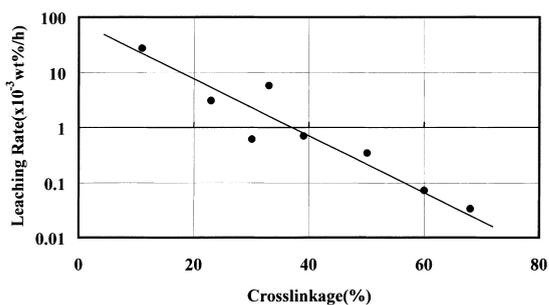


Fig. 5 Leaching Rate of Pyridine Group in Resistance Test of Resin Decomposition

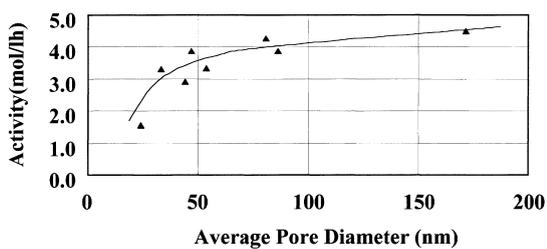


Fig. 4 Relationship between Catalyst Activity and Average Pore Diameter

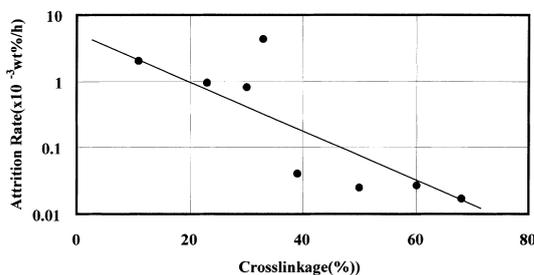


Fig. 6 Attrition Rate of Resin in Resistance Test

孔質内にすき間が大きい構造と考えられる。

### 3.2. ピリジン樹脂担体の架橋度と活性および耐久性

Fig. 4 に平均細孔径と反応活性の関係を示した。平均細孔径がある一定以上で、活性はほぼ一定となった。平均細孔径が 30 nm 以下では反応成分の細孔内拡散が制約を受け反応速度が低下するためと考えられる。

Figs. 5, 6 に脱ピリジン基速度および樹脂の粉化速度を架橋

度の相関としてそれぞれ示した。ピリジン樹脂は 4-ビニルピリジンとジビニルベンゼンの共重合体であり、主重合鎖は高温下における長期使用によって、徐々に分解し、主鎖の結合が切断され、ピリジン基を含む分子が流出する。Figs. 5, 6 から、

架橋度の増加により脱ピリジン基速度および粉化速度は大きく減少することがわかる。評価条件下において、Reillex425（架橋度 33%）から CRC04（架橋度 60%）に架橋度を増加させると、ピリジン基分解流出速度は  $5.6 \times 10^{-3}$  wt%/h から  $0.71 \times 10^{-3}$  wt%/h に低下すると測定された。また、粉化速度は  $44 \times 10^{-3}$  wt%/h から  $0.27 \times 10^{-3}$  wt%/h に低下した。これは、主鎖の分解が起きた場合に、架橋構造がち密になっているほど接続点が多数存在するのでピリジン基が流出しないためであり、樹脂どおしが衝突したり、せん断力に対し架橋構造が強固であるほど小片をはく離しにくいと考えられる。

また、Fig. 6 に示したように Reillex425 は他に比較して粉化しやすかったが、3.1 節で述べたとおり多孔質内にすき間が大きい構造となっており、せん断耐性が弱いと考えられる。

以上、Figs. 4~6 に示したとおり、架橋度を 40~60% としたピリジン樹脂は、他のピリジン樹脂と比べて活性に大きな低下はなく、耐分解性、耐摩耗性に優れ、好ましいものといえる。

### 3.3. 流通式反応の評価

0.8 wt% Rh 固定化-Reillex425 を用い、190℃、4.0 MPa 条件下で流通式反応装置によってメタノールのカルボニル化による酢酸合成反応を行った。反応条件として、全圧はバッチ式に比べ 1.0 MPa 低かったが、反応速度は  $3.9 \text{ mol/l} \cdot \text{h}$  で、同じ反応速度が得られた。反応速度は一酸化炭素分圧が 1.5~2.0 MPa 以上になると一定となると考えられる<sup>31)</sup>。190℃ におけるカルボニル化度 0.8 の生成液の気相分圧は 2.0 MPa で、一酸化炭素の分圧は 2.0 MPa と推定されるので、カルボニル化度 0.8 のみを定常状態で扱う流通式では、全圧 4.0 MPa でバッチ式による全圧 5.0 MPa のときと同じ反応速度が得られたと考えられる。カルボニル化度が 0.8 より低い液組成から反応を開始するバッチ式では、反応初期の気相分圧は 2.0 MPa より大きくなり、必要とされる一酸化炭素分圧を得るために、4.0 MPa より全圧を高くしておくことが必要である。運転時間 100 時間にわたる反応速度は一定で、この時の生成液組成を Table 2 に示した。主成分はヨウ化メチル、ジメチルエーテル、メタノール、酢酸メチル、酢酸からなり、カルボニル化度 0.8、流出ロジウム濃度 0.3 wtppm、ヨウ化水素濃度 30 wtppm は一定であった。また、微量副生物として、アセトアルデヒド、プロピオン酸が数 100 wtppm 検出された。ロジウム濃度およびヨウ化水素濃度は、バッチ式反応における 0.8 wt% Rh 固定化-Reillex425 触媒のカルボニル化度 0.8 における生成液に対応する平衡濃度と考えられる。

この液相ロジウム濃度から、単通式の流通反応系では、運転時間 100 時間において、固定化ロジウムの流出は 5% 以下であり、触媒に固定化されているロジウムは一定値と近似できる。したがって、この液相ロジウム濃度は触媒に固定化されたロジウムに対する平衡流出濃度であると考えられる。

### 3.4. 微水系における副生物の減少

Fig. 7 に生成液中の水濃度と副生ガスの生成速度との関係を示した。Eq. (1) に示したとおり、水の増加により、水性ガスシフト反応が促進され、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> の生成が増加し、メタノールの水素化分解が起こり、メタンの生成 (Eq. (2)) が増加すると考えられる。

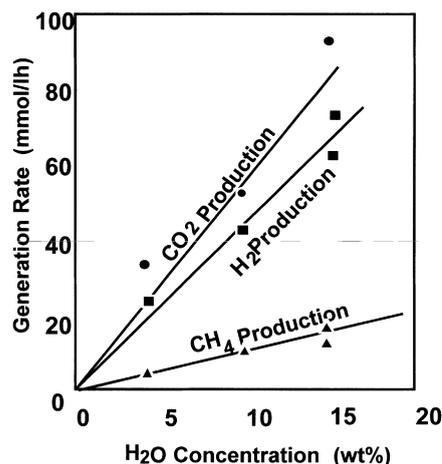


Fig. 7 Effect of Water on Byproduct Gas Generation



微水法では生成液の水濃度を約 5% に低減することにより、これら副生ガスの生成を抑制しているといえる。

### 3.5. ロジウム錯体のイオン交換平衡による固定化

Fig. 8 に、新規に開発したピリジン樹脂 CRC10 を用いたロジウム固定化触媒の 2000 時間にわたる単通式の流通試験における生成液中の流出ロジウム濃度とカルボニル化度 (Ca) の経時変化を示した。この試験において、100 時間までは 3.3 節に示した流通法による反応試験と同様、原料にロジウム塩を添加せず原料を供給し、100 時間以降は生成液中のロジウム濃度に相当するロジウム量を塩化ロジウムとして原料に添加して供給した。生成液中のロジウム濃度は原料へのロジウム添加の有無にかかわらず、約 0.3 wtppm で一定濃度であった。これより、この液相ロジウム濃度は、触媒に一定量固定化されているロジウムに対するカルボニル化度 0.8 における平衡ロジウム濃度と考えられる。

以上より、原料系に平衡濃度相当のロジウムを存在させることにより、実質上触媒からの流出ロジウムをなくすること、すなわちロジウム錯体のピリジン樹脂への完全固定化が可能であることが確認できた。また、この際、2000 時間連続で反応を行って、生成液のカルボニル化度が一定であることより、触媒活性は一定であることを確認した。

### 3.6. ロジウム錯体固定化触媒の触媒寿命の実証

Fig. 9 に、ピリジン樹脂 CRC10 を用いたロジウム固定化触媒の 7000 時間にわたる循環式の流通触媒寿命試験の結果を示した。原料中にはロジウムの添加は行わなかったが、生成液カルボニル化度 0.8 の微水系条件下にて流出した平衡濃度のロジウムが循環されロジウムを実質的に固定化することにより、7000 時間触媒活性は一定値であった。この試験によって、長時間の連続使用による触媒樹脂の分解、粉化の評価だけでなく、フラッシュの底部液を反応器に循環し再使用する、チタンやステンレス鋼からなる装置材料からの腐食金属分、高分子成分などの吸着劣化を含めた触媒寿命を総合的に実証した。また、ピリジン樹脂 CRC02 の触媒寿命試験結果も合わせて Fig.

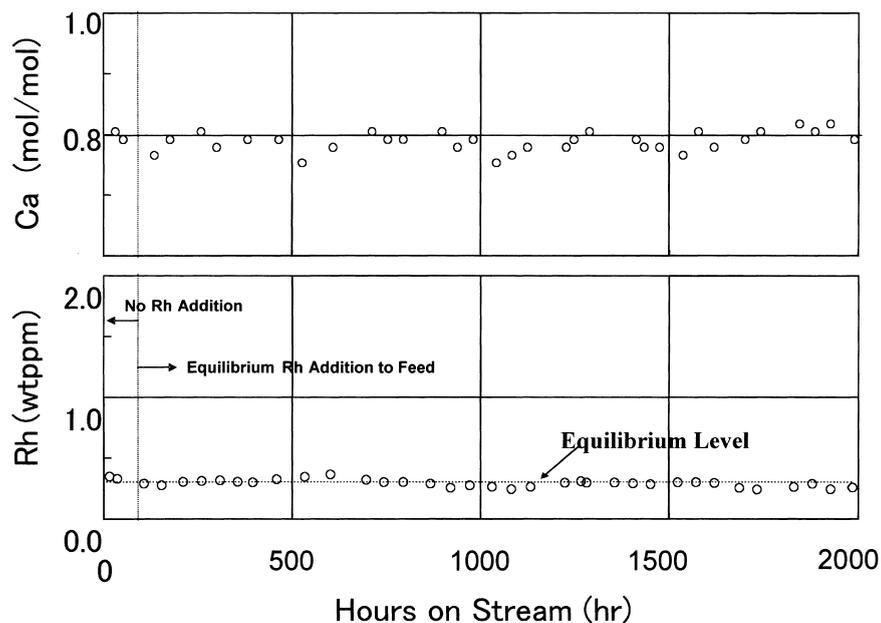


Fig. 8 Carbonylation Degree ( $Ca$ ) and Rh Concentration of Reactor Effluent in Continuous Flow Test

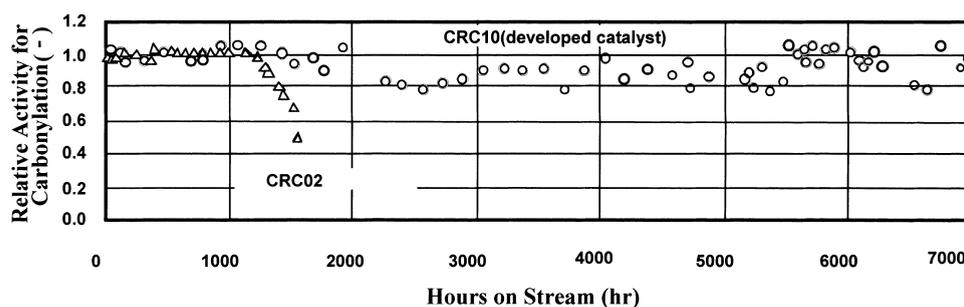


Fig. 9 Life Test Result of Immobilized Rh Complex Catalyst to Pyridine Polymer Support for Methanol Carbonylation Reaction

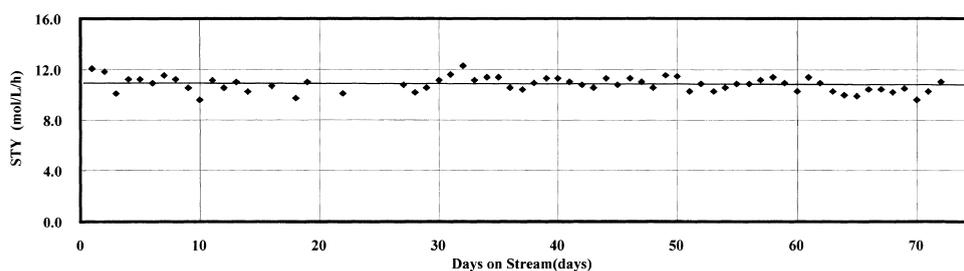


Fig. 10 Space Time Yield ( $STY$ ) of Reactor in Pilot Plant Demonstration Operation

9に示したが、約1500時間で活性低下が起こり長期間の工業的使用には耐えられないことがわかった。

### 3.7. 酢酸製造プロセスの実証

Figs. 10, 11に、ピリジン樹脂CRC10を用いたロジウム固定化触媒のパイロットプラントのメタノールのカルボニル化による酢酸製造実証運転結果を示した。反応器空塔収量 (Space

Time Yield:  $STY$ )、メタノール基準収率と一酸化炭素基準収率はそれぞれ、 $11 \text{ mol/l}\cdot\text{h}$ 、99%、90%で、一定であった。

前報にて、酢酸メチルとジメチルエーテル、水などの副生物はEqs. (3), (4)によって平衡制御されていることを報告したが、パイロットプラントの運転では、助触媒としてのヨウ化メチルおよびこれらの副生物、不純物と微量の未反応メタノール

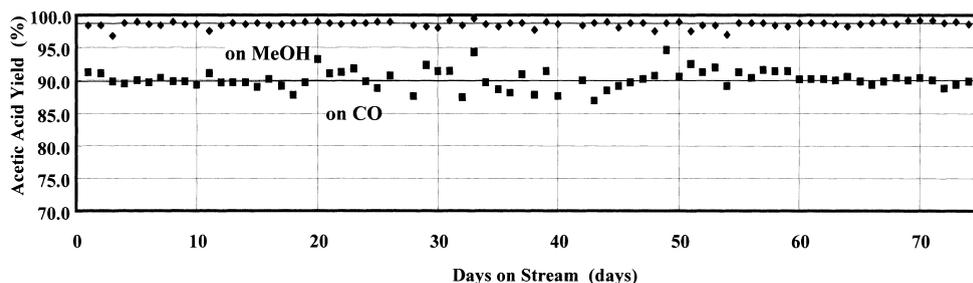


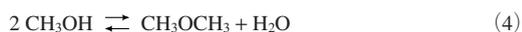
Fig. 11 Acetic Acid Yield of Methanol Carbonylation Reaction in Pilot Plant Demonstration Operation

Table 3 Acetic Acid Properties Produced by Pilot Plant

acetic acid content	99.87 wt%
water	0.04-0.3 wt%
propionic acid	< 350 wtppm

The propionic acid level can be adjusted to the desired specifications by fractionation in the finishing column.

を反応器に循環し、酢酸を精製し蒸留塔の底部から抜き出した。



得られた酢酸の性状を Table 3 に示した。この精製酢酸は商業装置においては、脱水塔底部にあたり、次なる蒸留塔 (Finishing Column) によって、プロピオン酸などの高沸点留分およびアルデヒド類などの還元性不純物を除去する精製が必要である。本パイロットプラントではこの蒸留精製は別途行い、製品仕様を満足することを確認した。

以上の結果より、液相副生物は平衡濃度において循環し、実質的に供給されたメタノールと一酸化炭素から酢酸が生成する反応のみが起こる定常状態となることを実証した。また、反応器気相部では、Eqs. (1), (2) により生成した  $\text{CO}_2$  などの副生ガスの蓄積によって反応器内の一酸化炭素分圧を 2.0 MPa より低下しないよう反応器気相の必要量をパージした。すなわち、本プロセスでは Fig. 2 のフローにも示すように、液相は循環するが気相は循環しない。メタノール基準収率と一酸化炭素基準収率は触媒反応の選択性で決まるが、メタノールおよび一酸化炭素から反応で酢酸以外に転化される副生物は  $\text{CO}_2$  などの副生ガスおよびプロピオン酸であり、1% 以下で極めて少なかった。しかし、気相部は循環しないフローのため、一酸化炭素は 1% の反応ロスしかないが、蓄積防止のためのパージロスが 9% 程度必要であった。

触媒活性は、前述 3.6. 節のとおり 7000 時間以上実証されているが、パイロットプラントにおけるプロセス実証運転において再度触媒性能として活性、選択性の長期安定性が確認された。

以上の結果を基礎技術として、ロジウム錯体固定化ピリジン触媒を用いた微水系のメタノールのカルボニル化による酢酸製造プロセス (Acetica Process) が開発され、商業 1 号機のライセンス供与が発表された<sup>36)</sup>。本プロセスの商業サイズの反応器

には機械的なくはん動力を与えることなく、良好な気液混合かくはんを得るために、循環型の気泡塔<sup>27)</sup> が用いられる。また、高圧系には回収装置が追加され、未反応原料と製品の回収が図られ、精製系には蒸留段数および Finishing Column が増加され高度精製酢酸が得られている。さらに、微量のヨウ化物を 5 wtppb 以下に吸着除去する技術<sup>37)</sup> が適用可能である。

#### 4. 結 論

微水系のメタノールのカルボニル化による酢酸製造法において、工業的使用に耐えうるロジウム錯体固定化ピリジン触媒について検討し、以下の結論を得た。

- (1) ピリジン樹脂の架橋度を 40~60% とすることによって、活性低下することなく、耐分解性、耐摩耗性に優れたピリジン樹脂を得ることができた。
- (2) かくはん槽型流通式反応装置を用いることによって、反応器内の生成液のカルボニル化度を 0.8 に設定することで、全圧を低くでき、ロジウム平衡流出濃度を 0.3 wtppm まで低減できた。
- (3) 微水系では、生成液中の水濃度を約 5% に低減することにより、水性ガスシフト反応を抑え  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  などの副生ガスの生成を抑制できた。
- (4) 単通型連続流通式反応装置において、原料に平衡流出濃度相当のロジウムを加えることによって、生成液中のロジウムの流出は実質的になくなり、完全固定化されることを確認した。
- (5) 循環型連続流通式反応装置によって、新規に開発したロジウム固定化ピリジン樹脂 (CRC10) 触媒を用い、原料にロジウムを加えることなく、7000 時間触媒活性が一定であることを確認し、本触媒の寿命を実証した。
- (6) パイロットプラントの運転によって酢酸プロセスの性能を実証した。反応器空塔収量、メタノール基準収率、一酸化炭素基準収率はそれぞれ 11 mol/l·h, 99%, 90% であることを実証した。

#### Appendix

カルボニル化度は下記で定義され、メタノールを 0.0、酢酸を 1.0 としてメチル基総数に対しカルボニル化されているメチル基の割合を定量化した指標である<sup>22),31)</sup>。

$$Ca = \sum CiYi / \sum CiXi$$

<i>i</i>	<i>X<sub>i</sub></i>	<i>Y<sub>i</sub></i>	<i>Z<sub>i</sub></i>
CH <sub>3</sub> I	0	0	0
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	2	0	-1
CH <sub>3</sub> OH	1	0	0
CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	2	1	-1
CH <sub>3</sub> COOH	1	1	0
H <sub>2</sub> O	0	0	1

*i*: compositions

*X<sub>i</sub>*: feed factor (number of methyl group) [—]

*Y<sub>i</sub>*: carbonylation factor (number of carbonyl group) [—]

*Z<sub>i</sub>*: water factor (number of water generation) [—]

*C<sub>i</sub>*: concentration of component [mol/l]

### References

- Asian Chemical News, 16 November (1998).
- Showa Denko K.K., Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP07-89896 (1995).
- Showa Denko K.K., Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP09-67298 (1997).
- Sano, K., Uchida, H., *Shokubai*, **41**, (4), 290 (1999).
- Paulik, F. E., Roth, J. R., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1578 (1968).
- Grove, H. D., *Hydrocarbon Process*, **51**, 76 (1972).
- Monsanto Co., U.S. Pat. 3769329 (1973).
- Foster, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 846 (1976).
- Eby, R. T., Singleton, T. C., *Appl. Ind. Catal.*, **1**, 275 (1983).
- Smith, B. L., Torrence, G. P., Murphy, M. A., Agulio, A., *J. Mol. Catal.*, **39**, 115 (1987).
- Eur. Pat. Application 0161874 (1985).
- Celanese, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP60-239434 (1985).
- Foster, D., *Advances in Organometallic Chemistry*, **17**, 255 (1979).
- Dekleva, T. W., Foster, D., *Adv. Catal.*, **34**, 81 (1986).
- Rhone Poulenc, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 06-340573 (1994).
- BP, Eur. Pat. Publication 643034 (1994).
- BP, Eur. Pat. Publication 728726 (1994).
- BP, Eur. Pat. Publication 752406 (1995).
- Kagakukougyou Nippou (The Chemical Daily), July 12 (1996).
- Drago, R. S., Nyberg, E. D., Amma, A. E., Zombeck, A., *Inorg. Chem.*, **20**, 641 (1981).
- Reilly Tar & Chemical Co., Eur. Pat. Publication 277824 (1988).
- Yoneda, N., Hamato, K., Shiroto, Y., U.S. Pat. 5334755 (1994).
- Minami, T., Yoneda, N., Hamato, K., Shiroto, Y., U.S. Pat. 5364963 (1994).
- Euro. Chem. News, May 26-June 1 (1997).
- Yoneda, N., Minami, T., Weiszmann, J. A., Spehlmann, B. C., "Science and Technology in Catalysis," Vol.121, Elsevier, (1998), p. 93-98.
- Yoneda, N., Kusano, S., Hirao, Y., Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP2002-233763 (2002).
- Yoneda, N., Minami, T., Uemura, F., Yamaguchi, A., U.S. Pat. 5880311 (1999).
- Yoneda, N., Kusano, S., Yasui, M., Pujado, P., Wilcher, S., "Recent Advances in Processes and Catalysts for the Production of Acetic Acid," Special Issue of Applied Catalysis A: Industrial Catalytic Processes, Vol. 221, 1-2, Elsevier, (2001), p. 253.
- Howard, M. J., Roberts, M. S., Taylor, S. A., *Catal. Today*, **18**, 325 (1993).
- Gauss, M., *Appl. Homogen. Catal. Organ. Comp.*, **1**, 104 (1996).
- Yoneda, N., Minami, T., Hamato, K., Shiroto, Y., Hosono, Y., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **46**, (4), 229 (2003).
- Minami, T., Yoneda, N., Hamato, K., Shiroto, Y., Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 07-265708 (1995).
- Koei Chemical Co., Ltd., Jpn. Tokkyo Kokoku JP61-25731 (1986).
- Yoneda, N., Kusano, S., Hirao, Y., Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 2001-300323 (2001).
- Hjortkjaer, J., Jensen, V. W., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **15**, 46 (1976).
- Nikkei Sangyou Shinbun, September 20 (2002).
- UOP, U.S. Pat. 5962735 (1999).

## 要 旨

## ピリジン樹脂固定化ロジウム錯体触媒による酢酸製造プロセスの開発

米田則行<sup>†1), †3)</sup>, 皆見武志<sup>†1)</sup>, 白戸義美<sup>†1), †4)</sup>, 安井 誠<sup>†2)</sup>, 松本忠士<sup>†2)</sup>, 細野恭生<sup>†2)</sup>

<sup>†1)</sup> 千代田化工建設(株)研究開発センター, 210-0855 川崎市川崎区南渡田町 1-1

<sup>†2)</sup> 千代田化工建設(株)プロセス設計部, 230-8601 横浜市鶴見区鶴見中央 2-12-1

<sup>†3)</sup> (現在) 万有製薬(株)製造部, 444-0858 愛知県岡崎市上六名 3-9-1

<sup>†4)</sup> (現在) ユーテックコンサルティング(株), 230-0051 横浜市鶴見区鶴見中央 3-2-1

メタノールのカルボニル化による酢酸の工業的製造においては、微水系反応を可能とすることによってさらに高い製品収率と生産効率が追求されている。ピリジン樹脂固定化ロジウム錯体触媒は、微水系において高いカルボニル化反応活性とロジウム錯体固定化能を示したが、工業的使用には長期耐久性が必要である。そのためには、反応条件下において耐久性のあるピリジン樹脂が不可欠であるので、ピリジン樹脂の架橋構造、細孔構造と耐久性について検討し、工業的使用に耐えうるピリジン樹脂を開発した。耐久性は、分解を樹脂からのピリジン基の脱

離量、摩耗をかくはんを与えた際のピリジン樹脂相互の衝突により生じる微粉の生成量により評価した。本開発のピリジン樹脂にロジウム錯体を固定化した触媒について、連続流通系反応装置を用い、7000時間以上一定活性が得られることを実証した。さらに、パイロットプラントによって、副生物は循環による平衡制御が可能であること、および収率などのプロセス性能を実証するとともに当該触媒の活性と選択性の長期安定性を再度確認した。