

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4542632号
(P4542632)

(45) 発行日 平成22年9月15日 (2010. 9. 15)

(24) 登録日 平成22年7月2日 (2010. 7. 2)

(51) Int. Cl.	F 1
C O 7 C 51/12 (2006. 01)	C O 7 C 51/12
C O 7 C 53/08 (2006. 01)	C O 7 C 53/08
C O 7 B 61/00 (2006. 01)	C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 12 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平11-503951	(73) 特許権者	591001798
(86) (22) 出願日	平成10年6月12日 (1998. 6. 12)		ビービー ケミカルズ リミテッド
(65) 公表番号	特表2002-508759 (P2002-508759A)		B P C H E M I C A L S L I M I T E D
(43) 公表日	平成14年3月19日 (2002. 3. 19)		D
(86) 国際出願番号	PCT/GB1998/001726		イギリス国、ティーダブリュー 1 6 7 ビービー、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
(87) 国際公開番号	W01998/057918	(74) 代理人	100064012
(87) 国際公開日	平成10年12月23日 (1998. 12. 23)		弁理士 浜田 治雄
審査請求日	平成17年5月25日 (2005. 5. 25)	(72) 発明者	ジョーンズ, マイケル, ディビッド
審判番号	不服2007-31962 (P2007-31962/J1)		イギリス国、エイチユー 1 7 8 イーエヌ、ヨークシャー、イースト ライディング、ペバリー、ウェストウッド ロード 2 3
審判請求日	平成19年11月26日 (2007. 11. 26)		
(31) 優先権主張番号	9712601.5		
(32) 優先日	平成9年6月16日 (1997. 6. 16)		
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カルボン酸の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

n + 1 個の炭素原子を有するカルボン酸からなる生成物を製造するに際し、n 個の炭素原子を有するアルコールおよび／またはその反応性誘導体とハロゲンおよび／またはハロゲン化合物先駆体と水と一酸化炭素とからなる組成物を液相にて高められた温度および圧力で、水素および窒素含有複素環化合物から選択される官能基を持ったポリマー樹脂における第 V I I I 族貴金属からなる不均質触媒の存在下に反応させることを特徴とするカルボン酸からなる生成物の製造方法。

【請求項 2】

アルコールが 1 ～ 1 2 個の炭素原子を有する脂肪族アルコールである請求の範囲第 1 項に記載の方法。

【請求項 3】

先駆体をハロゲン化水素、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリール、金属ハロゲン化物、ハロゲン化アンモニウム、ハロゲン化ホスホニウム、ハロゲン化アルソニウムおよびハロゲン化スチボニウムから選択する請求の範囲第 1 項または第 2 項に記載の方法。

【請求項 4】

水を反応混合物の重量に対し 0 . 1 ～ 2 5 重量%の濃度にて存在させる請求の範囲第 1 ～ 3 項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

水を反応混合物の重量に対し 0 . 1 ～ 6 . 0 重量%の濃度にて存在させる請求の範囲第 4

10

20

項に記載の方法。

【請求項 6】

水を反応混合物の重量に対し 0.5～4 重量%の濃度にて存在させる請求の範囲第 5 項に記載の方法。

【請求項 7】

水素を 0.1～10 bar g の分圧にて存在させる請求の範囲第 1～6 項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

第 V I I I 族貴金属がロジウムもしくはイリジウムである請求の範囲第 1～7 項のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 9】

ポリマー樹脂が未置換もしくは置換イミダゾールである請求の範囲第 1～8 項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

ポリマー樹脂がポリベンズイミダゾールである請求の範囲第 9 項に記載の方法。

【請求項 11】

ポリマー樹脂が、遊離塩基または N-オキシド型における多孔質架橋 4-もしくは 2-ビニルピリジンコポリマーである請求の範囲第 1～8 項のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

50～250℃の温度および 1～500 bar g の圧力にて行う請求の範囲第 1～11 項のいずれか一項に記載の方法。

20

【発明の詳細な説明】

本発明は一般にアルコールおよび／またはその反応性誘導体のカルボニル化によるカルボン酸の製造に関し、特にアルコールおよび／またはその反応性誘導体を液相にて水および不均質カルボニル化触媒の存在下にカルボニル化することによるカルボン酸の製造に関するものである。

均質液相反応媒体におけるメタノールのロジウム触媒の沃化物促進カルボニル化による酢酸の製造は周知方法であって工業規模にて操作される。或る期間にわたり、カルボニル化反応における水の存在はカルボニル化反応を促進すると共に所望生成物への選択率を向上させるため望ましいことが認められていた。触媒からの生成物分離を容易化させる目的で不均質カルボニル化触媒を用いることが望ましいことも認められている。不均質カルボニル化触媒およびその使用はたとえば USP 5, 155, 261 号; EP-A-656811 号; USP 5, 364, 963 号; および USP 5, 360, 929 号を含め多くの特許公報に記載されている。

30

USP 5, 155, 261 号は、メタノールを約 65～80 bar の圧力および約 170～200℃の温度にて沃化物促進剤酸および修飾遊離塩基、N-オキシドもしくは四級化ピリジン基を有する不溶性ポリマーをポリマー成分の約 10 重量%未満（金属として現す）まで充填されたロジウム物質を支持してなる触媒の存在下に反応させる工程を特徴とする酢酸の製造方法を開示している。

EP-A-656811 号は、ロジウム物質と沃化アルキルからなる触媒促進剤とを支持した修飾ピリドン基を有するポリマーからなるカルボニル化に使用するための触媒組成物を開示している。

40

USP 5, 364, 963 号は多孔質の架橋ビニルピリジン樹脂に支持されたロジウム錯体からなるメタノールおよび一酸化炭素から酢酸を製造するための触媒を開示しており、前記ビニルピリジン樹脂は 30～60%の架橋度と 0.2～0.4 cc/g の気孔容積と 20～100 nm の平均気孔直径とを有する。

最後に USP 5, 360, 929 号は、カルボン酸エステル、ハロゲン化ヒドロカルビルおよび／またはヒドロカルビルエーテル反応体およびハロゲン化ヒドロカルビル促進剤からなる反応組成物を、ロジウム物質を支持した修飾四級化 N-塩基もしくはアルキル化 N-オキシドピリジン基を有する不溶性ポリマー支持体からなる触媒の存在下に接触させる

50

無水カルボン酸の製造方法を開示しており、この方法においては全過程にわたり反応組成物中に有限濃度の無水カルボン酸を維持する。

カルボニル化法における不均質触媒の使用に伴う問題は、支持材料からの触媒物質（典型的にはロジウム）のリーチングの問題である。たとえばU S P 5, 3 6 0, 9 2 9号には次のように記されている：

「米国特許第5, 1 5 5, 2 6 1号の記載に反しロジウムは高い圧力および温度の典型的カルボニル化条件下にて水性液相の存在下にポリマー支持体からリーチングすることが今回見出された。この種のロジウムのリーチングは、たとえばこの方法を連続操作する場合はロジウムの回収を必要とすると言う困難性を示しうる」。

この問題は、たとえばE P - A - 0 5 6 7 3 3 1号にも言及されており、次のように述べている：

「ロジウム支持ポリマー触媒の固定床を有する流動型反応器を用いた沃化メチル促進剤の存在下におけるメタノールの連続カルボニル化はホルトカヤエル等、アプライド・キャタリシス、第67巻、第269～278頁（1991）に示されている。しかしながら、この報告によればロジウムのリーチングが相当に生じて、反応の開始から約数時間後に固有活性が均質触媒の場合よりも約4. 6倍低くなる」。

従って解決すべき問題は、アルコールおよび／またはその反応性誘導体を液相にて水および不均質カルボニル化触媒の存在下にカルボニル化してカルボン酸を含む生成物を生成させる際、支持物質からの活性触媒物質のリーチングを減少させることである。本発明者等は、この問題の解決がカルボニル化を追加の水素存在にて行うことであることを突き止めた。

従来、カルボニル化反応に水素が使用されていた。たとえば前記U S P 5, 3 6 0, 9 2 9号は、一酸化炭素供給原料に水素を補助促進剤として存在させることができ、不均質触媒からのロジウムリーチングの問題に対する解決策が反応組成物における有限濃度の無水カルボン酸の全工程にわたる維持であると述べている。この特許公報は、有限濃度の無水カルボン酸が維持される反応組成物を用いることにより反応組成物が実質的に無水に維持されると共に実質的に水および／またはアルコールが反応組成物に存在しないことを強調している。これは、水およびアルコールもしくはその反応性誘導体の両者を反応組成物中に存在させると共に生成物が酢酸からなる本発明の方法とは相違する。

E P - B - 0 2 5 0 1 8 9号にも、水素の存在下におけるカルボニル化法が記載されている。この方法においては、カルボン酸よりも1個少ない炭素原子を有するアルコールより実質的になる供給物を、ロジウム触媒を含有する液体反応媒体を保持したカルボニル化反応器にて一酸化炭素と反応させることにより低級カルボン酸を生成させ、この方法は前記反応の過程に際し前記反応媒体中に所定量の水を（a）室温にて前記反応媒体に可溶性である沃化物から選択される触媒安定化剤、（b）前記アルコールに対応する低級炭化水素の沃化物誘導体、および（c）前記アルコールと前記カルボン酸とのエステルと一緒に維持することからなり、反応条件下で少なくとも4 p s i （27. 58 k P A）の水素分圧を維持すると共に水の量を前記反応媒体の14重量%未満にすることを特徴とする。この発明は、不均質触媒カルボニル化に際し支持体からの活性触媒物質リーチングの問題に対処せず、実際に開示全体にわたり不均質カルボニル化触媒の使用につき記載がない。

従って本発明は、 $n + 1$ 個の炭素原子を有するカルボン酸からなる生成物を製造するに際し、 n 個の炭素原子を有するアルコールおよび／またはその反応性誘導体とハロゲンおよび／またはハロゲン化合物先駆体と水と一酸化炭素とからなる組成物を液相にて高められた温度および圧力で、水素および窒素含有複素環化合物から選択される官能基を持ったポリマー樹脂における第V I I I族貴金属からなる不均質触媒の存在下に反応させることを特徴とするカルボン酸からなる生成物の製造方法を提供する。

n 個の炭素原子を有するアルコールは好適には1～12個、好ましくは1～6個の炭素原子を有する脂肪族アルコールとすることができ、メタノール、エタノール、プロパノールおよびイソプロパノール、ブタノール、ペンタノールおよびヘキサノールを包含する。好適アルコールはメタノールであり、そのカルボニル化生成物は酢酸および／または酢酸メ

10

20

30

40

50

チルを含む。その代案として或いは追加として使用しうるアルコールの反応性誘導体は n 個の炭素原子を有するジアルキルエーテルおよび n 個の炭素原子を有するアルコールと $n + 1$ 個の炭素原子を有するカルボン酸とのエステルを包含する。メタノールの適する反応性誘導体はたとえば酢酸メチル、ジメチルエーテルおよび沃化メチルを包含する。2 種以上のアルコールおよび／またはその反応性誘導体の混合物、たとえばメタノールと酢酸メチルとの混合物も使用することができる。

促進剤としてはハロゲンまたはたとえばハロゲン化水素、ハロゲン化アルキルもしくはアリール、金属ハロゲン化物またはハロゲン化アンモニウム、ホスホニウム、アルソニウムもしくはスチボニウムとしうるハロゲン化合物のいずれかを用いることができる。ハロゲン部分として沃化物を含有する促進剤が好適である。好ましくは促進剤は、アルコールおよび／またはその反応性誘導体（たとえば沃化メチル）に対応するアルキル部分を有する沃化アルキルである。

水は本発明の方法における反応混合物の必須成分である。好適には水を、反応混合物の重量に対し 0.1 重量% より多く 25 重量% までの量にて存在させることができる。典型的には前記広範囲内で 2 種の範囲を区別することができ、第 1 の範囲は 0.1 より大～6.0 重量%、好ましくは約 0.5～4 重量% であり、これは「低水」条件と称することができる、第 2 の範囲は 6.0 % より大～25 重量%、好ましくは 8～18 重量% であり、これは「高水」条件と称することができる。水は一般にカルボニル化プロセスに際しエステル化の副生物として生成される。この水は反応混合物に循環することができる。一般に、特に「高水」条件については反応組成物中に水を含ませる必要がある。

一酸化炭素反応体は実質的に純粋とすることができ、或いはたとえば一酸化炭素、メタン、窒素、貴ガスおよび $C_1 \sim C_4$ パラフィン系炭化水素のような不純物を含有することもできる。

本発明の性能につき必須の水素は、一酸化炭素反応体と共に供給することができ、或いは別途に供給することもできる。連続法においては水素を連続的または間歇的に供給することができる。本発明の利点を達成するのに必要とされる水素の量は、少なくとも用いる特定反応条件に応じて変化する。典型的には、水素分圧は 0.1～10 バール、好ましくは 0.4～8 バール、特に 1～4 バールとすることができる。

用いる不均質触媒は第 V I I I 族貴金属を支持体上に含む。この貴金属は、窒素含有複素環化合物から選択される官能基を持ったポリマー樹脂に結合する。ポリマー樹脂はたとえば 2-ピリジル-2-イミダゾール、ベンズイミダゾール、5-ベンズイミダゾールカルボン酸およびヒドロキシ置換イミダゾールおよびベンズイミダゾールのような未置換イミダゾールもしくは置換イミダゾールとすることができる。

さらにポリマーは修飾四級化 N-塩基またはアルキル化 N-オキシドピリジン基を有するポリマーとすることもできる。好ましくは、ポリマー樹脂はハロゲン化ヒドロカルビルによりその場でそれぞれ四級化もしくはアルキル化された遊離塩基型もしくは N-オキシド型における多孔質の架橋 4-もしくは 2-ビニルピリジンコポリマーである。適するハロゲン化ヒドロカルビルは、ハロゲン化合物先駆体に関し前記したものである。

より好ましくはポリマー樹脂は、たとえばレイレックス（商標）としてレイリー・インダストリース社から市販入手しうるような多孔質の架橋ポリ（4-もしくは 2-ビニルピリジン）コポリマーから作成される。これらの例はレイレックス（商標）225、レイレックス（商標）402、レイレックス（商標）425 およびレイレックス HP 樹脂である。これらレイレックス TM コポリマーピリジン環はその 4-もしくは 2-位置にてポリマー骨格に直接結合し、次いでこれは存在する所定% のジビニルベンゼンと架橋させる。たとえばレイレックス（商標）425 が好適ポリマーであり、これは 4-ビニルピリジンと市販入手しうるジビニルベンゼンとの 25% 架橋コポリマーであって便利な不溶性ビーズ型と高い多孔度と良好な熱安定性と高濃度の金属結合部位とを示す。レイレックス（商標）425 は典型的には約 18～50 メッシュのビーズ寸法にて入手しうる。レイレックス（商標）425 ポリマーの長期間使用に関する温度安定性は約 260 °C であり、これは工業のカルボニル化法につき特に実用的である。

10

20

30

40

50

他の好適ポリマーは、たとえばレイレックス（商標）４０２および２２５として市販入手しうるような他の架橋ポリ（４－および２－ビニルピリジン）コポリマーを包含する。これらのうち、レイレックス（商標）２２５は２－ビニルピリジンと市販入手しうるジビニルベンゼンとの２５％架橋コポリマーである。レイレックス（商標）４０２は４－ビニルピリジンと市販入手しうるジビニルベンゼンとの２％架橋コポリマーである。他の該当する面において、レイレックス（商標）２２５はその性能において上記レイレックス（商標）４２５と同様である。レイレックス（商標）４０２はレイレックス（商標）２２５および４２５の約６０メッシュ～若干低い粒子寸法を有するビーズ型とは異なり顆粒状粉末であるが、長期間の使用につき約２２５℃の許容しうる最高温度を有する。

レイレックス（商標）ポリマーの他にピリジン基もしくはピリジル基を有する他のポリマーも本発明の触媒を作成するのに適している。これらはたとえばＫＥＸ（商標）３１６ポリマーアミン樹脂のようなポリマーを包含する。ビニルピリジンを含有する架橋ポリマーは、トルエン中での過酸化ベンゾイルおよびヒドロセルロース、塩化ナトリウムおよび水素化ナトリウムの水溶液の存在下における適するビニルピリジンとジビニルゼンベンとスチレンとの反応により作成することができる。ポリ（４－および２－ビニルピリジン）コポリマーおよびその作成に関するさらなる詳細は米国特許第５，１５５，２６１号に見ることができる。

第ⅤⅠⅠⅠ族貴金属物質は任意の第ⅤⅠⅠⅠ族貴金属含有化合物であって、不溶性ポリマー支持体の修飾四級化もしくはアルキル化ピリジン基に結合して活性カルボニル化触媒を生成することができる。適する金属はロジウムもしくはイリジウムである。

不均質触媒の作成に有用な適するロジウム含有化合物の例は RhCl_3 、 $[\{\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}\}_2]$ 、 RhCl_3 水和物、 RhBr_3 水和物、 RhI_3 、 $\text{Rh}(\text{OH})_3$ 、 Rh_2O_3 、および酢酸ロジウムである。

不均質触媒の作成に有用な適するイリジウム含有化合物の例は IrCl_3 、 IrI_3 、 IrBr_3 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2]_2$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^- \text{H}^+$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2]^- \text{H}^+$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_4]^- \text{H}^+$ 、 $[\text{Ir}(\text{CH}_3)\text{I}_3(\text{CO})_2]^- \text{H}^+$ 、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{IrBr}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 、イリジウム金属、 Ir_2O_3 、 IrO_2 、 $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 、 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 、酢酸イリジウム、 $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{OAc}]$ およびヘキサクロルイリジウム酸 $[\text{H}_2\text{IrCl}_6]$ を包含し、好ましくはイリジウムの塩素フリー錯体、たとえば酢酸塩、蓚酸塩およびアセト酢酸塩である。

支持体における金属物質は、典型的には支持触媒の８重量％まで、好ましくは０．０５～４重量％にて存在させる。

不均質触媒は好ましくはさらに促進剤をも含む。適する促進剤はルテニウム、オスミウム、タングステン、レニウム、亜鉛、カドミウム、イリジウム、ガリウムおよび水銀から選択される。好ましくは促進剤はルテニウムおよびオスミウムから選択される。

促進不均質触媒の作成に有用な適するルテニウム含有化合物の例は塩化ルテニウム（ⅠⅠⅠ）、塩化ルテニウム（ⅠⅠⅠ）三水塩、塩化ルテニウム（ⅠⅤ）、臭化ルテニウム（ⅠⅠⅠ）、ルテニウム金属、酸化ルテニウム、蟻酸ルテニウム（ⅠⅠⅠ）、 $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_3]^- \text{H}^+$ 、テトラ（アセト）クロルルテニウム（ⅠⅠ，ⅠⅠⅠ）、酢酸ルテニウム（ⅠⅠⅠ）、プロピオン酸ルテニウム（ⅠⅠⅠ）、酪酸ルテニウム（ⅠⅠⅠ）、ルテニウムペンタカルボニル、トリルテニウムドデカカルボニルおよび混合ルテニウムハロカルボニル、たとえばジクロロトリカルボニルルテニウム（ⅠⅠ）ダイマー、ジブromototriカルボニルルテニウム（ⅠⅠ）ダイマーおよび他の有機ルテニウム錯体、たとえばテトラクロルビス（４－シメン）ジルテニウム（ⅠⅠ）、テトラクロルビス（ベンゼン）ジルテニウム（ⅠⅠ）、ジクロロ（シクロオクター１，５－ジエン）ルテニウム（ⅠⅠ）ポリマーおよびトリス（アセチルアセトネート）ルテニウム（ⅠⅠⅠ）を包含する。

促進不均質触媒の作成に有用な適するオスミウム含有化合物の例は塩化オスミウム（ⅠⅠⅠ）（水和物および無水）、オスミウム金属、四酸化オスミウム、トリオスミウムドデカカルボニル、 $[\text{Os}(\text{CO})_4\text{I}_2]$ 、 $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{I}_2]_2$ 、 $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{I}_3]^- \text{H}^+$

10

20

30

40

50

⁺、ペンタクロルーμ-ニトロジオスミウムおよび混合オスミウムハロカルボニル、たとえばトリカルボニルジクロロオスミウム (I I) ダイマーおよび他の有機オスミウム錯体を包含する。

促進剤の供給源として使用しうる適するタングステン含有化合物の例は $W(CO)_6$ 、 WCl_4 、 WCl_6 、 WBr_5 、 WI_2 もしくは $C_9H_{12}W(CO)_3$ および任意のタングステンクロルー、プロモーもしくはイオド-カルボニル化合物を包含する。

促進剤の供給源として使用しうる適するレニウム含有化合物の例は $Re_2(CO)_{10}$ 、 $Re(CO)_5Cl$ 、 $Re(CO)_5Br$ 、 $Re(CO)_5I$ 、 $ReCl_3 \cdot xH_2O$ 、 $[Re(CO)_4I]_2$ 、 $[Re(CO)_4I_2]^-H^+$ および、 $ReCl_5 \cdot yH_2O$ を包含する。

促進剤の供給源として使用しうる適するカドミウム含有化合物の例は $Cd(OAc)_2$ 、 CdI_2 、 $CdBr_2$ 、 $CdCl_2$ 、 $Cd(OH)_2$ およびアセチルアセトン酸カドミウムを包含する。

10

促進剤の供給源として使用しうる適する水銀含有化合物の例は $Hg(OAc)_2$ 、 HgI_2 、 $HgBr_2$ 、 $HgCl_2$ 、 Hg_2I_2 および Hg_2Cl_2 を包含する。

促進剤の供給源として使用しうる適する亜鉛含有化合物の例は $Zn(OAc)_2$ 、 $Zn(OH)_2$ 、 ZnI_2 、 $ZnBr_2$ 、 $ZnCl_2$ およびアセチルアセトン酸亜鉛を包含する。

促進剤の供給源として使用しうる適するガリウム含有化合物の例はアセチルアセトン酸ガリウム、酢酸ガリウム、 $GaCl_3$ 、 $GaBr_3$ 、 GaI_3 、 Ga_2Cl_4 および $Ga(OH)_3$ を包含する。

促進剤の供給源として使用しうる適するインジウム含有化合物の例はアセチルアセトン酸インジウム、酢酸インジウム、 $InCl_3$ 、 $InBr_3$ 、 InI_3 、 InI および $In(OH)_3$ を包含する。

20

各促進剤と第V I I I族金属物質とのモル比は好適には0.1:1~15:1、好ましくは0.5:1~10:1の範囲である。

本発明の方法は好適には1~500 barg、好ましくは10~60 bargの範囲の全圧力にて操作される。

この方法は好適には50~250℃の範囲の温度にて行われ、実用的な上限操作温度は触媒の熱安定性に依存する。好ましくは温度は100~200℃の範囲、特に好ましくは150~200℃の範囲である。

この方法はバッチ法もしくは連続法として、好ましくは連続法として操作することができる。

30

以下、比較試験および実施例により本発明を説明する。

レイレックス (商標) 4 2 5 樹脂からの予備形成触媒の作成

樹脂は濡れた (40~50%) 状態で供給された (レイリー・インダストリース・インコーポレーション社)。水をメタノールで除去した。乾燥樹脂を室内の温度および圧力にてメタノール溶剤中で過剰の沃化メチルにより四級化させた。次いで樹脂をメタノールで洗浄して、未反応沃化メチルで除去すると共に空気乾燥させた。

実験

全ての実験は、ディスペンサー (商標) 攪拌器と液体触媒注入施設と現場での液体試料採取システムと冷却コイルとが装着された300 mlのハステロイB2 (商標) オートクレーブを用いて行った。オートクレーブへのガス供給部はバラスト容器から設け、供給ガスを供給してオートクレーブを一定圧力に維持した。反応過程における或る時点にてガス吸収の速度を用いて速度とロジウム変換率 (酢酸モル数/ロジウムモル数/h) を特定の反応器組成 (低温脱ガス容積に基づく反応器組成) を計算した。

40

各バッチのカルボニル化実験につき、レイレックス樹脂をオートクレーブに充填した。次いで反応器を窒素で圧力試験すると共に、ガス試料採取システムを介し排気した。次いでオートクレーブに一酸化炭素 (3 x 5 barg) をフラッシュさせた。反応組成物の残余の液体成分を次いで液体添加ポートを介しオートクレーブに充填した。次いでオートクレーブを一酸化炭素 (典型的には4 barg) で加圧し、反応温度190℃まで攪拌 (1500 rpm) しながら加熱した。次いで全圧力を所望の操作圧力 (30 barg) まで上

50

昇させ、これにはバラスト容器から一酸化炭素を供給した。反応器圧力を、実験全体にわたりバラスト容器からのガスの供給により維持した（±0.5 bar g）。バラスト容器からのガス吸収を実験の過程全体にわたりデータログ設備により測定した。実際の反応温度を所望反応温度の±1℃以内に、ユーロターム（商標）コントローラに接続された加熱外套により維持した。さらに、冷却コイルにより過剰の反応熱を除去した。反応の終了後、バラスト容器を分離すると共に試料採取システムを反応器液でフラッシュさせ、次いで試料を採取すると共にICPによりロジウムにつき分析した。次いで反応器を冷却コイルに使用により急速冷却させた。ヘッドスペースのガスおよび液体生成物を試料採取し、ガスクロマトグラフィーにより分析した。

比較試験 1

10

「低水」条件下でのベースライン反応

バッチ式オートクレーブに、圧力試験に先立ちレイレックス（商標）425樹脂（25 ml、15.8 g）を充填した。このオートクレーブに、沃化メチル（20 g、0.14 モル）と酢酸（54.9 g、0.91 モル）と酢酸メチル（50.1 g、0.68 モル）と水（13 g、0.72 モル）と[Rh(CO)₂Cl]₂（0.128 g、0.33 ミリモル）とを酢酸（12.0 g、0.2 モル）に溶解して充填した。

酢酸メチル濃度（一酸化炭素）が20重量%であると計算された際、反応速度は1098 Rh変換率/h rであると計算された。10重量%の酢酸メチル濃度にて、反応速度は586 Rh変換率/h rであった。

液体試料は7.5%の酢酸メチル、2.3%の水および12.2%の沃化メチルにて0.7 ppmのRhを含有した。

20

比較試験 2

「高水」条件下でのベースライン反応

バッチ式オートクレーブにレイレックス（商標）425樹脂（25 ml、15.8 g）を圧力試験に先立ち充填した。このオートクレーブに、沃化メチル（20 g、0.14 モル）と酢酸（48.0 g、0.80 モル）と酢酸メチル（50.0 g、0.68 モル）と水（20 g、1.11 モル）と[Rh(CO)₂Cl]₂（0.12 g、0.33 ミリモル）とを酢酸（12.0 g、0.2 モル）に溶解して充填した。

酢酸メチル濃度（一酸化炭素）が20重量%であると計算された際、反応速度は1558 Rh変換率/h rであると計算された。10重量%の酢酸メチル濃度にて、反応速度は892 Rh変換率/h rであった。

30

液体試料は5.5%の酢酸メチル、6.1%の水および12.1%の沃化メチルにて20.8 ppmのRhを含有した。

比較試験1および2は本発明の実施例でない。何故なら、カルボニル化を水素の不存在下に行ったからである。これらは単に比較の目的で含ませる。

実施例 1

「低水」条件下における水素の存在下でカルボニル化

バッチ式オートクレーブにレイレックス425樹脂（25 ml、15.3 g）を圧力試験に先立ち充填した。このオートクレーブを水素（3 x 5 bar g）でフラッシュし、次いでオートクレーブに沃化メチル（20.1 g、0.14 モル）と酢酸（55.6 g、0.93 モル）と酢酸メチル（50.0 g、0.68 モル）と水（13.0 g、0.72 モル）と[Rh(CO)₂Cl]₂（0.1298 g、0.33 ミリモル）とを酢酸（12.0 g、0.2 モル）に溶解して充填した。オートクレーブを1 bar gの水素で加圧し、次いで加熱に先立ち3パールの一酸化炭素で加圧した。

40

酢酸メチル濃度が20重量%であると計算された際、反応速度は1166 Rh変換率/h rであると計算された。10重量%の酢酸メチル濃度にて反応速度は606 Rh変換率/h rであった。

液体試料は6.4%の酢酸メチル、2.1%の水および12.1%の沃化メチルにて0.2 ppmのRhを含有した。

実施例 2

50

「高水」条件下における水素の存在下でのカルボニル化

バッチ式オートクレーブにレイレックス425樹脂(25ml、13.2g)を圧力試験に先立ち充填した。このオートクレーブを水素(3x5bar g)でフラッシュし、次いでオートクレーブに沃化メチル(20.0g、0.14mol)と酢酸(47.9g、0.80mol)と酢酸メチル(50.0g、0.68mol)と水(20.0g、1.11mol)と[Rh(CO)₂Cl]₂(0.127g、0.33ミリmol)とを酢酸(12.0g、0.2mol)に溶解して充填した。オートクレーブを1bar gの水素で加圧し、次いで加熱に先立ち3バールの一酸化炭素で加圧した。

酢酸メチル濃度が20重量%であると計算された際、反応速度は1584Rh変換率/h rであると計算された。10重量%の酢酸メチル濃度にて反応速度は926Rh変換率/h rであった。

10

液体試料は7.1%の酢酸メチル、6.5%の水および12.2%の沃化メチルにて12.1ppmのRhを含有した。

実施例3

「高水」条件下における水素の存在下でカルボニル化

バッチ式オートクレーブにレイレックス425樹脂(25ml、13.4g)を圧力試験に先立ち充填した。このオートクレーブを水素(3x5bar g)でフラッシュし、次いでオートクレーブに沃化メチル(20.1g、0.14mol)と酢酸(48.5g、0.81mol)と酢酸メチル(50.0g、0.68mol)と水(20.0g、1.11mol)と[Rh(CO)₂Cl]₂(0.126g、0.32ミリmol)とを酢酸(12.0g、0.2mol)に溶解して充填した。オートクレーブを4bar gの水素で加圧し、次いで加熱に先立ち9バールの一酸化炭素で加圧した。反応の際のオートクレーブの全圧力を33bar gに維持した(すなわち、比較試験2と対比するため一酸化炭素の分圧を維持する)。

20

酢酸メチル濃度が20重量%であると計算された際、反応速度は1913Rh変換率/h rであると計算された。10重量%の酢酸メチル濃度にて反応速度は1113Rh変換率/h rであった。

液体試料は4.6%の酢酸メチル、5.8%の水および12.1%の沃化メチルにて15.2ppmのRhを含有した。

フロントページの続き

合議体

審判長 唐木 以知良

審判官 橋本 栄和

審判官 松本 直子

- (56)参考文献 特開平5-306253 (JP, A)
特開平6-315636 (JP, A)
特開平6-279348 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C 51/12
C07C 53/08