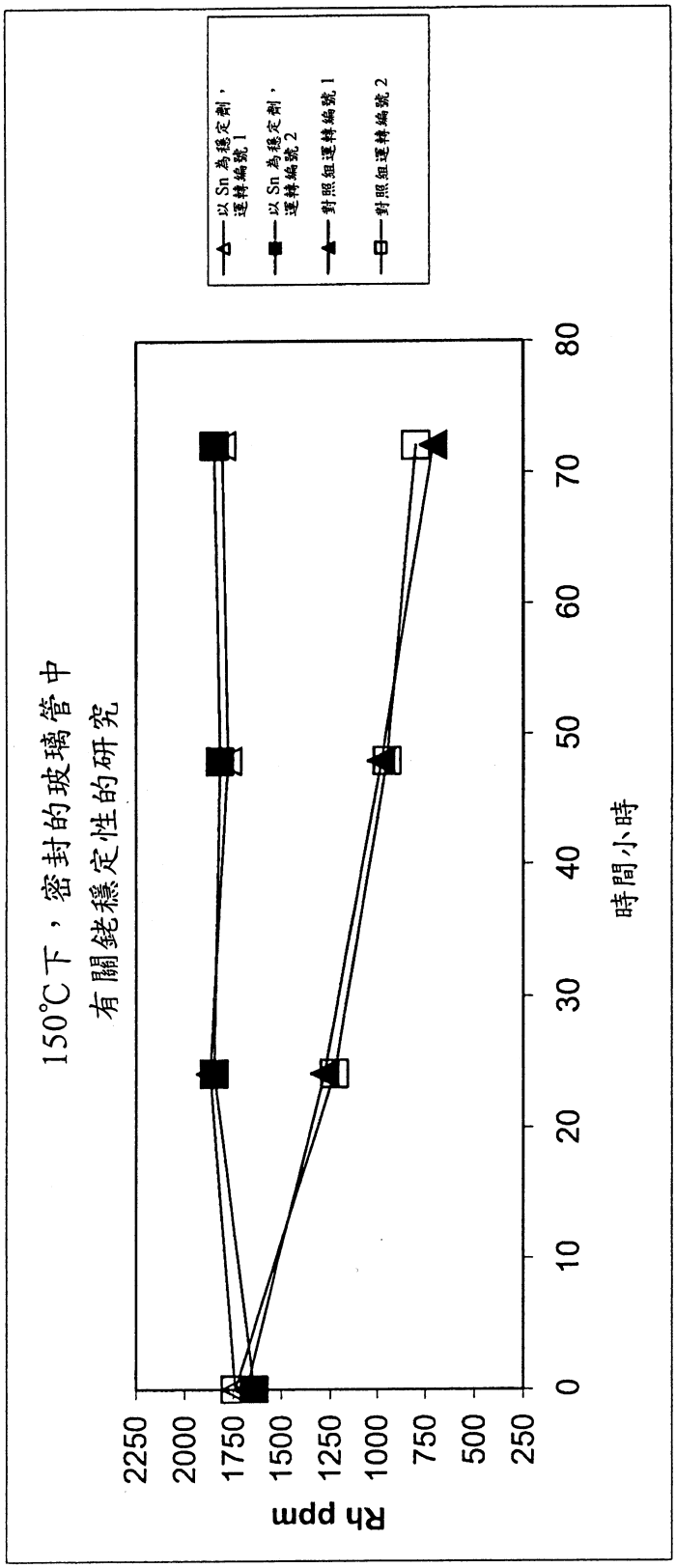


小時	對照組運轉編號 1 Rh (ppm)	Sn 運轉編號 1 Rh (ppm)	對照組運轉編號 2 Rh (ppm)	Sn 運轉編號 2 Rh (ppm)
0	1681	1736	1736	1636
24	1273	1869	1223	1851
48	985	1782	951	1818
72	710	1811	801	1846

圖 2

公告本

發明專利說明書

更正替換頁
96年10月2日

（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：94145715

※ 申請日期：94.12.22　　※IPC 分類：C07C 51/12, 53/08
B01J 27/128 (2006.01)

一、發明名稱：（中文/英文）

包含至少一種作為觸媒穩定劑之金屬鹽之醋酸製造方法

ACETIC ACID PRODUCTION METHODS INCORPORATING AT LEAST ONE METAL SALT AS A CATALYST STABILIZER

二、申 請 人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

美商瑟蘭斯國際股份有限公司

CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION

代表人：（中文/英文）

吉妮E.沃克

Jeanne E. Walker

住居所或營業所地址：（中文/英文）

美國德州達拉斯市LBJ高速公路1601號

1601 WEST LBJ FREEWAY, DALLAS, TEXAS 75234, U.S.A.

國　籍：（中文/英文）

美國　U.S.A.

三、發明人：（共 1 人）

姓　名：（中文/英文）

G 保羅 托倫斯

TORRENCE, G. PAULL

國　籍：（中文/英文）

美國　U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為：　年　月　日。

☑ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號　順序註記】

☑ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2005年02月24日；11/067,265

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號　順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料　【格式請依：寄存機構、日期、號碼　順序註記】

國外生物材料　【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼　順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關使用以銠為主成份之觸媒系統製造醋酸的方法。

【先前技術】

大量的工業用醋酸是在一種液體反應混合物中，用一氧化碳羰基化烷基醇(特別是甲醇)和其具反應性的衍生物而得。此等羰基化反應通常是在觸媒(常常像是銠和銥的VIII族的金屬觸媒)，含鹵素之觸媒的促進劑(譬如碘甲烷)與水的存在下進行。頒予Paulik等人之美國專利第3,769,329號揭示使用溶解於，或是以別的方法分散於一種液體反應混合物中，抑或撐載於一種惰性固體上之以銠為主成份的羰基化觸媒以及含鹵素之觸媒的促進劑(以碘甲烷為例)。頒予Paulik等人之美國專利第3,769,329號揭示可將水加入該反應混合物中，以對反應速率有正面的影響，並且水的濃度通常超過反應混合物的14重量%。有時候稱之為"高水含量"的羰基化方法。

"高水含量"羰基化方法的一種替代方法是"低水含量"的羰基化方法，如頒予Smith等人之美國專利第5,001,259號；頒予Di Gioacchino等人的美國專利第5,026,908號；以及頒予Smith等人之美國專利第5,144,068號中所描述者。反應混合物中，水的濃度為14重量%或低於14重量%的情況可用在低水含量的羰基化方法中。水濃度低可簡化所希醋酸變成冰醋酸之下游的加工處理。反應流中包含越多的

水，從醋酸產物中去除水所需的作業成本以及在產物回收與純化設備之資金上的投資就越高。水濃度極低下操作達成的功效使得在最低濃度下操作變的非常具有吸引力並且是可行的。

然而，雖然降低反應混合物中水的濃度可使操作和固定成本減到最低，但更困難的是要如何保持觸媒的穩定性與活性，如頒予Smith等人之美國專利第5,001,259號；頒予Di Gioacchino等人的美國專利第5,026,908號；以及頒予Smith等人之美國專利第5,144,068號中所描述者。低水含量的醋酸製造過程中，特別是使用以銠為主成份之觸媒的方法中，觸媒金屬易於從反應的混合物中沉澱出來。觸媒的沉澱現象通常是在產物回收的系統中發生，特別是閃蒸裝置的單元中。大量的觸媒沉澱會導致觸媒的流失，反應速率下降，單元操作被中斷，以及甚至是反應完全停擺。已知觸媒穩定性的問題可藉使用像是可溶金屬碘化物或四級碘化物鹽的觸媒穩定劑降到最低。如頒予Smith等人之美國專利第5,001,259號；頒予Di Gioacchino等人的美國專利第5,026,908號；以及頒予Smith等人之美國專利第5,144,068號中所描述，尤其適當的鹽是鹼金屬的碘化物，如碘化鋰，因為這些是在反應混合物中溶解度及熱安定性最高的鹽類。頒予Smith等人之歐洲專利A-0 161 874說明一種反應系統，其中醇被羰基化為像是醋酸的羧酸衍生物，同時使用水含量低的液態反應混合物。該揭示內容說明透過在液態反應混合物中使用明確濃度的碘化物鹽，烷

基碘化物和對應烷基酯的方式可達到維持觸媒之穩定性和系統產率的目的。頒予Watson的歐洲專利0 506 240 B1揭示將IA及IIA族元素之一或一種以上的碘化物或碘化氫導入醋酸回收系統中的閃蒸裝置(flasher units)區域。導入碘化物據說可抑制水相對醋酸的揮發性，有助醋酸的回收。

若干專利參考資料揭示使用釕，鐵，鎢，汞，鋅，鎵，銦，和鎢作為銥觸媒系統中的促進劑。參見頒予Garland等人的美國專利第5,510,524號；頒予Garland等人之歐洲專利728 726 A1；頒予Baker等人之歐洲專利752 406 A1；頒予Ditzel等人之歐洲專利849 249 A1；以及頒予Williams之歐洲專利849 250 A1。類似的有，頒予Muskett的美國專利第6,458,996號；頒予Key等人之美國專利第6,472,558號；以及頒予Watt之美國專利第6,686,500號和頒予Garland等人之歐洲專利643 034 A1皆提及使用釕和鐵作為銥觸媒系統的促進劑。頒予Cheung等人之美國公開專利申請案第2004/0122257號揭示在水含量少於2重量%的醋酸製造系統中使用釕，鎢，鐵，鎳，鈷，鉑，鈀，錳，鈦，釩，銅，鋁，錫，和銻的鹽作為和銠觸媒系統一起使用的觸媒共促進劑。頒予Poole之美國專利第5,760,279號揭示添加錳的穩定劑連同銠觸媒。頒予Singleton等人的美國專利第4,433,166號以及頒予Singleton的美國專利第4,433,165號與頒予Singleton等人的歐洲專利0 055618號揭示在高水含量羰基化方法中使用錫作為銠觸媒系統的穩定劑。廈門大學之期刊(自然科學)，第25卷，第四號，第488頁(1986

年7月)，標題為銠錯合物觸媒用之二氯化錫的穩定作用 *Stabilization of Stannous Chloride for Rhodium Complexes Catalyst*的英文摘要也揭示使用錫作為銠觸媒系統的穩定劑。某些溫度和壓力範圍下，使用錫作為銠觸媒系統的穩定劑揭示於Zong, Xuezhang等人發表於刊物Southwest Res. Inst. Chem. Ind., Naxi，標題為*甲醇羰基化為醋酸之反應中Rh(I)錯合觸媒之熱穩定性*乙文中，大陸催化學報(1982), 3(2), 110-16.叢刊代碼：THHPD3 ISSN: 0253-9837。揭示使用釕或錫作為銠觸媒系統之穩定劑或促進劑的這些參考資料中沒有一個也揭示了在低水含量系統中添加該種穩定劑，此系統包括濃度佔混合物超過3重量%的碘離子(由碘化物鹽提供)。

頒予Poole等人之歐洲專利0 728 727 B1以及頒予Ditzel等人之等同的美國專利第5,939,585號揭示併用作為觸媒促進劑的釕或鐵與供製造醋酸酐及醋酸用的烷基鹵化物(譬如碘甲烷)以增加生產速率。該專利揭示，當製得醋酸酐時，可選用如N,N-'二甲基咪唑碘化物或碘化鋰的共促進劑，其濃度最好達其溶解度的極限，例如30重量%的碘化鋰。然而，當製造醋酸時，該等參考資料揭示此碘化物共促進劑可以是碘化鋰，但碘化鋰的濃度應該要低於3重量%。此等共促進劑可減少形成揮發性促進劑物種的機率，因而有助產物的回收和純化。完全未提及使用碘化鋰作為穩定劑，而只是作為揮發性物質的抑制劑。然而，該等參考資料指明釕或鐵的促進劑在低分壓的一氧化碳下係作為

銠觸媒用的穩定劑。頒予Poole等人之歐洲專利0 728 727 B1的實驗"X"揭示，23小時內高壓釜系統中不含釕或鐵時有90.7%的銠沉澱。頒予Poole等人之歐洲專利0 728 727 B1的實例33揭示，高壓釜系統中每碳醯氯化銠衰減器中包含20莫耳當量的三氯化釕水合物會降低溶液中銠的沉澱量至55.6%。

頒予Poole等人之歐洲專利0 728 727 B1的實驗H指明在供製備醋酸用的反應混合物中添加碘化鋰不會讓反應維持固定不變。因此，如實驗H所指，釕或鐵並未加入包含碘化鋰的反應混合物中。據推測由於意識到碘化鋰結合低水含量條件造成速率不穩定的影響，頒予Poole等人之歐洲專利0 728 727 B1建議，當於低水含量條件下添加釕或鐵以及結合碘化鋰時，只能在碘化鋰濃度低於3重量%下完成。

M.J. Howard等人於Science and Technology in Catalysis 1999, 61-68頁發表之New Acetyls Technologies from BP Chemicals指明，如頒予Poole等人之歐洲專利0 728 727 B1中所述(其被列為該發表文章的參考資料)，"非工業用實例"使用釕作為促進劑以增加使用銠觸媒之低水含量羰基反應系統的反應速率。並未揭示使用其他的促進劑(譬如碘化物鹽促進劑)作為觸媒的穩定劑。

頒予Gaemers等人的PCT公開申請案WO 2004/101487以及頒予Gaemers等人的WO 2004/101488揭示使用與多齒配位子配位的銠和銥金屬作為觸媒系統製備醋酸的方法。該

已公開的申請案揭示包含釕，銥，鋨，鎝，汞，鋅，鎵，銦，和鎢的化合物作為促進劑。揭示該促進劑相對銠或鉑的莫耳比為0.1:1至20:1。也揭示烷基鹵化物的共促進劑。此外，揭示水的濃度為0.1重量%至10重量%。最後，該已公開的申請案指出可添加"有效量"的穩定劑和/或促進劑化合物，選自鹼金屬碘化物，鹼土金屬碘化物，能夠產生碘離子的金屬錯合物，以及能夠產生碘離子的鹽。並未提供有關"有效量"濃度的具體說明。"有效量"乙詞被認為是指在具代表性技術中揭示為適合和釕及錫化合物的促進劑併用之碘化物的濃度。換言之，碘化物鹽低於3重量%的濃度被認為代表是有效量的碘化物。

總結而言，某些參考資料揭示使用各種的釕和錫化合物作為觸媒的促進劑和/或穩定劑。然而，這些參考資料也揭示釕和錫促進劑和/或穩定劑只會使用在包含低含量碘化物鹽觸媒共促進劑或完全不含碘化物鹽共促進劑的系統中。

【發明內容】

本文揭示內容係有關在以銠為主成份的觸媒系統存在下，連同反應混合物中的鹵素促進劑，碘濃度超過3重量%的碘化物鹽共促進劑，透過烷基醇，烷基醇的反應性衍生物，與烷基醇和其反應性衍生物的混合物的羰基化反應以製備醋酸的方法，該反應混合物中水的濃度為0.1重量%到14重量%。該方法在反應混合物中添加有至少一種釕鹽，一種錫鹽，或其混合物作為觸媒的穩定劑。本文所述

碘化物鹽共促進劑的濃度高於傳統認為可行之和穩定劑或促進劑(如銠和錫的化合物)併用的濃度。

該至少一種釕鹽，一種錫鹽，或其混合物可穩定以銠為主成份的觸媒系統，以及讓醋酸產物回收期間(特別是醋酸回收系統中的閃蒸裝置單元中)銠的沉澱現象減到最低。即使當是在低水含量的反應混合物中製造醋酸也可確保以銠為主成份之觸媒系統的穩定性。製造醋酸之反應混合物中存在之該穩定金屬鹽的莫耳濃度為金屬相對銠約0.1:1到20:1。該金屬鹽穩定劑可以和其他的觸媒穩定劑與觸媒促進劑併用。

【實施方式】

本文揭示內容係有關透過烷基醇，烷基醇的反應性衍生物，及其混合物的羰基化反應製備醋酸的方法。本文尤其有關在反應混合物中水的濃度約為0.1重量%至約14重量%下發生的羰基化反應，其中羰基化反應是在該反應混合物中發生的。再者，本文所述方法係有關在鹵素觸媒促進劑以及碘化物鹽之觸媒共促進劑存在下，以銠為主成份之觸媒系統催化的羰基化反應，反應混合物中共促進劑中碘化物的濃度大於約3重量%。最後，本文所述方法係於反應混合物中添加至少一種釕鹽，至少一種錫鹽，或其混合物以穩定包含該鹵素促進劑以及碘化物鹽之觸媒共促進劑之以銠為主成份的觸媒系統。

本文所述方法的一個重要態樣為觸媒的改良穩定性，在低水含量的羰基化環境中，透過鹵素觸媒促進劑，碘化物

96.11.9

鹽的共促進劑，與釕和/或錫鹽穩定劑的獨特組合而提供。該獨特組合中，碘化物鹽共促進劑在反應混合物中的濃度約大於3重量%。本文所述碘化物鹽的濃度尤其是高於先前認為適合與釕和/或錫穩定劑或促進劑共用之碘化物鹽共促進劑的濃度。之所以可具有意想不到之增加的觸媒穩定性是因為在低水含量的環境中讓這三種組份與所述濃度的碘化物鹽共促進劑結合所致。

某些具體實施例中，本文所述方法中之反應混合物中的水濃度為約1重量%至14重量%。某些其他的具體實施例中，本文所述方法中之反應混合物中的水濃度為約1重量%至約8重量%。其他的具體實施例中，本文所述方法中之反應混合物中的水濃度為約1重量%至約6重量%。另外其他的具體實施例中，本文所述方法中之反應混合物中的水濃度為約1重量%至約4重量%。

反應混合物中添加至少一種金屬鹽可降低醋酸生產和純化期間，銠在以銠為主成份的觸媒系統中自溶液沉澱而出的傾向。銠化合物特別容易有不穩定的現象出現，導致醋酸回收期間(特別是在閃蒸裝置的單元中)銠觸媒以RhI_3的形式沉澱。銠是非常昂貴的金屬，因沉澱作用導致金屬流失對醋酸的工業製法可能造成重大的負面衝擊，影響觸媒的使用和持續的高產率。

雖然如上文所討論，某些系統中使用釕和錫作為觸媒促進劑或穩定劑是已知的，但沒有一種已知的觸媒系統揭示在水含量低的條件下，合併使用作為銠觸媒穩定劑的釕或

錫與鹵素促進劑和本文所界定高濃度的碘化物鹽共促進劑。本文所述方法意識到這種羰基化系統組份的獨特組合可提供以銠為主成份之觸媒系統的顯著穩定性。如上文之討論，本文所述方法係有關使用以銠為主成份的觸媒系統。為達此目的，"以銠為主成份的觸媒系統"或"以銠為主成份的觸媒"意指一種在甲醇的羰基化反應混合物中，銠金屬的濃度為至少300 ppm的觸媒系統。

某些具體實施例中，本文所述以銠為主成份的觸媒系統在該反應混合物中可提供約300 ppm至約5,000 ppm的銠。其他的具體實施例中，本文所述以銠為主成份的觸媒系統在該反應混合物中可提供約1,000 ppm至約4,000 ppm的銠。另外其他的具體實施例中，本文所述以銠為主成份的觸媒系統在該反應混合物中可提供約2,000 ppm至約3,000 ppm的銠。某些具體實施例中，該反應混合物中銠的濃度為至少1000 ppm。其他的具體實施例中，該反應混合物中銠的濃度為至少1500 ppm。另外其他的具體實施例中，該反應混合物中銠的濃度為至少2000 ppm。

除了銠以外，本文所述方法的反應混合物也包括一種鹵素促進劑，像是碘化氫或有機碘化物以及一種碘化物鹽的共促進劑。某些具體實施例中，該有機碘化物是一種烷基碘化物，譬如碘甲烷。該反應混合物中存在之鹵素促進劑的濃度為約2.0重量%至約30重量%。其他的具體實施例中，該反應混合物中存在之鹵素促進劑的濃度為約5.0重量%至約15重量%。另外其他的具體實施例中，該反應混

合物中存在之鹵素促進劑的濃度為約5重量%至約10重量%。

本文所述方法之反應混合物中所用的碘化物鹽共促進劑可以是鹼金屬或鹼土金屬的可溶鹽或四級銨鹽或鏻鹽的型態。某些具體實施例中，該觸媒共促進劑是碘化鋰，醋酸鋰，或其混合物。該鹽共促進劑可以會產生碘化物鹽的非碘化物鹽形式添加。此碘化物觸媒穩定劑可直接加入反應系統中。替代方案為在原處生成碘化物鹽，因為在反應系統的操作條件下，很大範圍的非碘化物鹽先質會和碘甲烷反應，形成對應的共促進劑碘化物鹽穩定劑。有關碘化物鹽產生的其他細節，可參看頒予Smith等人之美國專利第5,001,259號；頒予Di Gioacchino等人的美國專利第5,026,908號；以及頒予Smith等人之美國專利第5,144,068號。

共促進劑的濃度使得該反應混合物中形成之碘離子的濃度大於約3重量%。另外其他的具體實施例中，共促進劑的濃度為使得該反應混合物中形成之碘離子的濃度約為4重量%到約20重量%。附帶的具體實施例中，共促進劑的濃度使得該反應混合物中形成之碘離子的濃度約為5.0重量%到約20重量%。其他的具體實施例中，共促進劑的濃度使得該反應混合物中形成之碘離子的濃度約為10重量%到約20重量%。另外其他的具體實施例中，共促進劑的濃度為使得該反應混合物中形成之碘離子的濃度約為5重量%到約10重量%。

如上文所討論，本文所述方法之反應混合物中還添加有至少一種釕鹽，至少一種錫鹽，或其混合物以穩定該以銠為主成份的觸媒系統。反應混合物中存在之該穩定金屬鹽的量為使金屬相對銠的莫耳濃度為約0.1:1到約20:1。其他的具體實施例中，反應混合物中存在之該穩定金屬鹽的量為使金屬總量相對銠的莫耳濃度為約0.5:1到約10:1。另外其他的具體實施例中，反應混合物中存在之該穩定金屬鹽的量為使金屬總量相對銠的莫耳濃度為1:1到5:1。

適合作為本文所述觸媒穩定劑的釕和錫鹽包括鹵化物，醋酸鹽，硝酸鹽，氧化物，和釕與錫的銨鹽，此等乃舉例而言，並不具有排它性。

應注意地是，釕和錫鹽一旦在反應混合物中就會轉換為碘化物鹽，醋酸鹽，或其混合物之至少其一形態者。因此，加入該反應混合物以穩定銠金屬之釕和錫鹽的特性是可以改變的。為達本發明之目的，有關釕和錫鹽的濃度或莫耳比係指所有態樣之釕和錫鹽的總濃度或總莫耳比，不管特定的鹽是否為碘化物鹽，醋酸鹽，或碘化物鹽與醋酸鹽的混合物。關於莫耳比，釕或錫的莫耳比當然是受各別金屬濃度的控制，不論其是以何種的態樣存在。

為準備本文所述的羰基化反應，選用之反應混合物的組份都會溶解或分散於該反應混合物的容器或反應器中。反應進行中，將甲醇和一氧化碳持續進料至包含一種反應混合物的反應器中，該反應混合物保持所欲的一氧化碳分壓。羰基化反應器通常是一種攪拌的高壓釜，其中液態反

應成份的量保持不變。連續將新鮮的甲醇，足量的水導入該反應器，以於反應介質中保有所欲濃度的水，再利用來自閃蒸裝置(flasher unit)底部的觸媒溶液，而通常是再利用來自碘甲烷-醋酸分離機管柱之塔頂餾出物的碘甲烷和乙酸甲酯。某些具體實施例中，反應混合物中乙酸甲酯的濃度保持在約0.5重量%至約30重量%。只要準備供回收粗醋酸以及再循環至反應器之觸媒溶液中的裝置即可使用替換的蒸餾系統。將一氧化碳持續導入用來攪拌內含物之恰位於攪拌器下方的反應器。一氧化碳被完全分散於反應混合物之中。氣態的沖洗流從反應器的前端排出，以防止氣態副產物的聚集以及在反應器已設定的總壓下讓一氧化碳保持在固定的分壓下。控制反應器的溫度，並在足以維持反應器之固定總壓的速率下導入一氧化碳。反應器的總壓為約1.5 MPa至約4.5 MPa的絕對壓力，反應溫度通常則維持在大約150℃至約250℃。

以足以維持固定量之反應混合物的速率將液體產物從羰基化的反應器中抽離，並加入閃蒸裝置的單元中。在閃蒸裝置單元中抽出如同鹽基流的觸媒溶液，此鹽基流主要包含有包括銠觸媒，碘化物鹽共促進劑，與釕和/或錫穩定劑的醋酸，連同較少量的醋酸甲酯，鹵素促進劑，和水。來自閃蒸裝置之塔頂的餾出物流主要包含產物醋酸連同碘甲烷，醋酸甲酯，和水。一部份的一氧化碳連同氣態副產物(像是甲烷，氫，和二氧化碳)會從閃蒸裝置的頂部離開。有關醋酸的製備系統和方案的其他資訊參見頒予

Singleton等人的美國專利第4,433,166號；頒予Smith等人的美國專利第5,144,068號；以及頒予Huckman等人的美國專利第6,677,480號。有關透過羰基化反應製備醋酸之特定方法的更多資訊可參見Graub, M., Seidel, A., Torrence, P., Heymanns, P.,發表於Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compunds. (1996)，第一卷，104-138頁的文章：從甲醇合成醋酸和醋酸酐，編者為Cornils, B., Herrmann, W.，出版社為VCH, Weinheim，德國。

如上文所討論，銠觸媒的沉澱反應通常發生在產物的回收系統，特別是閃蒸裝置單元中。本文所述減少銠觸媒沉澱反應之系統的優點茲以下列實驗性的評估說明。

實驗評估

銠觸媒的穩定性實驗是在密封的壓力瓶管中，於氮(N_2)大氣下進行。此密封的壓力瓶管裝設有溫控和攪拌裝置，採用Genevac製造的壓力管狀反應器系統(RS 1000反應站)。在Fisher-Porter的玻璃裝置中製備包含1,500 ppm到2,000 ppm Rh的原料銠觸媒溶液，含溶於約2重量%到4重量%水性醋酸介質之15重量%的碘化鋰(LiI)。125°到150℃及241.1 kPa的壓力下邊攪拌邊用一氧化碳(CO)清洗原料溶液持續一小時，以確保在進行觸媒沉澱試驗前銠觸媒錯合物能完全溶解。冷卻製成的觸媒溶液，然後用N_2清洗一小時，以於觸媒溶液放入N_2大氣下密封的玻璃管之前移除經溶解的CO。這些溶液在閃蒸裝置單元中可模擬CO的分壓。原料溶液和試驗溶液中銠的濃度以原子吸收(AA)光譜

測量。

以上文概述的方法製備三種類型的溶液。第一種類型的溶液是不含釕及錫穩定劑但包含15重量%之碘化鋰的對照溶液。第二類型的溶液包含15重量%的碘化鋰和以RuI_2型態添加的釕鹽，釕和銠的莫耳比為5:1。第三類型的溶液包括15重量%的碘化鋰和以SnI_2型態添加的錫鹽，錫和銠的莫耳比為10:1。

150℃的溫度和241.1 kPa的壓力，N_2大氣下將製成的溶液於模擬閃蒸裝置條件的條件下保留於該密封玻璃管內72小時。每個溶液中銠的濃度分別在24小時，48小時，以及72小時的區間下測量。

包含釕穩定劑的兩種溶液同時與不含任何釕及錫穩定劑的對照組溶液作測試。含銠的溶液以及對照組溶液中銠在所述時間間隔下的濃度以圖1的數字和作圖描述。

包含錫穩定劑的兩種溶液同時與不含任何釕及錫的對照組溶液作測試。每個含錫的溶液以及對照組溶液中銠在所述時間間隔下的濃度以圖2的數字和作圖描述。

參考圖1和圖2可觀察到，經過一段時間後銠觸媒溶液中釕及錫鹽的存在會大幅降低RhI_3的沉澱速率。特別是可看出，不含任何釕及錫鹽的溶液中，每經歷72小時的結束之際約有50重量%到70重量%可溶的Rh以RhI_3的型態沉澱出。可觀察到，包含釕及錫鹽的溶液中歷經72小時後沒有發生明顯RhI_3的沉澱反應。

比較上述圖1和圖2記錄的結果以及頒予Poole等人之歐

洲專利0 728 727 B1中所描述的穩定性結果，可看出本文所述包含碘離子的系統，當濃度大於約3重量%下結合釕或錫時其穩定性遠遠超過包含釕但不含碘離子(如頒予Poole等人之歐洲專利0 728 727 B1中所描述)的系統。

有關本文所述各種範圍，其上限值當然會和選定之從屬範圍的任何下限值結合。

本文提及的所有專利和公開案，包括優先權文件及試驗流程，其等之全文以引用的方式併入本文中。

雖然本文所述方法及其優點已作詳細的說明，但應瞭解地是，可在不偏離本文所述方法的精神和範圍(如以下之申請專利範圍所定義)下作各式各樣的改變，取代，和替換。

【圖式簡單說明】

圖1代表在所述時間間隔下，含銠的溶液以及對照組溶液中銠濃度的作圖。

圖2代表在所述時間間隔下，含錫的溶液以及對照組溶液中銠濃度的作圖。

五、中文發明摘要：

提供在一種反應混合物中，使用包含至少一種金屬鹽觸媒穩定劑(選自由釕鹽，錫鹽，及其混合物組成的群)之以銠為主成份的觸媒系統羰基化甲醇及其具反應性之衍生物以製造醋酸的方法。該金屬鹽穩定劑可讓醋酸產物回收期間之銠金屬的沉澱現象減到最低，特別是醋酸回收過程中的閃蒸裝置單元(flasher units)中。即使是在低水含量的反應混合物中，且在濃度為可於反應混合物中產生超過約3重量%之碘離子的濃度之碘化物鹽共促進劑的存在下製造醋酸，也可確保銠金屬的穩定性。該穩定金屬鹽在供製造醋酸用之反應混合物中的含量為使金屬相對銠的莫耳濃度為約0.1:1至約20:1。該穩定金屬鹽可以和其他的觸媒穩定劑及觸媒促進劑併用。

六、英文發明摘要：

附件 7(無劃線)

公告本 96.11.9

十、申請專利範圍

1. 一種透過催化的羰基化反應製備醋酸的方法，包括在一氧化碳與以銠為主成份的觸媒系統存在下，於一反應混合物中讓選自由烷基醇和其反應性之衍生物組成的群的化合物反應，該觸媒系統包括：
   (i) 銠；
   (ii) 鹵素促進劑；
   (iii) 碘化物鹽共促進劑，其濃度為可於反應混合物中生成濃度超過3重量%的碘離子；以及
   (iv) 選自由釕鹽、錫鹽、或其混合物組成之群的金屬鹽穩定劑；
   其中該反應混合物包含0.1重量%到14重量%的水，其中該反應混合物中存在之釕鹽、錫鹽或其混合物之釕或錫結合的量相對銠的莫耳比為0.1:1到20:1。

2. 如請求項1之方法，其中該反應混合物中存在之銠的濃度佔該反應混合物300 ppm至5,000 ppm。

3. 如請求項2之方法，其中該反應混合物中存在之鹵素促進劑的濃度佔該反應混合物2重量%至30重量%。

4. 如請求項3之方法，其中該反應混合物包含2重量%到8重量%的水。

5. 如請求項4之方法，其中該反應混合物中存在之釕鹽、錫鹽或其混合物之釕或錫結合的量相對銠的莫耳比為1:1到5:1。

6. 如請求項4之方法，其中該烷基醇為甲醇，並且該反應混合物包括2重量%到6重量%的水。

7. 如請求項6之方法，其中該鹵素促進劑為碘甲烷，其濃度係佔該反應混合物5重量%到15重量%。

8. 如請求項7之方法，其中該反應混合物包括0.5重量%到30重量%的醋酸甲酯，並且該碘化物鹽共促進劑為碘化鋰，其濃度為可於該反應混合物中產生4重量%至20重量%的碘離子。

9. 如請求項8之方法，其中該反應混合物包括至少1000 ppm的銠，並且該反應混合物中釕或錫結合的量相對銠的莫耳比為0.5:1到10:1。

10. 如請求項9之方法，其中該反應混合物中水的濃度佔反應混合物1重量%到4重量%。

11. 如請求項10之方法，其中釕或錫鹽選自由碘化物鹽、醋酸鹽，或其混合物組成的群。

12. 如請求項11之方法，其中該反應混合物包括至少1500 ppm的銠。

13. 如請求項12之方法，其中碘甲烷約佔反應混合物的5重量%到10重量%，以及碘化鋰的濃度為可於該反應混合物中產生5重量%至10重量%的碘離子。

14. 如請求項13之方法，其中該反應混合物包括至少2000 ppm的銠。

15. 如請求項12之方法，其中該金屬鹽穩定劑為釕鹽，該反應混合物中釕相對銠的莫耳比為0.5:1至10:1。

16. 如請求項12之方法，其中該金屬鹽穩定劑為錫鹽，該反應混合物中錫相對銠的莫耳比為0.5:1至10:1。

17. 如請求項12之方法，其中該金屬鹽穩定劑為釕鹽，該反應混合物中釕相對銠的莫耳比為1:1至5:1。

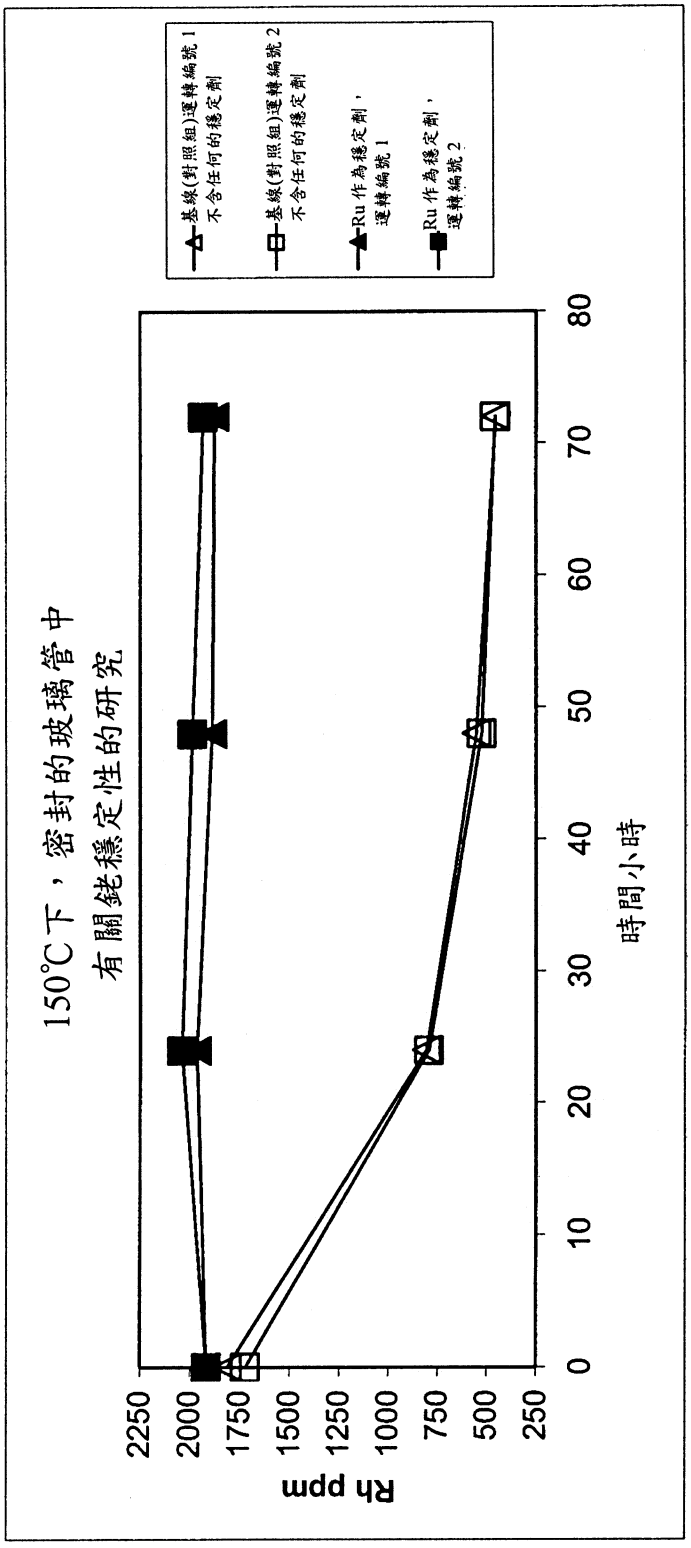
18. 如請求項12之方法，其中該金屬鹽穩定劑為錫鹽，該反應混合物中錫相對銠的莫耳比為1:1至5:1。

19. 如請求項14之方法，其中該金屬鹽穩定劑為釕鹽，該反應混合物中釕相對銠的莫耳比為0.5:1至10:1。

20. 如請求項14之方法，其中該金屬鹽穩定劑為錫鹽，該反應混合物中錫相對銠的莫耳比為0.5:1至10:1。

附件 3 (無劃線)

十一、圖式：



小時	對照組運轉編號 1 Rh (ppm)	Ru 運轉編號 1 Rh (ppm)	對照組運轉編號 2 Rh (ppm)	Ru 運轉編號 2 Rh (ppm)
0	1812	1917	1720	1917
24	806	1965	792	2039
48	553	1890	526	1988
72	455	1878	458	1935

圖 1

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明:

(無元件符號說明)

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)