

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4657632号  
(P4657632)

(45) 発行日 平成23年3月23日(2011.3.23)

(24) 登録日 平成23年1月7日(2011.1.7)

(51) Int.Cl. F I  
**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

請求項の数 3 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2004-157492 (P2004-157492)	(73) 特許権者	000002901 ダイセル化学工業株式会社
(22) 出願日	平成16年5月27日(2004.5.27)		大阪府大阪市北区梅田三丁目4番5号 毎日インテシオ
(65) 公開番号	特開2005-336105 (P2005-336105A)	(74) 代理人	100090686 弁理士 鎌田 充生
(43) 公開日	平成17年12月8日(2005.12.8)		
審査請求日	平成19年3月29日(2007.3.29)	(74) 代理人	100142594 弁理士 阪中 浩
		(72) 発明者	小島 秀隆 兵庫県姫路市城見台2-1111-201
		(72) 発明者	藤原 啓介 兵庫県揖保郡太子町沖代198-1
		(72) 発明者	斎藤 隆二 兵庫県姫路市大津区天満609-4

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】

ロジウム触媒、ヨウ化リチウム、ハロゲン化アルキル、有限量の水の存在下、C<sub>1-10</sub>アルキルアルコール、C<sub>2-6</sub>アルキルカルボン酸C<sub>1-6</sub>アルキルエステル及びジC<sub>1-6</sub>アルキルエーテルからなる群から選択された少なくとも一種を一酸化炭素と反応させてカルボン酸を製造する方法において、金属亜鉛、亜鉛を含む化合物、金属錫、及び錫を含む化合物からなる群から選択された少なくとも一種の存在下に反応させることを特徴とするカルボン酸の製造方法。

【請求項2】

反応液中の金属亜鉛又は亜鉛を含む化合物の濃度が10~5000ppm(金属Zn換算)である請求項1記載のカルボン酸の製造方法。

【請求項3】

反応液中の金属錫又は錫を含む化合物の濃度が10~20000ppm(金属換算)である請求項1記載のカルボン酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ロジウム触媒の存在下、アルコール及び/又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新規な製造方法に関する。詳しくは、カルボニル化によってカルボン酸を製造する際にカルボン酸の高い生産性を維持しつつ、副生する副生物を低減させ

るかまたはロジウム触媒を安定化させる新規なカルボン酸の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

ロジウム触媒の存在下におけるアルコール及び/又はその反応性誘導体からのカルボニル化方法は既に知られており、前記カルボン酸の製造方法は工業的に最も優れた方法であるが、近年、触媒系の改良や、反応条件の改善などが検討され、ヨウ化物塩等を添加し、従来の条件よりも低い反応液中の水分濃度条件下で反応させることによって、生産性が高く、かつ精製工程でのエネルギー消費の少ないカルボン酸の製造方法が開示されている（例えば特許文献1、特許文献2参照）。しかしながら、これらカルボニル化反応においてメタン、水素、二酸化炭素のような副生ガスが発生することが知られており（例えば特許文献2参照）、なかでも特許文献3や特許文献4などにおいて、反応液中には装置材質の腐食により鉄、クロム、モリブデン、ニッケルなどの腐食金属が混入しており、それらが副反応（水性ガスシフト反応、メタン、アセトアルデヒド、プロピオン酸などの副生）を促進していることが記載されている。特に、メタンの副生は本来、原料であるアルコール及び/又はその反応性誘導体、一酸化炭素の使用率を悪化させるばかりでなく、反応中の全圧を高める。そのため、反応器に必要以上の耐圧をもたせる必要性が生じたり、あるいは生産性を犠牲にして一酸化炭素分圧を下げるなどの対策が必要になる。更に、反応系内にある程度蓄積したメタンを反応系外へ排出するときには原料である一酸化炭素の一部を伴って排出されるため、一酸化炭素使用率を低下させる原因となり、メタンの副生はできるだけ抑制されることが望ましい。

10

20

【0003】

また、アセトアルデヒドは、酢酸中の極く微少な還元性不純物の存在量を調べる品質試験である過マンガン酸還元性物質試験（過マンガン酸タイム）を悪化させるカルボニル不純物（ブチルアルデヒド、クロトンアルデヒド、2-エチルクロトンアルデヒドなどのカルボニル化合物、これらのアルドール縮合物等）や、例えばエチレンと酢酸から酢酸ビニルを製造する工程において酢酸ビニル製造触媒を失活させるヨウ化アルキルなどの原因物質として知られ（例えば特許文献5参照）、反応液中のアセトアルデヒド濃度が低減されることが望まれている。

【0004】

また、ZnおよびSn化合物を用いたアルコールのカルボニル化方法として、特許文献2が挙げられる。特許文献2には、種々のヨウ化物塩を用いた場合の酢酸の生成速度が比較され、ヨウ化物塩としてZnI<sub>2</sub>やSnI<sub>2</sub>が使用されているが、多量用いているにもかかわらず酢酸の生成速度は非常に低く、十分に工業的に適用できるものではない。

30

【特許文献1】特公平4-69136号公報

【特許文献2】特公平7-023337号公報

【特許文献3】特公平8-011199号公報

【特許文献4】特開平7-002722号公報

【特許文献5】特開平8-067650号公報

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、アルコール及び/又はその反応性誘導体の、特に低水分下におけるカルボニル化によってカルボン酸を製造する際に、カルボン酸の高い生産性を維持しつつ、副生する副生物を低減させるかまたはロジウム触媒を安定化させる新規なカルボン酸の製造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】

【0006】

本発明者らは、アルコール及び/又はその反応性誘導体のカルボニル化による効率的なカルボン酸の製造法に関して鋭意研究を行なった結果、本発明を完成したものである。

50

## 【 0 0 0 7 】

即ち、本発明は、ロジウム触媒、ヨウ化リチウム、ハロゲン化アルキル、有限量の水の存在下（特に低水分下）、 $C_{1-10}$ アルキルアルコール、 $C_{2-6}$ アルキルカルボン酸、 $C_{1-6}$ アルキルエステル及びジ $C_{1-6}$ アルキルエーテルからなる群から選択された少なくとも一種を一酸化炭素と反応させてカルボン酸を製造する方法において、金属亜鉛、亜鉛を含む化合物、金属錫、及び錫を含む化合物からなる群から選択された少なくとも一種の存在下に反応させることを特徴とするカルボン酸の製造方法を提供するものである。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 0 8 】

本発明によれば、アルコール及び/又はその反応性誘導体を一酸化炭素と反応させてカルボン酸を製造する際に、Zn元素あるいはZn元素を含む化合物の存在下に反応させることによって、カルボン酸の高い生産性を維持しつつ、副生物、特にメタン、アセトアルデヒドの副生を効率よく抑制することができる。また、反応液中に腐食金属が存在する場合は、特に効率よく副生物の生成を抑制することができる。そのため、原料のアルコール及び/又はその反応性誘導体、一酸化炭素の使用率を向上させることが可能となり、また、副生したメタンを反応系外へ除去するために、メタンに同伴して反応系外へロスしていた一酸化炭素の量を低減させることが可能となった。

10

## 【 0 0 0 9 】

また本発明は、Sn、Ge、Pbから選ばれる少なくとも1つの元素あるいは元素を含む化合物の存在下に反応させることによって、カルボン酸の高い生産性を維持しつつ、ロジウム触媒を安定化してカルボン酸を製造することができる。

20

## 【 発明を実施するための最良の形態 】

## 【 0 0 1 0 】

適当なアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノールなどの $C_{1-10}$ アルキルアルコール、シクロヘキサノール、シクロオクタノールなどの $C_{3-10}$ シクロアルキルアルコール、フェノールなどのフェノール類、ベンジルアルコール、フェネチルアルコールなどのアラルキルアルコールなどが挙げられ、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノールなどの $C_{1-10}$ アルキルアルコールが好ましく、特にメタノールが好ましい。

30

## 【 0 0 1 1 】

アルコールの反応性誘導体としては、酢酸メチル、酢酸エチルなどの $C_{2-6}$ アルキルカルボン酸- $C_{1-6}$ アルキルエステルなどのエステル類、ヨウ化メチル、ヨウ化エチル、ヨウ化プロピルなどのヨウ化 $C_{1-10}$ アルキル、これらヨウ化アルキルに対応する臭化物（臭化メチル、臭化プロピルなど）や塩化物（塩化メチルなど）などのハロゲン化物、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテルなどのジ $C_{1-6}$ アルキルエーテルなどのエーテル類が挙げられる。

## 【 0 0 1 2 】

ロジウム触媒としては、反応液に可溶である任意のロジウム化合物を使用することができる。また、反応液に対する溶解性が低いものであっても反応条件下で容易に可溶性の化合物を生成するものであれば使用可能である。使用可能なロジウム化合物としては、例えば、 $[Rh(CO)_2Cl]_2$ 、 $Li[Rh(CO)_2I]_2$ 、 $[Rh(CO)_2I]_2$ 、 $[Rh(COD)Cl]_2$ （CODとは、シクロオクタジエンを意味する。）、 $RhCl_3$ 、 $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ 、 $RhBr_3$ 、 $RhI_3$ 、酢酸ロジウム(II)、ジカルボニルアセチルアセトナトロジウム、 $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ などが挙げられるが、この限りではない。

40

## 【 0 0 1 3 】

反応液中のロジウム化合物の濃度はロジウム濃度で、50～5000ppm、好ましくは100～1500ppmの範囲である。

## 【 0 0 1 4 】

ヨウ化リチウムの量は反応液中に溶解し得る量であれば特に問題はなく、例えば0.1

50

～30wt%、好ましくは2～20wt%、さらに好ましくは、5～20wt%である。

【0015】

ハロゲン化アルキルとしては、 $C_{1-10}$ 、好ましくは $C_{1-6}$ 、より好ましくは $C_{1-4}$ のアルキルのハロゲン化物であり、好適にはそれらアルキルのヨウ化物、臭化物が用いられる。より好適にはヨウ化物であり、ヨウ化メチルが最も好ましい。反応液中のハロゲン化アルキルの濃度は、1～20wt%、好ましくは2～16wt%、より好ましくは5～16wt%である。

【0016】

反応液中に存在させるZn（亜鉛）は、任意の亜鉛化合物から選択することができる。具体的には、金属亜鉛（亜鉛末）、酢酸亜鉛、酢酸亜鉛2水和物、塩化亜鉛、臭化亜鉛、ヨウ化亜鉛、亜鉛アセチルアセトナートなどが例示される。反応液中に存在させる亜鉛の量は、金属亜鉛に換算して10～5000ppm、好ましくは50～3000ppm、さらに好ましくは100～1500ppmである。

10

【0017】

通常、カルボン酸の製造プロセス中においては腐食金属が存在しており、腐食金属はメタン、アセトアルデヒド等の副生物の生成を促進することが分かっており、この場合、特に亜鉛の副生物生成抑制効果がある。

【0018】

反応液中に腐食金属が存在する場合は、反応液中に存在させる亜鉛の量は、亜鉛/腐食金属全量比（重量比）で、10～0.01が好ましく、さらには5～0.1が好ましい。

20

【0019】

前記腐食金属とは、触媒として添加しているロジウム触媒、ヨウ化リチウム、Zn、Sn、Ge、Pbを除き、カルボン酸を製造しようとするものが意図せずに反応液中に混入している金属種であって、主としてカルボン酸製造プロセスに使用される機器の材質から溶出してくる金属種を指す。具体的には、周期律表のIVA～VIIA族及び鉄、コバルト、ニッケルが挙げられ、なかでも特に鉄、ニッケル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガンが例示される。これらの反応液中への混入量は通常、数十～数千ppmの範囲である。

【0020】

反応液中に存在させるSn、Ge、Pbは、元素、酸化物、水酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、カルボン酸塩などが挙げられるが、反応および反応装置に悪影響をおよぼさないものであればどのような形でも構わない。なかでも、Sn存在下に反応させることが好ましく、例えば錫金属、塩化錫（II）、塩化錫（IV）、酸化錫（II）、酸化錫（IV）、ヨウ化錫（II）、ヨウ化錫（IV）、酢酸錫（II）、酢酸錫（IV）などが挙げられるが特に、ヨウ化錫（II）が好ましい。

30

【0021】

反応液中に存在させるSn、Ge、Pbから選ばれる少なくとも1つの元素あるいは元素を含む化合物の量は、金属換算で10～20000ppm、好ましくは10～10000ppm、さらに好ましくは10～5000ppmである。

【0022】

反応液中にZn、Sn、Ge、Pbから選ばれる少なくとも1つの元素あるいは元素を含む化合物を存在させる方法としては、反応器に直接添加してもよいし、反応器に循環させる触媒循環液中に添加してもよく、また、そのまま添加しても、あらかじめメタノール等の溶剤に溶解させて添加してもよいが、あらかじめ溶剤に溶解させて反応器に直接添加するのが好ましい。

40

【0023】

反応液中の水分濃度は、有限量の濃度、すなわち、15重量%以下、好ましくは10重量%以下、更に好ましくは1～5重量%であるが、本発明の方法は、特に1～5重量%の低水分下の場合に好ましく適用される。

【0024】

50

一酸化炭素は純粋なものを使用してもよく、二酸化炭素、窒素、アルゴン又は低級炭化水素などで希釈されていてもよい。反応中の一酸化炭素分圧は通常5 MPa-G以下、好ましくは2.5 MPa-G以下、さらに好ましくは1.5 MPa-G以下である。反応中に系内に存在する水と一酸化炭素の反応(水性ガスシフト反応)によって、二酸化炭素と水素が発生することが知られており、そのために水素が反応系内に存在する。水素分圧はあまりに高くなりすぎるとメタンなどの低級炭化水素等の副生物を生成するため、0.2 MPa-G以下、好ましくは0.1 MPa-G以下に制御することが好適である。

【0025】

カルボニル化反応の全圧は1~20 MPa-G、好ましくは1~10 MPa-G、さらに好ましくは1.5~5 MPa-Gである。

10

【0026】

カルボニル化反応の温度は100~300、好ましくは150~250、さらに好ましくは150~200である。

【0027】

本発明はバッチ法、または連続法で実施でき、連続法が好適である。

【0028】

一般的に、カルボニル化反応器において原料であるアルコール及び/又はその反応性誘導体と一酸化炭素が反応することによりカルボン酸が生成する。カルボン酸及びそのエステル、ハロゲン化アルキル、ロジウム触媒、ヨウ化リチウム、亜鉛等からなる反応液体組成物がカルボニル化反応器から引き出され、フラッシュャーに導入される。フラッシュャーにおいて主にカルボン酸及びそのエステル、ハロゲン化アルキル、水からなる揮発性成分がフラッシュャー上部から取り出され、また、主に触媒成分からなる非揮発性成分がフラッシュャー下部から取り出され、反応器に循環される。

20

【0029】

フラッシュャー上部から取り出された揮発性成分は脱低沸、必要に応じて脱水、脱高沸の処理を得て製品カルボン酸(酢酸)を得ることができる。

【実施例】

【0030】

本発明を以下実施例によって詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

30

以下、実施例1~5及び比較例1~5にZn存在下における副生物低減効果を示す。尚、GCの分析条件は以下の通りである。

ガス分析条件(H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>)

カラム条件	;	カラム	S H I N C A R B O N - T (信和工業(株)製)
		メッシュ	60 / 80
		長さ	5 m
GC 条件	;	カラム温度	50 (8min) 10 /min 260 (1min)
		I N J	200
		D E T	200
		キャリア	A r
		流量	20 ml / min
		検出器	T C D
		Current	50 mA
		Temp.	200
サンプル調整方法	;	注入量	通常50~100 ml
		サンプル管容量	0.5 ml
		定量計算方法	絶対検量線法
		サンプル調整	オフガスをそのまま

40

50

アルデヒド分析条件

カラム条件	; カラム	D B - 1	
	長さ	3 0 m	
G C 条件	; カラム温度	4 0 (10min) 5 /min 7 0 (0min)	
		1 5 /min 2 8 0 (10min)	
	I N J	2 0 0	
	D E T	2 0 0	
	キャリア	H e	
	流量	1 . 5 m l / m i n	10
	スプリット比	1 / 1 1 0	
	検出器	F I D	
	H <sub>2</sub>	5 0 kPa-G	
	A i r	5 0 kPa-G	
サンプル調整方法	; 注入量	1 μ l	
	内部標準(IS)	メシチレン	
	S p l / I S	4 / 0 . 0 2 ( w t / w t )	

## &lt; 実施例 1 &gt;

酢酸メチル 1 0 g、ヨウ化メチル 3 0 g、水 4 g、無水ヨウ化リチウム 4 0 g、ヨウ化鉄(II) 1 . 1 1 g、ヨウ化ニッケル(II) 1 . 0 6 g、酢酸クロム(III) 0 . 8 8 g、塩化モリブデン(V) 0 . 5 7 gを混合し、全体量が 2 0 0 gになるように酢酸を加えた。ハステロイ B - 2 (登録商標)製の内容積 5 0 0 m lのオートクレーブに、上記混合物 1 0 0 gを仕込み、ヨウ化亜鉛(II)を 0 . 4 9 g、触媒としてヨウ化ロジウム(III)を 0 . 2 3 g添加し、水素 1 MPa-Gで3回オートクレーブ内を置換後、水素を絶対圧で1気圧導入した。その後、さらに一酸化炭素を 1 MPa-G仕込んだ。一酸化炭素を仕込んだ後にあらかじめ 1 8 7 に加熱したオイルバスにオートクレーブを浸し、1 0 0 0 r p mで攪拌を行い、オートクレーブ内が 1 8 7 に保たれるようにコントロールした。1時間所定温度で加熱した後に、オートクレーブを氷水で1時間冷却した。冷却後の圧力は 0 . 6 MPa-Gであった。オートクレーブ内に残っていたガスをガスクロマトグラフィー(以後 G Cと略す)で分析したところ、メタンが 3 5 0 μ m o l、アセトアルデヒドが 2 3 0 μ m o l 検出された。なお、この実験において添加された各種金属濃度は鉄、ニッケル、クロム、モリブデン、亜鉛共に各 1 0 0 0 p p mであった。

## 【 0 0 3 1 】

## &lt; 比較例 1 &gt;

実施例 1 で調合した混合物 1 0 0 g、ヨウ化ロジウム(III) 0 . 2 3 gを実施例 1 で使用したオートクレーブに仕込み、ヨウ化亜鉛(II)のみ添加せずに実施例 1 と同様にして反応を行った。冷却後の圧力は 0 . 5 8 MPa-Gであった。オートクレーブ内に残っていたガスを G Cで分析したところ、メタンが 8 6 0 μ m o l、アセトアルデヒドが 1 , 0 2 0 μ m o l 検出された。

## 【 0 0 3 2 】

## &lt; 実施例 2 &gt;

メタノール 8 g、ヨウ化メチル 2 8 g、水 4 g、無水ヨウ化リチウム 4 0 g、ヨウ化鉄(II) 1 . 1 1 g、ヨウ化ニッケル(II) 1 . 0 6 g、酢酸クロム(III) 0 . 8 8 g、塩化モリブデン(V) 0 . 5 7 gを混合し、全体量が 2 0 0 gになるように酢酸を仕込んだ。上記混合物 1 0 0 gを実施例 1 で使用したオートクレーブに仕込み、ヨウ化亜鉛(II)を 0 . 4 9 g、触媒としてヨウ化ロジウム(III)を 0 . 2 3 g添加した。以後の操作は実施例 1 と同様にして反応を行った。冷却後、内圧は 0 . 3 5 MPa-Gであり、オートクレーブ内に残っていたガスを G Cで分析したところ、メタンが 3 , 5 0 0 μ m o l 検出された。

## 【 0 0 3 3 】

10

20

30

40

50

## &lt; 比較例 2 &gt;

実施例 2 で調合した混合物 100 g、ヨウ化ロジウム (III) 0.23 g を実施例 1 で使用したオートクレーブに仕込み、ヨウ化亜鉛 (II) のみ添加せずに実施例 1 と同様に反応を行った。冷却後の圧力は 0.35 MPa-G であった。オートクレーブ内に残っていたガスを GC で分析したところ、メタンが 8,200  $\mu\text{mol}$  検出された。

## 【0034】

## &lt; 実施例 3 &gt;

メタノール 4 g、ヨウ化メチル 14 g、水 2 g、無水ヨウ化リチウム 20 g、酢酸 60 g、ヨウ化亜鉛 (II) を 0.49 g、触媒としてヨウ化ロジウム (III) を 0.23 g 添加した。以後の操作は実施例 1 と同様に反応を行った。冷却後、内圧は 0.35 MPa-G であり、オートクレーブ内に残っていたガスを GC で分析したところ、メタンが 800  $\mu\text{mol}$  検出された。

## 【0035】

## &lt; 比較例 3 &gt;

ヨウ化亜鉛 (II) を添加しない以外、実施例 3 と同じ条件で反応を行った。冷却後、内圧は 0.35 MPa-G であり、オートクレーブ内に残っていたガスを GC で分析したところ、メタンが 1,400  $\mu\text{mol}$  検出された。

## 【0036】

## &lt; 実施例 4 &gt;

メタノール 8 g、ヨウ化メチル 28 g、水 16 g、無水ヨウ化リチウム 9 g、ヨウ化鉄 (II) 1.11 g、ヨウ化ニッケル (II) 1.06 g、酢酸クロム (III) 0.88 g、塩化モリブデン (V) 0.57 g を混合し、全体量が 200 g になるように酢酸を加えた。上記混合物 100 g を実施例 1 で使用したオートクレーブに仕込み、ヨウ化亜鉛 (II) を 0.49 g、触媒としてヨウ化ロジウム (III) を 0.23 g 添加した。以後の操作は実施例 1 と同様に反応を行った。冷却後、内圧は 0.35 MPa-G であり、オートクレーブ内に残っていたガスを GC で分析したところ、メタンが 1,700  $\mu\text{mol}$  検出された。

## 【0037】

## &lt; 比較例 4 &gt;

ヨウ化亜鉛 (II) は加えずに、実施例 4 で調合した混合物 100 g と、触媒としてヨウ化ロジウム (III) 0.23 g を実施例 1 で使用したオートクレーブに仕込み、実施例 1 と同様に反応を行った。冷却後、内圧は 0.36 MPa-G であり、オートクレーブ内に残っていたガスを GC で分析したところ、メタンが 4,200  $\mu\text{mol}$  検出された。

## 【0038】

## &lt; 実施例 5 &gt;

メタノール 4 g、ヨウ化メチル 14 g、水 8 g、無水ヨウ化リチウム 4.5 g、酢酸 59.5 g、ヨウ化亜鉛 (II) を 0.49 g、触媒としてヨウ化ロジウム (III) を 0.23 g 添加した。以後の操作は実施例 1 と同様に反応を行った。冷却後、内圧は 0.35 MPa-G であり、オートクレーブ内に残っていたガスを GC で分析したところ、メタンが 600  $\mu\text{mol}$  検出された。

## 【0039】

## &lt; 比較例 5 &gt;

ヨウ化亜鉛 (II) を加えずに実施例 5 と同じ条件で反応を行った。冷却後、内圧は 0.34 MPa-G であり、オートクレーブ内に残っていたガスを GC で分析したところ、メタンが 1,100  $\mu\text{mol}$  であった。

以下、実施例 6 ~ 8、比較例 6 に Sn の存在下におけるロジウム触媒への沈降抑制効果を示す。

## 【0040】

## &lt; 実施例 6 &gt;

10

20

30

40

50

水 5.0 wt %、ヨウ化メチル 1.7 wt %、酢酸メチル 0.9 wt %、酢酸 88.1 wt %、LiI 7.1 wt %、ロジウム 940 ppm (RhI<sub>3</sub>をCO/H<sub>2</sub>で溶解処理して使用した)、SnI<sub>2</sub> 0.68 wt % (SnI<sub>2</sub>をロジウムの2倍モル添加/金属Sn換算で約2000 ppm)の液組成となるよう調整した液300mlを500mlオートクレーブに仕込み、窒素 3.1 MPa-Gを張り込み、液温 140 における液中ロジウム濃度の経時変化を観察したところ、1時間後、3時間後、さらに5時間後のロジウム濃度に変化は見られなかった。即ち、ロジウム触媒の沈降は観察されなかった。

## 【0041】

## &lt;実施例7&gt;

液温を 180 にした以外は実施例6と同様の実験を行った結果、1時間後、3時間後、さらに5時間後のロジウム濃度に変化は見られなかった。即ち、ロジウム触媒の沈降は観察されなかった。

## 【0042】

## &lt;実施例8&gt;

液温を 200 にした以外は実施例6と同様の実験を行った結果、1時間後、3時間後、さらに5時間後のロジウム濃度に変化は見られなかった。即ち、ロジウム触媒の沈降は観察されなかった。

## 【0043】

## &lt;比較例6&gt;

水 5.0 wt %、ヨウ化メチル 1.7 wt %、酢酸メチル 0.9 wt %、酢酸 88.1 wt %、LiI 7.1 wt %、ロジウム 940 ppm (RhI<sub>3</sub>をCO/H<sub>2</sub>で溶解処理して使用した)の液組成となるよう調整した液300mlを500mlオートクレーブに仕込み、窒素 3.1 MPa-Gを張り込み、液温 140 における液中ロジウム濃度の経時変化を観察したところ、1時間後 820 ppm、3時間後 590 ppm、5時間後 400 ppmのロジウム濃度であった。即ち、SnI<sub>2</sub>がロジウムの2モル倍存在する実施例6に比べて、ロジウム触媒がかなり沈降している。

以下、比較例7、実施例9にSn存在有無における酢酸生成速度について示す。尚、GCの分析条件は以下の通りである。

反応液分析条件 (酢酸メチル、メタノール、ヨウ化メチル、酢酸)

カラム条件	;	カラム	RESTEK STABILWAX-DA (RESTEK社製)
		内径	0.32 mm
		長さ	30 m
GC 条件	;	カラム温度	50 (7min) 15 /min 220 (20 min)
		INJ	200
		DET	220
		SPLIT	50 : 1
		キャリア	He
		流量	1.8 ml / min
		検出器	FID
サンプル調整方法	;	注入量	1 μL
		定量計算方法	内標法
		内部標準液	シクロヘキサノン
		内標液調整	シクロヘキサノン 600 mg をプロピオニトリル 100 g 中に注入し、その液を内部標準液とする
		サンプル液	反応液 200 mg をプロピオニトリル 8.8 g 中に注入して希釈した後、内部標準液 1 g を加えてサンプル液とする

## &lt; 比較例 7 &gt;

水 2 g、酢酸 60 g、ヨウ化リチウム 20 g、ヨウ化メチル 14 g、メタノール 4 g、ヨウ化ロジウム 0.235 g (CO 1 MPa-G、H<sub>2</sub> 100 kPa-G (30 )) を張り込み、187 で 60 分の活性化処理をした後に使用した；Rh 濃度は 500 ppm / batch) を仕込み、反応温度 187、全圧 2.5 MPa-G、CO 分圧 1.5 MPa-G、H<sub>2</sub> 分圧 0.1 MPa-G で反応を行った。10 分後の反応液組成を GC 分析で測定した結果、原料メタノールの残量 (酢酸メチル分はメタノールに換算しなおした) は 47 mmol であり、反応開始時よりも 78 mmol のメタノール消費量であった。

## 【 0044 】

## &lt; 実施例 9 &gt;

さらにロジウム濃度の 2 倍モル量の SnI<sub>2</sub> (金属 Sn 換算で約 1500 ppm) を仕込んだ以外は比較例 7 と同様に反応を行った。10 分後の反応液組成を GC 分析で測定した結果、原料メタノールの残量 (酢酸メチル分はメタノールに換算しなおした) は 40 mmol であり、反応開始時よりも 85 mmol のメタノール消費量であり、比較例 7 と比較し、反応速度はアップしていた。

---

フロントページの続き

(72)発明者 岡石 義和

大阪府大阪市城東区鴨野西1-4-21

審査官 安藤 達也

(56)参考文献 特開平08-067650(JP,A)  
特公平08-011199(JP,B2)  
特開平07-002722(JP,A)  
特表2002-528429(JP,A)  
特公平07-023337(JP,B2)  
特公平04-069136(JP,B2)  
特開昭60-214756(JP,A)  
特開平11-315046(JP,A)  
特開昭48-049713(JP,A)  
特開昭57-134436(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07B31/00~C07B63/04  
C07C1/00~C07C409/44  
CAplus(STN)  
REGISTRY(STN)