

公告本

申請日期	89 11 10
案 號	00111111
類 別	C07C51/12, 53/08

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

572888

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	用以製造乙酸的方法(二)
	英 文	PROCESS FOR THE PRODUCTION OF ACETIC ACID
二、發明 人	姓 名	羅伯特 J. 瓦特
	國 籍	英 國
	住、居所	英國東約克夏貝凡立·貝凡立公園地戴爾7號
三、申請人	姓 名 (名稱)	英商·BP化學有限公司
	國 籍	英 國
	住、居所 (事務所)	英國倫敦芬斯堡廣場1號大不列顛宅
	代 表 人 姓 名	蘇珊 J. 戴伊

裝

訂

線

A6
B6

英 國 (地 區) 申 請 專 利 , 申 請 日 期 : 1999,11,12 案 號 : 9926855.9 , ☐ 有 ☒ 無 主 張 優 先 權

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

五、發明說明(1)

本發明係有關一種製造乙酸之方法，且特別地，係有關一種藉由於鈹催化劑及碘化甲烷共催化劑存在中之羰基化作用製造乙酸之方法。

藉由鈹催化之羰基化方法製造羧酸係已知且係描述於，例如，EP-A-0786447、EP-A0643034及EP-A-0752406。

EP-A-0786447係描述一種於包含鈹羰基化催化劑、烴基鹵化物、水及羰基化反應產物之液態反應組成物中使一氧化碳與可羰基化之反應物及/或其酯衍生物反應之方法，其特徵在於該液態反應組成物包含2至8重量%濃度之水、1至20重量%範圍濃度之烴基鹵化物及1.0至60重量%範圍濃度之可羰基化反應物之酯衍生物。

EP-A-0643034描述一種藉由甲醇或其反應性衍生物之羰基化反應製備乙酸之方法，此方法包含於羰基化反應器內之液態反應組成物中使甲醇或其反應性衍生物與一氧化碳接觸，其特徵在於該液態組成物包含(a)乙酸，(b)鈹催化劑，(c)碘化甲烷，(d)至少有限量之水，(e)乙酸甲酯，及(f)作為促進劑之鈉及鐵之至少一者。

EP-A-0752406描述一種製備乙酸之方法，包含(1)連續供應甲烷及/或其反應性衍生物及一氧化碳至羰基化反應器，其含有包含鈹羰化反應催化劑、碘化甲烷共催化劑、有限濃度之水、乙酸、乙酸甲酯及至少一促進劑之液態反應組成物；(2)於液態反應組成物中使甲醇及/或其反應性衍生物與一氧化碳接觸以產生乙酸；及(3)自液態反應組成物回收乙酸，其特徵在於於整個反應期間於液態反應

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (2)

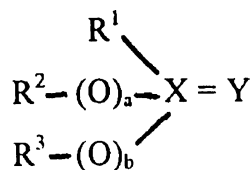
組成物內連續保持(a)於不大於6.5重量%濃度之水，(b)1至35重量%範圍內之濃度之乙酸甲酯，(c)4至20重量%範圍內之濃度之碘化甲烷。

於羰基化方法中使用多配位基螯合磷或砷配位子係已知，例如，US 4,102,920及US 4,102,921，其個別描述其於銨及銨催化之羰基化方法中之使用。

於銨催化之羰基化方法中使用磷氧化物促進劑可自US 5,817,869及EP-A-0114703得知。

因此，US 5,817,869係有關一種未使用鹼金屬鹵化物製備乙酸之方法，包含於含有約200至約1200 ppm之含銨組份及液態反應介質之羰基化反應系統存在中使甲醇或乙酸甲酯與一氧化碳接觸，該液態反應介質包含約20至約80重量%之乙酸；約0.6至約36重量%之碘化甲烷；約0.5至約10重量%之乙酸甲酯，該接觸係於至少一化學式為 $R_3M=O$ 之五價VA族氧化物存在中，其係以VA族氧化物對銨係大於約60：1之濃度存在，且水係以約4至約12重量%之量添加。

EP-A-0114703係有關一種於銨化合物、碘化物及/或溴化物源及含磷、砷或銻之化合物(作為促進劑)之存在中藉由醇與一氧化碳反應製備羧酸及/或酯之方法，其特徵在於該反應係於如下化學式之化合物存在中完成：



I

五、發明說明 (3)

其中X表示磷、砷或銻，且Y表示氧、硫或硒，且a及b彼此個別為0或1， R^1 表示氫或未被取代或被取代之烴基，且 R^2 及 R^3 之每一者表示未被取代或被取代之烴基，或a及b係0且 R^2 及 R^3 與X一起形成雜環基，且 R^1 表示氫或未被取代或被取代之烴基，或於化學式I與烴之碘化物或溴化物、丙烯基之碘化物或溴化物或氫之碘化物或溴化物之錯合物存在中完成。化學式I之化合物(其中a及b係0)之例子包含三苯基膦氧化物。

依據EP-A-0114703，作為該方法中之促進劑之化學式I之化合物之量可於寬範圍內變化，例如，每克原子之銻係0.1與300莫耳之間。較佳者係每克原子之銻係使用1-200(特別是10-100)莫耳。EP-A-0114703之促進劑係有關改良銻羰化反應系統之活性。

被解決之技術問題係提供一種用以製備乙酸之改良之羰基化方法。驚人地發現藉由於用以製備乙酸之銻催化之羰基化方法中使用小含量之多配位之膦氧化物化合物，所製得之副產物丙酸、其先質及衍生物之量被降低，因此，對所欲乙酸之選擇率被增加。

因此，依據本發明，其提供一種於包含銻羰基化催化劑、碘化甲烷、乙酸甲酯、水及乙酸之液態反應組成物中藉由一氧化碳與甲醇及/或其反應衍生物之反應而製造乙酸之方法，其特徵在於該反應組成物內亦存有單配位基之膦氧化物化合物，其含量係每克原子之銻係最高達200莫耳(包含200莫耳)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

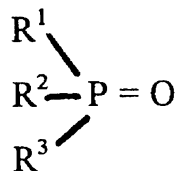
裝

訂

五、發明說明 (4)

本發明之方法解決前述定義之技術問題，其係使用每克原子之銨係最高達200莫耳(包含200莫耳)之量之單配位磷氧化物化合物以降低所產生之副產物丙酸、其先質，諸如，碘化乙烷及乙酸乙酯及其衍生物，諸如，丙酸甲酯及丙酸乙酯之量，及增加此方法對所欲乙酸之選擇性。

單配位磷氧化物化合物可以下述化學式表示：



(II)

其中 R^1 、 R^2 、 R^3 個別為未被取代或被取代之 C^1 至 C^{10} 烷基或未被取代或被取代之 C^5 至 C^{15} 芳基。

C^1 至 C^{10} 烷基可為直鏈或分支狀。適當之 C^1 至 C^{10} 烷基之例子包含甲基、乙基、正丁基及正辛基。 C^1 至 C^{10} 烷基可以一或多個取代基(例如，1-4個取代基)取代。適當之取代基包含 C^1 至 C^{10} 烷基及 C^5 至 C^{15} 芳基。

C^5 至 C^{15} 芳基可為，例如，苯基、 α -萘基及 β -萘基，較佳係苯基。 C^5 至 C^{15} 芳基可以選自 $-\text{NO}_3$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 及 $-\text{CO}_2\text{H}$ 之取代基取代。

較佳之化學式II之單配位磷氧化物化合物係三苯基磷氧化物。

於本發明方法中，若至少一促進劑係存在於反應組成物中，較高濃度之單配位磷氧化物化合物可被使用，其能使降低副產物形成之益處以可接受速率達成。適當之促

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (5)

進劑較佳係選自鈦、鐵、鋁、鎘、汞、鋅、鎳、銻及鎢，且更佳係選自鈦及鐵，最佳係鈦。較佳者，促進劑係以有效量至最高達其於液態反應組成物及/或自乙酸回收階段循環至羰基化反應器之任何液態處理流體中之可溶度存在。促進劑適當地係以0.5：1至15：1(較佳係0.5：1至10：1)之範圍之促進劑：鉍之莫耳比例存在於液態反應組成物中。任何因單配位磷氧化物化合物存在造成之羰基化反應降低可藉由增加促進劑之濃度彌補。

促進劑可包含可溶於液態反應組成物中之任何適當之含促進劑金屬之化合物。促進劑可以任何形式(其係溶解於液態反應組成物或可被轉化成可溶形式)添加至用於羰基化反應之液態反應組成物。

單配位磷氧化物化合物可以每克原子之鉍係大於0.5莫耳之量存在於反應組成物中。較佳者，當促進劑存在時，單配位磷氧化物化合物係以每克原子之鉍係1至200莫耳之量存在於反應組成物中，及當無促進劑存在時係以每克原子之鉍係1至100莫耳之量存在於反應組成物中。

於本發明方法中，鉍羰化反應催化劑較佳係以400至5000ppm(以鉍測量)範圍之濃度存在於液態反應組成物中，更佳係以500至3000ppm(以鉍測量)範圍之濃度。因單配位磷氧化物化合物存在而造成之羰基化速率之任何降低可藉由增加鉍催化劑(若存在)之濃度而彌補。

液態反應組成物中之鉍催化劑可包含可溶於液態反應組成物之任何含鉍之化合物。鉍催化劑可以任何形成(

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(6)

其係溶解於液態反應組成物或可被轉化成可溶形式)被添加至用於羰基化反應之液態反應組成物。

於本發明方法中，液態反應組成物中之碘化甲烷共催化劑之濃度較佳係5至16重量%之範圍。

於本發明方法中，甲醇之適當反應性衍生物包含乙酸甲酯、二甲基醚及碘化甲烷。甲醇及其反應性衍生物之混合物可作為本發明方法中之反應物。較佳者，甲醇及/或乙酸甲酯可被作為反應物。至少一些甲醇及/或其反應性衍生物可被藉由與乙酸產物或溶劑之反應轉化成乙酸甲酯，因此可藉此存在於液態反應組成物中。於本發明方法中，液態反應組成物中之乙酸甲酯濃度較佳係1至30重量%之範圍，更佳係5至25重量%。

水可藉由，例如，甲醇反應物與乙酸產物間之酯化反應於液態反應組成物中於原位形成。小含量之水亦可藉由甲醇之氫化反應產生甲烷及水而製得。水可與液態反應組成物之其它組份一起或個別被引入羰基化反應器。水可與自反應器取回之反應組成物之其它組份分離，且可以控制量循環以保持液態反應組成物內之所需水濃度。液態反應組成物中之水濃度適當者係於1-15重量%之範圍，較佳係1-6.5重量%範圍。

較佳者，含銨-及促進劑之化合物係無會於原位提供或產生可能抑制反應之離子性碘化物之雜質，例如，鹼金屬或鹼土金屬或其它金屬之鹽。

離子性污染物(諸如，(a)腐蝕金屬，特別是鎳、鐵及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (7)

鉻及(b)可於原位季鹼化之含磷或氮之化合物或配位子)需於液態反應組成物中保持最小，因其會藉由於液態反應組成物中產生 I^- (其對反應速率具不利作用)而對此反應產生不利作用。某些腐蝕性金屬污染物(諸如，鉬)已被發現較不易產生 I^- 。對反應速率具不利作用之腐蝕金屬可藉由使用適當之抗腐蝕結構材料而達最小。相似地，諸如鹼金屬碘化物(例如，碘化鋰)之污染物可被保持最小。腐蝕金屬及其它離子性雜質可藉由使用適當之離子交換樹脂床處理反應組成物(或，較佳者，催化劑循環流體)而降低。此一方法被描述於US 4007130。較佳地，離子性污染物被保持低於會於液態反應組成物中產生500 ppm I^- (較佳係少於250 ppm I^-)之濃度。

一氧化碳反應物可基本上為純的，或可含有惰性雜質，諸如，一氧化碳、甲烷、氮、貴重氣體、水及 C_1 至 C_4 之鏈烷烴。一氧化碳供料中及於藉由水氣體位移反應於原位產生之氮之存在較佳係保持低含量，因為其存在會造成烴化反應產物之形成。因此，一氧化碳反應物內之氮含量較佳係少於1莫耳%，更佳係少於0.5莫耳%，且更佳係少於0.3莫耳%，及/或羰化反應器內之氮分壓較佳係少於 1×10^5 N/m²分壓，更佳係少於 5×10^4 N/m²，更佳係少於 3×10^4 N/m²。反應器內之一氧化碳分壓適當者係於 1×10^5 N/m²至 7×10^6 N/m²之範圍，較佳係 1×10^5 N/m²至 3.5×10^6 N/m²，更佳係 1×10^5 N/m²至 1.5×10^6 N/m²。

羰基化反應之總壓適當者係於 1×10^6 N/m²至 2×10^7

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

N/m^2 ，較佳係 $1.5 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ 至 $1 \times 10^7 \text{ N/m}^2$ ，更佳係 $1.5 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ 至 $5 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ 。

羰基化反應之溫度適當者係於 100 至 300°C 之範圍，較佳係於 150 至 220°C 之範圍。因多配位磷氧化物化合物之存在而造成之羰基化反應速率之任何降低可藉由增加反應溫度而彌補。

本發明方法較佳係以連續方法施行。

乙酸產物可藉由自羰基化反應器取回蒸氣及/或液體及自取回之材料回收乙酸而自液態反應組成物回收。較佳者，乙酸係藉由連續自羰基化反應器取回液態反應組成物及藉由一或多個閃蒸及/或分餾階段自取回之液態反應組成物回收乙酸而自液態反應組成物回收，其中乙酸與液態反應組成物之其它組份(諸如，鉍催化劑、碘化甲烷共催化劑、促進劑、乙酸甲酯、未反應甲醇、水及乙酸溶劑)分離，其等可被循環至反應器以保於其於液態反應組成物中之濃度。為於乙酸生產回收階段期間保持鉍催化劑之穩定性，用於循環至羰基化反應器之含鉍羰基化催化劑之處理流體內之水需被保持於至少 0.5 重量%之濃度。

本發明方法可使用業界已知之羰基化反應條件施行，例如，EP-A-0786447、EP-A-0643034、EP-A-0752406 及 EP-A-0749948 所述者，其等之內容在此被併入以供參考。

本發明現將以僅作例示之範例及參考下列範列例示說明。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(9)

一般反應方法

300 cm³ 鋁高壓釜(其係備置攪拌器及液體注射設備)被用於一系列之批次高壓釜實驗。此高壓釜以氮沖淨至最高達 5×10^5 N/m²，然後，以一氧化碳沖淨至最高達 5×10^5 N/m²。由乙酸甲酯、乙酸、碘化甲烷及水組成之起始注料被置於高壓釜內。以(1.35克)之 H₂IrCl₆ 水溶液(22.26% Ir w/w)、水(5.0克)及乙酸(10.0克)製得之催化劑溶液被加入液體注射管線。因此，形成之混合高壓釜注料係乙酸甲酯(60.02克)、乙酸(48.84克)、碘化甲烷(23.77克)及水(17.81克)。高壓釜之內容物被加熱至 190°C，且以 1500 rpm 攪拌。一旦溫度達 190°C，H₂IrCl₆ 催化劑溶液以至高壓釜之過壓一氧化碳注射至高壓釜內，使高壓釜壓力達 2.8×10^6 N/m²。

高壓釜壓力及溫度於整個反應個別保持 2.8×10^6 N/m² 及 190°C 之定值，至自壓艙物容器之一氧化碳吸收停止。於反應終結時，高壓釜被冷卻並排氣。於使高壓釜冷卻及小心排氣後，液態組份被排放且藉由已建立之氣相色譜分析術方法分析液態產物及副產物。

液態副產物藉由於 Hewlett Packard 6820 Mk2 氣相色譜分析器上使用 CB 蠟 52 管柱之氣相色譜分析術決定。被檢測之組份係藉由相對於外部標準物之組份峰值之積分而定量，且以每百萬份之份數(ppm)重量表示。

甲醇羰基化反應成乙酸之主要液態副產物係丙酸。先質(碘化乙烷及乙酸乙酯)亦被形成。於連續方法中，此

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明 (10)

等先質可於循環流體內循環至羰基化反應器，建立穩定態濃度，此時其解構成丙酸之速率及與其移除速率平衡。於批次方法中，此等先質未被解構，但與液態反應組成物內之丙酸累積，其可於實驗終結時測量。於批次羰基化實驗終結時測量之丙酸及其先質之量之降低被預期指示於連續方法中，與乙酸產物回收之副產物丙酸之量亦被降低。

於批次反應中，"總"丙酸被定義成丙酸及其先質(轉化成ppm丙酸之(乙酸乙酯及碘化乙烷))之總合，其係於批次反應之驟冷液態產物中檢測且以ppm表示。

$$\begin{aligned} \text{總丙酸} = & \text{ppm丙酸} + (\text{ppm碘化乙烷} \times (74.08/155.97)) \\ & + (\text{ppm乙酸乙酯} \times (74.08/88.11)) \end{aligned}$$

此表示批次實驗期間丙酸及其先質、碘化乙烷及乙酸乙酯之累積形成。乙醇及乙縮醛係於非常小之量產生，因此可被忽略。

於反應操作中之特定點吸收之氣體速率被用以計算特定反應器組成物(以冷的脫氣體積為主之總反應器組成物)之羰基化反應速率，每公升之冷的脫氣反應器組成物每小時之消耗反應物之莫耳數(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，假設對於1莫耳之被消耗之一氧化碳係消耗1莫耳之乙酸甲酯。高壓釜塔頂內之有機組份係無公差。

藉由實驗期間監測羰基化反應速率及計算反應組份濃度，其可決定羰基化方法被連續操作同時保持於穩定態時可被預期之羰基化反應速率，相同於在批次實驗之任何

五、發明說明 (11)

特定點計算之總反應組成物之液態反應組成物。於批次實驗中，”反應組成物”係指冷脫氣階段之高壓釜內之組份之總組成物。批次實驗及連續操作間之主要差異係於批次實驗中，對於液相及氣相間之反應組份之分配，計算組份濃度時係無公差。由於此分配，反應條件下之批次反應中之液相中存在之反應組份之濃度係相似於總反應組成物，但非相同。特別地，反應組成物內之更易揮發之組份(諸如，碘化甲烷及乙酸甲酯)，相較於於總反應組成物內，其於液態反應組成物內係些微較不濃，而水濃度於此二間者係可相比擬的。因此，批次實驗中之某一總反應組成物計算之速率係相似於以相同於批次總反應組成物之液態組成物操作之連續方法中者。此外，藉由改變處理變數(諸如，水濃度)之批次實驗中觀察之趨勢係可與於連續實驗中觀察之趨勢相比擬。

實驗 A

基線實驗係使用 1.35 克之 H_2IrCl_6 溶液及注以乙酸甲酯 (60.02 克)、乙酸 (48.84 克)、水 (17.81 克) 及碘化甲烷 (23.77 克) 之混合高壓釜施行之。

反應速率(以一氧化碳之吸收為基準)於 12.5% 乙酸甲酯之計算之反應組成物時被測得係 10.04 莫耳/公升/小時，且穩定下降至實質上所有乙酸甲酯被消耗。乙酸轉化率係 98.2%(其係以消耗之乙酸甲酯為基準計)。丙酸先質分析產生 604ppm 之總丙酸製造量。冷卻排放氣體內之氣態副產物係 H_2 ，1.94%v/v； CO_2 ，2.24%v/v； CH_4 ，3.67%v/v

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (12)

。藉由氣相色譜分析術分析最後反應組成物產生碘化甲烷 13.8%；乙酸甲酯 0.59%；乙酸 90.34%。

此非依據本發明之範例，因為無單配位磷氧化物存在。

範例 1

實驗 A 被重複，但總混合高壓釜注料係由乙酸甲酯 (59.99 克)、乙酸 (47.80 克)、水 (17.81 克) 及碘化甲烷 (23.77 克) 組成。三苯基磷氧化物 (43.40 克) 被注至高壓釜，且 1.351 克之 H_2IrCl_6 溶液被用於催化劑注料。於 12.5% 乙酸甲酯之計算之反應組成物時之反應速率被測量係約 1.3 莫耳/公升/小時。乙酸轉化率係 94.3% (以消耗之乙酸甲酯為基準計)。丙酸先質分析產生 43 ppm 之總丙酸製造量。冷卻排放氣體內之氣態副產物因漏氣而未被測得。藉由氣相色譜分析術分析最後反應組成物產生碘化甲烷 16.5%；乙酸甲酯 41.1%；乙酸 45.4%。

此係每克原子銨催化劑係使用 200 莫耳三苯基磷氧化物之範例，且顯示液態及氣態副產物之降低。

範例 2

實驗 A 被重複，但總混合高壓釜注料係由乙酸甲酯 (60.03 克)、乙酸 (42.80 克)、水 (22.84 克) 及碘化甲烷 (23.78 克) 組成。三苯基磷氧化物 (10.85 克) 被注至高壓釜，且 1.349 克之 H_2IrCl_6 溶液被用於催化劑注料。於 12.5% 乙酸甲酯之計算之反應組成物時之反應速率被測量係 3.57 莫耳/公升/小時。乙酸轉化率係 82.7% (以消耗之乙酸甲酯為基準計)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (13)

。丙酸先質分析產生185ppm之總丙酸製造量。冷卻排放氣體內之氣態副產物係H₂，0.37% v/v；CO₂，3.53% v/v；CH₄ 8.5% v/v。藉由氣相色譜分析術分析最後反應組成物產生碘化甲烷3.8%；乙酸甲酯5.75%；乙酸73.08%。

此係每克原子銨催化劑係使用50莫耳三苯基膦氧化物以降低液態及氣態副產物之範例。

範例3

實驗A被重複，但總混合高壓釜注料係由乙酸甲酯(60.0克)、乙酸(42.28克)、水(17.75克)及碘化甲烷(23.77克)組成。三苯基膦氧化物(2.16克)被注至高壓釜，且1.348克之H₂IrCl₆溶液被用於催化劑注料。於12.5%乙酸甲酯之計算之反應組成物時之反應速率被測量係6.60莫耳/公升/小時。乙酸轉化率係92.2%(以消耗之乙酸甲酯為基準計)。

。丙酸先質分析產生278ppm之總丙酸製造量。冷卻排放氣體內之氣態副產物係H₂，0.94% v/v；CO₂，2.57% v/v；CH₄ 5.94% v/v。藉由氣相色譜分析術分析最後反應組成物產生碘化甲烷1.91%；乙酸甲酯2.67%；乙酸78.42%。

此係每克原子銨催化劑係使用10莫耳三苯基膦氧化物以降低液態及氣態副產物之範例。

範例4

實驗A被重複，但總混合高壓釜注料係由乙酸甲酯(60.01克)、乙酸(47.79克)、水(17.85克)及碘化甲烷(23.77克)組成。三苯基膦氧化物(0.22克)被注至高壓釜，且1.349

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (14)

克之 H_2IrCl_6 溶液被用於催化劑注料。於12.5%乙酸甲酯之計算之反應組成物時之反應速率被測量係10.3莫耳/公升/小時。乙酸轉化率係98.5%(以消耗之乙酸甲酯為基準計)。丙酸先質分析產生412ppm之總丙酸製造量。冷卻排放氣體內之氣態副產物係 H_2 ，1.58% v/v； CO_2 ，2.42% v/v； CH_4 5.21% v/v。藉由氣相色譜分析術分析最後反應組成物產生碘化甲烷11.6%；乙酸甲酯0.51%；乙酸88.95%。

此係每克原子銨催化劑係使用1莫耳三苯基膦氧化物以降低液態及氣態副產物之範例。

實驗B

實驗A被重複以施行基線實驗，但總混合高壓釜注料係由乙酸甲酯(60.01克)、乙酸(44.58克)、水(18.71克)、碘化甲烷(12.45克)及 $\text{Ru}(\text{CO})_4\text{I}_2$ (3.64克)組成。1.34克之 H_2IrCl_6 溶液被用於催化劑注料。於12.5%乙酸甲酯之計算之反應組成物時之反應速率被測量係25.94莫耳/公升/小時。乙酸轉化率係97.1%(以消耗之乙酸甲酯為基準計)。丙酸先質分析產生293ppm之總丙酸製造量。冷卻排放氣體內之氣態副產物係 H_2 ，2.42% v/v； CO_2 ，2.9% v/v； CH_4 5.63% v/v。藉由氣相色譜分析術分析最後反應組成物產生碘化甲烷0.831%；乙酸甲酯1.0%；乙酸82.42%。

此非依據本發明之範例，因無單配位膦氧化物存在。

範例5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (15)

實驗B被重複，但總混合高壓釜注料係由乙酸甲酯(60.03克)、乙酸(54.53克)、水(18.80克)、碘化甲烷(12.43克)、 $\text{Ru}(\text{CO})_4\text{I}_2$ (3.70克)及三苯基膦氧化物(0.44克)組成。1.341克之 H_2IrCl_6 溶液被用於催化劑注料。於12.5%乙酸甲酯之計算之反應組成物時之反應速率被測量係25.65莫耳/公升/小時。乙酸轉化率係96.7%(以消耗之乙酸甲酯為基準計)。丙酸先質分析產生283ppm之總丙酸製造量。冷卻排放氣體內之氣態副產物係 H_2 ，2.18% v/v； CO_2 ，2.88% v/v； CH_4 5.75% v/v。藉由氣相色譜分析術分析最後反應組成物產生碘化甲烷0.01%；乙酸甲酯1.16%；乙酸79.8%。

此係於每克原子之銨係5莫耳鈦促進劑存在中每克原子銨催化劑係使用1莫耳三苯基膦氧化物以降低液態及氣態副產物之範例。

範例6

實驗B被重複，但總混合高壓釜注料係由乙酸甲酯(60.02克)、乙酸(49.61克)、水(8.72克)、碘化甲烷(12.44克)、 $\text{Ru}(\text{CO})_4\text{I}_2$ (3.65克)及三苯基膦氧化物(2.17克)組成。1.346克之 H_2IrCl_6 溶液被用於催化劑注料。於12.5%乙酸甲酯之計算之反應組成物時之反應速率被測量係20.37莫耳/公升/小時。乙酸轉化率係94.7%(以消耗之乙酸甲酯為基準計)。丙酸先質分析產生158ppm之總丙酸製造量。冷卻排放氣體內之氣態副產物係 H_2 ，0.82% v/v； CO_2 ，2.95% v/v； CH_4 5.44% v/v。藉由氣相色譜分析術分析最後反應組成物產生碘化甲烷0.04%；乙酸甲酯1.58%；乙酸78.4%。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (16)

此係於每克原子之銨係5莫耳鈦促進劑存在中每克原子銨催化劑係使用5莫耳三苯基膦氧化物以降低液態及氣態副產物之範例。

表

範例/ 實驗	催化劑 系統	添加劑	丙酸製造 量(ppm)	轉化率 (%)	12.5%乙酸甲酯 時之反應速率 莫耳/公升/小時	意見
實驗A	Ir	無	604	98.2%	10.04	
範例1	Ir	三苯基膦 氧化物	43	94.3%	1.3	降低速率但 降低丙酸
範例2	Ir	三苯基膦 氧化物	185	82.7	3.57	降低速率但 降低丙酸
範例3	Ir	三苯基膦 氧化物	278	92.2%	6.6	降低速率但 降低丙酸
範例4	Ir	三苯基膦 氧化物	412	98.5%	10.3	良好速率及 降低丙酸
實驗B	Ir/Ru	無	293	97.1%	25.94	
範例5	Ir/Ru	三苯基膦 氧化物	283	96.7%	25.65	良好速率且 丙酸保持低
範例6	Ir/Ru	三苯基膦 氧化物	158	94.7%	20.37	降低速率但 降低丙酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱： 用以製造乙酸的方法(二))

一種於包含銥羰基化催化劑、碘化甲烷、乙酸甲酯、水及乙酸之液態反應組成物中藉由一氧化碳與甲醇及/或其反應衍生物之反應而製造乙酸之方法，其特徵在於於該反應組成物內亦存有單配位基之膦氧化物化合物，其含量係每克原子之銥係最高達200莫耳(包含200莫耳)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱： PROCESS FOR THE PRODUCTION OF ACETIC ACID)

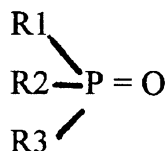
A process for the production of acetic acid by reacting carbon monoxide with methanol and/or a reactive derivative thereof in a liquid reaction composition comprising an iridium carbonylation catalyst, methyl iodide, methyl acetate, water and acetic acid characterised in that there is also present in the reaction composition a monodentate phosphine oxide compound in an amount of up to and including 200 mol per gram atom of iridium.

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種於包含銨羧基化催化劑、碘化甲烷、乙酸甲酯、水及乙酸之液態反應組成物中藉由一氧化碳與甲醇及/或其反應衍生物之反應而製造乙酸之方法，其特徵在於該反應組成物內亦存有單配位基之磷氧化物化合物，其含量係每克原子之銨係最高達200莫耳(包含200莫耳)。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該單配位磷氧化物化合物係以每克原子之銨係大於0.5莫耳之量存在於該反應組成物中。
3. 如申請專利範圍第1或2項之方法，其中該單配位磷氧化物化合物係以下述化學式表示：



其中R¹、R²、R³個別為未被取代或被取代之C¹至C¹⁰烷基或未被取代或被取代之C⁵至C¹⁵芳基。

4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該反應組成物進一步包含至少一促進劑。
5. 如申請專利範圍第4項之方法，其中該至少一促進劑係選自鈦、鐵、鋁、鎘、汞、鋅、鎳及鎢。
6. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該反應組成物係進一步包含至少一促進劑。
7. 如申請專利範圍第6項之方法，其中該至少一促進劑係選自鈦、鐵、鋁、鎘、汞、鋅、鎳及鎢。

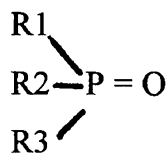
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

8. 如申請專利範圍第4項之方法，其中該單配位磷氧化物化合物係以每克原子之銨係1至200莫耳之量存在於該反應組成物中。
9. 一種於製備乙酸之方法中使用單配位磷氧化物化合物之方法，該方法包含於包含銨羰基化催化劑、碘化甲烷、乙酸甲酯、水及乙酸之液態反應組成物中使一氧化碳與甲醇及/或其反應衍生物反應，其特徵在於該反應組成物內亦存有單配位基之磷氧化物化合物，其含量係每克原子之銨係最高達200莫耳(包含200莫耳)。
10. 如申請專利範圍第9項之使用方法，其中該單配位磷氧化物化合物係以每克原子之銨係大於0.5莫耳之量存在於該反應組成物中。
11. 如申請專利範圍第9項之使用方法，其中該單配位磷氧化物化合物係以下述化學式表示：



其中R¹、R²、R³個別為未被取代或被取代之C¹至C¹⁰烷基或未被取代或被取代之C⁵至C¹⁵芳基。

12. 如申請專利範圍第9項之使用方法，其中該反應組成物進一步包含至少一促進劑，其係選自鈉、鐵、鋅、鎘、汞、鋅、鎳、銅及鎢。
13. 如申請專利範圍第10項之使用方法，其中該反應組成

六、申請專利範圍

物進一步包含至少一促進劑，其係選自鈦、鐵、鎳、
鎘、汞、鋅、鎂、銅及鎢。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線