

發明專利說明書

公告本

(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：9711886P

※ 申請日期：97.5.22

※IPC 分類：C07C 51/12 (2006.01)
53/08 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

使用金屬螯配位體催化劑用於醋酸之生產的羰基化方法

CARBONYLATION PROCESS FOR THE PRODUCTION OF ACETIC ACID USING METAL-PINCER
LIGAND CATALYSTS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

BP 化學有限公司 / BP CHEMICALS LIMITED

代表人：(中文/英文)

戴伊 蘇珊 J. / DAY, SUSAN JANET

住居所或營業所地址：(中文/英文)

英國密德塞斯·桑伯里-昂-泰晤士·查特席路

Chertsey Road, Sunbury-on-Thames, Middlesex TW16 7BP, United Kingdom

國 籍：(中文/英文)

英國 / ENGLAND

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 凱林頓-史密斯 艾瑪 L. / CARRINGTON-SMITH, EMMA LOUISE

2. 勞 大衛 J. / LAW, DAVID JOHN

3. 普林果 保羅 G. / PRINGLE, PAUL GERARD

4. 桑里 約翰 G. / SUNLEY, JOHN GLENN

國 籍：(中文/英文)

1.-4. 英國 / ENGLAND

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：。

☒ 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. EPO、 2007/06/01、 07252240.2

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 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】

大致上本發明係有關一種於包含金屬-螯配位體錯合物之催化劑存在下經由甲醇及/或其反應性衍生物之液相
5 羰基化製造乙酸之方法。

【先前技術】

藉銦催化羰基化方法製備羧酸為已知且係說明於例如 EP-A-0632006及美國專利案4,670,570。

EP-A-0632006揭示一種甲醇或其反應性衍生物之液相
10 羰基化方法，該方法包含一氧化碳與液體反應組成物接觸，該組成物包含甲醇或其反應性衍生物、鹵素促進劑及包含銦組分及二齒磷-硫配位體之銦催化劑系統，該配位體包含兩個連接碳原子或一個連接碳原子及一個連接磷原子之實質上非反應性骨架結構將磷配位中心鏈結至硫配位中
15 心或陰離子中心。

經由銦催化羰基化方法製備羧酸為已知，且係說明於 EP-A-0786447、EP-A0643034及EP-A0752406。

EP-A-0643034說明一種經由甲醇或其反應性衍生物之羰基化製備乙酸之方法，該方法包含於羰基化反應器中於
20 液相反應組成物，讓甲醇或其反應性衍生物與一氧化碳接觸，其特徵在於該液體組成物包含(a)乙酸，(b)銦催化劑，(c)甲基碘，(d)至少有限量之水，(e)乙酸甲酯及(f)鈦及鐵中之至少一者作為促進劑。

使用二齒螯合磷配位體或砷配位體於羰基化方法例如

由GB 2,336,154、US 4,102,920及US 4,102,921為已知。

GB 2,336,154說明一種於式 $R^1R^2X-Z-YR^5R^6$ 其中X及Y分別為N、P、As、Sb或Bi及Z為二價鏈接基之二齒配位體存在下，用於醇及/或其反應性衍生物之液相羰基化來製造羧酸之方法。

US 4,102,920說明一種於銻與多齒膦或砷螯合配位體之錯合物存在下，醇、酯、醚及有機鹵化物之羰基化方法。US 4,102,921說明於一錯合多齒膦或砷螯合配位體存在下之類似方法。

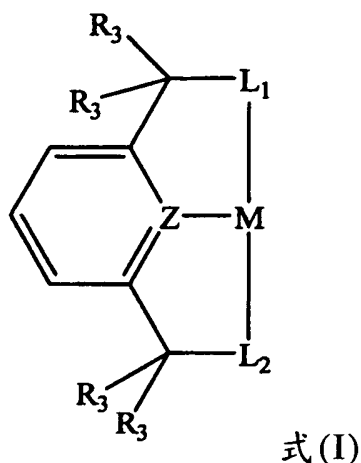
10 WO 2004/101488說明於氫及包含鈷或銻或鉍與三齒配位體配位之催化劑存在下，用於醇及/或其反應性衍生物之液相羰基化方法。

WO 2004/101487說明一種於包含銻或鉍與多齒配位體之催化劑存在下，用於醇及/或其反應性衍生物之液相羰基化方法，其中該配位體具有咬合角145度或係呈剛性結構組態而配位之金屬。

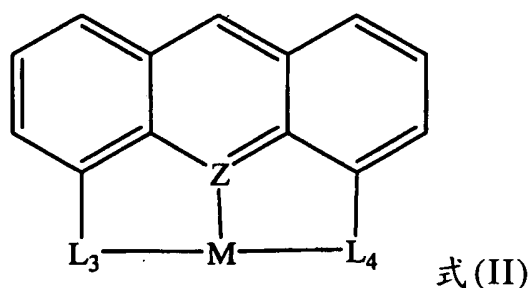
今日發現於包含選自於銻及鉍中之金屬且其中該金屬係錯合至螯配位體之催化劑存在下，甲醇及/或其反應性衍生物可於液相使用一氧化碳羰基化。

20 【發明內容】

如此，本發明提供一種於包含甲基碘及有限濃度之水之液體反應組成物中於催化劑存在下經由使用一氧化碳羰基化甲醇及/或其反應性衍生物而製造乙酸之方法，其中該催化劑包含金屬與螯配位體之錯合物，該錯合物具有通式(I)



其中Z為碳及L₁及L₂各自為含有P-施體原子或N-施體原子之配位基；各R₃分別係選自氫或C₁-C₆烷基及M係選自Rh及Ir；或具有通式(II)



其中Z為碳及L₃及L₄各自為含有P-施體原子或N-施體原子之配位基，且M係選自於Rh及Ir。

【實施方式】

螯配位體屬於一型螯合配位體。螯配位體透過σ鍵及至少兩個配位鍵錯合至金屬。於本方法所使用之錯合物中，配位鍵係來自於含磷施體原子之配位基及/或含氮施體原子之配位基之交互作用。螯配位體包含兩個配位基，其分別含有P或N作為兩個配位基中之施體原子(配位原子)。兩個配位基於上式(I)中以L₁及L₂表示，及於上式(II)中以L₃及L₄表示。於上式I及II中，金屬-σ鍵係來自於金屬與Z原子之

交互作用。Z為碳。

配位基 L_1 、 L_2 、 L_3 及 L_4 各自含有磷作為配位原子。此種含磷基團較佳具有通式 R^1R^2P ，其中 R^1 及 R^2 各自分別係選自於 C_1 - C_6 烷基、 C_5 - C_6 環烷基及可選擇性取代之芳基，特別為苯基。較佳， R^1 及 R^2 各自分別為 C_1 - C_6 烷基或視需要經取代之芳基。

當 R^1 及/或 R^2 為 C_1 - C_6 烷基時，該 C_1 - C_6 烷基可為直鏈烷基或分支烷基。較佳 C_1 - C_6 烷基為甲基、乙基、異丙基、或第三丁基。

10 較佳 R^1 及 R^2 為相同。如此， L_1 、 L_2 、 L_3 及 L_4 各自分別係選自於 PMe_2 、 PEt_2 、 P^iPr_2 及 P^tBu_2 。

當 R^1 及/或 R^2 為可選擇性取代之芳基時，該芳基較佳為可選擇性取代之苯基。較佳 R^1 及 R^2 可為 PPh_2 。

較佳芳基為經取代。各個芳基可以1至3個取代基取代。適當取代基包括 C_1 - C_6 烷基諸如甲基及異丙基及 C_1 - C_6 醚諸如甲氧基。經取代之芳基之特例為三甲苯基(2,4,6-三甲基苯)、2,6-二異丙基苯及鄰茴香基(2-甲氧基苯)。

另外， R^1 及 R^2 及P原子可形成一個含5至10個碳原子之環結構，諸如9-磷環[3.3.1]壬烷。

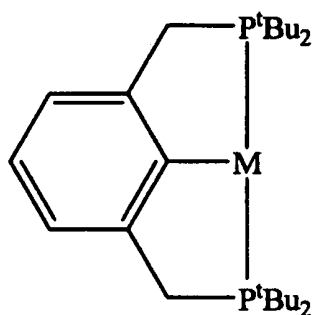
20 另外，配位基 L_1 、 L_2 、 L_3 及 L_4 各自含有氮作為配位原子。此種含氮基團較佳具有通式 R^1R^2N ，其中 R^1 及 R^2 係如上對 R^1R^2P 之定義。

配位基 L_1 及 L_2 可相同或相異。例如 L_1 及 L_2 可為相同或相異之膦基。配位基 L_3 及 L_4 可相同或相異，但較佳為相同。

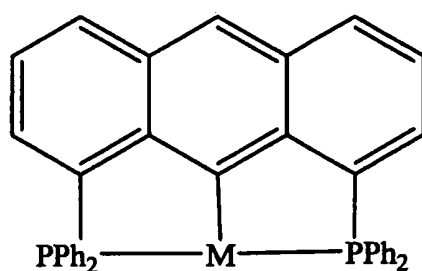
各個 R_3 分別係選自於氫及 C_1-C_6 烷基。 C_1-C_6 烷基可為直鏈或分支鏈烷基。例如 R_3 可為甲基、乙基、異丙基。各個 R_3 可相同或相異。較佳各個 R_3 為氫。

式(I)及(II)中之Z為碳，如此式(I)中之骨架環結構為苯環，式(II)為萘環。苯及萘骨架環可經以一個或多個取代基取代。適當取代基可為 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 醚、鹵陰離子基及硝基。較佳取代基為 C_1-C_6 醚諸如甲氧基及硝基。

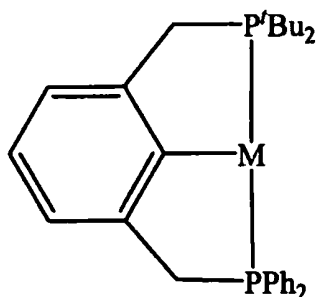
適當螯配位體金屬錯合物包括如下結構式1至4，其中M為選自於銻及鉍中之金屬。



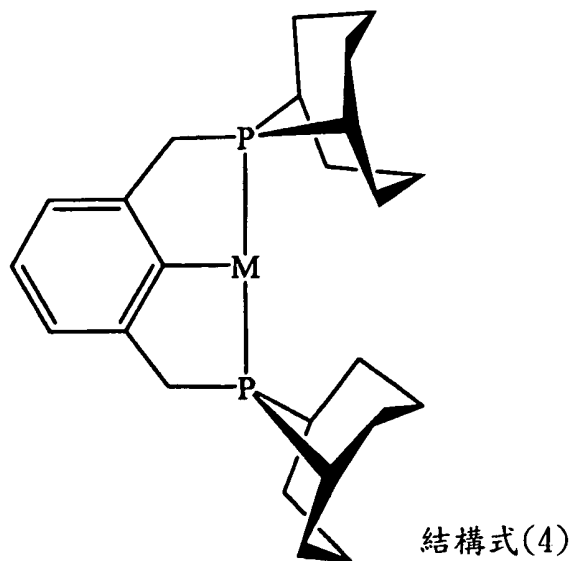
結構式(1)



結構式(2)



結構式(3)



較佳於結構式(1)及(2)中，M為Rh或Ir，及於結構式(3)及(4)中M為Ir。

為了用作為甲醇及/或反應性衍生物之羰基化之催化劑，式(I)及(II)之螯配位體係錯合至銦及銑中之一者。較佳，式(I)之螯配位體係與銑錯合，而式(II)之螯配位體係與銦錯合。

螯配位體為市面上可得或可根據技藝界已知方法合成。特定言之，螯配位體可根據C.J Moulton及B.L Shaw，
10 J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1976, 1020-1024以及M. W. Haenel, S. Oevers, J. Bruckmann, J. Kuhnigk及C. Krüger, Synlett., 1998, 301，其內容以引用方式併入此處，所述方法或類似方法合成。

式(I)螯配位體其中 L_1 基及 L_2 基期望為相同，例如可經
15 由於極性溶劑諸如乙腈，經由以2當量第二膦或第二胺處理 α, α' -二溴二甲苯而製備。然後所得二膦鹽或二銨鹽以水性鹼諸如乙酸鈉於水去質子化而獲得該螯配位體。當期望製

備式(I)螯配位體，但其中該 L_1 基及 L_2 基為相異時，例如可經由非極性溶劑諸如甲苯，使用1當量第二膦或第二胺處理 α, α' -二溴二甲苯而製備該螯配位體。然後所得一磷鹽或一銨鹽溶解於極性溶劑諸如乙腈，及使用1當量不同的第二

5 膦或第二胺處理。然後所得磷鹽或銨鹽使用水性鹼諸如乙酸钠於水獲得期望之螯配位體。

式(II)螯配位體可由1,8-二鹵蒽諸如1,8-二氟蒽製備，其本身可經由1,8-二氯蒽醌之取代/還原製備。式(II)螯配位體其中 L_1 及 L_2 基為相同(PR^1R^2 或 NR^1R^2 二者)之製法，係經由

10 於巴沃-哈威(Buchwald-Hartwig)胺化鈀催化劑及鹼諸如碳酸鈉存在下，以2當量 KPR^1R^2 (由 HPR^1R^2 及鹼諸如KH製備)或2當量第二胺 HNR^1R^2 於溶劑諸如甲苯處理1,8-二鹵蒽而製備。式(II)螯配位體其中 L_1 及 L_2 基為相異之製法，係經由

15 於巴沃-哈威胺化鈀催化劑及鹼諸如碳酸鈉存在下，以1當量 KPR^1R^2 或1當量第二胺 HNR^1R^2 於溶劑諸如甲苯處理1,8-二鹵蒽而製備。然後於溶劑諸如甲苯，於巴沃-哈威胺化鈀催化劑及鹼諸如碳酸鈉存在下，以1當量不同 KPR^1R^2 或不同第二胺 HNR^1R^2 處理所得1-膦基-8-鹵蒽或1-胺基-8-膦蒽一胺而獲得期望之螯配位體。

20 催化劑係呈預先形成之金屬-螯配位體錯合物形式添加至該液體反應組成物。於溶劑諸如2-甲氧基乙醇，使用該螯配位體處理適當含銨化合物或含銨化合物，接著於減壓下去除溶劑，可製備該預先形成之金屬-螯配位體錯合物。

適當含銨化合物包括 $IrCl_3$ 及 $[Ir_2Cl_2(\text{環辛二烯})_2]$ 。

適當含銨化合物包括 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ， $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4]$ ，及 $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{環辛二烯})_2]$ 。

較佳，該金屬-螯配位體錯合物可於羰基化反應溫度溶解於該羰基化反應溶劑，例如乙酸。

- 5 於甲醇羰基化而製造乙酸中，已知氫之存在將導致形成非期望之液體副產物諸如乙醛、乙醇及丙酸。丙酸需要昂貴且能量密集之蒸餾管柱來由乙酸產物中分離丙酸。此外，乙醛可進行一系列之縮合反應及其它反應而最終獲得高碳有機碘化合物。若干此等材料特別例如為己基碘難以
- 10 藉習知蒸餾去除，偶而需要進一步處理步驟來獲得具有足夠純度之乙酸。EP-A-0 849 251說明甲醇羰基化成為乙酸之銨催化方法，該案說明於一氧化碳進料中之氫含量較佳係低於1 mol%，及反應器內之氫分壓較佳係低於1巴。同理，EP-A-0 728 727說明甲醇羰基化成為乙酸之銨催化方法，敘
- 15 述反應器內之氫分壓較佳係低於2巴。

也發現使用若干甲醇羰基化銨之催化劑，於一氧化碳進料中存在有氫，結果導致乙醇及乙醛的產生，而只製造微量乙酸。

- US 4,727,200例如說明一種經由使用含銨催化劑系統
- 20 與合成氣反應來進行醇之同系化方法。使用合成氣進料所形成之主要產物為乙醇，乙酸為相對小量副產物。

今日發現，於甲醇及/或其反應性衍生物使用一氧化碳羰基化中及於氫存在下，使用金屬-螯配位體錯合物結果導致羧酸產物之改良選擇性，及對副產物諸如丙酸之選擇性

減低。如此對期望之乙酸之高選擇性可於氫之存在下達成，允許於羰基化方法中使用含有較高量氫之一氧化碳進料流。如此可顯著減少成本。特別，利用含1 mol%氫至高達5 mol%氫之一氧化碳進料，允許使用較為廉價之非低溫

5 合成氣分離方法，諸如膜分離技術。

較佳，於液體反應組成物中之金屬-螯配位體催化劑錯合物濃度係於500 ppm至2000 ppm之範圍。

液體反應組成物包含甲基碘。液體反應組成物中之甲基碘濃度適合於1%至30%重量比，例如1%至20%重量比之
10 範圍。

適當甲醇之反應性衍生物包括乙酸甲酯、甲基碘及/或二甲基醚。

液體反應組成物包含有限濃度之水。如此處使用，「有限濃度之水」一詞表示該液體反應組成物包含至少0.1 wt%
15 水。較佳，以液體反應組成物之總重為基準，水之存在濃度係於由0.1%至30%，較佳由1%至15%，及更佳由1%至10%重量比之範圍。

水可連同可羰基化反應物或分開導入羰基化反應器中。水可由反應器內撤出之液體反應組成物分離且以控制
20 量循環來維持液體反應組成物中期望之所需濃度。

乙酸可存在於液體反應組成物作為溶劑。

用於本發明之一氧化碳(當與任何氫進料分開進給時)可大致上為純質，或可含有惰性雜質，諸如二氧化碳、甲烷、氮、貴氣、水及C₁至C₄鏈烷烴。

反應器中之一氧化碳分壓適合於1至70 barg之範圍。

氫可於一氧化碳進料分開進給至反應器，但較佳係呈與一氧化碳之混合物進給至反應器。較佳，一氧化碳與氫之混合物係得自商業來源，諸如得自烴類之重整反應。商業烴類之重整製造CO、氫及CO₂之混合物，此種混合物通稱為合成氣。合成氣典型包含氫對一氧化碳之比由1.5：1至5：1之範圍。

進料中之氫對一氧化碳之莫耳比適合於1：100至10：1，諸如1：20至5：1之範圍。

10 反應器內之氫分壓適合於0.1 barg至20 barg，諸如2 barg至20 barg，例如0.1至10 barg，諸如0.1至5 barg之範圍。

羰基化反應可於總壓由10至100 barg之範圍進行。溫度適合於50°C至250°C，典型於120°C至200°C之範圍。

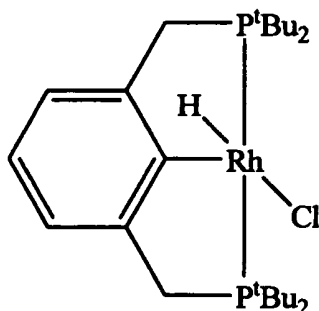
該方法可分批或連續操作，較佳為連續操作。

15 經由從羰基化反應器中撤出蒸氣及/或液體且由所撤出的材料中回收乙酸，可由該液體反應組成物中回收乙酸產物。較佳，由液體反應組成物中回收羧酸之方法，係經由從羰基化反應器連續撤出液體反應組成物，其藉一個或多個閃蒸蒸餾階段及/或分段蒸餾階段而由所撤出之液體
20 反應組成物中回收乙酸，其中該酸係從液體反應組成物之其它組分分離，該等組分諸如為含銨或銻或鈷之催化劑、甲基碘、未反應之甲醇及水可循環至該反應器。

現在將參照下列實例舉例說明本發明，該等實例係僅供舉例說明之用。

實例催化劑之製備 α, α' -貳(二-第三丁基膦基)-間-二甲苯之環銨酸鹽(III)之製備(催化劑A)

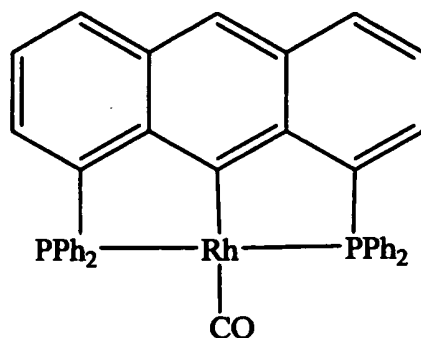
- 5 二膦(α, α' -貳(二-第三丁基膦基)-間-二甲苯) (1.00克，2.53毫莫耳)， $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.448克，1.69毫莫耳)，水(1立方厘米)及丙-2-醇(6.5立方厘米)回流加熱42小時，然後冷卻至 -5°C 。然後產物經過濾，於減壓下去除溶劑，獲得具如下結構式之橙色固體(0.81克，1.52毫莫耳，60%)：



10

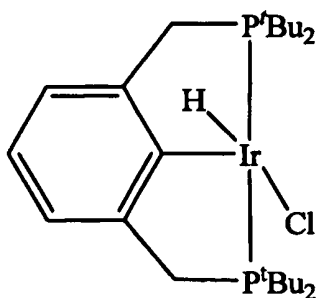
1,8-貳(二苯基膦基)-9-蒽基環銨酸鹽(I)之製備(催化劑B)

- 二膦(1,8-貳(二苯基膦基)蒽) (0.2克，0.37毫莫耳)， $[\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4]$ (0.072克，0.18毫莫耳)及甲苯(10立方厘米)於 60°C 加熱19小時獲得紅色沉澱及橙色濾液(產物)。由沉澱
- 15 中分離濾液，及於減壓下去除甲苯溶劑，獲得具如下結構式之亮橙色固體(1.12克，0.18毫莫耳，63%)



α, α' -貳(二-第三丁基磷基)-間-二甲苯之環銨酸鹽(III)之製備(催化劑C)

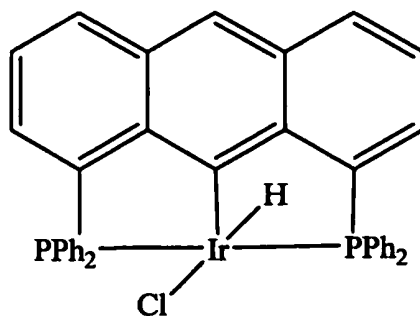
- 二磷(α, α' -貳(二-第三丁基磷基)-間-二甲苯) (1克, 2.53毫莫耳), $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.446克, 1.27毫莫耳), 水(1立方厘米) 5 及丙-2-醇(7立方厘米)回流加熱42小時, 然後冷卻至 -5°C 。然後添加石油醚(b.p. $60-80^\circ\text{C}$)至反應混合物獲得褐色沉澱及紅色濾液(產物)。由沉澱中分離濾液, 及於減壓下去除溶劑, 獲得具如下結構式之深褐色固體(0.79克, 1.26毫莫耳, 50%) :



10

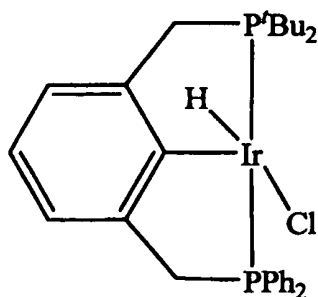
1,8-貳(二-第三丁基磷基)-9-蒽基環銨酸鹽(III)之製備(催化劑D)

- 二磷(1,8-貳(二-第三丁基磷基)-9-蒽基) (0.2克, 0.37毫莫耳), $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{環辛烯})_4]$ (0.16克, 0.18毫莫耳)及2-甲氧基乙醇(10立方厘米)回流加熱17小時。然後於減壓下去除溶劑, 獲得 15 具如下結構式之紅色固體(0.193克, 0.25毫莫耳, 68%) :



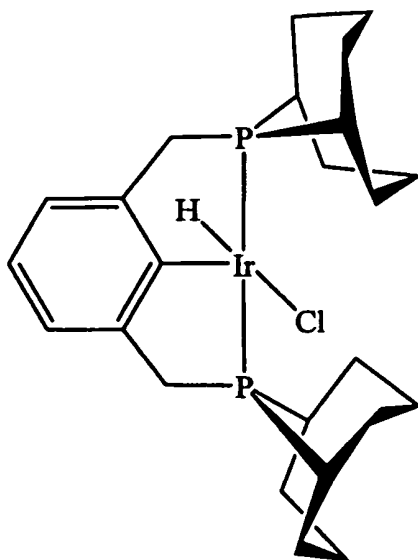
(二-第三丁基磷基)(二苯基磷基)-間-二甲苯之環銨酸鹽(III)
之製備(催化劑E)

二磷(二-第三丁基磷基)(二苯基磷基)-間-二甲苯(0.1克, 0.23毫莫耳), $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{環辛烯})_4]$ (0.1克, 0.12毫莫耳)於2-甲氧基乙醇(8立方厘米)回流加熱2日。然後於減壓下去除溶劑, 獲得具如下結構式之褐色固體(0.13克, 0.2毫莫耳, 86%):



α, α' -貳(9-磷二環[3.3.1]壬烷)-間-二甲苯之環銨酸鹽(III)
之製備(催化劑F)

10 二磷(α, α' -貳(9-磷二環[3.3.1]壬烷)-間-二甲苯) (0.1克, 0.26毫莫耳), $[\text{Ir}_2\text{Cl}_2(\text{環辛烯})_4]$ (0.12克, 0.13毫莫耳)及2-甲氧基乙醇(4立方厘米)回流加熱2小時。然後於減壓下去除溶劑, 獲得具如下結構式之褐色固體(0.1克, 0.16毫莫耳, 63%):



使用一氧化碳之羰基化反應

全部實驗皆係於100立方厘米赫斯特合金(hastelloy) (巴斯卡維Baskerville)高壓鍋進行。高壓鍋裝配有穩壓容器、架空機械攪拌器及催化劑注入設施。讓氮氣通過該裝置，確保高壓鍋處於無氧條件下。使用前預先製成催化劑。各0.064毫莫耳催化劑A至F稱重入手套箱內，然後於圓底瓶內於氮氣下，催化劑溶解於乙酸甲酯(16.1立方厘米，203毫莫耳)，水(3.5立方厘米，194毫莫耳)及乙酸(26.2立方厘米，458毫莫耳)。此反應溶液於無氧條件下注入反應容器內。然後高壓鍋使用一氧化碳加壓至約10巴及以攪拌加熱至190°C。一旦穩定於此溫度，將甲基碘(1.75立方厘米，28.1毫莫耳)使用一氧化碳的過壓來注入高壓鍋內部。於注入甲基碘後，由穩壓容器進給一氧化碳來獲得28巴的總壓。高壓鍋壓力使用從穩壓容器饋入的一氧化碳維持於恆定(± 0.5 巴)。讓反應繼續90分鐘，然後高壓鍋冷卻至室溫(近3小時時間)。一旦冷卻，將高壓鍋緩慢減壓。取出反應容器，然後加塞，氮氣掃除入容器內部。反應溶液內容物抽吸出，於氮氣下注入圓底瓶內接受分析。液體反應產物之分析係藉氣相層析術進行，顯示製造出乙酸。實驗結果示於表1。

表1

催化劑	轉化成乙酸(%)	CO吸收(巴)*	速率(CO吸收/時間)(巴/分鐘)
A	41	16	0.21
B	48	9	0.09
C	33	11	0.12
D	68	15	0.20
E	46	13	0.16
F	43	9	0.10

*CO吸收係於90分鐘後

於氫氣存在下以一氧化碳羰基化

使用催化劑A及D之羰基化實驗係如對前文說明之使用一氧化碳之羰基化般進行，但一氧化碳係由一氧化碳與氫之1：1混合物置換。副產物結果顯示於表2。

5

表2

催化劑	A	A	D	D
進給氣體	CO	CO/H ₂	CO	CO/H ₂
丙酸甲酯(ppm)	70	100	105	75
丙酸(ppm)	555	445	455	490
總量(ppm)	625	545	560	565

由表2可知，於本發明之羰基化方法中氫氣的存在不會對所製造的總丙酸副產物造成顯著差異。

【圖式簡單說明】

(無)

10 **【主要元件符號說明】**

(無)

五、中文發明摘要：

一種經由醇及/或其反應性衍生物之液相羰基化製造乙酸之方法，其中採用包含銻或銱與螯配位體之錯合物之催化劑。

六、英文發明摘要：

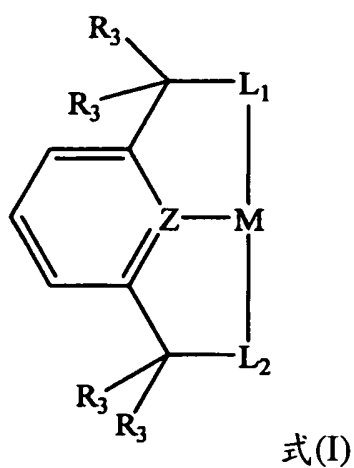
A process for the production of acetic acid by the liquid phase carbonylation of an alcohol and/or a reactive derivative thereof in which there is employed a catalyst comprising a complex of rhodium or iridium with a pincer ligand.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。(無)

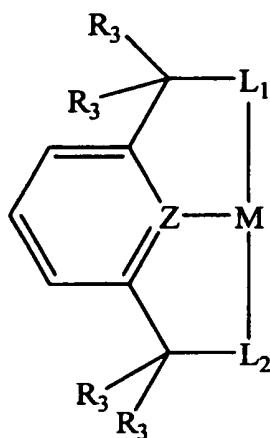
(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



十、申請專利範圍：

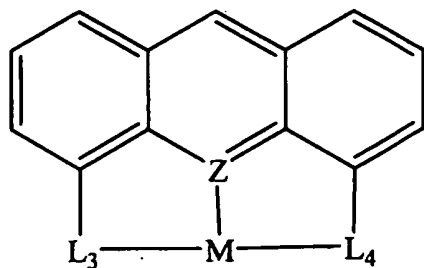
1. 一種製造乙酸之方法，其係於包含甲基碘及有限濃度之水的液體反應組成物中，於催化劑存在下，以一氧化碳來羰基化甲醇及/或一選自於乙酸甲酯、甲基碘化物、二甲基醚及其等混合物中的反應性衍生物，其中該催化劑包含金屬與螯配位體之錯合物，該錯合物具有通式(I)



式(I)

其中Z為碳，且L₁及L₂各自為含有P-施體原子或N-施體原子之配位基；各R₃分別係選自氫或C₁-C₆烷基及M係選自Rh及Ir；

或具有通式(II)



式(II)

其中Z為碳且L₃及L₄各自為含有P-施體原子或N-施體原子之配位基，且M係選自於Rh及Ir。

2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中於式(I)中，配位基

L_1 及 L_2 各自含有磷作為施體原子。

3. 如申請專利範圍第2項之方法，其中 L_1 及 L_2 各自具有式 R^1R^2P ，其中 R^1 及 R^2 各自分別係選自於 C_1 - C_6 烷基、 C_5 - C_6 環烷基及可選擇性取代之芳基。
4. 如申請專利範圍第3項之方法，其中 C_1 - C_6 烷基為甲基、乙基、異丙基或第三丁基。
5. 如申請專利範圍第3項之方法，其中該可選擇性取代之芳基為可選擇性取代之苯基。
6. 如申請專利範圍第5項之方法，其中該可選擇性取代之芳基為未經取代之苯基。
7. 如申請專利範圍第3項之方法，其中 L_1 及 L_2 分別係選自於 PPh_2 、 PMe_2 、 PEt_2 、 P^iPr_2 及 P^tBu_2 。
8. 如申請專利範圍第3項之方法，其中該可選擇性取代之芳基為經取代之芳基。
9. 如申請專利範圍第8項之方法，其中該芳基係經以1至3個取代基取代。
10. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該等取代基分別係選自於 C_1 - C_6 烷基及 C_1 - C_6 醚基。
11. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該 C_1 - C_6 烷基為甲基或異丙基。
12. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該 C_1 - C_6 醚為甲氧基。
13. 如申請專利範圍第9項之方法，其中該經取代之芳基係選自於2,4,6-三甲基苯、2,6-二異丙基苯及2-甲氧基苯。
14. 如申請專利範圍第3項之方法，其中 R^1 、 R^2 及 P 共同形成

一個含5至10個碳原子之環狀結構。

15. 如申請專利範圍第14項之方法，其中 R^1 、 R^2 及P形成9-磷環[3.3.1]壬烷。
16. 如申請專利範圍第1至15項中任一項之方法，其中該配位基 L_1 及 L_2 為相異。
17. 如申請專利範圍第1項之方法，其中於式(II)中，配位基 L_3 及 L_4 各自含有磷作為施體原子。
18. 如申請專利範圍第17項之方法，其中 L_3 及 L_4 各自具有式 R^1R^2P ，其中 R^1 及 R^2 各自分別係選自於 C_1 - C_6 烷基、 C_5 - C_6 環烷基及可選擇性取代之芳基。
19. 如申請專利範圍第18項之方法，其中 C_1 - C_6 烷基為甲基、乙基、異丙基或第三丁基。
20. 如申請專利範圍第18項之方法，其中該可選擇性取代之芳基為可選擇性取代之苯基。
21. 如申請專利範圍第20項之方法，其中該可選擇性取代之芳基為未經取代之苯基。
22. 如申請專利範圍第21項之方法，其中 L_3 及/或 L_4 為 PPh_2 基。
23. 如申請專利範圍第18項之方法，其中該可選擇性取代之芳基為經取代之芳基。
24. 如申請專利範圍第23項之方法，其中該芳基係經以1至3個取代基取代。
25. 如申請專利範圍第24項之方法，其中該等取代基分別係選自於 C_1 - C_6 烷基及 C_1 - C_6 醚基。
26. 如申請專利範圍第25項之方法，其中該 C_1 - C_6 烷基為甲

基或異丙基。

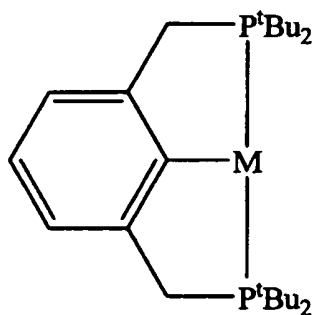
27. 如申請專利範圍第25項之方法，其中該C₁-C₆醚為甲氧基。
28. 如申請專利範圍第24項之方法，其中該經取代之芳基係選自於2,4,6-三甲基苯、2,6-二異丙基苯及2-甲氧基苯。
29. 如申請專利範圍第18項之方法，其中R¹、R²及P共同形成一個含5至10個碳原子之環狀結構。
30. 如申請專利範圍第29項之方法，其中R¹、R²及P形成9-磷環[3.3.1]壬烷。
31. 如申請專利範圍第18至30項中任一項之方法，其中該等配位基L₃與L₄為相同。
32. 如申請專利範圍第1項之方法，其中L₁、L₂、L₃及L₄中之任一者含有氮作為配位原子。
33. 如申請專利範圍第32項之方法，其中L₁、L₂、L₃及L₄中之任一者具有式R¹R²N，其中R¹及R²分別係選自於C₁-C₆烷基、C₅-C₆環烷基，及可選擇性取代之芳基。
34. 如申請專利範圍第15項之方法，其中各個R₃分別係選自於氫、甲基、乙基或異丙基。
35. 如申請專利範圍第34項之方法，其中各個R₃為氫。
36. 如申請專利範圍第1項之方法，其中式(I)或式(II)中之骨架環結構係經以一個或多個取代基取代。
37. 如申請專利範圍第36項之方法，其中該一個或多個取代基係選自於C₁-C₆烷基、C₁-C₆醚、鹵陰離子基及硝基。
38. 如申請專利範圍第37項之方法，其中一個或多個取代基係選自於C₁-C₆醚或硝基。

39. 如申請專利範圍第1至15項中任一項之方法，其中M為銨。

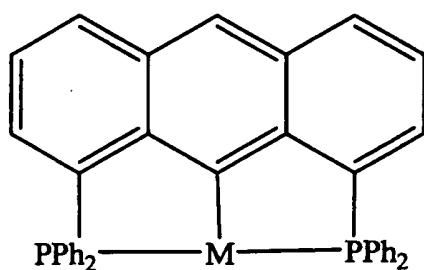
40. 如申請專利範圍第18至30項中任一項之方法，其中M為銨。

41. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該金屬-螯配位體錯

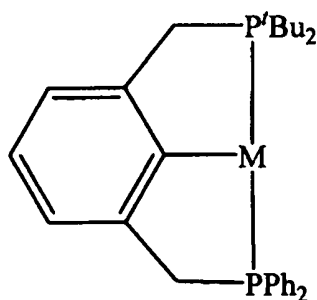
合物係選自於



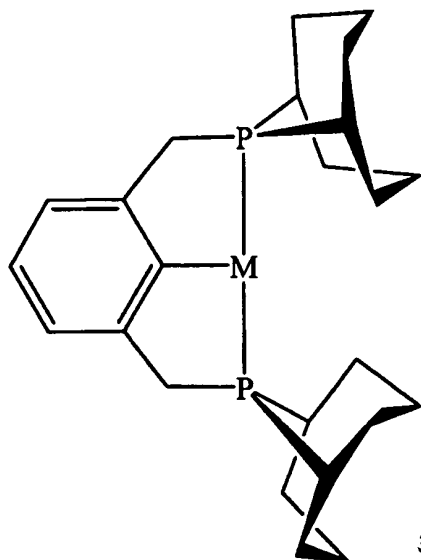
結構式(1)



結構式(2)



結構式(3)



結構式(4)

42. 如申請專利範圍第41項之方法，其中結構式(1)、(2)、(3)及(4)中之M為銦。
43. 如申請專利範圍第41項之方法，其中結構式(1)及(2)中之M為銨。
44. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該金屬-螯配位體錯合物係以500 ppm至2000 ppm之範圍之濃度存在於該液體反應組成物。
45. 如申請專利範圍第1項項之方法，其中該甲基碘係以1%至30%重量比之範圍之濃度存在於該液體反應組成物。
46. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該水係以0.1%至30%重量比之範圍之濃度存在於該液體反應組成物。
47. 如申請專利範圍第46項之方法，其中該水係以0.1%至10%重量比之濃度存在。
48. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該液體反應組成物包含乙酸作為溶劑。
49. 如申請專利範圍第1項之方法，其中於該處理程序中存

在有氫。

50. 如申請專利範圍第49項之方法，其中氫係呈與一氧化碳之混合物進給。
51. 如申請專利範圍第49項之方法，其中於該進料中之氫對一氧化碳之莫耳比係於1：100至10：1之範圍。
52. 如申請專利範圍第51項之方法，其中於該進料中之氫對一氧化碳之莫耳比係於1：20至5：1之範圍。
53. 如申請專利範圍第52項之方法，其中該氫係以1莫耳%至5莫耳%之範圍之數量存在。
54. 如申請專利範圍第49至53項中任一項之方法，其中於該反應器中之氫分壓係於0.1 barg至20 barg之範圍。
55. 如申請專利範圍第54項之方法，其中該氫分壓係於2 barg至20 barg之範圍。
56. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該一氧化碳分壓係於1 barg至70 barg之範圍。
57. 如申請專利範圍中第1項之方法，其中該方法係於10 barg至100 barg之範圍之總反應壓力進行。
58. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該方法係於50℃至250℃範圍之溫度進行。
59. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該反應性衍生物係選自於乙酸甲酯及二甲基醚。
60. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該方法係呈連續方法操作。