

發明專利說明書 200400173

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 92114039

※ 申請日期： 92.5.23

※IPC 分類： C07C5/12

壹、發明名稱：(中文/英文)

生產乙酸之方法(二)/PROCESS FOR THE PRODUCTION OF ACETIC ACID

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)(簽章)

英商·BP 化學有限公司/ BP CHEMICALS LIMITED

代表人：(中文/英文)(簽章)

蘇珊 J. 戴伊/Susan Janet DAY

住居所或營業所地址：(中文/英文)

英國倫敦芬斯堡廣場 1 號大不列顛宅/Britannic House, 1 Finsbury Circus, London, EC2M 7BA, UK

國籍：(中文/英文)

英國/UK

參、發明人：(共 4 人)

姓名：(中文/英文)

1. 大衛 J. 拉威/LAW, David John
2. 安德魯 D. 普爾/POOLE, Andrew David
3. 史帝芬 J. 史密斯/SMITH, Stephen James
4. 約翰 G. 桑雷伊/SUNLEY, John Glenn

住居所地址：(中文/英文)

1. 英國東約克郡比維里·衛斯特費德街 5 號

5 Westfield Avenue, Beverley, East Yorkshire, HU17 0QF, UK

2. 英國東約克郡南卡夫·西大廳庭院 85 號

85 West Hall Garth, South Cave, East Yorkshire, HU15 2HB, UK

3. 英國東約克郡科汀漢·蘭德街 17 號

17 Lund Avenue, Cottingham, East Yorkshire, HU16 5LL, UK

4. 英國東約克郡科汀漢·霍爾步道 7 號

7 Hall Walk, Cottingham, East Yorkshire, HU16 4RL, UK

國籍：(中文/英文)

- 1.~4.英國 / UK

肆、聲明事項：

本案係符合專利法第二十條第一項 第一款但書或 第二款但書規定之期間，
其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 英國；2002,06,12；0213485.6

2.

3.

4.

5.

主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種製造乙酸之方法，且特別是一種於
鉍催化劑、甲基碘化物共催化劑及促進劑存在中藉由羰基
5 化反應製造乙酸之方法。

【先前技術】

於鉍催化劑及諸如鈦之促進劑存在中藉由甲醇之羰基
化反應製造乙酸係描述於，例如，EP-A-0752406、
EP-A-0849248、EP-A-0849249及EP-A-1002785案。

10 WO-A-95/31426號案揭示一種藉由於以鉍化合物及鹵
素共催化劑為主之催化劑系統存在中之一氧化碳與至少一
具有(n)個碳原子之醇之液相反應製造具有(n+1)個碳原子
之羧酸或其酯之方法。此方法之特徵在使反應介質內之水
維持於大於0與10%間之體積，典型上係0.5與8%之間，較
15 佳係2與8%之間；酯係相對應於2與40%間變化之體積之羧
酸及醇；且碘化物係使碘化物對鉍之原子比例係於大於0與
10間(典型上係大於0與3之間，較佳係大於0與1.5之間)之性
質之可溶形式。反應介質內之鹵素共催化劑之體積係大於0
與10%之間；典型上係0.5與8%之間，且較佳係1與6%之間。
20 適當碘化物包含鹼土金屬及鹼金屬之碘化物，特別係碘化
鋰。WO-A-95/31426號案之方法不同地係未被促劑。

EP-A-0643034號案描述一種於乙酸、鉍催化劑、甲基
碘化物、至少有限濃度之水、乙酸甲酯及選自鈦及鐵之促
進劑存在中使甲醇及/或其反應衍生物進行羰基化反應之

方法。於EP-A-0643034號案，其指出離子性污染物，例如，
(a)腐蝕金屬，特別是鎳、鐵及鉻及(b)含磷或氮之化合物或
配位子(其於原位會被季化)，於液體反應組成物內需被保持
最小，因其係藉由於液體反應組成物中產生I⁻(其對於反應
5 速率具不利作用)而對於反應具不利作用。相似地，其指出
諸如鹼金屬碘化物(例如，碘化鋰)之污染物需被維持於最
小。

於WO-A-96/237757號案，其係有關於製造羧酸鋇及其
用於羰基化反應等，促進劑之使用未被述及，相反於
10 WO-A-95/314326號案地指出鹼或鹼土之離子較佳係被除
去，因為其存在會對其後反應之動力學及選擇性具有害影
響，其間羧酸鋇被作為催化劑。

於某些操作條件下，已被觀察到催化劑系統(鋇及鈦促
進劑)會沈澱。確保催化劑及促進劑損失被降低之有效方法
15 係添加安定化之化合物，其避免或至少減緩催化劑系統自
處理流體沈澱出。此於乙酸產物回收流體係特別重要，因
為於反應後之某一點，一氧化碳壓力程度被減低，因此某
些催化劑系統自溶液沈澱之可能性增加。

催化劑系統之沈澱亦已被觀察到係於此方法使用相對
20 較高濃度之促進劑操作時發生，諸如，至少2:1之Ru對Ir之
莫耳比例。相似地，沈澱對於其它促進劑物種(諸如，含有
鋇或鉍者)亦可能為一問題。

因此，仍需要一種改良式之以鋇催化促進之羰基化反
應方法，其中，催化劑及促進劑之損失被避免或延緩。

【發明內容】

本發明係藉由使用低濃度之某些選定之碘化物解決如上定義之技術問題。此等碘化物降低不可溶或不大能溶之催化劑系統物種(諸如，含鈦之錯合物)之產生。使用低濃度之選定碘化物亦提供催化劑系統安定性可被改良且不會導致羰基化反應速率重大減低之額外優點。此外，使用安定化之化合物能使用降低量之一氧化碳，特別是於第二反應區域及/或乙酸產物回收區段，且因此能使經濟利益被達成。

10 有利地，低濃度之選定碘化物可於催化劑系統沈澱已形成後降低其沈澱程度，即，助於形成之沈澱物可再次溶解。

因此，本發明亦提供一種藉由於含有液體反應組成物(其包含鈦羰基化反應催化劑、甲基碘化物共催化劑、有限濃度之水、乙酸、乙酸甲酯、至少一選自鈦、鐵及鉍之促進劑及選自鹼金屬碘化物、鹼土金屬碘化物、能產生I⁻之金屬錯合物、能產生I⁻之鹽及其二或更多者之混合物所組成族群之安定化之化合物)之羰基化反應區域內使甲醇及/或其反應衍生物與一氧化碳進行羰基化反應而製造乙酸之方法，
15 其中，促進劑對鈦之莫耳比例係大於2：1，且安定化之化合物對鈦之莫耳比例係於[大於0至5]：1之範圍。

本發明亦提供於含有液體反應組成物(其包含鈦羰基化反應催化劑、甲基碘化物共催化劑、有限濃度之水、乙酸、乙酸甲酯及至少一選自鈦、鐵及鉍之促進劑)之羰基化

反應區域內以一氧化碳使甲醇及/或其反應衍生物進行羰基化反應而製造乙酸之方法中，使用選自鹼金屬碘化物、鹼土金屬碘化物、能產生I-之金屬錯合物、能產生I-之鹽及其二或更多者之混合物所組成族群之化合物使催化劑及/或促進劑於一氧化碳降低量下安定化。

本發明進一步提供於含有液體反應組成物(其包含鈹羰基化反應催化劑、甲基碘化物共催化劑、有限濃度之水、乙酸、乙酸甲酯、至少一選自鈦、鐵及銻之促進劑)之羰基化反應區域內以一氧化碳使甲醇及/或其反應衍生物進行羰基化反應而製造乙酸之方法中，使用選自鹼金屬碘化物、鹼土金屬碘化物、能產生I-之金屬錯合物、能產生I-之鹽及其二或更多者之混合物所組成族群之化合物使催化劑及/或促進劑於一氧化碳降低量下安定化，其中，該化合物對鈹之莫耳比例係於[大於0至5]:1之範圍。

反應區域可包含傳統之液相羰基化反應區域。第一反應區域內之羰基化反應之壓力適當地係於15至200巴之範圍，較佳係15至100巴，更佳係15至50巴，且更佳係18至35巴。第一反應區域內之羰基化反應之溫度適當地係於100至300°C之範圍，較佳係於150至220°C之範圍。

較佳地，二反應區域被使用。第一及第二之反應區域係藉由自第一反應容器取得且使自第一反應容器之具經溶解及/或經附帶之一氧化碳之液體反應組成物行至第二反應容器而被維持於個別反應容器內。此一個別之第二反應容器可包含一位於第一反應容器與液體反應組成物閃式閥

間之管線段。較佳地，此管線係充滿液體。典型上，管線之長度對直徑之比例可為約12:1，即使比此更高或更低之長度對直徑之比例可被使用。

5 典型上，與經溶解及/或附帶之一氧化碳一起之液體反應組成物之至少一部份係自第一反應區域取得，且至少一部份之經取得之液體及經溶解及/或經附帶之一氧化碳行至第二反應區域。較佳地，自第一反應區域取得之實質上所有液體反應組成物與經溶解及/或經附帶之一氧化碳一起行至第二反應區域。

10 第二反應區域可於100至300°C之範圍(較佳係150至230°C之範圍)之反應溫度操作。第二反應區域可於比第一反應區域更高之溫度(典型上係比其高最高達20°C)操作。第二反應區域可於10至200巴之範圍(較佳係15至100巴之範圍)之反應壓力操作。較佳地，第二反應區域內之反應壓力
15 係等於或少於第一反應區域內之反應壓力。液體反應組成物於第二反應區域內之滯留時間適當地係於5至300秒之範圍，較佳係10至100秒。

20 羰基化反應之一氧化碳反應物可為基本上係純的，或可含有諸如二氧化碳、甲烷、氫、貴氣體、水及C₁至C₄鏈烷烴之雜質。一氧化碳中及藉由水氣體位移反應於原位產生之氫之存在較佳係保持低，例如，少於1巴之分壓，因為其存在會造成氫化反應產物之形成。第一及第二之反應區域內之一氧化碳分壓適當地係個別為1至70巴之範圍，較佳係1至35巴，且更佳係1至15巴。

除以經溶解及/或附帶之一氧化碳被引入第二反應區域者外，額外之一氧化碳可被引至第二反應區域。此額外之一氧化碳可於被引至第二反應區域前與第一液體反應組成物共同結合，及/或可被個別饋至第二反應區域內之一或更多之位置。此額外之一氧化碳可含有雜質，例如， H_2 、 N_2 、 CO_2 及 CH_4 。此額外一氧化碳可包含來自第一反應區域之高壓廢氣，其可有利地使第一反應區域於較高CO壓力時操作，且形成較高流量之一氧化碳被饋至第二反應區域。另外，可除去高壓廢氣處理之需求。

10 額外之一氧化碳亦可包含另一含一氧化碳之氣流，例如，來自另一設備之富一氧化碳之流體。

較佳地，自第一反應區域取得之反應組成物內之大於10%(更佳係大於25%，更佳係大於50%，例如，至少95%)之經溶解及/或經附帶之一氧化碳係於第二反應區域內被消耗。

於本發明之方法中，適當之甲醇反應衍生物包含乙酸甲酯、二甲基醚及甲基碘化物。甲醇及其反應衍生物之混合物可作為本發明方法之反應物。對於醚或酯反應物，需要水作為共反應物。較佳地，甲醇及/或乙酸甲酯被作為反應物。

20 至少一些甲醇及/或其反應衍生物係藉由與羧酸產物或溶劑反應而轉化成乙酸甲酯，且因而以其存在於液體反應組成物內。較佳地，第一及第二反應區域內之液體反應組成物內之乙酸甲酯之濃度係個別於1至70重量%之範圍，更

佳係2至50重量%，最佳係3至35重量%。

水可於液體反應組成物內藉由，例如，甲醇反應物及乙酸產物間之酯化反應而於原位形成。水可與液體反應組成物之其它組份一起或個別地而被各自引至第一及第二之羰基化反應區域。水可與自反應區域取得之反應組成物之其它組份分離，且可以控制量循環以維持液體反應組成物內之所需水濃度。較佳地，第一及第二之反應區域內之液體反應組成物內之水濃度個別係0.1至20重量%之範圍，更佳係1至15重量%，更佳係1至10重量%。

10 為使催化劑系統之安定性於乙酸產物回收期間達最大，用於循環至羰基化反應區域之含催化劑系統之處理流體內之水濃度較佳係維持於至少0.5重量%之濃度。

較佳地，第一及第二反應區域內之液體羰基化反應組成物內之甲基碘化物共催化劑之濃度個別係1至20重量%之範圍，較佳係2至16重量%。

第一及第二之反應區域內之液體反應組成物內之銥催化劑可包含可溶於液體反應組成物內之任何含銥之化合物。銥催化劑可以溶於液體反應組成物內或可被轉化成可溶形式之任何適當形式添加至液體反應組成物。較佳地，銥可以可溶於一或更多之液體反應組成物組份(例如，水及/或乙酸)之無氯化物之化合物(諸如，乙酸鹽)使用，因而可以其內之溶液添加至此反應。可被添加至液體反應組成物之適當含銥化合物之例子包含 IrCl_3 、 IrI_3 、 IrBr_3 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}]_2$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_4\text{I}_2]^- \text{H}^+$ 、

$[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2]^- \text{H}^+$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^- \text{H}^+$ 、 $[\text{Ir}(\text{CH}_3)\text{I}_3(\text{CO})_2]^- \text{H}^+$ 、
 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{IrCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{IrBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ir}_3(\text{CO})_{12}$ 、銱金屬、
 Ir_2O_3 、 IrO_2 、 $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 、 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ 、乙酸銱、
 $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{OAc}]$ ，及六氯銱酸 $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$ ，較佳係銱
 5 之無氯化物之錯合物，諸如，乙酸鹽、草酸鹽及乙醯乙酸
 鹽。

較佳地，第一及第二反應區域之液體反應組成物內之銱催化劑濃度個別係100至6000 ppm重量之銱之範圍。

第一及第二反應區域內之液體反應組成物另外含有一
 10 或更多之促進劑。適當促進劑係選自鈦、鐵及銻，且更佳
 係選自鈦及鐵。鈦係最佳促進劑。促進劑可包含可溶於液
 體反應組成物內之任何含促進劑之化合物。促進劑可以溶
 於液體反應組成物內或可被轉化成可溶形式之任何適當形
 式添加至用於羰基化反應之液體反應組成物。

15 可作為促進劑來源之適當含鈦化合物之例子包含氯化
 鈦(III)、氯化鈦(III)三水合物、氯化鈦(IV)、溴化鈦(III)、
 鈦金屬、氧化鈦、甲酸鈦(III)、 $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_3]^- \text{H}^+$ 、 $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{I}_2]_n$ 、
 $[\text{Ru}(\text{CO})_4\text{I}_2]$ 、 $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_2]_2$ 、四(乙醯基)鈦(II, III)、乙酸
 鈦(III)、丙酸鈦(III)、丁酸鈦(III)、五羰基鈦、十二羰基三
 20 鈦及混合之羰基鈦，諸如，二氯三羰基鈦(II)二聚物、二溴
 三羰基鈦(II)二聚物，及其它有機鈦錯合物，諸如，四氯雙
 (4-甲基異丙基苯)二鈦(II)、四氯雙(苯)二鈦(II)、二氯(環辛
 -1,5-二烯)鈦(II)聚合物及三(乙醯基丙酮酯)鈦(III)。

可作為促進劑來源之適當含鐵化合物之例子包含氯化

鐵(III)水合物及無水鐵金屬、四氧化鐵、三鐵十二羰基、 $[\text{Os}(\text{CO})_4\text{I}_2]$ 、 $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{I}_2]_2$ 、 $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{I}_3]^- \text{H}^+$ 、五氯- μ -硝基二鐵及混合之鐵鹵羰基，諸如，三羰基二氯鐵(II)二聚物及其它有機鐵錯合物。

- 5 可作為促進劑來源之適當含銨化合物之例子包含 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 、 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ 、 $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ 、 $\text{Re}(\text{CO})\text{I}$ 、 $\text{ReCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{I}]_2$ 、 $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{I}_2]^- \text{H}^+$ 及 $\text{ReCl}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 。

較佳地，促進劑係以最高達其於液體反應組成物及/或自乙酸回收階段循環至羰基化反應器之任何液體處理流體
10 內之可溶性極限之有效量存在。促進劑適當地係以[大於2至15]:1(較佳係[大於2至10]:1，更佳係[4至10]:1)之促進劑對銨之莫耳比例適當地存在於液體反應組成物。適當促進劑濃度係少於8000 ppm，諸如，400至7000 ppm。

液體反應組成物亦包含選自鹼金屬碘化物、鹼土金屬
15 碘化物、能產生I⁻之金屬錯合物、能產生I⁻之鹽及其二或更多者之混合物所組成族群之安定化之化合物。適當之鹼金屬碘化物包含碘化鋰、碘化鈉及碘化鉀。適當之鹼土金屬碘化物包含碘化鈣。能產生I⁻之適當金屬錯合物包含鑰族金屬錯合物，例如，鈔及釷、鈾，及其它金屬，諸如，鈾、鎳、
20 鐵、鋁及鉻。能產生I⁻之鹽包含，例如，能於原位轉化成I⁻之乙酸鹽，典型上係鹼金屬及鹼土金屬之乙酸鹽，諸如，乙酸鈉及乙酸鋰，及有機鹽，諸如，四級銨碘化物及碘化鎘，其可以其本身添加。較佳之安定化之化合物係碘化鋰。

適當地，所用之安定化之化合物含量係使其能有效提

供催化劑系統安定性增加，且較佳係不會重大地減少羰基化反應速率。

引至液體反應組成物之安定化之化合物含量需考量自其它來源之I-存在而選擇，因為認為液體反應組成物內之過
5 量I-可能不利。安定化之化合物之最佳比例係依所選碘化物化合物、相對離子、羰基化介質中之解離度及所用促進劑：鉍之莫耳比例。

已發現[大於0至5]：1範圍之安定化之化合物：鉍之莫耳比例能有效提供催化劑系統之增加穩定性，特別是當促進劑對鉍之莫耳比例大於2：1，例如，至少3：1，諸如，
10 [4至12]：1之範圍。

較佳地，若促進劑對鉍之莫耳比例大於2：1，諸如，[大於2至15]：1之範圍，例如，[大於2至12]：1之範圍或[大於2至5]：1，安定化之化合物對鉍之莫耳比例係[0.05至3]：1
15 之範圍，諸如，[0.05至1.5]：1。

適當地，若促進劑對鉍之莫耳比例係4：1或更大，諸如，[4至10]：1之範圍，安定化之化合物：鉍之莫耳比例係[0.05至5]：1之範圍，例如，[0.15至3]：1，諸如，[0.15至2.5]：1或[0.15至2]：1。適當地，對於至少5：1之促進劑對
20 鉍之莫耳比例(諸如，[大於5至12]：1之範圍，例如，[6至12]：1)，安定化之化合物對鉍之莫耳比例較佳係於[0.05至5]：1範圍，例如，[0.15至3]：1，諸如，[0.15至2.5]：1或[0.15至2]：1。

較佳地，促進劑係鈦，且安定化之化合物係選自碘化

鋰、碘化鈉、碘化鉀及四級銨及磷之碘化物，最佳係碘化鋰或碘化鈉。若此等安定化之化合物被使用且鈎：鉍之莫耳比例係[2至5]：1之範圍，則安定化之化合物對鉍之莫耳比例較佳係[0.05至1.5]：1。若鈎對鉍之莫耳比例係約4：1或更大，諸如，[4至10]：1，安定化之化合物對鉍之莫耳比例適當地可為[0.05至1.5]：1之範圍，諸如，[0.15至1.5]：1之範圍。若鈎：鉍之莫耳比例大於5：1，諸如，[6至12]：1，較佳地，安定化之化合物對鉍之莫耳比例係[0.05至3]：1，諸如，[0.05至2]：1。

10 安定化之化合物可於羰基化反應之任何階段引入反應區域內。安定化之化合物可，例如，經由反應物供應流直接引至反應區域內，或其可，例如，經由循環流體(諸如，催化劑循環流體)直接引入反應區域內。

本發明亦提供於含有液體反應組成物(其包含鉍羰基化反應催化劑、甲基碘化物共催化劑、有限濃度之水、乙酸、乙酸甲酯及至少一選自鈎、銻及銻之促進劑)之羰基化反應區域內藉由甲醇及/或其反應衍生物與一氧化碳之羰基化反應製造乙酸之方法中，使用選自鹼金屬碘化物、鹼土金屬碘化物、能產生I⁻之金屬錯合物、能產生I⁻之鹽及其二或更多者之混合物所組成族群之化合物使催化劑系統沈澱物溶解，此催化劑系統沈澱物已於降低一氧化碳含量下形成。

催化劑系統沈澱物一般係於處理流體遭受降低之一氧化碳濃度時形成，諸如，於第二反應區域。降低之一氧化

碳濃度亦於乙酸方法之產物回收區段中遭遇。乙酸產物可藉由閃式分離自第二反應區域且選擇性地與第一反應區域一起或分別地回收。於閃式分離中，液體反應組成物係經由閃式閥行至閃式區域。閃式分離區域可為絕熱閃式容器，或可具有另外加熱裝置。於閃式分離區域，包含主要為鈹催化劑及小量為促進劑之液體餾份與包含乙酸、可羥基化之反應物、水及甲基碘化物羧基化反應共催化劑及不可冷凝之氣體(諸如，氮、一氧化碳、氫及二氧化碳)之蒸氣餾份分離；液體餾份被循環至第一反應區域，且蒸氣餾份被送至一或更多之蒸餾區域。於第一蒸餾區域，乙酸產物與輕組份(甲基碘化物及乙酸甲酯)分離。輕組份於塔頂移除，且循環至第一及/或第二之反應區域。亦於塔頂移除係包含不可冷凝之氣體(諸如，氮、一氧化碳、氫及二氧化碳)之低壓廢氣。於經由錐形孔排放至大氣前，此一低壓廢氣流體可通過廢氣處理區段以移除可冷凝物料(諸如，甲基碘化物)。

若催化劑統沈澱物已形成，例如，於第二反應區域及/或產物回流區段，沈澱物可藉由直接及/或接間添加安定化之化合物至反應區域而溶解回溶液內。選擇性地，加熱、攪拌及/或增加一氧化碳分壓可被用以幫助沈澱物進一步重新溶解。

本發明亦提供一種製造乙酸之方法，此方法包含：

a)於含有液體反應組成物(其包含鈹羧基化反應催化劑、甲基碘化物共催化劑、有限濃度之水、乙酸、乙酸甲酯、至

- 少一選自鈦、鐵及銻之促進劑及選自鹼金屬碘化物、鹼土金屬碘化物、能產生I⁻之金屬錯合物、能產生I⁻之鹽及其二或更多者之混合物所組成族群之安定化之化合物)之第一羰基化反應區域內使甲醇及/或其反應衍生物與一氧化碳進行羰基化反應，其中，促進劑對鈷之莫耳比例係大於2:1，且安定化之化合物對鈷之莫耳比例係[大於0至5]:1之範圍，以產生乙酸，
- 5 b)自反應區域與經溶解及/或經附帶之一氧化碳一起取得液體反應組成物，
- 10 c)選擇性地使至少一部份該被取得之液體反應組成物行至一或更多之進一步反應區域，以消耗至少一部份該經溶解及/或經附帶之一氧化碳，
- d)使得自步驟b)及選擇性步驟c)之液體反應組成物行至一或更多之閃式分離階段，以形成包含乙酸產物及低壓廢氣
- 15 (其包含一氧化碳)之蒸氣餾份，及包含鈷羰基化反應催化劑、促進劑及乙酸溶劑之液體餾份，
- e)使液體餾份自閃式分離階段循環至反應區段。

藉由依據本發明之方法製造之乙酸可藉由傳統方法進一步純化，例如，進一步蒸餾以移除諸如水、未反應之羰基化反應物及/或其酯衍生物之雜質及較高沸點副產物。

20

本發明方法可以批式或連續式之方法施行，較佳係以連續式方法。

【實施方式】

本發明現將藉由範例及參考下列範例及第1與2圖僅作

例示說明。第1圖係用於範例之裝置之示意圖。第2圖係各種低壓廢氣內一氧化碳濃度及鈦濃度時之安定化之化合物對催化劑系統安定性之作用的作圖。

實驗A及B與範例1-7之一般實驗方法

5 所有實驗係於300 cm³之鋁高壓釜(其係裝置攪拌器及液體注射設備)中施行。高壓釜以氮氣加壓測試至4 x 10⁶ N/m²，然後，以最高達1 x 10⁶ N/m²之一氧化碳吹刷三次。由乙酸甲酯、乙酸、甲基碘化物、乙酸鈦溶液(5.08% Ru w/w，於4：1之乙酸：水中)及水所組成之起始注料被送至
10 高壓釜內，然後以一氧化碳再次換氣，且緩慢排放以避免揮發物質喪失。

一氧化碳(約6-7 x 10⁵ N/m²)被饋入高壓釜內，然後加熱並攪拌(1500 rpm)至190°C。催化劑注射系統以約5.6克之乙酸鈦溶液(5.25% Ir w/w，於4：1之乙酸：水中)及乙酸(約
15 8.7克)裝滿，且以超壓之一氧化碳注射以使高壓釜之壓力達2.8 x 10⁶ N/m²。

反應速率可藉由典型上加壓至7 x 10⁶ N/m²之壓載容器之一氧化碳壓力降而監測。於整個反應期間，高壓釜被維持於190°C之定溫及2.8 x 10⁶ N/m²之壓力。反應係於壓載
20 壓力降變成每5分鐘少於1 x 10⁴ N/m²時終結。

冷卻後，氣體分析樣品被取得，且高壓釜被排氣。液體組份被排放，且藉由已建立之氣相色譜法分析液體副產物。經檢測之組份藉由相對於外部標準物之組份波峰之積分而量化，且以重量計之每百萬之份數(ppm)表示。

於批式反應中，”總”丙酸被定義為於批次反應之經驟冷液體產物中檢測之丙酸及其先質(乙酸乙酯及乙基碘化物，被轉化成ppm之丙酸)之總和，以ppm表示。

反應操作中於特定點取得之氣體速率被用以計算羰基化反應速率，特定反應器組成物(總反應器組成物係以冷的經脫氣之體積為基準)之每公升冷的經脫氣之反應器組成物每小時所消耗之反應物莫耳數(莫耳/公升/小時)。

乙酸甲酯濃度係自起始組成物於反應期間計算，其係假設對於每莫耳被消耗之一氧化碳係消耗1莫耳之乙酸甲酯。高壓釜塔頂不允許有機組份。

範例

實驗A

基準實驗係以被注以乙酸甲酯(48.05克)、乙酸(48.42克)、乙酸鈦溶液(12.28克)、水(13.86克)、甲基碘化物(13.31克)之高壓釜施行。催化劑溶液係由鉱溶液(5.25% Ir w/w)與乙酸(8.71克)所組成。鉱:鈦之約略莫耳比例係1:4。於11%乙酸甲酯之經計算反應組成物時，反應速率(以一氧化碳之吸取為基準)被測量係19.6莫耳/小時，且穩定下降至實質上所有乙酸甲酯被消耗為止。乙酸之轉化率係99.66%(以消耗之乙酸甲酯為基準)。丙酸先質之分析產生467.8 ppm之總丙酸製造量。冷的排出廢氣內之氣態副產物係H₂ 3.6毫莫耳；CO₂ 8.0毫莫耳；CH₄ 12.6毫莫耳。經冷卻之反應混合物顯示一可明確觀察到之含量的固體物料。結果係顯示於第1表。

範例1

實驗A係以被注以乙酸甲酯(48.05克)、乙酸(57.2克)、乙酸鈦溶液(12.2克)、水(13.83克)、甲基碘化物(13.34克)及碘化鋰(0.11克)之高壓釜重複。催化劑溶液係由鈱溶液(5.25% Ir w/w)所組成。乙酸之轉化率係98.58%(以消耗之乙酸甲酯為基準)。經冷卻之反應混合物內未觀察到沈澱物，即使於數天後。結果係顯示於第1表。

範例2

實驗A係以被注以乙酸甲酯(48.05克)、乙酸(57.2克)、乙酸鈦溶液(12.2克)、水(13.83克)、甲基碘化物(13.34克)及碘化鋰(0.0561克)之高壓釜重複。催化劑溶液係由鈱溶液(5.25% Ir w/w)所組成。乙酸之轉化率係98.94%(以消耗之乙酸甲酯為基準)。經冷卻之反應混合物內未觀察到沈澱物，即使於數天後。結果係顯示於第1表。

15

第1表

實驗	Ru:Ir	Li:Ir	速率 莫耳/公升/小時	形成沈 澱	丙酸 /ppm	H ₂ /毫莫耳	CO ₂ /毫莫耳	CH ₄ /毫莫耳
實驗A	4:1	-	19.6	是	467.8	3.6	8.0	12.6
範例1	4:1	0.5:1	17.9	否	296.5	3.0	8.1	13.8
範例2	4:1	0.25:1	17.0	否	369.0	1.7	5.5	8.5

由第1表可看出碘化物化合物對催化劑系統具有重大之助溶作用且不會招致羰基化反應速率之重大減少。

實驗B

基準實驗以被注以乙酸甲酯(48.06克)、乙酸(58.03克)、乙酸鈦溶液(24.35克)、水(12.01克)、甲基碘化物(13.30克)之高壓釜而施行。催化劑溶液係由鈱溶液(5.25% Ir w/w)組成。於11%乙酸甲酯之經計算之反應組成物時，反應速

率(以一氧化碳之吸取為基準)被測量係22.2莫耳/公升/小時，且穩定下降至實質上所有乙酸甲酯被消耗為止。乙酸之轉化率係98.80%(以消耗之乙酸甲酯為基準)。丙酸先質之分析產生399.7 ppm之總丙酸製造量。經冷卻之反應混合物顯示重大含量之清析可見到之沈澱物。結果係顯示於第2表。

範例3

實驗B係以被注以乙酸甲酯(48.14克)、乙酸(58.08克)、乙酸鈦溶液(24.34克)、水(12.00克)、甲基碘化物(13.33克)及碘化鋰(0.1076克)之高壓釜重複。乙酸轉化率係98.55%(以消耗之乙酸甲酯為基準)。經冷卻之反應混合物內未觀察到沈澱物，即使於數天後。結果係顯示於第2表。

範例4

實驗B係以被注以乙酸甲酯(48.13克)、乙酸(58.02克)、乙酸鈦溶液(24.35克)、水(12.02克)、甲基碘化物(13.30克)及碘化鋰(0.052克)之高壓釜重複。催化劑溶液係由鈦溶液(5.25% Ir w/w)組成。乙酸轉化率係98.63%(以消耗之乙酸甲酯為基準)。經冷卻之反應混合物內未觀察到沈澱物，即使於數天後。結果係顯示於第2表。

範例5

實驗B係以被注以乙酸甲酯(48.01克)、乙酸(58.03克)、乙酸鈦溶液(24.34克)、水(12.05克)、甲基碘化物(13.34克)及碘化鋰(0.0333克)之高壓釜重複。催化劑溶液係由鈦溶液(5.25% Ir w/w)組成。乙酸轉化率係98.81%(以消耗之乙酸甲

酯為基準)。經冷卻之反應混合物內未觀察到沈澱物，即使於數天後。結果係顯示於第2表。

範例6

實驗B係以被注以乙酸甲酯(48.04克)、乙酸(58.03克)、
5 乙酸鈳溶液(24.37克)、水(12.45克)、甲基碘化物(13.34克)及碘化鋰(0.0115克)之高壓釜重複。催化劑溶液係由鈳溶液(5.25% Ir w/w)組成。乙酸轉化率係98.50%(以消耗之乙酸甲酯為基準)。經冷卻之反應混合物些微呈混濁，但實實上未檢測出固體。結果係顯示於第2表。

10 範例7

實驗B係以被注以乙酸甲酯(48.03克)、乙酸(46.79克)、
乙酸鈳溶液(24.39克)、水(12.51克)、甲基碘化物(13.31克)及乙酸鎂四水合物(0.114克)之高壓釜重複。催化劑溶液係由鈳溶液(5.25% Ir w/w)組成。乙酸轉化率係99.2%(以消耗
15 之乙酸甲酯為基準)。經冷卻之反應混合物些微呈混濁，但實實上未檢測出固體。結果係顯示於第2表。

第2表

實驗	Ru:Ir	MI:Ir	速率 莫耳/公升/小時	形成沈澱物	丙酸 /ppm
實驗B	8:1	-	22.2	是	399.7
範例3	8:1	0.5:1	21.0	否	365.5
範例4	8:1	0.25:1	20.8	否	348.6
範例5	8:1	0.15:1	21.8	否	354.4
範例6	8:1	0.05:1	22.0	否	320.9
範例7	8:1	0.35:1	21.1	否	320.0

MI=LiI或Mg(乙酸鹽)₂·4H₂O

由第2表可看出於範例3至7，添加碘化物化合物對催化
20 劑系統具有重大安定化作用。此外，與其中未添加安定化

之化合物的實驗A及B相比較，無重大的反應速率減少。於
範例6，其中碘化鋰係以0.05：1之Li：Ir莫耳比例被使用，
對催化劑系統之安定化作用被達成，但作用係比較高Li：Ir
5 比例者較不顯著。範例7證明於羰基化反應中使用能產生碘
化物化合物之化合物(於此情況係乙酸鎂)對於催化劑系統
具有重大之安定化作用。

實驗C至G與範例8至23之一般反應方法

所用裝置係於第1圖顯示。參考第1圖，此裝置包含攪
拌式之主要羰基化反應器(1)，次要羰基化反應器(2)，閃式
10 槽(3)及蒸餾管柱(未示出)。

已被用於滌除廢氣之商業等級甲醇於6公升之主要反
應器(1)內且於鉍羰基化反應催化劑及鈦促進劑存在中且於
2.76 X 10⁶ N/m²之壓力及190°C之溫度進行羰基化反應。主
要反應器(1)被裝設攪拌器/推進器(4)及擋板籠(未示出)以
15 確保液體與氣體之反應物之緻密混合。一氧化碳係經由裝
設於攪拌器(4)下之注射器(5)供應至主要反應器(1)。為使進
入主要反應器(1)之鐵達最小，一氧化碳被通過碳過濾器(未
示出)。循環熱油之套管(未示出)能使主要反應器(1)內之反
應液體維持於固定反應溫度。液體反應組成物藉由近紅外
20 線分析及氣相色譜術分析。為清除惰性物，高壓廢氣係經由
管線(6)自主要反應器(1)移除。於越過閥(7)降壓前使其通過
冷凝器(未示出)，且與低壓廢氣混合以使其被饋至滌氣系
統。液體反應組成物於靜井(still well)(8)下自主要反應器(1)
取得，經過次要反應器(2)，然後經由管線(9)於反應器水平

控制下進入閃式槽(3)。於閃式槽(3)內，液體反應組成物被閃式降至 $1.48 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ 之壓力。形成之蒸氣及液體之混合物被分離；富催化劑之液體藉由管線(10)及泵(未示出)回到主要反應器(1)，且蒸氣通過除霧器(12)，然後以蒸氣直接
5 進入蒸餾管柱(未示出)。

包含與結合之管道系統一起之直徑2.5公分、長度30公之管件之次要反應器(2)具有主要反應器(1)之約8%之體積。管件係與閃式管件(9)呈平行置放，且經由管線(14)供應額外之一氧化碳。次要反應器(2)係於約與主要反應器(1)
10 相同之壓力操作。

來自除霧器(12)之蒸氣進入蒸餾管柱(未示出)，其間乙酸自蒸氣移除且包含一氧化碳之低壓廢氣於排放前行至滌氣器(未示出)。

催化劑沈澱度係藉由近紅外線光譜術與液體反應組成物共同測得。基準吸收率(以每天之吸收單位(au/天)測量)之增加已發現係直接與沈澱量有關。
15

實驗C

使用參考第1圖所述之裝置及方法，甲醇於主要反應器(1)以20莫耳/公升/小時(以冷的經脫氣之反應體積為基準)之速率進行羰基化反應。主要反應器(1)內之液體反應組成物包含約7重量%之甲基碘化物，12重量%之乙酸甲酯，5重量%之水，約76重量%之乙酸，1250 ppm之鉍及2720 ppm之鈦。液體反應組成物於次要反應器(2)且於 190°C 之中間溫度及約 $27 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ 之總壓與40-60秒之滯留時間進一步進
20

行羰基化反應。

額外之一氧化碳被供應至次要反應器，以使離開閃式槽之非揮發性組份內之一氧化碳濃度維持於40莫耳%。結果係顯示於第3表。

5 實驗D

實驗C之方法被重複，但無CO被饋至次要羰基化反應器。結果係顯示於第3表。無鋰被添加至羰基化反應器。

實驗E至G

範例C及D之方法被重複，但羰基化反應器內之Ru:Ir
10 比例被增至6:1之莫耳比例且饋至次要羰基化反應器之CO含量被改變。結果係顯示於第3表。於實驗E至G，無鋰被添加至羰基化反應器。

範例8至23

實驗C至G之方法被重複，但各種含量之鋰被添加至第
15 一羰基化反應器。結果係顯示於第3表。

20

第3表

實驗/ 範例	Ir (ppm)	Ru:Ir (莫耳)	Li:Ir (莫耳)	低壓廢氣內之 [CO](莫耳%)	沈澱率	CO ₂ 率 (%碳)	丙酸 /ppm
C	1250	4.1	0.0	40	-0.003	0.9	490
D	1190	4.1	0.0	12	0.080	0.9	520

E	1160	6.0	0.0	41	0.003	0.9	550
F	1160	5.8	0.0	20	0.072	0.9	540
G	1110	5.9	0.0	15	0.125	0.9	570
8	1170	6.0	0.7	41	0.001	0.8	520
9	1150	5.9	0.7	20	0.024	0.8	520
10	1210	5.7	0.6	19	0.056	0.9	550
11	1370	4.1	0.4	40	0.003	0.9	550
12	1400	4.0	0.4	19	0.029	1.0	530
13	1350	4.0	0.5	15	0.047	0.9	540
14	1490	4.1	0.8	40	-0.001	0.9	510
15	1500	4.0	0.7	20	0.009	0.9	520
16	1490	4.0	0.7	13	0.025	0.9	530
17	1450	5.9	1.2	40	0.000	0.9	470
18	1430	6.0	1.1	21	0.017	0.8	510
19	1400	5.8	1.1	19	0.051	0.9	490
20	1800	5.9	2.5	41	0.000	0.9	470
21	1670	5.7	2.5	22	0.002	1.0	500
22	1880	4.2	2.1	41	0.002	0.9	470
23	1910	4.2	2.0	19	0.000	0.9	510

第2圖例示於各種不同之低壓廢氣一氧化碳濃度及鈎濃度時之碘化鋰對催化劑系統之安定化作用。圖中之數據點係自上述第3表之實驗結果衍生出。當結垢率大於0.001au/天，其被假定固體形成發生。

- 5 由圖可看出，使用之依據本發明之安定化之化合物能(a)對於特定鈎濃度，低壓廢氣一氧化碳濃度可被減少且不會招致重大之催化劑系統沈澱，及(b)對於低壓廢氣中之特定一氧化碳濃度，催化劑促進劑濃度被增加且不會招致重大之催化劑系統沈澱。

10 實驗H及I與範例24至32之一般實驗方法

- 所有實驗係使用費雪波待(Fischer-Porter)裝置(其包含以金屬籠圍繞且以強化櫃裝設之30毫升玻璃反應器)完成。容器頭部上之單一孔口係藉由不鏽鋼管件連接至壓力計。此裝置被裝設安全閥、液體取樣系統、洗清口及入口歧管。反應混合物藉由磁性攪拌棒攪拌。玻璃反應容器藉由浸漬於油浴內加熱。

實驗H

- 已知含量之催化劑系統沈澱物(包含鉍及鈦(1.0克)及合成之羰基化反應溶液(25.0克))被轉移至費雪波特裝置之玻璃反應容器內。然後，此裝置被組合及於 $6 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ 進行壓力測試20分鐘。然後，容器以氮氣沖刷三次。然後，
- 5 反應混合物於 $2 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ 之氮氣下加熱至(190°C及130°C)之溫度持續24小時。形成之溶液冷卻至少30°C，降壓(若需要)且以4400 rpm施以離心作用5分鐘。形成溶液之樣品藉由X-射線螢光(XRF)分析鉍及鈦之濃度。合成之羰基化反應溶液之組成係顯示於第4表。實驗結果係顯示於第5表。

10 實驗I

實驗H被重複，但合成之催化劑循環溶液(CRS)被使用以替代合成之羰基化反應溶液。合成之催化劑循環溶液之組成係顯示於第4表。實驗結果係顯示於第6表。

第4表

	組成(克)		組成(cm^3)		% w/w	
	反應溶液	CRS	反應溶液	CRS	反應溶液	CRS
MeOAc	63.15	46.25	67.75	49.62	12.00	9.00
AcOH	400.00	440.00	318.316	419.44	76.00	85.60
H ₂ O	26.30	20.55	26.30	20.55	5.00	4.00
MeI	36.85	7.20	16.16	3.15	7.00	1.40

15 範例24至26

實驗H被重複，但於添加合成之羰基化反應溶液至費雪波特裝置前，一含量之碘化鋰被添加至此溶液。實驗結果係顯示於第5表。

第5表

	添加至合成反應溶液之LiI量(克)	最後Ir濃度(ppm)	最後Ru濃度(ppm)
實驗H	0	170	830
範例24	0.02	170	900

範例25	0.03	250	1230
範例26	0.05	500	2310

範例27至29

實驗I被重複，但於添加合成催化劑循環溶液至費雪波特裝置前，一含量之碘化鋰被添加至此溶液。實驗結果係顯示於第6表。

5

第6表

	添加至合成CRS之 LiI量(克)	最後Ir濃度(ppm)	最後Ru濃度(ppm)
實驗I	0	120	550
範例27	0.02	310	1260
範例28	0.02	300	1280
範例29	0.05	570	2290

由第4及5表之檢查可看出添加碘化鋰至羰基化反應及催化劑循環溶液有助於使催化劑系統沈澱物重新溶於羰基化反應(第4表)及催化劑循環溶液(第5表)。

範例30至32

10 實驗I被重複，但於添加合成催化劑循環溶液至費雪波特裝置前，一含量之碘化物安定化之化合物被添加至此溶液。所添加之安定化之化合物的細節係顯示於第7表。實驗結果亦顯示於第7表。

第7表

	安定化之化合物	添加之安定化之化合物的質量(克)	最後Ir濃度(ppm)	最後Ru濃度(ppm)
範例30	碘化鈉	0.03	350	1400
範例31	碘化鉀	0.03	400	1600
範例32	碘化鈿(II)	0.07	200	850

15 使範例30至32與實驗I比較證明非碘化鋰之安定化之化合物亦有助於使催化劑系統沈澱物重新溶解。

【圖式簡單說明】

第1圖係用於範例之裝置之示意圖。

第2圖係各種低壓廢氣內一氧化碳濃度及鈞濃度時之安定化之化合物對催化劑系統安定性之作用的作圖。

5 **【圖式之主要元件代表符號表】**

1.....主要反應器

2.....次要反應器

3.....閃式槽

4.....攪拌器/推進器

5.....注射器

6.....管線

7.....閥

8.....靜井

9.....管線

10.....管線

12.....除霧器

14.....管線

伍、中文發明摘要：

一種製造乙酸之方法，其係藉由於含有包含銱羰基化反應催化劑、甲基碘化物共催化劑、有限濃度之水、乙酸、乙酸甲酯、至少一選自鈈、鐵及銻之促進劑及選自鹼金屬碘化物、鹼土金屬碘化物、能產生I⁻之金屬錯合物、能產生I⁻之鹽及其二或更多者之混合物所組成族群之安定化之化合物之液體反應組成物之羰基化反應區域內，使甲醇及/或其反應衍生物與一氧化碳進行羰基化反應，其中，促進劑對銱之莫耳比例係大於2：1，且該安定化之化合物對銱之莫耳比例係於[大於0至5]：1之範圍。

陸、英文發明摘要：

A process for the production of acetic acid by carbonylating methanol and/or a reactive derivative thereof with carbon monoxide in a carbonylation reactor containing a liquid reaction composition comprising an iridium carbonylation catalyst, methyl iodide co-catalyst, a finite concentration of water, acetic acid, methyl acetate, at least one promoter selected from ruthenium, osmium and rhenium and a stabilising compound selected from the group consisting of alkali metal iodides, alkaline earth metal iodides, metal complexes capable of generating I⁻, salts capable of generating I⁻, and mixtures of two or more thereof wherein the molar ratio of promoter to iridium is greater than 2:1, and the molar ratio of stabilising compound to iridium is in the range [greater than 0 to 5] : 1.

拾、申請專利範圍：

1. 一種製造乙酸之方法，其係藉由於含有包含銦羰基化反應催化劑、甲基碘化物共催化劑、有限濃度之水、乙酸、乙酸甲酯、至少一選自鈥、鐵及銻之促進劑及選自鹼金屬
5 碘化物、鹼土金屬碘化物、能產生I⁻之金屬錯合物、能產生I⁻之鹽及其二或更多者之混合物所組成族群之安定化之化合物之液體反應組成物之羰基化反應區域內，使甲醇及/或其反應衍生物與一氧化碳進行羰基化反應，其中，促進劑對銦之莫耳比例係大於2：1，且該安定化之化合物對銦之莫耳比例係於[大於0至5]：1之範圍。
10
2. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中，該方法包含下述進一步之步驟：
 - (a)自該羰基化反應器取得與經溶解及/或經附帶之一氧化碳及其它氣體一起之液體反應組成物；
 - 15 (b)使該經取得之液體反應組成物選擇性地通過一或更多之進一步反應區域，以消耗至少一部份之經溶解及/或經附帶之一氧化碳；
 - (c)使步驟(a)及選擇性步驟(b)之該組成物行至一或更多之閃式分離階段以形成(i)一蒸氣餾份，包含可濃縮組份及低壓廢氣，該可濃縮組份包含乙酸產物，且該低壓廢氣包含
20 一氧化碳及以該取得之液體羰基化反應組成物溶解及/或附帶之其它氣體，及(ii)一液體餾份，包含銦羰基化反應催化劑、促進劑及乙酸溶劑；
 - (d)使該可濃縮組份與該低壓廢氣分離；及

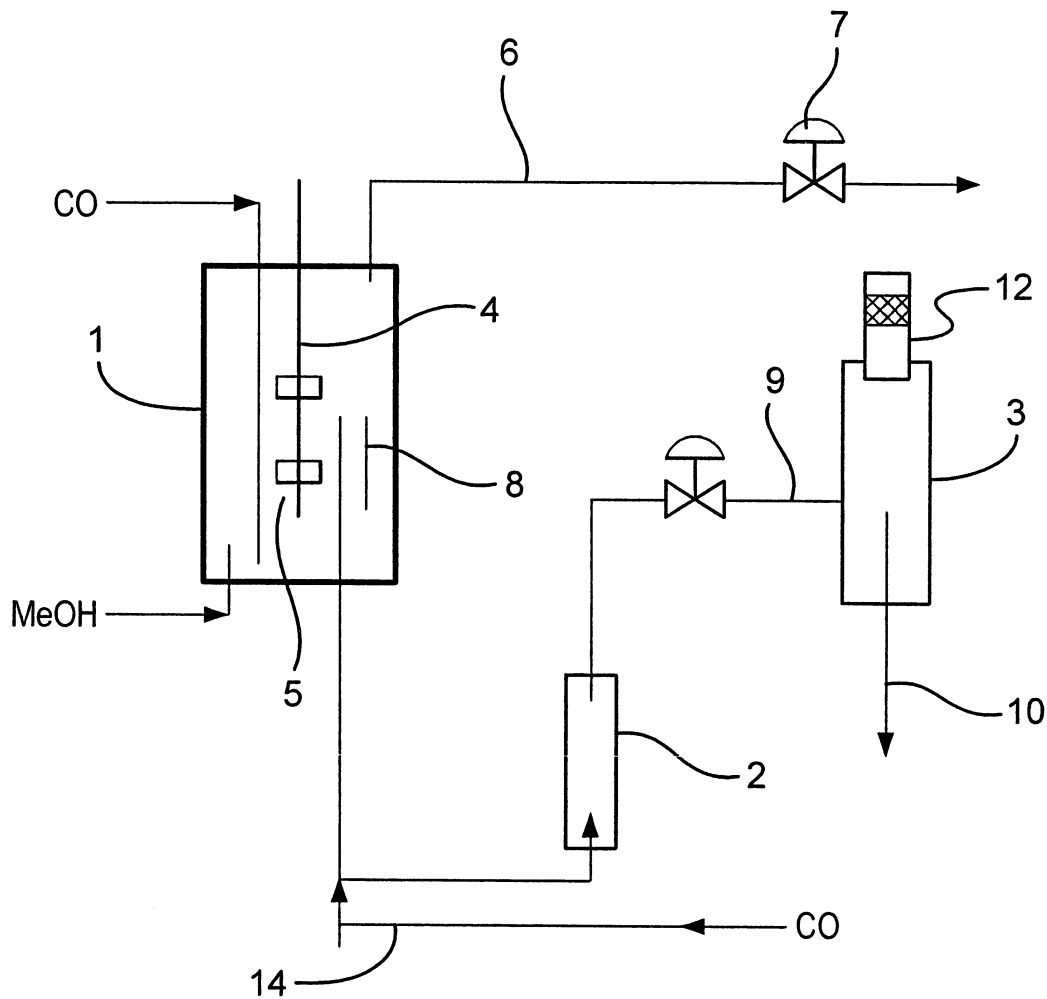
- (e)使該液體餾份自該閃式分離階段循環至該羰基化反應器。
- 3.如申請專利範圍第1或2項所述之方法，其中，促進劑：鉍之莫耳比例係[大於2至15]：1之範圍。
- 5 4.如申請專利範圍第1或2項所述之方法，其中，促進劑：鉍之莫耳比例係[大於2至5]：1之範圍。
- 5.如申請專利範圍第3項所述之方法，其中，促進劑：鉍之莫耳比例係[4至10]：1之範圍。
- 6.如申請專利範圍第3項所述之方法，其中，促進劑：鉍之莫耳比例係[6至12]：1之範圍。
- 10 7.如申請專利範圍第3或4項所述之方法，其中，該安定化之化合物：鉍之莫耳比例係[0.05至3]：1之範圍。
- 8.如申請專利範圍第7項所述之方法，其中，該安定化之化合物：鉍之莫耳比例係[0.05至1.5]：1之範圍。
- 15 9.如申請專利範圍第5或6項所述之方法，其中，該安定化之化合物：鉍之莫耳比例係[0.15至2.5]：1之範圍。
- 10.如申請專利範圍第9項所述之方法，其中，該安定化之化合物：鉍之莫耳比例係[0.15至2]：1之範圍。
- 11.如申請專利範圍第1至10項之任一項所述之方法，其中，該安定化之化合物係選自鹼金屬碘化物、鹼土金屬碘化物、能產生碘化物離子之鹼金屬鹽及能產生碘化物離子之鹼土金屬鹽所組成之族群。
- 20 12.如申請專利範圍第11項所述之方法，其中，該安定化之化合物係鹼金屬碘化物或能產生碘化物離子之鹼金屬鹽。

- 13.如申請專利範圍第12項所述之方法，其中，該安定化之化合物係選自碘化鋰、乙酸鋰、碘化鈉及乙酸鈉。
- 14.如申請專利範圍第1至13項之任一項所述之方法，其中，該安定化之化合物係被直接引入該反應區域內或被間接引入該反應區域內。
- 15.如申請專利範圍第14項所述之方法，其中，該安定化之化合物係經由循環流體引至該反應區域內。
- 16.如申請專利範圍第15項所述之方法，其中，該循環流體係催化劑循環流體。
- 17.一種使用選自鹼金屬碘化物、鹼土金屬碘化物、能產生I⁻之金屬錯合物、能產生I⁻之鹽及其二或更多者之混合物所組成族群之化合物之方法，其係於含有包含銦羰基化反應催化劑、甲基碘化物共催化劑、有限濃度之水、乙酸、乙酸甲酯及至少一選自鈦、鐵及鎳之促進劑之液體反應組成物之羰基化反應區域內以一氧化碳使甲醇及/或其反應衍生物進行羰基化反應而製造乙酸之方法中，使催化劑及/或促進劑於一氧化碳降低量下安定化。
- 18.如申請專利範圍第17項所述之使用方法，其中，安定化之化合物對銦之莫耳比例係[大於0至5]:1之範圍。
- 19.一種使用選自鹼金屬碘化物、鹼土金屬碘化物、能產生I⁻之金屬錯合物、能產生I⁻之鹽及其二或更多者之混合物所組成族群之化合物之使催化劑系統沈澱物溶解之方法，該催化劑系統沈澱物包含銦及/或至少一選自鈦、鐵及鎳之促進劑，且已於含有包含銦羰基化反應催化劑、甲基碘化物共

催化劑、有限濃度之水、乙酸、乙酸甲酯及至少一選自鈦、鐵及鉻之促進劑之液體反應組成物之羰基化反應區域內以一氧化碳使甲醇及/或其反應衍生物進行羰基化反應而製造乙酸之方法中之降低一氧化碳量下形成。

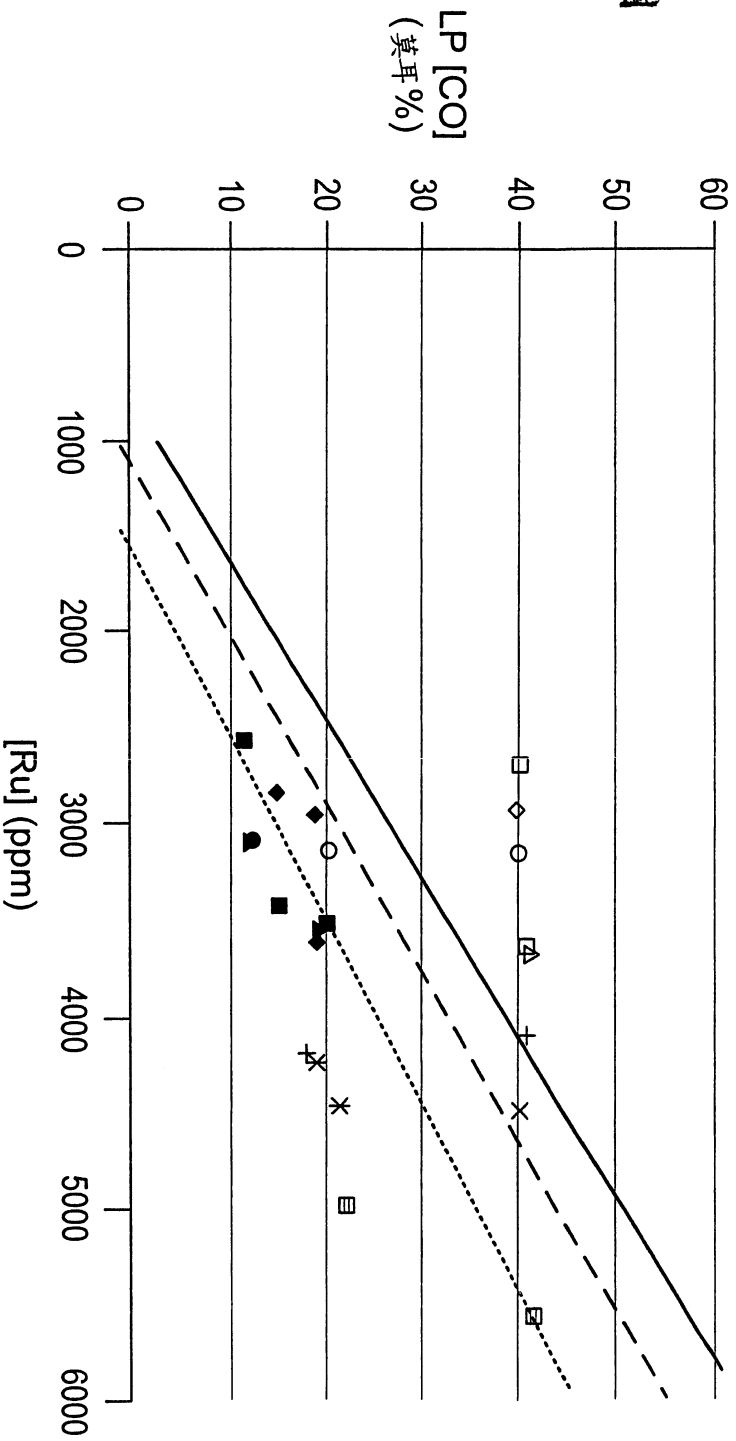
- 5 20.如申請專利範圍第19項所述之使用方法，其中該催化劑系統沈澱物係於第二反應區域及/或於乙酸產物回收區段內形成。

92114039



第 1 圖

第 2 圖



註解：

□ 無添加之碘化物，無結垢	▲ 550ppm 添加之碘化物，結垢	+	2500ppm 添加之碘化物，無結垢
■ 無添加之碘化物，結垢	○ 750ppm 添加之碘化物，無結垢	目	2850ppm 添加之碘化物，無結垢
◇ 400ppm 添加之碘化物，無結垢	● 750ppm 添加之碘化物，結垢	—	無添加之碘化物
◆ 400ppm 添加之碘化物，結垢	× 1050ppm 添加之碘化物，無結垢	— —	500ppm 添加之碘化物
△ 550ppm 添加之碘化物，無結垢	* 1050ppm 添加之碘化物，結垢	1000ppm 添加之碘化物

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (1) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

- 1.....主要反應器
- 2.....次要反應器
- 3.....閃式槽
- 4.....攪拌器/推進器
- 5.....注射器
- 6.....管線
- 7.....閥
- 8.....靜井
- 9.....管線
- 10.....管線
- 12.....除霧器
- 14.....管線

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)