

公告本

397816

397816

申請日期	86. 04. 12
案 號	86104724
類 別	07C5/12, 61/36

A4

C4

(以上各欄由本局填註)

Int. Cl⁶

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	異構化甲酸甲酯以製備乙酸及/或乙酸甲酯之方法
	英 文	METHOD FOR PREPARING ACETIC ACID AND/OR METHYL ACETATE BY ISOMERISATION OF METHYL FORAMTE
二、發明 創作人	姓 名	1. 卡爾 帕托斯 2. 羅伯 皮朗 3. 丹尼爾 席巴特
	國 籍	1. 法國 2. 法國 3. 法國
	住、居所	1. 法國里昂市朱利朱塞拉德大道2號 2. 法國查利市彼柯里爾區 3. 法國比爾瑞市查提歐艾特大道13號
三、申請人	姓 名 (名稱)	法商柏帝艾斯提格公司
	國 籍	法國
	住、居所 (事務所)	法國巴黎市第凡斯瑟迪克斯
	代 表 人 姓 名	丹尼爾·席巴特

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權
法 1996.03.27. 9603781

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

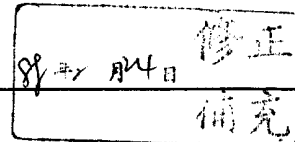
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製



五、發明說明 (5)

式Q可為氫， NR_4 或 PR_4 ，R係選自氫或者羰基。

此等觸媒可以任何技藝人士已知之方法獲得，是以，EP 657 386及WO 95/17963可用以製備適合實施本發明之以鉍為主的觸媒溶液。

應注意的是，本發明之反應可於包含除了鉍以外另包含一或多種其餘選自第III族之金屬的觸媒系統存在下進行，尤其，該反應可於相關於銻及鉍、或相關於釷及鉍、甚至以此三種金屬為主之觸媒系統之存在下進行。

若此等變數係可修飾者，則鉍與其他相關金屬之莫耳比尤佳係介於1/10及10/1之間，較佳地，係大於1/1。

如先前所提過者，本發明之異構化係於水及溶劑之存在下進行。

關於溶劑，其可包含一或多種羧酸，以及其餘本發明中所指之共溶劑，尤其是，該溶劑係為選自於羧酸，根據本發明中之尤佳具體實施例，該羧酸係選自於具有2至10個碳原子之脂肪酸，尤其係具有2至5個碳原子者，根據本發明中之特佳具體實施例，該羧酸係乙酸。本發明之內容不應遺漏使用上述酸類之混合物。

本發明之反應進一步係於甲酸之存在下進行，其係存在於介質中，且通常係計入羧酸類中，甲酸亦為本發明中溶劑成員之一。

當然，本發明之內容不應遺漏使用於反應條件下為惰性者之額外溶劑，此等類型之溶劑，舉例而言，為酯類，醚類，酮類，醯胺，硫氧化物，或甚至烴類。較佳之共溶劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

後

五、發明說明(1)

本發明目的之一，在於利用甲酸甲酯之異構化，以進行乙酸及/或乙酸甲酯之製備。

許多製備乙酸之途徑係工業中已知且習用者，其中，包括甲醇之羰基化反應，此等羰基化反應顯然地可於液相中，於成分之一的一氧化碳壓力下，以及一種包含以銻及/或鉍為主的化合物及一種碘化促進劑之勻相觸媒系統之存在下進行。

另一種途徑，係為在以銻或鉍為主的觸媒之存在下所進行之甲酸甲酯之異構化反應。

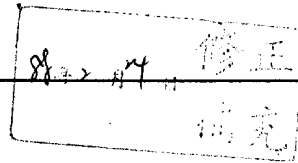
在以鉍催化之異構化方法中，其反應係於選自羧酸、尤其係可衍生酸者、之溶劑中進行，進一步而言，該反應係於含氮氛團中進行，事實上，技藝人士已注意到，於反應期間，一氧化碳並不會帶來任何特定之優點，且有可能為該異構化反應之特定抑制因素，因其係有利於側反應之進行。應注意的是，此等行為完全異於當觸媒系統係以銻為主之情況，在此等例子中，一氧化碳之存在主要係以維持金屬於勻相中。此種確實令人感興趣之方法，卻未曾引起工業界真正之興趣，因其中所描述之方法並不夠有效，事實上，其製酸及/或製酯之反應速率僅在2莫耳/小時之等級。

為改良上述方法之結果，現已構思出利用於磺酸類，例如對甲苯磺酸，等強酸之存在下，進行異構化反應。於本發明方法之反應條件中，反應係使用相當量之甲酸甲酯以進行異構化，其通常亦用作反應之溶劑。此等改良可有利

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂



五、發明說明 (8)

進言之，根據本發明之較佳具體實施例，反應混合物所存在之游離羧酸量，係大於該混合物重之25%，因此，反應混合物之全部組份可達反應混合物重之100%，尤其是，游離羧酸之量係大於該混合物重之30%，更佳係大於該反應介質重之40%。

在存在共溶劑之情況下，較佳係為甲酸乙酯，其重量含量較佳係低於或等於乙酸者。

應注意的是，甲酸/甲酸乙酯之莫耳比於反應條件下可為不同於1之情況，即，大於或者少於此值，該反應明顯地可於莫耳比等於1之情況下進行。

通常，反應混合物中之鉍總濃度係介於0.1至100 mmol/l之間，較佳係介於1及25 mmol/l之間。

本發明標的之異構化反應，較佳係含量低於2,000 ppm的腐蝕性金屬之存在下進行，該腐蝕性金屬特別是指鐵，鎳，鉻，鉬。反應混合物中之腐蝕性金屬含量，係以技藝熟悉人士已知之方法維持，舉例而言，選擇性沈澱，液相液相萃取，通過離子交換樹脂等。

該反應通常係於介於150及250°C間之溫度下進行，尤特別者，反應溫度係介於175及210°C之間，較佳地，係介於175及200°C之間。

反應進行之總壓力，通常係大於大氣壓，尤特別者，其係低於約 $100 \cdot 10^5$ Pa，較佳係低於或等於在 $50 \cdot 10^5$ Pa。壓力係以絕對帕斯卡(Pascals)表之，且係於加熱中測量，即，於反應溫度之條件下測量。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(2)

於改進反應之活性，然其卻無法避免必須使用另一種化合物此缺點，因而並無法簡化該方法。

再者，極有可能該酸會於反應介質之條件下降解。

本發明之助益，在於構思出一種利用甲酸甲酯之異構化以轉化成乙酸及/或乙酸甲酯之方法，其生產力相對於上述之兩種異構化變因者係已改良，且並不需使用另一種化合物。

再者，本發明之方法相當有選擇性。

此等及其他目標已於本發明中達成，本發明之目的即為進行乙酸及/或乙酸甲酯之製備，其係於水，溶劑，以及一種包含至少一種鹵化促進劑及至少一種以鉍為主的化合物之觸媒系統之存在下，進行甲酸甲酯之反應，本發明方法之特徵在於，反應期間，一氧化碳分壓係維持於 $0.1 \cdot 10^5$ Pa及 $20 \cdot 10^5$ Pa之間，以及，甲酸甲酯之量係維持於反應混合物重之20%以下。

與習知技藝所推定者完全相反，本發明中現注意到，一氧化碳之存在對於鉍存在下之酯類異構化反應係屬必須。

此外，本反應之另一項重要特徵，係進行反應之甲酸甲酯用量必須維持於最多20%，以獲得最佳之生產力。

正因如此，此兩項特徵之合併，已使得首先描述的方法之生產力，僅藉由將反應期間一氧化碳之分壓以及酯類之濃度維持於所描述之區間，而增加10倍。此外，經發現，於低溫下，本發明所描述之方法，具有與包含強酸之改良方法者相同之反應速率，然卻比其具有較佳之生產力，就

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (3)

量而言大了許多。

爲更明確化，首先應描述試劑之本質。

據此，該反應係以甲酸甲酯進行。

本發明方法係於一種包含至少一種鹵化促進劑及至少一種以鉍爲主的化合物之觸媒系統之存在下進行。

代表觸媒系統成分之一的鹵化促進劑，較佳係選自碘化合物。

該鹵化促進劑可爲碘之形式，單獨存在或與其他成分合併之，例如，氫， C_1 - C_{10} 烷基， C_1 - C_{10} 鹵基， C_6 - C_{10} 芳基，甚至鹼金屬碘化物或金屬碘化物，例如過渡金屬碘化物，或者第 IIIB 欄金屬之碘化物(根據 la Societe Chimique do France-No.1-1996 補充公告中所定之週期表元素分類)。

應注意的是，鹵化促進劑可由上述數種促進劑之混合物所構成。

本發明之內容不應當遺漏鹵化促進劑另添加適當先質之同時製備。

適用於本發明中之鹵化促進劑的例子爲：碘，氫碘酸，甲基碘，乙基碘，1,1-二碘乙烷，乙醯碘，碘化鋁，碘化鉻，碘化鉀，上述係特別值得提及者，然並不限定於此。

根據本發明中之尤佳具體實施例，所使用之鹵化促進劑係包含氫或 C_1 - C_{10} 烷基，較佳地，該鹵化促進劑係包含碘及甲基。

本發明方法中所使用的觸媒之第二成分，係由至少一種

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

衣

訂

五、發明說明 (4)

以銱為主之化合物構成。

首先，本發明之反應尤佳係於勻相觸媒之存在下進行，換句話說，此點明了該以銱為主之化合物明顯地係以溶於反應混合物中之形式存在，應注意的是，一部份的以銱為主之化合物以不溶於反應混合物中之形式存在，對反應之進行並不構成主要之困難。

所有於反應進行之條件中可溶或者可被溶解於反應介質中之銱化合物皆可使用，例如，但不限於，金屬銱，其鹽類，其氧化物，甚至其共配位之錯合物，皆適用於本發明之實施中。

以簡單之銱鹽類而言，銱鹵化物係習用者，鹵素最佳係選自氯，溴及碘，最後者係較佳者，因此，例如 IrI_3 ， IrBr_3 ， IrCl_3 ， $\text{IrI}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ， IrI_4 ， $\text{IrBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，皆可用於本發明之實施中。

選自 IrO_2 ， $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 之氧化物一樣係常用於本發明方法中者。

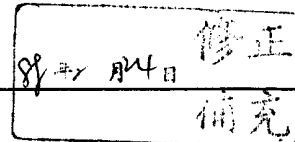
關於可溶性的銱之共配位錯合物，最常用者係彼等具有選自一氧化碳，或者一氧化碳/鹵素摻合物之配位子者，鹵素係選自氯，溴及最佳為碘，不過，並不排除其配位子係選自，例如，有機硫化物及有機氮化物，之可溶性銱錯合物。

於技藝人士最熟悉可用以實施本發明之共配位錯合物中，特別值得提及者係 $\text{IrI}_4(\text{CO})_{12}$ ， $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2^-\text{Q}^+$ ， $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2^-\text{Q}^+$ ， $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}_2^-\text{Q}^+$ ，然並不限定於此，其中

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

衣

訂



五、發明說明 (5)

式Q可為氫， NR_4 或 PR_4 ，R係選自氫或者羰基。

此等觸媒可以任何技藝人士已知之方法獲得，是以，EP 657 386及WO 95/17963可用以製備適合實施本發明之以鉍為主的觸媒溶液。

應注意的是，本發明之反應可於包含除了鉍以外另包含一或多種其餘選自第III族之金屬的觸媒系統存在下進行，尤其，該反應可於相關於銻及鉍、或相關於釷及鉍、甚至以此三種金屬為主之觸媒系統之存在下進行。

若此等變數係可修飾者，則鉍與其他相關金屬之莫耳比尤佳係介於1/10及10/1之間，較佳地，係大於1/1。

如先前所提過者，本發明之異構化係於水及溶劑之存在下進行。

關於溶劑，其可包含一或多種羧酸，以及其餘本發明中所指之共溶劑，尤其是，該溶劑係為選自於羧酸，根據本發明中之尤佳具體實施例，該羧酸係選自於具有2至10個碳原子之脂肪酸，尤其係具有2至5個碳原子者，根據本發明中之特佳具體實施例，該羧酸係乙酸。本發明之內容不應遺漏使用上述酸類之混合物。

本發明之反應進一步係於甲酸之存在下進行，其係存在於介質中，且通常係計入羧酸類中，甲酸亦為本發明中溶劑成員之一。

當然，本發明之內容不應遺漏使用於反應條件下為惰性者之額外溶劑，此等類型之溶劑，舉例而言，為酯類，醚類，酮類，醯胺，硫氧化物，或甚至烴類。較佳之共溶劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

後

五、發明說明 (6)

係為甲酸乙酯。

若使用共溶劑，則羧酸之用量較佳係大於共溶劑者。

本發明方法因此係由在反應期間維持特定之一氧化碳分壓及特定之甲酸甲酯濃度而成。

因此，一氧化碳分壓係維持於 $0.1 \cdot 10^5$ Pa及 $20 \cdot 10^5$ Pa之間。

壓力係以絕對帕斯卡(Pascals)表之，且係於加熱中測量，即，於反應溫度之條件下測量。

根據本發明之尤佳實施例，一氧化碳分壓係維持於 $0.5 \cdot 10^5$ Pa之上，較佳係在 10^5 Pa之上。

該一氧化碳分壓較有利係維持於低於 $15 \cdot 10^5$ Pa，尤其係低於 $10 \cdot 10^5$ Pa。

本發明第二項重要特徵為，甲酸甲酯之量係維持於反應混合物重之20%以下。

較佳地，上面描述之酯類成分並不超過反應介質重之10%，根據本發明之一項較佳具體實施例，甲酸甲酯之含量係不超過反應混合物重之5%。

當反應係連續進行時，上述之特徵較佳係於全部反應過程中維持成常數，應注意的是，一氧化碳之分壓於反應過程中係會變動，但截至目前為止，皆係維持於上述範圍之中。

當反應係不連續進行時，甲酸甲酯之含量係維持於低於上述所指出之值，因為酯類於反應中會消耗掉，至於一氧化碳之分壓，其可維持成或不維持成常數，只要其係落於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明(7)

上述範圍中即可。

前述中所澄清之兩項特徵，對於獲得其中生產力已獲致相當改良的方法而言極為重要。

本發明之異構化方法係於水之存在下進行，尤其，以相關於反應混合物重表示之水量，係介於0(排除0)及5%之間，較佳地，該含量係介於0(排除0)及2重量%之間。

應注意的是，水於本發明方法中亦扮演相當重要之角色，其參與維持觸媒於溶液中，尤其是於之後將討論的混合物之部分蒸發區(閃光區)中，其亦有用於限制習知方法於無水條件下進行之側反應。

此外，於反應期間，鹵化促進劑之用量較佳係佔反應混合物重之0.1及20重量%之間，較佳地，鹵化促進劑之用量較佳係佔反應混合物重之1及15重量%之間。

應注意的是，上述所指出之促進劑用量僅係作為指標，事實上，技藝熟悉人士衡量兩者得失應皆可獲致此化合物之最大功效，其一方面對化合物之活性以及安定性有良好功效，而另一方面，對循環此化合物時之相關經濟考量及成本亦可平衡。

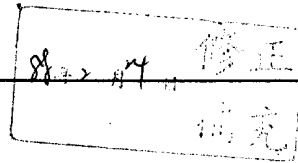
剩下補滿100%之部分係由反應溶劑所構成，尤其，後者係包含衍生酸者，視需要地為衍生酯者，以及甲酸。

根據本發明之一項特定之變化，反應介質中所存在之甲酸量，係保持於低於反應混合物重之15%以下，較佳地，係保持於低於12%以下，尤佳地，係保持於低於10%以下。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂



五、發明說明 (8)

進言之，根據本發明之較佳具體實施例，反應混合物所存在之游離羧酸量，係大於該混合物重之25%，因此，反應混合物之全部組份可達反應混合物重之100%，尤其是，游離羧酸之量係大於該混合物重之30%，更佳係大於該反應介質重之40%。

在存在共溶劑之情況下，較佳係為甲酸乙酯，其重量含量較佳係低於或等於乙酸者。

應注意的是，甲酸/甲酸乙酯之莫耳比於反應條件下可為不同於1之情況，即，大於或者少於此值，該反應明顯地可於莫耳比等於1之情況下進行。

通常，反應混合物中之鉍總濃度係介於0.1至100 mmol/l之間，較佳係介於1及25 mmol/l之間。

本發明標的之異構化反應，較佳係含量低於2,000 ppm的腐蝕性金屬之存在下進行，該腐蝕性金屬特別是指鐵，鎳，鉻，鉬。反應混合物中之腐蝕性金屬含量，係以技藝熟悉人士已知之方法維持，舉例而言，選擇性沈澱，液相液相萃取，通過離子交換樹脂等。

該反應通常係於介於150及250°C間之溫度下進行，尤特別者，反應溫度係介於175及210°C之間，較佳地，係介於175及200°C之間。

反應進行之總壓力，通常係大於大氣壓，尤特別者，其係低於約 $100 \cdot 10^5$ Pa，較佳係低於或等於在 $50 \cdot 10^5$ Pa。壓力係以絕對帕斯卡(Pascals)表之，且係於加熱中測量，即，於反應溫度之條件下測量。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 (9)

該反應係於可抵抗介質所產生的腐蝕性之儀器中進行，因此，Hastelloy® C或B型之鎢或者合金，係特別常使用於進行本發明方法之條件中。

在反應開始期間，將各種成分置入適當反應器中，反應器上須裝置攪拌器，以確使反應介質保持良好均勻性，應注意的是，若反應器上較佳地包含一攪拌反應介質之機械性攪拌器，則操作時不應排除使用此等裝置，因其可藉由將一氧化碳之導入反應器中，而使混合物均質化。

應注意的是，反應一般係於活塞式之反應器中進行。

數個具有攪拌器以及活塞之反應器的組合當然亦可使用。

離開反應器之反應混合物，係以適當之方法處理，以分離其中明顯含有觸媒之反應混合物產物。

為達此目的，以及於反應係連續進行之情況下，可使用習知之技術，例如，將混合物以某種方法留持於原狀，以造成之後的部分汽化作用，此操作通常藉由使用可將混合物留持於原狀之閥而進行，之後，混合物係經導入於分離器中(習知之閃光分離器)。此步驟係發生於，較佳係非於，加熱之情況下，即，於絕熱之狀態下。

根據本發明之一項變化，部分汽化區中之水含量，係為非汽化部分而維持，其值係為相對於非汽化部分重之0.5重量%，若需要，此可藉由將水注入於該部分汽化區中而發生，即，注入於閃光分離器中。

該汽化部分，其包含乙酸及/或乙酸甲酯，可置於與之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

衣

訂

五、發明說明 (10)

接觸處，並於與閃光分離器之上部中，經由來自之後的純化裝置中的液體而清洗。

一旦離開閃光分離器後，全部或部分之顯然包含殘留於溶液中之觸媒的非汽化部分，較佳係經循環至反應器中，一般係藉由使用幫浦等裝置。

該包含所產生的乙酸及/或乙酸甲酯之汽化部分，接著係送入通常包含各種蒸餾管之純化區中。

根據本發明之一項變化，輸送管係與之接觸，且可經由來自純化裝置中的液體，而於第一蒸餾管中進行清洗。

根據本發明之一項變化，反應混合物當離開反應器之後，可直接送入純化區之第一蒸餾管中。

純化區中之各種分離物質流，可再循環至反應器中或者個別處理。

本方法所得之乙酸或乙酸甲酯，與業界公知及技藝人事所已知者相比，係毋需純化作用卻已達可販賣之品質。

一氧化碳之導入，可直接發生於反應器中，但亦可發生於非汽化液體餾分之循環區中，因此，一氧化碳於反應混合物之汽化區中便不會直接除氣化，為達此目的，根據後者可能性之一氧化碳之導入，尤其可於反應混合物經幫浦循環之後進行。

具體但非以限制之本發明實例現描述如下。

實例

首先，觸媒溶液係如下法製備：

於高壓釜中導入：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

五、發明說明 (11)

-105克之碘化鉍，

-90克之氫碘酸，57%之水溶液，

-910克之乙酸。

將高壓釜接著加壓至 $50 \cdot 10^5$ Pa (50 Bar) 之一氧化碳壓力。

溫度係提升至 150°C 。

反應時間係4小時。

接著，將高壓釜除去壓力，然後將反應中間體冷卻。

得到紅色之溶液，將之傾倒以得到觸媒溶液。

異構化反應係如下法進行：

於高壓釜中，將Hastelloy®或B2連續地加入於如上所製備的鉍於乙酸中之溶液中，並置入乙酸，甲基碘，甲酸甲酯及水。

一氧化碳分壓係維持恆定於 $6 \cdot 10^5$ Pa (6 Bar)。

反應物中留存之總壓係為 $25 \cdot 10^5$ Pa (25 Bar)。

溫度係維持於 $190^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

穩定狀況下之反應中間體組合物如下：

水：	0.20%
甲酸乙酯：	7.8%
甲基碘：	12%
甲酸：	3.7%
甲酸甲酯：	0.72%
鉍之濃度：	3,080%
乙酸：	加至100%

五、發明說明 (12)

反應混合物之組合物，以重量計，準確度為2%，係以氣相層析法測得。

異構化速率之計算，係在一段30及60分鐘之時間內，於穩定狀態下，相對於同一時間內由反應物中流出之化合物流速，由反應器流出之所得液體，經冷卻至環境溫度，並予收集，計算其所耗費之時間而得。

得到25 mol/h.l.之形成乙酸的異構化速率，乙酸之形式係為酸及甲酸乙酯。

此兩種製品之比例如下：75%之乙酸及25%之甲酸乙酯。

反應混合物之分析中所偵測出之僅有化合物為：甲基碘，甲酸，甲酸甲酯，甲酸乙酯，水及乙酸。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：

異構化甲酸甲酯以製備乙酸及/或乙酸甲酯之方法)

本發明目的之一，係藉由異構化甲酸甲酯以進行乙酸及/或乙酸甲酯之製備。

本發明方法係於甲酸甲酯，水，溶劑，以及一種包含至少一種鹵化促進劑及至少一種以鉱為主的化合物之觸媒系統之存在下進行。本發明方法之特徵在於，反應期間，一氧化碳分壓係維持於 $0.1 \cdot 10^5$ Pa 及 $20 \cdot 10^5$ Pa 之間，以及，甲酸甲酯之量係維持於反應混合物重之20%以下。

英文發明摘要(發明之名稱： METHOD FOR PREPARING ACETIC ACID AND/OR METHYL ACETATE BY ISOMERISATION OF METHYL FORMATE)

An object of the present invention is the preparation of acetic acid and/or methyl acetate by carrying out an isomerisation reaction of methyl formate.

The method is carried out in the presence of methyl formate, water, a solvent and a catalytic system which comprises at least one halogenated promoter and at least one iridium-based compound. The characteristic of the method is that a partial carbon monoxide pressure is maintained between $0.1 \cdot 10^5$ Pa and $20 \cdot 10^5$ Pa during the reaction, and in that an amount of methyl formate is maintained below 20% by weight of the reaction mixture.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

397816

1. 一種製備乙酸及/或乙酸甲酯之方法，其係藉由在水，溶劑，以及一種包含至少一種碘化促進劑及至少一種以鉍為主的化合物之觸媒系統之存在下，進行甲酸甲酯之反應，其特徵在於一氧化碳分壓係維持於介於 $0.1 \cdot 10^5$ Pa及 $20 \cdot 10^5$ Pa之間，以及，甲酸甲酯之量係維持於反應混合物重之20%以下。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其特徵為該反應係於一氧化碳分壓維持於 $0.5 \cdot 10^5$ Pa與 $15 \cdot 10^5$ Pa間下進行。
3. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵為該反應係於一氧化碳分壓維持於低於或等於 $10 \cdot 10^5$ Pa下進行。
4. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵為該反應係於甲酸甲酯之量維持於低於反應混合物重之10重量%下進行。
5. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵為該反應係於甲酸甲酯之量維持於低於反應混合物重之5重量%下進行。
6. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵為該反應係於水量維持於佔反應混合物重之介於0(排除0)及5重量%之間進行。
7. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵為該反應係於水量維持於佔反應混合物重之介於0(排除0)及2重量%之間。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

397816

1. 一種製備乙酸及/或乙酸甲酯之方法，其係藉由在水，溶劑，以及一種包含至少一種碘化促進劑及至少一種以鉍為主的化合物之觸媒系統之存在下，進行甲酸甲酯之反應，其特徵在於一氧化碳分壓係維持於介於 $0.1 \cdot 10^5$ Pa及 $20 \cdot 10^5$ Pa之間，以及，甲酸甲酯之量係維持於反應混合物重之20%以下。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其特徵為該反應係於一氧化碳分壓維持於 $0.5 \cdot 10^5$ Pa與 $15 \cdot 10^5$ Pa間下進行。
3. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵為該反應係於一氧化碳分壓維持於低於或等於 $10 \cdot 10^5$ Pa下進行。
4. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵為該反應係於甲酸甲酯之量維持於低於反應混合物重之10重量%下進行。
5. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵為該反應係於甲酸甲酯之量維持於低於反應混合物重之5重量%下進行。
6. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵為該反應係於水量維持於佔反應混合物重之介於0(排除0)及5重量%之間進行。
7. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵為該反應係於水量維持於佔反應混合物重之介於0(排除0)及2重量%之間。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

8. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵為該反應係於鹵化促進劑之用量維持於佔反應混合物重之0.1及20重量%之間進行。
9. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵為該反應係於選自具有2到10個碳原子之脂肪羧酸之溶劑的存在下進行。
10. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵為該反應係於甲酸含量低於反應混合物重之15重量%之存在下進行。
11. 根據申請專利範圍第10項之方法，其特徵為該甲酸之含量係維持於低於反應混合物重之10重量%。
12. 根據申請專利範圍第9項之方法，其特徵為反應混合物中所存在之游離羧酸量，係大於該混合物重之25%，因此，反應混合物之全部組份可達反應混合物重之100%。
13. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵為該反應係於為甲酸乙酯之共溶劑的存在下進行。
14. 根據申請專利範圍第13項之方法，其特徵為該共溶劑的重量含量係低於或者等於乙酸者。
15. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵為該反應係於選自碘化合物或此等化合物的先質之鹵化促進劑之存在下進行。
16. 根據申請專利範圍第1或2項之方法，其特徵為該反應係連續進行。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂