

本案已向

國(地區)申請專利

美國 US

申請日期

2000/03/31 09/540,124

案號

主張優先權

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



五、發明說明 (1)

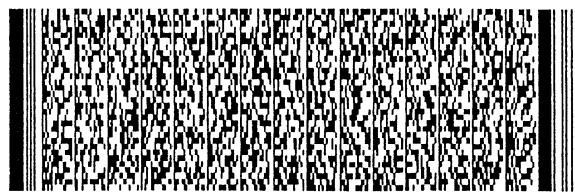
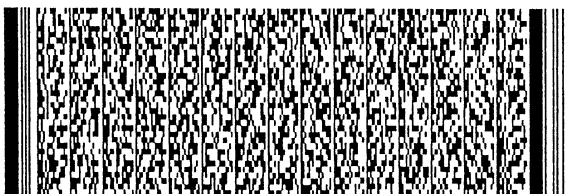
技術領域

本發明係一般性地關於醋酸的製造，並且更特定為用於甲醇羰基化製程之催化組合物，包括均相銨催化劑及乙烯基吡啶聚合物。

背景技藝

聚合物已知在用於將甲醇羰基化來製造醋酸的催化系統中為有用的。通常，在此藝中聚合物被建議做為催化劑的載體。在頒發給斯格特斯(Scates)等人之美國專利5,466,874號中揭示一種聚合羰基化催化劑系統，用於甲醇之羰基化來製造醋酸、醋酸酐或兩者，包括含有四氫吡喀酮側基的聚合物載體，其支撐銨物種。也見頒發給斯格特斯(Scates)等人之美國專利5,281,359號。

頒發給優內達(Yoneda)等人之美國專利5,334,755號中揭示一種用來從甲醇生產醋酸的方法，其中液態系統與經支撐之銨催化劑接觸，在從140-250℃的溫度及15-60公斤/平方公分重力加速度(G)下，以一氧化碳的分壓7-30公斤/平方公分來產生醋酸，同時維持(a)溶液中的水濃度在0.5-10重量%的範圍及(b)其中定義之羰基化程度 C_{η} 為0.15或更高。經支撐之催化劑如實例1之9-10列中所述地製備，其中交聯的聚乙烯基吡啶/二乙烯基苯共聚物樹脂與不同催化劑組份被浸於甲醇中，並且不同的組份被加熱到相當高的溫度。在溶液與一氧化碳接觸之後，所得之催化劑被混合到包括甲基碘、甲醇及醋酸的反應物溶液中，以製造醋酸。

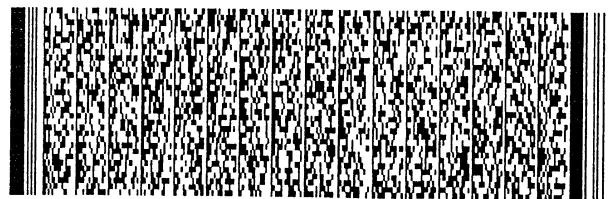
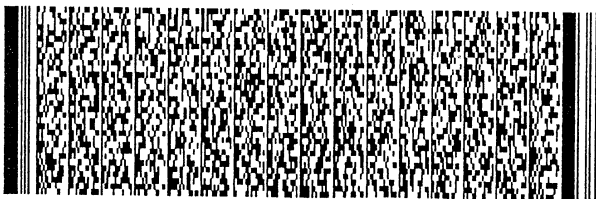


五、發明說明 (2)

頒發給米那米(Minami)等人之美國專利5,364,963號中敘述一種銻催化劑，支撐在乙烯基吡啶樹脂上，用來製造醋酸。該銻是支撐在交聯的吡啶樹脂上，其中乙烯基吡啶樹脂具有交聯程度30-60%，孔徑洞體積為0.1-0.4毫升/克並且平均孔徑直徑20-100毫微米。該催化劑的製備是將含吡啶環的樹脂與含銻離子的水溶液接觸，並然後將所得之帶銻離子的樹脂與在有機溶液中的一氧化碳及烷基碘接觸，以轉化銻離子成為鍵結到樹脂上的銻錯合物。醋酸的產生是在烷基碘的存在下，於140-250℃的溫度及一氧化碳的分壓7-30公斤/平方公分下將一氧化碳與甲醇反應。也見歐洲專利出版0567,331號、日本公開號5-306254、日本公開號5-306253及日本公開號6-285364。

頒發給瑪司通(Marston)等人之美國專利5,155,261號中揭示一種經改良方法之孟山都(Monsanto)類的醋酸製備製程及一種達成彼之經支撐的異相催化劑。該方法包含在甲基碘及包含具有不溶性聚合物的催化劑存在下，將甲醇與一氧化碳在壓力約65-80巴(Bar)及170-200℃的溫度下反應，該不溶性聚合物具有游離側基鹼、N-氧化物、或支撐佔聚合物組份低於10重量百分比(以金屬表示)之銻物種負載的第四吡啶基團。

銻也被用做用於甲醇催化性羰基化成醋酸之均相系統中的主要催化金屬組份。在歐洲專利出版0 849 248號中，揭示一種在包含液態反應組合物的羰基反應器中，以一氧化碳將甲醇及/或其反應性衍生物羰基化的生產醋酸方

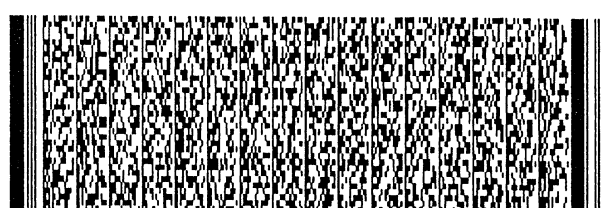
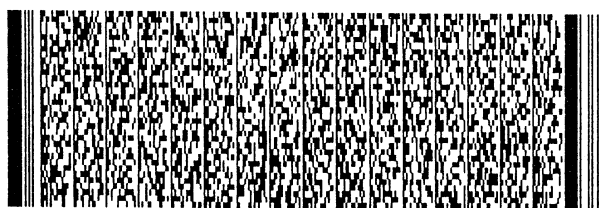


五、發明說明 (3)

法，該組合物包括一個銦羰基化催化劑、甲基碘共催化劑、有限濃度的水、醋酸、醋酸甲酯及至少一個促進劑，其中水的濃度是在或低於羰基化速率對水濃度之作圖中所發生的最大值，並且在液態反應組合物中使用一種共同促進劑，是選自鹼金屬碘化物、鹼土金屬碘化物、能夠產生 I^- 的金屬錯合物、能夠產生 I^- 的鹽類、及兩或多種的混合物。在EPA' 248出版品之第4頁上注意到：如鋰之共同促進劑必須較佳地在0.5至1.5:1的範圍使用。也就是，共同促進劑對銦的莫耳比率範圍是從0.5:1至1.5:1。聚合物也已經被報告用於這些系統中。

WIPO出版的世界專利 98/57918揭示一種生產醋酸的方法，使用乙烯基吡啶支撐第VIII族金屬催化劑。在一般具體實施例中，約9重量百分比之乙烯基吡啶被進料到羰基化反應器中，見實例1之第10頁。

不同的載體已特定地被建議用來支撐銦催化劑。在頒發給瑞波撒德(Ramprasad)等人之美國專利5,892,110號中揭示一種生產醋酸酐的方法，在烷基鹵化物及包含具有第四磷化氫側基之不可溶聚合物的異相雙功能催化劑存在下，以醋酸甲酯、一氧化碳及氫氣在升高溫度及壓力下反應，其中一些磷化氫基團是離子化地鍵結於陰離子第VIII族金屬錯合物，所餘的磷化氫基團是鍵結於碘上。US' 110專利在與較先前之方法對照之下，報告不需要加速劑(促進劑)來達成催化反應，並且產物是容易地以過濾與催化劑分離。該催化劑可再循環做連續的操作，而在活性上無損



五、發明說明 (5)

進行。促進劑的優越效果為以連續維持液壓態組合物不大於6.5重量%的水、1至35重量%的醋酸甲酯及4至20重量%的甲基碘來增進。注意在EPA' 406出版品第4頁28行及以下和後續，在銨系統中，如腐蝕性金屬、磷化氫或含氮化合物或配位基的離子污染物，會就地被四級化，必須在反應組合物中保持最小量，以避免對反應產生 I^- 的反效果。

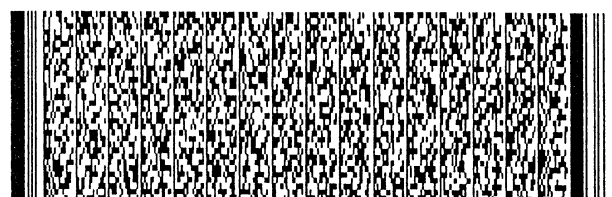
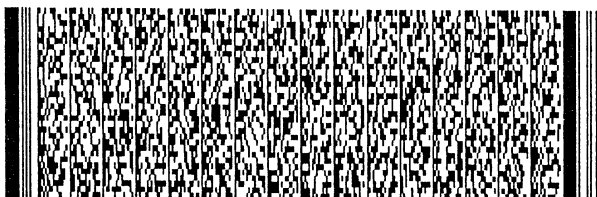
在前述參考中，聚合物使用的份量是相當高，以固定住催化劑金屬。已經發現：與習知技藝的教導正好相反，相當小量的吡啶聚合物在均相銨催化系統中為優越的。

本發明之摘要

未預期地並著實令人驚訝地發現：添加相當小量的吡啶聚合物到均相銨催化劑系統中，增進製造醋酸的羰基化速率。相當小量的或許低至0.01%或甚至更低、及高至約2重量百分比或許更取決於系統，顯出為有效的。均相銨系統已熟知並且可包括不同的促進劑及共同催化劑，將在此進一步敘述。在一般商業化羰基化製程中，甲醇及一氧化碳被用做進料。

本發明因此提供一個方向是甲醇及/或其反應性衍生物之被增進的銨催化羰基化，藉以提供一種催化組合物，包括：(a)從約100-6000百萬分之一部分(ppm)的銨；(b)從約1-70%的醋酸甲酯；(c)從約1-50%的甲基碘；(d)從約0.1-15%的水及(e)含吡啶環之不可溶的聚合物；其中不可溶之含吡啶環的聚合物對銨的重量比率是低於約10。

一般地，不可溶之含環聚合物對銨的重量比率是低於約



五、發明說明 (7)

到反應器之聚乙炔基吡啶重量百分比的作圖、以及固定在聚合物上的鉍對進料到反應器之聚乙炔基吡啶重量百分比的作圖(使用相同的橫座標及不同的縱座標)。

較佳具體實施例之敘述

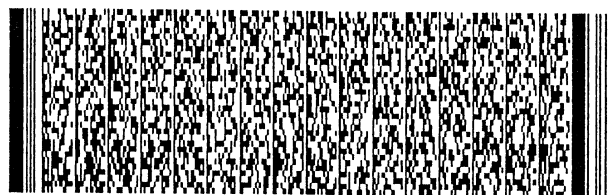
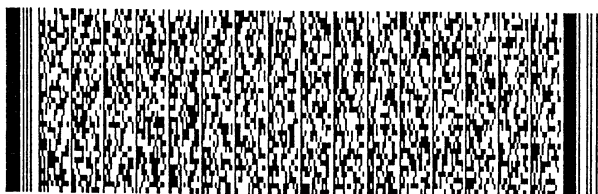
本發明一般性地指出甲醇及其反應性衍生物與一氧化碳的羰基化，在包含反應溶劑(一般為醋酸)、甲醇及/或其反應性衍生物、可溶的鉍催化劑、至少為有限濃度的水、及含吡啶環的不可溶聚合物及可選擇之包括鉍或鈦的促進劑的均相催化反應系統中。使用鉍催化劑之甲醇的羰基化為熟知的，並且通常在下列的美國專利中敘述：

5,942,460 ; 5,932,764 ; 5,883,295 ; 5,877,348 ;

5,877,347 及 5,696,284，其揭示在此併於此申請書為參考，以其整體來發表。添加相當小量的吡啶聚合物，令人驚訝地增進反應速率約40%或更多，將在此進一步敘述。

甲醇的適當反應性衍生物包括醋酸甲酯、二甲醚及甲基碘。甲醇及其反應性衍生物的混合物可在本發明之方法中用做反應物。較佳地，甲醇及/或醋酸甲酯被用做反應物。至少一些甲醇及/或其反應性衍生物會與醋酸產物或溶劑反應而轉化，並因此以醋酸甲酯存在於液態反應組合物中。在醋酸甲酯在液態反應組合物中的濃度適當範圍是約1至70重量%，較佳約2至50重量%，最佳約3至35重量%。

水可在液態反應組合物中就地形成，例如：藉著在甲醇反應物與醋酸產物之間的酯化反應。水可與液態反應組合物中之其他組份一起或分別被導入羰基化反應器中。水可



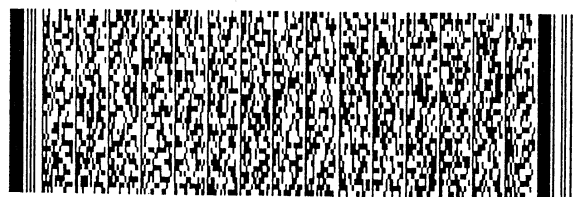
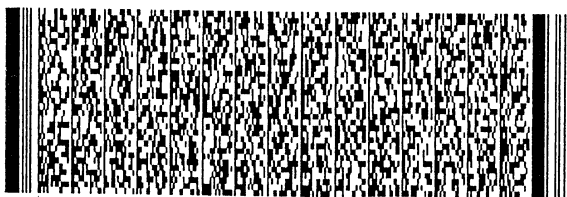
五、發明說明 (8)

與反應組合物中之其他組份分別自反應器中移除，並且可以控制量被循環，以維持在液態反應組合物中之水的濃度。較佳地，在液態反應組合物中的水濃度範圍是約0.1至15重量%，較佳約1至15重量%，最佳約1至10重量%。

在液態羧基化反應的銱催化劑可包括含銱的化合物，其可溶在液態反應組合物中。該銱催化劑可以任何適當的形式添加到羧基化反應的液態反應組合物中，其溶解於液態反應組合物中、或轉化成可溶的形式。適當之可添加液態反應組合物中的含銱化合物實例包括： IrCl_3 、 IrI_3 、 IrBr_3 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}]_2$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^- \text{H}^+$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2]^- \text{H}^+$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_4]^- \text{H}^+$ 、 $[\text{Ir}(\text{CH}_3)_2\text{I}_3(\text{CO})_2]^- \text{H}^+$ 、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{IrBr}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 、銱金屬、 Ir_2O_3 、 $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$ 、 $\text{Ir}(\text{acac})_3$ ，(acac)意指乙醯基acetinato；醋酸銱、 $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{OAc}]$ 、及六氯銱酸 $[\text{H}_2\text{IrCl}_6]$ 。較佳地，使用銱的無氯錯合物，如：醋酸銱、草酸銱及乙醯基醋酸銱。

在液態反應組合物中的銱催化劑濃度範圍是約100至6000重量ppm的銱，較佳是從約1000至約4000 ppm。

促進劑及共同促進劑可用做本發明之催化劑系統的一部份，如歐洲專利申請書出版0 849 248號所述，其揭示在此併於本文為參考。適當的促進劑是選自鈦、鐵、鎢、銻、鋅、鎘、銻、鎳及汞，並且更佳為選自鈦及鐵。鈦為最佳的促進劑。較佳地，促進劑存在的有效份量為高至其

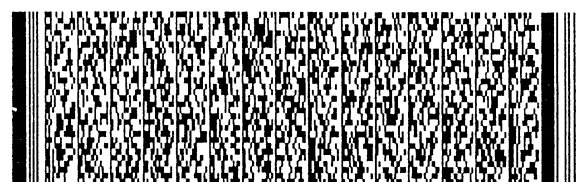
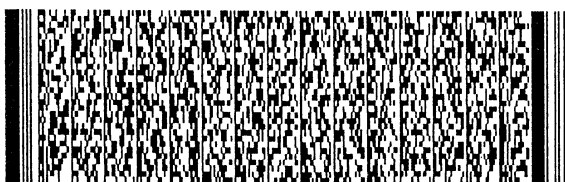


五、發明說明 (9)

在液態反應組合物及/或任何從醋酸回收階段循環到羰基化反應器之液態製程流中的溶解度限制。該促進劑適當存在於液態反應組合物中為促進劑對鉭的重量比率約[0.01至15]:1，較佳約[0.01至10]:1，更佳為[0.03至0.3]:1。適當的促進劑濃度是約100至15,000 ppm。

該促進劑可包含任何適當之含促進劑的金屬化合物，其在液態反應組合物中為可溶的。該促進劑可以任何適當的形式添加到用於羰基化反應之液態反應組合物中，其溶解在液態反應組合物中或轉化成可溶解的形式。可用做促進劑來源之適當含鈦化合物的實例包括氯化鈦(III)、氯化鈦(III)三水合物、氯化鈦(IV)、溴化鈦(III)、金屬鈦、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)氯化鈦(II、III)、醋酸鈦(III)、丙酸鈦(III)、丁酸鈦(III)、五羰基鈦、十二羰基三鈦及混合鹵化羰基鈦，如：二氯三羰基鈦(II)二聚物、二溴三羰基鈦(II)二聚物；及其他有機鈦錯合物，如：四氯雙(4-異丙基甲苯)二鈦(II)、四氯雙(苯)二鈦(II)、二氯(環辛-1,5-二烯)鈦(II)聚合物及參(乙醯基羥基異丁酸)鈦(III)。

可用做促進劑來源之適當含鐵化合物的實例包括氯化鐵(III)水合物及無水物、金屬鐵、四氧化鐵、十二羰基三鐵、 $[\text{Os}(\text{CO})_4\text{I}_2]$ 、 $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{I}_2]_2$ 、 $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{I}_3]^- \text{H}^+$ 、五氯基- μ -硝基二鐵及混合的鹵化羰基鐵，如：二氯三羰基鐵(II)二聚物；及其他有機鐵錯合物。



五、發明說明 (10)

可用做促進劑來源之適當含鎢化合物的實例包括 $W(CO)_6$ 、 WCl_4 、 WCl_6 、 WBr_6 、 WI_2 或 $C_9H_{12}W(CO)_3$ 及任何氯基-、溴基-、或碘基-羰基鎢化合物。

可用做促進劑來源之適當含銠化合物的實例包括 $Re_2(CO)_{10}$ 、 $Re(CO)_5Cl$ 、 $Re(CO)_5Br$ 、 $Re(CO)_5I$ 、 $ReCl_3 \cdot xH_2O$ 、 $[Re(CO)_4I]_2$ 、 $[Re(CO)_4I_2]^-H^+$ 及 $ReCl_5 \cdot \gamma H_2O$ 。

可用之適當含鎘化合物的實例包括 $Cd(OAc)_2$ 、 CdI_2 、 $CdBr_2$ 、 $CdCl_2$ 、 $Cd(OH)_2$ 、及乙醯基羥基異丁酸鎘。

可用做促進劑來源之適當含汞化合物的實例包括 $Hg(OAc)_2$ 、 HgI_2 、 $HgBr_2$ 、 $HgCl_2$ 、 Hg_2I_2 及 Hg_2Cl_2 。

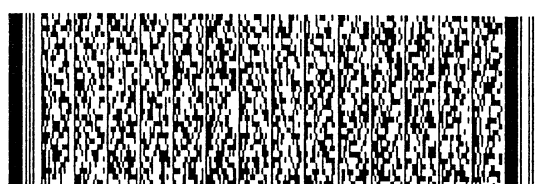
可用做促進劑來源之適當含鋅化合物的實例包括 $Zn(OAc)_2$ 、 $Zn(OH)_2$ 、 ZnI_2 、 $ZnBr_2$ 、 $ZnCl_2$ 及乙醯基羥基異丁酸鋅。

可用做促進劑來源之適當含鎵化合物的實例包括乙醯基羥基異丁酸鎵、醋酸鎵、 $GaCl_3$ 、 $GaBr_3$ 、 GaI_3 、 Ga_2Cl_4 及 $Ga(OH)_3$ 。

可用做促進劑來源之適當含銦化合物的實例包括乙醯基羥基異丁酸銦、醋酸銦、 $InCl_3$ 、 $InBr_3$ 、 InI_3 、 InI 及 $In(OH)_3$ 。

較佳地，在液態反應組合物中之甲基碘的濃度範圍約1至50重量%，較佳為約2至30重量%。

，一氧化碳反應物可為幾乎純的、或可包含惰性不純物，如：二氧化碳、甲烷、氮氣、貴重氣體、水及 C_1 至 C_4 石蠟烴。在一氧化碳中存在的、及以水-氣-移動反應就地所產



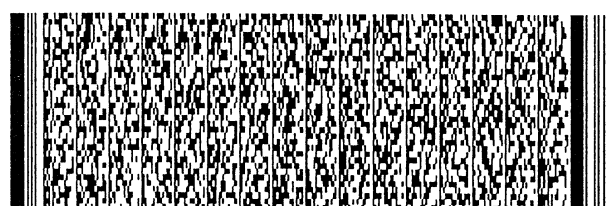
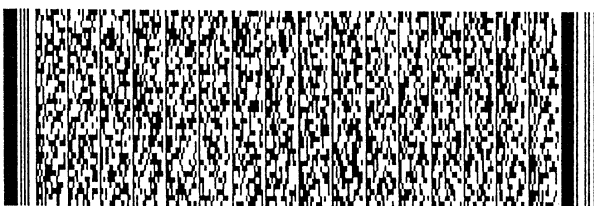
五、發明說明 (12)

乙烯、乙烯基苯及二乙烯基苯的共聚物；乙烯基甲基吡啶與二乙烯基苯的共聚物；及乙烯基吡啶、丙烯酸甲酯及二丙烯酸乙酯的共聚物。特佳的聚合物被敘述於頒發給優內達(Yoneda)等人之美國專利5,334,755號中，其揭示在此併於本文為參考。以在聚合物中有相當高度交聯為最佳。

重要的是：上述的含吡啶環聚合物必須交聯至少約10%，較佳為至少約15%或20%，並且高至約75%。低於10%的交聯程度是不利的，因為該聚合物的機械強度在使用期間會降低。當交聯程度增加時，聚合物表面的可獲得性會被不當的限制。約50或60百分比的交聯最大程度為較佳。在此所用之術語"交聯程度"意指二乙烯基單體之含量，例如：以重量%計。

不可溶聚合物之吡啶環可以游離鹼或N-氧化物的形式、或被四級化的形式。該不可溶之含吡啶環的聚合物較佳是球珠的形式，更佳為圓球形，具有顆粒直徑約0.01-2毫米，較佳為約0.1-1毫米，更佳為約0.25-0.7毫米。商業上可得之含吡啶環的聚合物如：瑞利克斯(Reillex)-425®[瑞利焦油及化學公司(Reilly Tar and Chemical Corporation)及KEX-316®、KeX-501®及KEX-212®[克艾宜化學有限公司(Koei Chemical Co., Ltd.)的產品]，可適當地用於本發明之目的。如上所述，所用之聚合物的份量通常不多於約10倍(重量)之均相系統中的鉍催化劑。

現在本發明藉著實例說明。此類實例不限制本發明，其精神及範疇發表於所附之申請專利範圍中。



五、發明說明 (13)

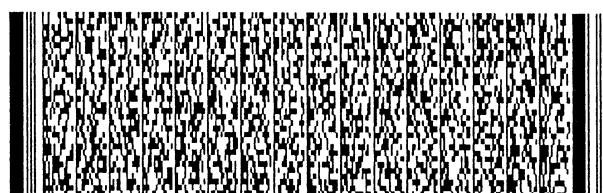
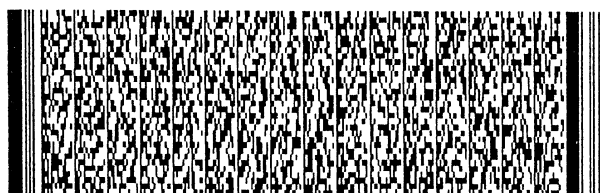
實例

一系列的操作在300立方公分之哈斯托(Hastalloy)B批次反應釜[反應釜工程(Autoclave Engineering)]中進行。每次操作持續30分鐘，並且在反應器溫度約195℃及一氧化碳壓力約每平方吋400磅絕對下進行。在表1中所有的操作步驟被敘述於比較例A相關。

比較例A

反應物被稱重並且進料到如下的反應器中。在反應器中，該溶液包含水(3.8克)、冰醋酸(60.4克)、氧化鋇(IV)水合物(3000 ppm, 0.6克)[PPG工業(PPG Industries)]、醋酸甲酯(33.7克)[阿德瑞契(Aldrich)](其與甲醇及醋酸平衡)、及甲基碘(20.4克)[費雪(Fisher)]。反應器以每平方吋50磅絕對的一氧化碳排氣數次。在確定反應器無漏之後，反應器被加壓到每平方吋270磅絕對，並且加熱到195℃。反應器的溫度維持在195℃，變化小於1℃。使用電子加熱器維持該溫度，並且進一步以冷卻水調整。當溫度增加時，反應器壓力以添加來自儲槽之一氧化碳升高至每平方吋400磅絕對。當反應器溶液達到目標條件時，打開每分鐘800轉的攪拌器。來自儲槽之一氧化碳應壓力的需求被導入反應器中，以維持每平方吋400磅絕對。此時被記錄為零時。每分鐘記錄來自儲槽之一氧化碳的消耗、反應溫度及反應壓力。當一氧化碳的消耗停止時，完成操作並且該反應溶液被容許冷卻到室溫。

氣體消耗的速率以被消耗的一氧化碳對時間的函數作圖



五、發明說明 (14)

來測量。然後此氣體消耗速率被用來計算羰基化速率，在特定的反應器組合物中，被消耗之反應物的莫耳數以每升冷脫氣反應器組合物每小時(莫耳/升/小時)計，做為空間時間產率(STY)。該速率被計算約為30莫耳/升/小時之空間時間產率，並且結果顯示於表I中。

實例1

遵循比較例A的步驟。除了添加約1%(1.3克)的25%交聯聚(4-乙烯基吡啶)("PVP-I")[瑞利(Reilly)]之外。羰基化速率約為43 STY，並且以與比較例A所述之相同的基礎計算。在操作完成之後，聚合物被分解並且分析鉍金屬，以測量進料之固定於聚合物上的鉍份量。此實例的結果出現在表I中。

實例2-8

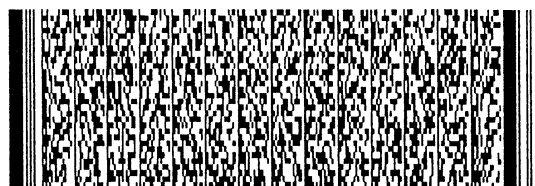
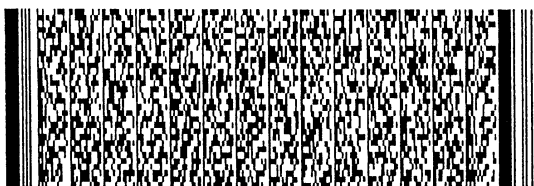
遵循實例1的步驟，進行一系列不同份量之聚(乙烯基吡啶)的操作。聚乙烯基吡啶是由阿德瑞契(Aldrich)或瑞利工業(Reilly Industries)[印第安那州印第那玻里市(Indianapolis, Ind.)]。反應器組合物及結果顯示於表I中。

比較例B

基本上遵循比較例A的步驟，以約2000 ppm鉍催化劑及無聚乙烯基吡啶聚合物進行操作。結果顯示於表II中。

實例9-17

遵循比較例B的步驟，以約2000 ppm鉍催化劑混合物及不同份量之聚(4-乙烯基吡啶)聚合物("PVP-I")[阿德瑞契



五、發明說明 (15)

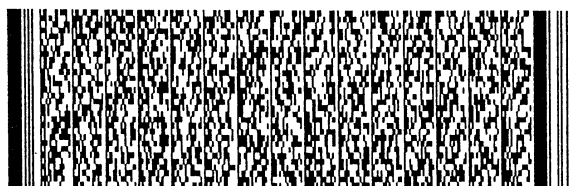
(Aldrich) 或 (瑞利(Reilly)] 進行一系列的操作。結果顯示於表II中。

表 I

聚合物效應，在3000 ppm 銱上的聚乙炔基吡啶

	¹ PVP-I (重量%)	STY (莫耳/升-小時)	增加的 STY(%)	在PVP-I的 ² Ir(%Ir)
A	0.0%	31	0%	0%
1	1.00%	43	36%	10%
2	0.05%	37	19%	3%
3	0.10%	43	37%	4%
4	0.40%	47	51%	7%
5	0.50%	43	47%	8%
6	0.70%	36	44%	8%
7	2.5%	20	-37%	33%
8	4.00%	11	-65%	97%

1. 在反應器中聚乙炔基吡啶(PVP-I)以重量%計的份量。實驗在195 °C、每平方吋400磅絕對下進行。該反應器的物質包括約3.0%的H₂O、27%的MeOAc、20%的MeI及3000 ppm的Ir。
2. 在聚合物中的Ir以Ir%列出。樣本在酸中被分解並且分析金屬。Ir%={ (起始之Ir份量)-(被固定於聚合物上的Ir) } / (起始之Ir份量)。



五、發明說明 (16)

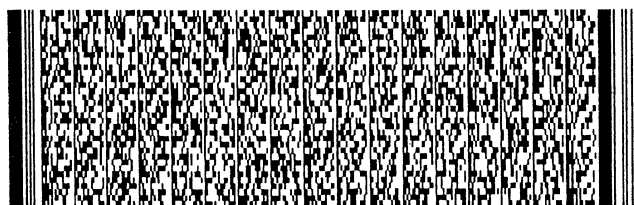
表II

聚合物效應，在2000 ppm 鉇催化系統上的聚乙炔基吡啶

	¹ PVP-I (重量%)	STY (莫耳/升-小時)	增加的STY(%)
B	0.0%	23	0%
9	0.2%	35	48%
10	0.4%	31	31%
11	0.5%	25	6%
12	0.8%	17	-3%
13	1.0%	22	-5%
14	1.3%	16	-33%
15	2.0%	14	-41%
16	4.0%	7	-69%
17	7.0%	0	-100%

3. 在反應器中聚乙炔基吡啶(PVP-I)的份量。實驗在195℃、每平方吋400磅絕對下進行。該反應器的物質包括約3.0%的H₂O、27%的MeOAc、20%的MeI及2000 ppm的Ir。

表I的資料以圖示呈現在圖I中，其為STY的增加%及固定於聚合物上之Ir%對在反應器中之聚乙炔基吡啶的重量百分比作圖。其可見到：低濃度之聚合物-高至約1.75百分比或等，均相鉇催化劑系統的反應速率被增進，所有其他的事項則相同。速率增進範圍相對應於固定高至約10或可能為20百分比之鉇存在於聚合物上，並且其在較低度固定化程度的鉇為最大值。被固定從約1至約10百分比之鉇的操作顯示增進的速率。



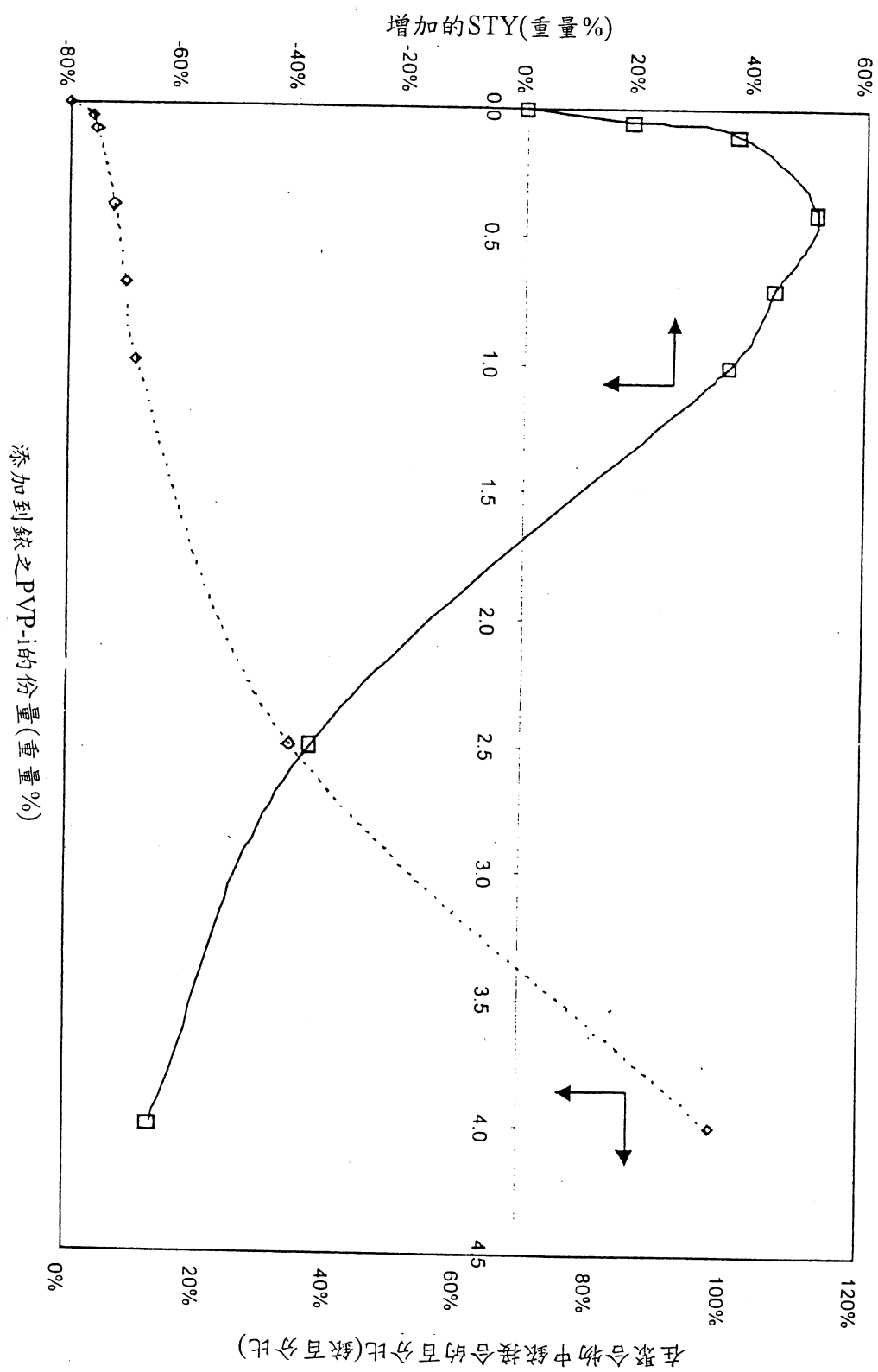
五、發明說明 (17)

本發明已被詳細敘述，並且以幾個相關的具體實施例說明。在本發明之精神及範疇中，對特定具體實施例的改變是對習知此藝者為明顯的。例如：銻共同催化劑可與銨一起使用。此類改變是在本發明之精神及範疇中，其被發表於所附之申請專利範圍中。



圖式簡單說明

圖式



公告本

91年12月11日

年修正

申請日期：

90.3.26

案號：90107053

91.12.11補充

類別：

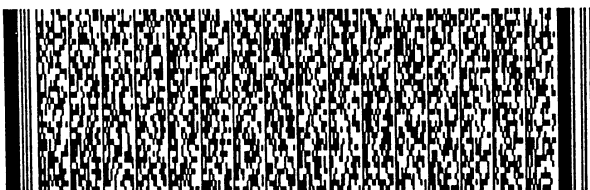
B01J 3/16, C07C 5/12

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

527216

一、 發明名稱	中文	用於製造醋酸之催化性組合物及其用途
	英文	CATALYTIC COMPOSITION USEFUL FOR MAKING ACETIC ACID AND USE OF THE SAME
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 鍾宏群 2. 依蓮 C. 西貝兒 3. G. 保爾 多倫司
	姓名 (英文)	1. HUNG-CHEUN CHEUNG 2. ELAINE C. SIBREL 3. G. PAULL TORRENCE
	國籍	1. 美國 2. 美國 3. 美國
	住、居所	1. 美國德州柯普斯克利斯堤市白翼大道6813號 2. 美國德州柯普斯克利斯堤市雙彎路3029號 3. 美國德州柯普斯克利斯堤市晨邊路301號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 美商瑟蘭斯國際公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION
	國籍	1. 美國
	住、居所 (事務所)	1. 美國德州達拉斯市LBJ高速公路1601號
	代表人 姓名 (中文)	1. 道格拉斯 N. 葛登
	代表人 姓名 (英文)	1. DOUGLAS N. GORDON



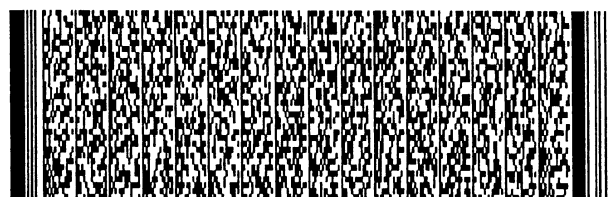
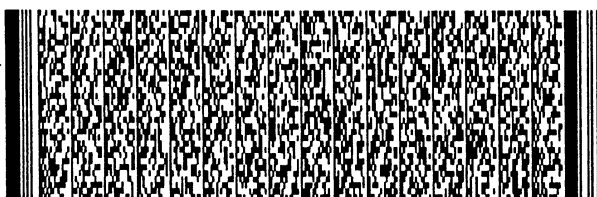
五、發明說明 (4)

失。一般，該催化劑包括一個聚合物，如：有磷化氫側基團及第VIII族金屬-如：銻或鉍-的聚合物。見第2列55-60行。

WIPO 出版品世界專利 98/33590 中揭示一種經支撐的催化劑，包括鉍及至少一個沉積在載體材質上、選自包含鈦、鉬、鎢、鈮、鉑及銻的次要金屬。較佳的載體材質是碳、經活化的碳、及氧化矽來源。見第6頁16-18行。必須注意：WO' 590 出版品沒有揭示聚合物載體。

頒發給葛瑞(Gray)等人之美國專利4,127,506號揭示聚合物支撐的催化劑，是將低價過渡金屬錯合物-如： $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 、 $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ，在含如：聚乙烯基吡啶之胺配位基的固體聚合物存在下經光輻射而製備，該配位基。特定地揭示所有烯烴在室溫下氫甲醢化成為醛類。必定注意：US' 506專利報告在此敘述之催化劑被用於廣泛的不同反應中，包括氫化、異構化、氫甲醢化、羰基化等(見第3列)。在用於聚合物材質中的金屬中，列舉鈷、鎳、鐵、鉑、銻、鈮、錳、鉻、鈦、鈦、鈦及鉍。見第4列15至20行。聚合物一般包含能夠與低價過渡金屬配位的胺配位基，較佳為第四胺類，如：吡啶基及類似物。在聚合物當中，特別指名的是聚乙烯基吡啶、聚乙烯亞胺及聚乙烯基苯並咪唑。

歐洲專利申請出版品0 752 406號揭示一種以羰基化生產醋酸的方法。根據此EPA' 406出版品，羰基化是在液相中、於鉍羰基化催化劑、甲基碘共催化劑及促進劑存在下



五、發明說明 (6)

5，在某些具體實施例中是以低於約3為較佳，其中該聚合物對鉍的重量比率一般為至少約0.1，且較佳為至少0.5。

一般存在於反應器中的甲基碘是從約1至約50重量百分比之間，更常是從約2至約35重量百分比之間。鉍較佳存在是從約1000至約4,000 ppm。

水必須存在於反應混合物中的至少有限份量是一般從約0.1至約15重量百分比，並且較佳是從約1至約10重量百分比。

醋酸甲酯以任何適當的份量存在於催化組合物中，一般在反應器中是從約2至約50重量百分比，更常是從約3至約35重量百分比的醋酸甲酯。

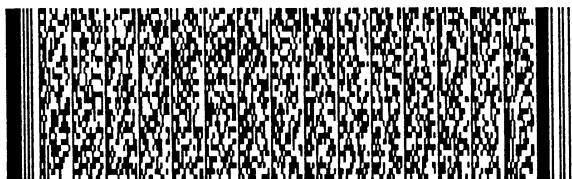
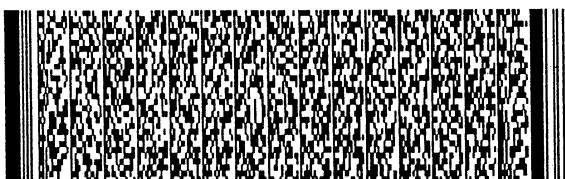
若想要，也可使用適當的促進劑。一般的促進劑包括鐵化合物及鈦化合物，將在此進一步敘述。

在本發明的較佳方向上，在催化混合物中低於20百分比的鉍被固定於聚合物上，其中一般較佳的是從約0.1至1、或高至約10重量百分比或更低的鉍被固定。因此若催化混合物包含約4000 ppm的鉍，較佳是低於400 ppm被固定到聚合物上。

除非另述之，在此所用之百分比或"%"意指對反應混合器物的重量百分比，且ppm意指反應器混合物的每百萬分之一重量部分。

圖示的簡要敘述

本發明在下面以參考單一圖示而詳細敘述，該圖包括測量CO莫耳數/升·小時之空間-時間-產率("STY")、對進料



五、發明說明 (11)

生的氫氣，較佳地保持低份量，例如：少於約1巴部份分壓，一如其存在可造成氫化產物的形成。在反應中一氧化碳的部份分壓適當範圍是約1至70巴，較佳是約1至35巴，並且最佳是約1至15巴。

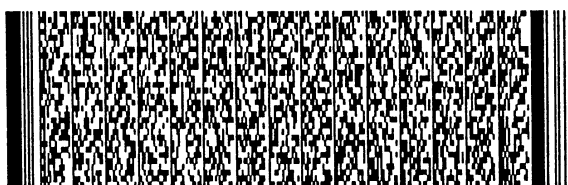
羰基化反應之壓力適當範圍是約10至200巴，較佳是約10至100巴，並且最佳是約15至50巴。羰基化反應溫度的適當範圍是約100至300℃，較佳的範圍是約150至220℃。

醋酸一般是用做反應的溶劑。

本發明之方法可以批次或連續方法進行，較佳為一連續方法。

醋酸產物可從反應器中以取出液態反應組合物來移除，並且將醋酸產物以一或多個閃蒸及/或分餾階段從液態反應組合物之其他組份中分離，該組份如：鉍催化劑、鈦及/或鐵、促進劑、甲基碘、水及未消耗之反應物，其可循環到反應器中，以維持其在液態反應組合物中的濃度。羧酸及/或酯產物也可從反應器中以蒸氣移除。

在此所用之術語"含吡啶環之聚合物"、"吡啶聚合物"及類似物意指含經取代或未經取代之吡啶環、或經取代或未經取代之含吡啶聚縮合環-如：喹啉環-的聚合物。取代基包括對甲醇羰基化為惰性的那些，如：烷基團及烷氧基團。不溶性含吡啶環聚合物的一般實例包括得自乙烯基吡啶與二乙烯基單體反應的那些、或乙烯基吡啶與含二乙烯基單體之乙烯基單體反應的，如：4-乙烯基吡啶與二乙烯基苯的共聚物；2-乙烯基吡啶與二乙烯基苯的共聚物；苯

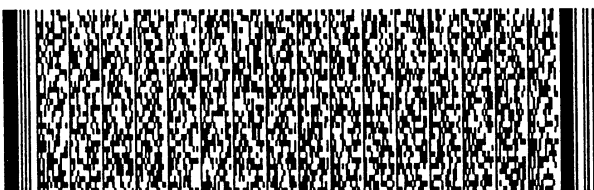


四、中文發明摘要 (發明之名稱：用於製造醋酸之催化性組合物及其用途)

本發明係一種對甲醇羰基化製法的改良方法，使用均相的銱催化系統，包含添加增進速率之份量的不可溶吡啶含環聚合物。一般而言，添加到反應器中的聚乙炔基吡啶份量是高至約2重量百分比。

英文發明摘要 (發明之名稱：CATALYTIC COMPOSITION USEFUL FOR MAKING ACETIC ACID AND USE OF THE SAME)

An improvement to methanol carbonylation processes utilizing a homogeneous iridium catalyst system comprises adding a rate-promoting amount of an insoluble pyridine ring-containing polymer. Typically, polyvinylpyridine is added to the reactor in amounts of up to about 2 wt. percent.



六、申請專利範圍

1. 一種在催化系統中以包括一個均相銨催化系統的羧基化製程製造醋酸的改良方法，其包含添加增進速率之份量的不可溶吡啶含環聚合物到反應器組合物中。

2. 根據申請專利範圍第1項之改良方法，其中所添加之該不可溶吡啶含環聚合物的份量是高至2.0重量百分比。

3. 根據申請專利範圍第2項之改良方法，其中所添加之該不可溶吡啶含環聚合物的份量是佔反應器組合物之從0.01至2重量百分比。

4. 根據申請專利範圍第1項之改良方法，其中該均相銨催化系統包括可溶的銨、醋酸甲酯、甲基碘、及水。

5. 根據申請專利範圍第4項之改良方法，其中該均相銨催化系統進一步包括一個促進劑或共同促進劑，其係選自包括鈦、鐵、鎢、銻、鋅、鎘、銨、鎳、汞、鹼金屬碘化物、鹼土金屬碘化物、能夠產生 I^- 的金屬錯合物、能夠產生 I^- 的鹽類及其混合物。

6. 一種用於製造醋酸的催化組合物，包括：

(a) 從100-6000百萬分之一部分(ppm)的銨；

(b) 從1-70%的醋酸甲酯；

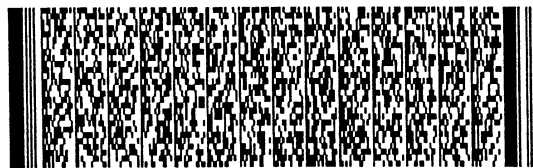
(c) 從1-50%的甲基碘；

(d) 從0.1-15%的水；及

(e) 含吡啶環之不可溶聚合物；

其中該不可溶之含吡啶環聚合物對銨的重量比率是低於10。

7. 根據申請專利範圍第6項之催化組合物，其中該不可



六、申請專利範圍

溶之含吡啶環聚合物對鉍的重量比率低於5。

8. 根據申請專利範圍第7項之催化組合物，其中該不可溶之含吡啶環聚合物對鉍的重量比率低於3。

9. 根據申請專利範圍第6項之催化組合物，其中該不可溶之含吡啶環聚合物對鉍的重量比率至少0.01。

10. 根據申請專利範圍第9項之催化組合物，其中該不可溶之含吡啶環聚合物對鉍的重量比率至少0.03。

11. 根據申請專利範圍第6項之催化組合物，其中甲基碘係存在於2至35重量百分比。

12. 根據申請專利範圍第6項之催化組合物，其中鉍係存在於1000 ppm至4000 ppm。

13. 根據申請專利範圍第6項之催化組合物，其中水係存在於1至10重量百分比。

14. 根據申請專利範圍第6項之催化組合物，其中醋酸甲酯係存在於2至50重量百分比。

15. 根據申請專利範圍第14項之催化組合物，其中醋酸甲酯係存在於3至35重量百分比。

16. 根據申請專利範圍第6項之催化組合物，其中該催化組合物進一步包含一個選自鈎及鐵的促進劑。

17. 根據申請專利範圍第6項之催化組合物，其中存在少於20%的鉍被固定到含吡啶環之不可溶聚合物上。

18. 根據申請專利範圍第17項之催化組合物，其中存在少於15%的鉍被固定到含吡啶環之不可溶聚合物上。

19. 根據申請專利範圍第18項之催化組合物，其中存在



六、申請專利範圍

少於10%的銨被固定到含吡啶環之不可溶聚合物上。

