

公告本

302357

申請日期	84.6.14
案 號	84106094
類 別	107C 51/2, 51/54, 67/36

A4
C4

302357

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明名稱	中 文	醇類之羰基化方法
	英 文	PROCESS FOR THE CARBONYLATION OF AN ALCOHOL
二、發明人	姓 名	1. 埃佛特 J. 迪特列爾 2. 麥可 D. 瓊尼斯 3. 安德魯 D. 波爾 4. 約翰 G. 桑列 5. 羅勃特 J. 華特
	國 籍	1. 紐西蘭 2. ~ 5. 英國
三、申請人	住、居所	1. 英國北洪伯側哥爾·好頓·伯斯蓋特道46號 2. 英國北洪伯側貝佛列·里尼提巷62號 3. 英國漢普郡霍克·司各脫巷25號 4. 英國北洪伯側科汀漢·貝克銀行花園公園7號 5. 英國中塞克斯特威肯漢·馬諾爾路馬諾爾巷38號
	姓 名 (名稱)	英商·BP化學有限公司
三、申請人	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
三、申請人	代 表 人 姓 名	丹畢格 K. 華維克

裝

訂

線

302537

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C分類：

A6

B6

本案已向：

英 國 (地 區) 申 請 專 利 , 申 請 日 期 : 案 號 : , ☐ 有 ☐ 無 主 張 優 先 權
1995.2.21 9503382.5

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

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS) A4規格 (210×297公釐)

五、發明說明()

本發明係有關於一羰基化方法，特別是使C₁至C₄醇和／或其活性衍生物在一銨催化劑和一鹵化烷存在下的羰基化方法。

在銨催化劑存在下的羰基化方法已為人知，且已有陳述，例如，在US 3769329、GB 1468940、GB 1,538,783和EP 0087070中。

在鈦和鐵催化劑存在下的羰基化方法也已為人所知。為此，UK專利GB 1234641號敘述藉一醇、鹵化物、酯、醚或酚在一貴金屬催化劑和一促進劑存在下經羰基化來製造一有機酸或一酯的方法，貴金屬催化劑選自鈦、鉑、鈮、鐵和鈦及其化合物，促進劑是一鹵素或鹵素化合物。

依照Jenner等人在J. Mol. Catalysis 40 (1987) 71-82，將伯醇在高CO壓力中轉化成酸和酯，鈦化合物是有效的羰基化催化劑。在所報告的實驗中，標準狀態是450 bar CO壓力，並提到低CO壓力會導至高產率之烴類和較低產率之酯。

UK專利應用案GB 2029409敘述藉一氧化碳與醇在升高壓力至34大氣壓或更高壓下，在鈦催化劑和含鹵素促進劑存在下來製備脂類羧酸和酯的一方法。

US 4046807係有關於在組VIII貴金屬催化劑存在下，從乙酸甲酯和一氧化碳製備乙酐的方法，貴金屬催化劑選自鈦、銨、鈮、鐵、鈦和鉑。

待解決的技術問題是提供一改良方法來使C₁至C₄烷醇和／或其活性衍生物在銨催化劑和鹵化烷存在下羰基化。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

為此，依照本發明，提供了羰基化一個C₁至C₄烷醇和／或其活性衍生物的一方法，此法包括將一C₁至C₄烷醇和／或其活性衍生物在一液態反應組合物中，在一羰基化反應器中與一氧化碳接觸，其特徵在於液態反應組合物包括：(a)一鉑催化劑、(b)一鹵化烷、和(c)鈦和鐵中至少一種作為促進劑。

本發明的羰基化反應產物包括對應之羧酸、烷酯和／或羧酸酐。如此，一有n個碳原子之烷醇所對應的羧酸產物是一有n+1個碳原子之羧酸。一有n個碳原子之烷醇所對應的酯產物是一有n+1個碳原子之羧酸與醇反應物所生成的羧酸酯。一有n個碳原子的烷醇所對應的羧酸酐是有n+1個碳原子的羧酸之酐。理想地，甲醇和／或其活性衍生物藉本發明之羰基化方法製得乙酸、乙酸甲酯和／或乙酸酐。理想地，可用甲醇和／或乙酸甲酯作為反應物。用本發明的方法，藉羰基化甲酸和／或甲醇之衍生物，包括乙酸甲酯，二甲醚和甲基碘可製得乙酸。用本發明的方法，在基本上無水的條件中；藉羰基化乙酸甲酯和／或二甲醚，具選擇性地在反應器的反應物進料中有甲醇和／或水存在來製得乙酐。

用本發明的方法，在液態反應組合物中至少存在有限濃度之水，即至少為0.1%重量，可製得羰基化產品乙酸。水可在液態反應組合物中生成，例如在醇反應物和羧酸產物間的酯化反應中生成。水也可與液態反應組合物其它組分一起或分開引入羰基化反應器中。水能從反應器中抽出

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

反應組合物而與其它組分分離，並再以控制的量再循環使用以維持在液態反應組合物中水的濃度。在液態反應組合物中水的適合濃度範圍為0.1至15%重量。在液態反應組合物中水的濃度理想地維持在14%重量以下，更理想地為11%重量以下，最理想為低於7%重量。

用本發明方法可製得羰基化產物羧酸酐，且選擇性用羧酸為了確保液態反應組合物能維持基本上無水的狀況。基本上無水的狀況乃指在羰基化反應器的液態反應組合物中完全無水或水少於0.1%重量。

因羧酸產物與溶劑之反應，至少有一些醇和／或其活性衍生物會轉化成對應的酯，因此會出現在液態反應組合物中。在液態反應組合物中可用任何適合濃度之酯，例如範圍從0.1%至50%重量，理想者為高達約35%重量。因此，例如在水存在下，甲醇和／或其活性衍生物的羰基化反應製備乙酸的連續方法中，在液態反應組合物中乙酸甲酯的濃度通常可達到5%重量，然而在基本上無水狀況中，甲醇和／或其活性衍生物的羰基化來製備乙酸的連續方法中，在液態反應組合物中乙酸甲酯的濃度範圍通常為15至30%重量。

發現在液態反應組合物中當水濃度減少時，最好增加酯的濃度。如此，例如在製備乙酸過程中，當水濃度為5.7%重量時，乙酸甲酯的濃度理想地大於1.2%重量；為水濃度為2.5%重量時，乙酸甲酯濃度最好超過2%重量。

在液態反應組合物中之銻催化劑可包括能溶於液態反

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

應組合物中的含銨的任何化合物。向液態反應化合物中加入的銨催化劑是能溶於液態反應化合物任何適當的形式或可轉化成一可溶形式的。可加入液態反應化合物的適合之含銨化合物之例包括 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ 、 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}]_2$ 、 $[\text{Rh}(\text{Cod})\text{Cl}]_2$ 、氯化銨(Ⅲ)、三水合氯化銨(Ⅲ)、溴化銨(Ⅲ)、碘化銨(Ⅲ)、乙酸銨(Ⅲ)、二羰基乙醯基丙酮酸銨、 $\text{RhCl}_3(\text{PPh}_3)_3$ 和 $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 。

在液態反應組合物中銨催化劑之理想濃度範圍是50至5000 ppm重量之銨，最好是100至1500 ppm。

鈦和／或鐵促進劑可以包括可溶於液態反應組合物中的任何含鈦和／或鐵的化合物。可將溶於液態反應組合物的任何適合形式或以轉化成可溶形式的促進劑加入液態反應組合物中進行羰基化反應。可以用不含氯化物的促進劑化合物，諸如乙酸鹽，它能溶於一種或數種液態反應組合物組分中，例如水和／或乙酸，因而也可加入反應中成為其中的溶液。

適用的含鈦化合物之例包括氯化鈦(Ⅲ)、三水合氯化鈦(Ⅲ)、氯化鈦(Ⅳ)、溴化鈦(Ⅲ)、碘化鈦(Ⅲ)、鈦金屬、氧化鈦、甲酸鈦(Ⅲ)、 $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{I}_2] \cdot \text{H}^+$ 、四(乙醯)氯代鈦(Ⅱ、Ⅲ)、乙酸鈦(Ⅲ)、丙酸鈦(Ⅲ)、丁酸鈦(Ⅲ)、戊羰基鈦、十二羰基三鈦、和混合的鹵羰基化鈦，諸如二氯三羰基鈦(Ⅱ)二聚體、二溴三羰基鈦(Ⅱ)二聚體，和其它有機鈦複合物，諸如四氯雙(4-纖花烴)二鈦(Ⅱ)、四氯雙(苯)二鈦(Ⅱ)、二氯(環八-1,5-二烯)鈦(Ⅱ)聚合物和三

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

(乙醯基丙酮酸)鈦(Ⅲ)。

適用的含鐵化合物之例包括水合的和無水的氯化鐵(Ⅲ)、鐵金屬、四氧化鐵、十二羧基三鐵、五氯-μ-硝基二鐵及鹵代羧基鐵，諸如三羧基二氯鐵(Ⅱ)二聚體和其它有機鐵複合物。

本發明的方法，在分批熱壓器中，以乙酸甲酯具選擇性加入甲醇的羧基化反應製造乙酸酐的實驗僅需約20分鐘，發現三氯化鈦(Ⅲ)和三氯化鐵(Ⅲ)並不是適合的促進劑源，除非在一氧化碳進料氣體中也有氫氣。不希望受任何理論之束縛，相信使用本發明的方法來製備乙酐時，加入液態反應組合物中的促進劑最好是低氧化態或在液態反應組合物中能轉變成低氧化態。因此，這些先質能在較長時間內轉化成適用之形態，例如，在一連續的羧基化方法中，催化劑能在羧基化反應器和產品回收部分之間連續循環再用。

各促進劑：鉍催化劑之適宜莫爾比率範圍是0.1:1至20:1，理想者為1:1至10:1。當本發明的方法在基本上無水的液態反應組合物中進行時，各促進劑：鉍的莫爾比率更理想的約為1:1。

理想地，鹵化烷的烷基部分是與反應物的烷基部分相同，且更理想為甲基。理想地，鹵化烷是一碘化物或溴化物，最理想是一碘化物。理想地，在液態反應組合物中鹵化烷的濃度範圍是1至30%重量，理想地為1至20%，更理想是5至20%重量。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

一氧化碳反應物基本上是純的，或可含惰性雜質，諸如二氧化碳、甲烷、氮、鈍氣、水和C₁至C₄石蠟烴。

在一氧化碳進料和在反應中因水氣體轉移反應所產生的氫氣，理想地要保持低量，例如其分壓小於2 bar，因其存在可能產生氫化的產物。在基本上無水情況下進行羰基化反應，當增加氫的分壓時，可能提高反應速率，而缺點是它也增加了副產品的生成。本發明之一優點是當有促進劑諸如鈦存在時，比在無促進劑時，可以在較低氫分壓下維持反應速率。此優點是當維持一定的反應速率時可減少副產品之產生。因此，例如本發明之促進劑，在製備乙酐的連續過程中，可使氫的分壓從0.6至1 bar的範圍降低至0.5（適宜者為0.05至0.5 bar），而仍能維持反應速率和減少副產品之生成。理想者，在反應器中一氧化碳對氫之比例大於10：1莫爾。在反應中。一氧化碳分壓之適宜範圍是1至70 bar，理想者1至45 bar，更理想為1至35 bar。製備乙酐的一氧化碳合宜分壓約為20至30 bar，在水存在下製備乙酸的一氧化碳合宜分壓則低於15 bar。

發現本發明的催化劑系統特別有利於在相當低的一氧化碳分壓中製造羧酸，諸如乙酸，其中反應速率會受限於在液態反應組合物中溶液中一氧化碳之量。在這些條件下，發現本發明的催化劑體系之優點乃在不含本發明促進劑的催化劑體系中能增加羰基化反應之速率。當在一氧化碳分壓相當低的反應條件下，本優點是能提高反應速率，一氧化碳分壓相當低的情況是，例如低於5 bar，例如由於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

在羰基化反應器中的低總壓力或液態反應組合物組分的高蒸氣壓，例如在液態反應組合物中的高酯濃度或由於高濃度之惰性氣體（例如氮和二氧化碳）。因質量轉移限制，例如由於不良之攪拌，而影響液態反應組合物中溶液中有疾的一氧化碳而降低反應速率時，此催化劑體系也可能有利地提高羰基化反應速率。

本發明催化劑體系的進一步優點是，在相當低分壓的一氧化碳中，例如低於0.25 bar，例如從反應組合物中回收羰基化產品並再循環催化劑至羰基化反應時，鈦或鐵促進劑對鉑催化劑之作用如同一穩定劑。

本發明催化劑體系尚進一步的優點，比單獨使用鉑能提高羰基化速率，是在低水濃度來製造羧酸得到的，例如當製造乙酸時在反應組合物中有少於7%重量之水。

羰基化反應的適宜壓力範圍為1至100 barg，理想者20至50 bar。羰基化反應的適宜溫度範圍為130至250℃，理想範圍為170至200℃。

在液態反應組合物中可以有共促進劑，包括組IA金屬之碘化物、碘化季銨、和碘化鎂。這類共促進劑可減少揮發性促進劑物之生成，因此幫助產品之回收和提純。在有限濃度的水存在下，為羧酸，諸如乙酸，為羰基化反應之產品時，在液態反應組合物中共促進劑之濃度，以莫爾為基準，理想地等於低於碘化鋰重量之3%。在羰基化反應中製得羧酸酐，諸如乙酐時，在液態反應組合物中共促進劑存在的濃度理想地可高達其溶解度極限，例如高達30%重

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

第84106094號專利申請案說明書修正頁 修正日期：85年8月

量之碘化物，如N,N'-二甲基咪唑碘或碘化鋰。

可以用羧酸和／或羰基化酐作為反應溶劑。

本發明的方法可以分批操作或以連續過程操作，理想的是一連續過程。

藉抽取液態反應組合物可將羧酸、酯和／或羧酸酐羰基化反應從反應器中取出，並藉一次或數次溢料和／或經分離階段，將酸、酯和／或乙酐產物與液態反應組合物的其它組分中分開，其它組分諸如銻催化劑、鈦和／或鐵促進劑、鹵化烷、水（若有）和未消耗的反應物，可再循環入反應器中以維持它們在液態反應組合物中的濃度。這類分離之發生通常在一氧化碳之分壓低於羰基化反應器中之分壓。酸、酯和／或酐產品也可以蒸氣從反應器中移出。

圖式簡單說明

本發明現藉參考下列諸例和第1至6圖來闡明；第1圖代表實驗E和例3及5中一氧化碳之吸收對反應時間之圖；第2圖是例5和實驗H中一氧化碳之吸收對反應時間之圖；第3圖顯示鈦促進劑對反應速率之效應對計算的水濃度之圖；和第4圖是實驗K和例8中一氧化碳之吸收對反應時間之圖；第5和6圖顯示在入料氣體中氫濃度對無水羰基化反應速率之效應，其中，第5圖係指以碘化鋰其共促進劑的無水羰基化反應，第6圖係以N,N'-二甲基咪唑碘為共促進劑之無水羰基化反應。

在諸例中所引用的反應速率是產品莫爾數／產生的反應物／每小時消耗的每升之冷脫氣的反應器組合物(mol/l/hr)。

諸例中各組分之濃度，特別是水和乙酸甲酯，在羰基化反應中，從起始組合物來計算，假設對消耗的每莫爾一

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明 ()

氧化碳，要消耗 1 莫爾水。在熱壓器上空間中沒有對有機組分作任何酌加減。

使用一 150 毫升 Hastelloy B2 (商標) 熱壓器，裝有一 Magedrive (商標) 攪拌器和液體注射設備來作一系列的分批撥基化實驗。從一氣體鎮流器向熱壓器提供氣體，供應進流氣體為維持熱壓器內有恆定壓力，並從氣體鎮流器壓力降的速率來計算氣體吸收速率 (相信其正確度可達 $\pm 1\%$)。

每次實驗結束，以氣體層析術分析熱壓器內液態和氣態試樣。

在各次分批撥基化實驗中，熱壓器的進料有鈦或鐵促進劑和液態反應組合物的液態組分，除了在其中溶有銻催化劑的部分乙酸進料。

熱壓器以氣沖洗二次和一氧化碳沖洗一次，然後在攪拌中 (1000 rpm) 加熱至 185°C 。讓體系在自身壓力穩定約 30 分鐘後，將在乙酸中的銻催化劑溶液注射入在一氧化碳壓力中的熱壓器中。繼而使熱壓器的壓力維持於 27 barg，以一氧化碳進料是從氣體鎮流器通過液體注射設備按需要送入的。

起始 30 秒讓一氧化碳能溶入反應組合物後，接續的從鎮流器吸收的氣體每隔 30 秒測量一次，從此可計算撥基化之速率，以每小時每升液態反應組合物的一氧化碳莫爾數表之 (mol/l/hr)。從鎮流器吸收一氧化碳停止後或反應進行過程達 40 分鐘後，無論何者先達到，熱壓釜就與氣體供

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

應隔絕。使熱壓釜內容物冷卻至室溫，小心地將氣體從熱壓器中排出，取樣並分析。從熱壓釜中放出液態反應組合物，取樣並分析液態產物和副產物。

並獲得可靠基線，需要作數以相同的基線實驗操作來調整熱壓器，為獲得一致的速率。此調整期對不同的熱壓釜往往是不同的，也可能決定於它以前的歷史。

實驗 A

作一基線實驗，將熱壓器裝料，有乙酸甲酯(244毫莫爾)、水(912毫莫爾)、甲基碘(101毫莫爾)、和乙酸(703毫莫爾)。鉑催化劑溶液包括 $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ (0.19毫莫爾)溶於乙酸中(83毫莫爾)。反應在恆定壓力27 barg和溫度185℃中進行。

反應速率，基於一氧化碳的吸收，保持恆定8.2毫莫爾/升/小時，直至達到計算的水濃度為12.1%重量。至此點，乙酸甲酯反應物幾乎全消耗了。觀察得乙酸高轉化率。在實驗結束的液態反應組合物中測得微量之乙醛副產品。分析實驗結束時排出的非冷凝氣體。此分析中未測得氫，但包括氮和一氧化碳。組合物以測量的氣體之體積百分率表示，發現含有2.7%二氧化碳和甲烷(微量)，其餘包括一氧化碳。

這並非按照本發明的一例，因在液態反應組合物中並沒有鈦或鐵促進劑。

實驗 B

重覆實驗 A，與實驗 A 相同條件測量的反應速率為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

8.8 mol/l/hr。

實驗結束時排出的氣體如實驗 A 分析，發現含有 3.4% 二氧化碳和甲烷（微量）。

例 1

重覆實驗 A，除了在開始時在加入鉑催化劑溶液前，先裝入 RuI_3 (3.96 毫莫爾)。

基於一氧化碳吸收的反應速率保持恆定 8.3/mol/l/hr，直至達到計算的水濃度為 11.9% 重量。在實驗誤差中，此速率與實驗 A 和 B 所測得的速率相同。此例顯示本例之高水濃度的條件中，在液態反應組合物中鈦的存在對羰基化速率並無可測量之好處。以下實驗顯示當水濃度降低時，對反應速率之好處是可量度的。

實驗 D

比用於例 A 和 B 較低水濃度中進行一基線實驗。熱壓器中裝入乙酸甲酯 (244 mmol)、水 (556 mmol)、甲基碘 (102 mmol)、和乙酸 (809 mmol)。鉑催化劑溶液包括 $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ (0.20 mmol) 溶於乙酸中 (83 mmol)。反應在恆壓 27 barg 和溫度 185℃ 中進行。

基於一氧化碳吸收之反應速率保恆恆定在 8.06 mol/l/hr，直至達到計算的水濃度為 6.8%（重量）。測得的主要 (> 99%) 液態產物是乙酸。反應結束，在室溫在熱壓器中可測量非冷凝氣體如前經分析，發現含有體積為 1.3% 二氧化碳和甲烷（微量），其餘包含一氧化碳。

這並非依照本發明之例，因為在液態反應組合物中不

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

含鈦或鐵促進劑。

例 2

重覆實驗 D，除了在開始時，在加入銻催化劑溶液前向熱壓器中裝入 RuI_3 (3.95 mmol)。

基於一氧化碳吸收之反應速率保持恆定為 7.4 mol/l/hr，直至達到計算的水濃度為 6.0% (重量)。使反應進行至完全，繼而分析液態反應組合物，顯示乙酸為主要 (> 99%) 產品。如前分析可測量的非冷凝氣體為含 2.7% 二氧化碳、0.4% 甲烷和一氧化碳 (其餘的)。

本例乃依照本發明，並顯示在液態反應組合物中有鈦之好處，它能維持羰基化速率直至水濃度降到至少低於 6.0% (重量)。以下各例說明甚至可保持速率至更低水濃度。

實驗 E

進行一較低水濃度的基線實驗，比較在實驗 D 中所用的更低。熱壓器中載入乙酸甲酯 (244 mmol)、水 (272 mmol)、甲基碘 (101 mmol) 和乙酸 (894 mmol)。銻催化劑溶液包括 $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ (0.20 mmol) 溶於乙酸中 (83 mmol)。反應在常壓 27 barg 和溫度 185°C 中進行。

基於一氧化碳吸收之反應速度並不保持恆定，發現從起始速度 6.9 mol/l/hr 下降直至 40 分鐘後反應停止 (參第 1 圖，它代表一氧化碳吸收對反應時間)。乙酸是主要的 (> 99%) 觀察到的產品。如前量度非冷凝氣體，含二氧化碳 (微量) 和一氧化碳 (其餘的)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

此非依照本發明之例，因在液態反應組合物中無釘或鐵促進劑。

例 3

重覆實驗 E，除在開始時，在加入鉑催化劑溶液前向熱壓器裝入 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.39 mmol)。

基於一氧化碳吸收之反應速率維持恆定為 6.8 mol/l/hr，直至達到計算的水濃度為 2.8% 重量 (參第 1 圖)。使反應進行至完全，繼而分析液態反應組合物，顯示乙酸是主要 (>99%) 的產物，雖也測得微量之甲基氣 (未定量)。如前測量非冷凝氣體，含二氧化碳 (微量) 和一氧化碳 (其餘的)。

本例乃依照本發明，顯示在液態反應組合物中釘的存在使反應速率能在低水濃保持恆定。

例 4

重覆例 3，除了載入熱壓釜中的是 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (1.94 mmol)、乙酸甲酯 (244 mmol)、水 (270 mmol)、甲基碘 (102 mmol)、和乙酸 (895 mmol)。

基於一氧化碳吸收之反應速率保持恆定為 8.8 mmol/l/hr，直至達到計算的水濃度為 1.7% 重量。使反應進行至完全，繼而分析液態反應組合物，顯示乙酸是主要 (>99%) 產物，雖也測得微量甲基氣 (未定量)。如前測定非冷凝氣體，含二氧化碳 (微量) 和一氧化碳 (其餘的)。

本例乃依照本發明，並顯示在液態反應組合物中增加釘濃度對羰基化速度之好處，使反應速率在低水濃度中保

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

持恆定。

例 5

重覆例 3，除了熱壓器之載料為 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3.92 mmol)、乙酸甲酯 (244 mmol)、水 (267 mmol)、甲基碘 (102 mmol)、和乙酸 (894 mmol)。

基於一氧化碳吸收之反應速率保持恆定為 10.4 mol/l/hr ，直至達到計算的水濃為 1.6% 重量 (參第 1 和 2 圖)。使反應繼續至完成，繼而分析液態反應組合物，顯示乙酸為主要 (>99%) 產物，雖也測得微量之甲基氣 (未定量)。如前測定非冷凝氣體，含二氧化碳 (微量) 和一氧化碳 (其餘的)。

本例是依照本發明，並顯示在液態反應組合物中進一步增加鈦濃度之好處，使反應速率在低水濃度維持恆定。

例 4、5 和實驗 E 之結果顯示於第 3 圖的反應速率對水濃度之圖形。此圖顯示在分批反應過程中當水濃度降低時鈦能維持反應速率之好處。在連續操作反應器中也能期望有相似之效應。

例 6

重覆實驗 E，除了在開始加入鉑催化劑溶液前向熱壓釜裝入水合三氯鐵 (1.69 mmol)。

基於一氧化碳吸收的反應速率維持恆定為 7.3 mol/l/hr ，直至達到計算的水濃度為 2.3% 重量。當反應繼續進行至完全時反應速率下降。主要的 (>99%) 液態產品是乙酸，雖也測得微量之甲基氣 (未定量)。如前測定非冷凝氣體

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

，含二氧化碳(1.1%)和一氧化碳(其餘的)。

本例乃依照本發明，顯示在液態反應組合物中存有鐵對反應速度之好處。

實驗 F

熱壓器內裝料為乙酸甲酯(244 mmol)、水(270 mmol)、甲基碘(101 mmol)、乙酸(978 mmol)和 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3.63 mmol)。在熱壓器內不加銨催化劑溶液。熱壓器在恆壓 28 barg 下加熱至 185℃ 約 1 小時，並無觀察到從鎮流器有一氧化碳氣體之吸收。

實驗結束時測量在液態反應組合物中乙酸甲酯的量為 226 mmol (在此高量中可能有某程度的校準誤差)。如前測量非冷凝之氣體，含二氧化碳(微量)和一氧化碳(其餘的)。

此並非依照本發明之一例，因在液態反應組合物中並無銨催化劑。本例顯示單獨釘對乙酸甲酯之羰基化反應並不起催化劑的作用。

實驗 G

重覆實驗 F，除了在反應器中裝入水合三氯化鐵(1.69 mmol)代替三水合三氯化鐵以外。實驗結束時在液態反應組合物中乙酸甲酯的量為 233 mmol (在此高量中有某程度的校準誤差)。如前測量非冷凝氣體，含二氧化碳(微量)和一氧化碳(其餘的)。這並非依照本發明之例，因在液態反應組合物中無銨催化劑存在。本實驗顯示鐵單獨不能在乙酸甲酯的羰基化中起催化劑的作用。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

五、發明說明()

實驗 H

熱壓器中裝入乙酸甲酯(244 mmol)、水(271 mmol)、甲基碘(101 mmol)、乙酸(894 mmol)和碘化鋰(3.81 mmol)。鉑催化劑溶液包括 $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ (0.20 mmol)溶於乙酸中(83 mmol)。反應在恆壓27 barg和溫度185℃中進行。

基於一氧化碳吸收之反應速率並不是恆定，發現從起始速率6.8mol/l/hr下降直至40分鐘後反應停止(參第2圖)。得到液體產物，主要(>99%)為乙酸。如前測量非冷凝氣體含二氧化碳(微量)和一氧化碳(其餘的)。

這並不是按照本發明之一例，因在液態反應組合物中並沒有鈦或鐵促進劑。本實驗顯示在液態反應混合物中加入碘化鋰不能使反應速率在低水濃度中維持恆定。

在低一氧化碳分壓中之例

用上述步驟進行一系列分批撥基化實驗，除了熱壓器用氮沖洗二次，然後在攪拌中(1000 rpm)加熱至185℃。當溫度達到185℃時，將氮引入熱壓器中以獲得預期的壓力，此壓力較最後反應壓力為低。然後將連於熱壓器的氣體進料管道排氣並以一氧化碳沖洗。繼而從氣體鎮流器經過液體注射設備依需要提供一氧化碳進料，使熱壓器中之壓力保持在設定的27和28 barg壓力範圍內。用於實驗中的一氧化碳分壓只要從最後反應壓力減去在185℃引入熱壓器的氮氣壓力就計算得到。如上述測量氣體之吸收。

實驗 I

在熱壓器中裝載乙酸甲酯(244 mmol)、水(911 mmol)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

五、發明說明 ()

、甲基碘 (102 mmol)、和乙酸 (706 mmol)，來進行一基線實驗。銻催化劑溶液包含 $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}$ (0.19 mmol) 溶於乙酸中 (83 mmol)。反應在恆壓 27.5 barg 中進行，其中一氧化碳分壓為 6.3 bar，溫度為 185℃。

基於一氧化碳吸收率之反應速率，5 分鐘後計算為 6.4 mol/l/hr。觀察到乙酸之高轉化率。實驗結束時在液態反應組合物中測得微量之乙醛副產品。如前測量非冷凝氣體，含二氧化碳 (3.7%)、甲烷 (2.1%) 和一氧化碳 (其餘的)。

這並不是按照本發明之一例，因在液態反應組合物中並沒有鈦或鐵促進劑。

例 7

重覆實驗 I，除了開始時在加入銻催化劑溶劑前向熱壓釜裝入 RuCl_3 (3.96 mmol)。反應壓力保持於 27.3 barg，一氧化碳之分壓為 5.9 bar。

基於一氧化碳吸收率之反應速率，5 分鐘後計算為 5.0 mol/l/hr。觀察到乙酸之高轉化率。實驗結束時在液態反應組合物中測得微量之乙醛副產品。如前測量非冷凝氣體，含二氧化碳 (6.4%)、甲烷 (6.9%) 和一氧化碳 (其餘的)。本實驗測得之速率與在實驗 I 所測得之速率之差並不顯著，因需考慮一氧化碳分壓之微小差別。

本例顯示在本實驗相當高的一氧化碳分壓和相當高的水濃度下，液態反應組合物中鈦的存在，對反應速度無可量度之益處。以下實驗顯示在較低一氧化碳分壓下，對反應速率會有益處。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

實驗 K

重覆實驗 I，除了在熱壓器中裝載乙酸甲酯 (244 mmol)、水 (911 mmol)、甲基碘 (101 mmol)、和乙酸 (704 mmol)，反應在 185℃，總壓力為 27.4 barg 和一氧化碳分壓為 4.8 bar 中進行 (用 0.20 mol 催化劑)。

基於一氧化碳吸收率之反應速率，5 分鐘後計算為 3.6 mol/l/hr (參第 4 圖)。從鎮流器進料僅 104 mmol 一氧化碳後反應停止。如此對志癩基化為 43% 的乙酸甲酯反應物。實驗結束時在液態反應組合物中測得主要的 (>99%) 產品是乙酸。如前測量非冷凝氣體含二氧化碳 (4.3%)、甲烷 (9.5%) 和一氧化碳 (其餘的)。與實驗 I 和例 7 相反，當開啓熱壓釜時觀察到有過多催化劑沈澱之證據。此催化劑沈澱了由於實驗中一氧化碳之低分壓。

這並不是按照本發明之一例，因在液態反應組合物中並沒有鈣或鐵促進劑。

例 8

重覆實驗 K，除了在熱壓器中裝載 $\text{RuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (3.93 mmol)、乙酸甲酯 (244 mmol)、水 (906 mmol)、甲基碘 (101 mmol)、和乙酸 (703 mmol)。反應在恆壓 27.6 barg，一氧化碳分壓 4.7 bar，和溫度 185℃ 中進行。

基於一氧化碳吸收率之反應速度，5 分鐘後計算為 6.4 mol/l/hr (參第 4 圖)。繼續反應直至消耗所有的乙酸甲酯反應物。實驗結束時在液態反應組合物中測得主要的 (>99%) 產物是乙酸。如前測定非冷凝氣體，含二氧化碳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

3.46mmol，甲烷副產品為0.29 mmol。分析最後反應組合物顯示二乙酸亞乙酯副產品的濃度為1181 ppm。

本例乃按照本發明並顯示在基本上無水條件中在液態反應組合物中存有鈉對羰基化速率和在存有1N-甲基咪唑促進劑對副產品濃度之好處。

實驗 Y

重複實驗 T，用下列量之試劑和條件：

起始裝料：

LiI	17.21 克
乙酸(起始載料)	20.01 克

主要裝料：

乙酸	20.06 克
乙酐	15.05 克
乙酸甲酯	45.13 克
甲基碘	20.35 克

催化劑

[Rh(CO) ₂ Cl]，在10克乙酸中	0.2101克
----------------------------------	---------

壓力

以氫起始加壓	0.09 barg
繼而以一氧化碳加壓	25.1 barg
在185℃增壓至	35.8 barg
恆定之反應壓力	40.2 barg

當計算的乙酸甲酯濃度為26%重量時，計算得反應速率為9.52 mol/l/hr；當計算的乙酸甲酯濃度為16%重量時，計算得反應速率為6.39 mol/l/hr。二氧化碳副產品為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

1.16 mmol, 甲烷副產品為11.06 mmol。分析最後反應組合物顯示二乙酸亞乙酯副產品的濃度為475 ppm。

例27

重覆實驗Y, 除了將 $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_2$ (0.2841克) 包括在起始載料中。熱壓器起始以氫加壓至0.09 barg, 繼而以一氧化碳加壓至24.2 barg, 在185℃時壓力再增至35.3 barg, 反應在恆壓39.6 barg中進行。

當計算的乙酸甲酯濃度為26%重量時, 計算得反應速率為10.79 mol/l/hr; 當計算的乙酸甲酯濃度為16%重量時, 計算得反應速率為7.09 mol/l/hr。二氧化碳副產品為1.13mmol, 甲烷副產品為1.70 mmol。分析最後反應組合物顯示二乙酸亞乙酯副產品的濃度為700 ppm。

本例乃按照本發明並顯示在基本上無水條件中在液態反應組合物中存有鈦對羰基化速率和在LiI促進劑存在下對副產品濃度之好處。

實驗Z

重覆實驗U, 除了熱壓器以一氧化碳沖洗三次, 然後以0.1%氫在一氧化碳中之混合物中洗一次。然後用此混合物代替純一氧化碳來加壓於熱壓器, 從鎮流器如入料般引入催化劑。當起始裝料時, 並無嚴格成用氮氣籠罩。試劑和條件如下:

起始裝料:

二水合乙酸鋰	13.23 克
乙酸	11.02 克

主要裝料:

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

乙 酐	41.29 克
乙 酸 甲 酯	35.79 克
甲 基 碘	38.96 克

催 化 劑

$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ 在 10 克 乙 酸 中	0.2096 克
--	----------

壓 力

以 0.11% H_2/CO 作 起 始 加 壓	25.3 barg
繼 而 以 0.11% H_2/CO 加 壓	35.1 barg
反 應 時 之 恆 壓	40.1 barg

當計算的乙酸甲酯濃度為26%重量時，計算得反應速率為5.93 mol/l/hr；當計算的乙酸甲酯濃度為16%重量時，計算得反應速率為4.97 mol/l/hr。二氧化碳副產品為2.88 mmol，甲烷副產品為1.15 mmol。分析最後反應組合物顯示二乙酸亞乙酯副產品的濃度為495 ppm。

例 28

重覆實驗 Z，除了將0.2306克 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 加入起始裝料中，而反應壓力為39.5 barg。

當計算的乙酸甲酯濃度為26%重量時，計算得反應速率為9.36 mol/l/hr；當計算的乙酸甲酯濃度為16%重量時，計算得反應速率為6.51 mol/l/hr。二氧化碳副產品為2.28mmol，甲烷副產品為1.71 mmol。分析最後反應組合物顯示二乙酸亞乙酯副產品的濃度為740 ppm。

本例乃按照本發明並顯示在基本上無水條件中在液態反應組合物中存有鈦對羰基化速率和將乙酸鋰加入反應組合物中時，對副1品濃度的好處。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

實驗 AA

重覆實驗 Z，除了用 0.25% 氫在一氧化碳中的混合物

。

當計算的乙酸甲酯濃度為 26% 重量時，計算得反應速率為 7.84 mol/l/hr；當計算的乙酸甲酯濃度為 16% 重量時，計算得反應速率為 6.14 mol/l/hr。二氧化碳副產品為 1.15 mmol，甲烷副產品為 1.15 mmol。分析最後反應組合物顯示二乙酸亞乙酯副產品的濃度為 681 ppm。

例 29

重覆實驗 AA，除了將 0.2308 克 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 加入起始裝料中。用相似的試劑量和條件。

當計算的乙酸甲酯濃度為 26% 重量時，計算得反應速率為 9.95 mol/l/hr；當計算的乙酸甲酯濃度為 16% 重量時，計算得反應速率為 6.88 mol/l/hr。二氧化碳副產品為 2.24 mmol，甲烷副產品為 2.24 mmol。分析最後反應組合物顯示二乙酸亞乙酯副產品的濃度為 1227 ppm。

例 30

重覆實驗 U，以下列組分裝入熱壓器中：

起始裝料：

$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	0.2313 克
二水合乙酸鋰	13.14 克
乙酸	11.02 克

主要裝料：

乙酐	41.41 克
----	---------

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

乙酸甲酯	35.72 克
甲基碘	38.98 克
<u>催化劑</u>	
$[Rh(CO)_2Cl]_2$ 在 10 克 乙酸中	0.2095 克
<u>壓力</u>	
以一氧化碳作起始加壓	25.3 barg
繼而加壓至	36.0 barg
反應時之恆壓	39.9 barg

當計算的乙酸甲酯濃度為 25% 重量時，計算得反應速率為 9.72 mol/l/hr；當計算的乙酸甲酯濃度為 16% 重量時，計算得反應速率為 5.13 mol/l/hr。二氧化碳副產品為 2.26 mmol，甲烷副產品為 2.26 mmol。分析最後反應組合物顯示二乙酸亞乙酯副產品的濃度為 459 ppm。

例 31

重覆實驗 U，以下列組分裝入熱壓器中：

起始裝料：

$Ru_3(CO)_{12}$	2.30 克
二水合乙酸鋰	13.13 克
乙酸	6.10 克

主要裝料：

乙酐	41.54 克
乙酸甲酯	35.71 克
甲基碘	41.75 克

催化劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

$[Rh(CO)_2Cl]$ 在 10 克乙酸中 0.2105 克

壓力

以一氧化碳作起始加壓	25.0 barg
繼而加壓至	36.0 barg
反應時之恆壓	39.2 barg

當計算的乙酸甲酯濃度為 25% 重量時，計算得反應速率為 11.03 mol/l/hr；當計算的乙酸甲酯濃度為 16% 重量時，計算得反應速率為 6.51 mol/l/hr。二氧化碳副產品為 2.21 mmol，甲烷副產品為 10.50 mmol。分析最後反應組合物顯示二乙酸亞乙酯副產品的濃度為 1750 ppm。

例 32

重複例 30，除了用氫沖洗熱壓器，壓力如下：

以氫作起始加壓	2.2 barg
進一步以一氧化碳加壓至	25.1 barg
注射催化劑前之繼而加壓	35.6 barg
反應時之恆壓	39.7 barg

當計算的乙酸甲酯濃度為 25% 重量時，計算得反應速率為 12.62 mol/l/hr；當計算的乙酸甲酯濃度為 16% 重量時，計算得反應速率為 8.70 mol/l/hr。二氧化碳副產品為 2.84 mmol，甲烷副產品為 21.59 mmol。分析最後反應組合物顯示二乙酸亞乙酯副產品的濃度為 7542 ppm。

例 31 和 32 顯示鈦對鉑的莫爾比率為 10 : 1，以碘化鉀作共促進劑與莫爾比率 1 : 1 比較，能增加反應速率，但也增加製得副產品。以 10 : 1 的 Ru : Rh 與與 N,N 二甲基咪唑碘

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

所製得對應增加的副產品比用碘化鋰作共促進劑少。

從前述諸實驗和諸例在無水條件下進行羰基化反應之數據作圖於第5和6圖中，顯示鈦在鉑催化的無水羰基化過程，以碘化鋰和N,N二甲基咪唑碘作共促進劑對反應速率之效應。

將2 bar氫進料於熱壓器，並從饋流器送入純一氧化碳可得示於9.5%氫之數據，氫濃度是一估計值。在其它情況中使用氫／一氧化碳入料氣體。

第5和6圖顯示在各種氫濃度下，鈦與碘化鋰和N,N二甲基咪唑碘共促進劑比單獨使用鉑能促進無水羰基化的反應速率。結果也顯示有鈦促進劑，當氫濃度降低時能保持反應速率，因此反應可在較低的氫分壓中操作，也因此降低副產品之生成。對碘化鋰共促進劑比用N,N二甲基咪唑碘共促進劑的效果更明顯。

穩定性試驗

用一150 ml Hastelloy B2(商標)熱壓器，裝配一MagneDrive(商標)攪拌器和液體注射設備來製備供下列穩定性試驗之溶液。

對各穩定性試驗，熱壓器裝以鉑催化劑、鈦或鐵促進劑和液態反應組合物之液態組分，除了乙酸甲酯。

熱壓器以氫沖洗二次和一氧化碳沖洗一次，然後在攪拌中(1000 rpm)加熱至185℃，在一氧化碳壓力3 barg下。使體系達到185℃後，將一氧化碳引入熱壓釜中，繼而以一氧化碳使壓力保持在27 barg 30分鐘。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

然後將熱壓器與氣體供應隔離，繼而冷卻至室溫。小心地將氣體從熱壓器中排出，放出液態反應組合物。然後將乙酸甲酯加入液態反應組合物中。

然後以氣體層析分析液態反應組合物，向組合物加入甲基碘使甲基碘濃度恢復至2% w/w。然後將一小體積(25 ml)之組合物置入一玻璃壓力瓶中，在氮壓力2 barg下加熱至130℃。繼而從玻璃壓力瓶取出此加熱溶液之一試樣，離心，並以原子吸收光譜分析鉍。剩餘溶液在130℃中保存23小時後取另一試樣分析鉍。

實驗BB

熱壓釜裝以水(611 mmol)、甲基碘(14 mmol)、乙酸(1396 mmol)和鉍羧基氧二聚體(0.296 mmol)來進行一基線實驗。熱壓釜放料後將乙酸甲酯(11 mmol)和甲基碘(10 mmol)加入液態反應組合物中。

發現在溶液中鉍的起始濃度為625 ppm。加熱至130℃ 23小時後，在溶液中鉍的濃度降為58 ppm。表示有90.7%的鉍從組合物中沈澱出來。

這並不是按照本發明之一例，因在液態反應組合物中並沒有鈦或鐵促進劑。

例33

重覆實驗BB，除了在熱壓器中裝入對每鉍羧基氧二聚體有20莫爾當量之水合三氯化鈦。

發現在液態組合物中鉍的起始濃度為608 ppm，而23小時後濃度降為270 ppm。這表示有55.6%的鉍從溶液中沈

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

澱。

這是依照本發明之一例，因它顯示在低一氧化碳分壓中，加入鈦能增加銻的穩定性，例如在本方法的產品回收階段。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

(3.7%)、甲烷(2.1%)、和一氧化碳(其餘的)。當開啓熱壓釜時並無催化劑沈澱之證據。

本例乃依據本發明並顯示在液態反應組合物中有鈦存在，對在低一氧化碳分壓中反應速度之好處。本例也顯示在低一氧化碳分壓中鈦穩定了鉑催化劑，諸如陳現在分離產物和催化劑中，產品從反應組合物的回收中，此回收發生於一氧化碳分壓低於羰基化反應的壓力。

例 9

重覆例 8，除了在開始時，在加入鉑催化劑溶液前，向熱壓釜載入 RuCl_3 (3.96 mmol)、乙酸甲酯 (244 mmol)、水 (914 mmol)、甲基碘 (101 mmol) 和乙酸 (703 mmol)。反應在恆壓 27.5 barg，一氧化碳分壓 4.6 bar，和溫度 185 °C 中進行。

基於一氧化碳吸收率之反應速度，5 分鐘後計算為 5.4 mol/l/hr。讓反應繼續直至完成。繼而分析液態反應組合物顯示為乙酸 (>99%) 和乙醛 (微量)。如前測量非冷凝氣體，含二氧化碳 (5.3%)、甲烷 (3.1%) 和一氧化碳 (其餘的)。開啓熱壓器時並無鉑催化劑沈澱之證據。

本例係依據本發明，因它顯示在液態反應組合物中，在一氧化碳低壓中鈦能穩定鉑催化劑並促進反應速率。

在基本上無水狀況中之反應

實驗 I

在下列各實驗和各例中使用與在前面各實驗和各例中所用相似的 Hastelloy (商標) B2 熱壓器，但其體積為 300

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

毫升。所用步驟亦相似。

分批熱壓器以一氧化碳沖洗後，然後裝入乙酸(30克，0.50 moles)、乙酐(15克，0.147moles)、N-甲基咪唑(10.56克，0.129moles)、乙酸甲酯(45克，0.61moles)和甲基碘(38.55克，0.27moles)。以一氧化碳在室溫中加壓於熱壓器至壓力為25.4 bar。熱壓器內容物在攪拌中(1500 rpm)加熱至185℃。溫度一旦穩定，藉送入一氧化碳使熱壓器總壓力增加至36 barg。鉑催化劑[Rh(CO)₂Cl]₂(0.2093克，0.54 mmoles)溶入10克乙酸中，然後以超壓之一氧化碳引入使反應壓力為39.8 barg。反應在恆壓(39.8 barg)下進行，從鎮流器依需要提供一氧化碳進料以維持熱壓器之壓力，直至不再觀察到氣體的吸收。每12秒測量一次在鎮流器中之壓力，三元多項式曲線能合於此數據，從它計算羧基化速率(mol/l/hr)。

當反應進行時，從一氧化碳的吸收來計算反應器中乙酸甲酯之濃度。當計算的乙酸甲酯濃度為26%重量時，計算得反應速率為3.5 mol/l/hr；計算的乙酸甲酯濃度為16%重量時，反應速率為2.80 mol/l/hr。甲烷副產品為0.29 mmol，二氧化碳副產品為6.93 mmol。最後反應組合物之分析顯示二乙酸亞乙烯副產品之濃度為1091 ppm。

一氧化碳之純度>99.9%，大部分雜質為氮。可能有低於分析測量極限之微量氫。

這並不是按照本發明之一例，因在液態反應組合物中並沒有鈦或鐵促進劑。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

實驗 M

重覆實驗 L，除了開始時在以一氧化碳沖洗熱壓器前加入 $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_2$ (0.2831克, 0.55mmoles) 和乙酸 (1.0 克, 0.17 mole)。然後再向熱壓器中裝入乙酸 (39克)、乙酐 (15克)、N-甲基咪唑 (10.61克)、乙酸甲酯 (45.1克) 和甲基碘 (38.52克)。以一氧化碳在室溫中加壓於熱壓器至壓力為 25.0 barg。熱壓器內容物在攪拌中 (1500 rpm) 加熱至 185℃。溫度一旦穩定，藉送入一氧化碳使熱壓器總壓力增加至 39.8 barg。反應在恆壓 (39.8 barg) 下進行 1.5 小時。此時無一氧化碳吸收，觀察到最大速率為 0.02 mol / l/hr。

這並不是按照本發明之一例，因在液態反應組合物中並沒有銨催化劑。

例 10

重覆實驗 L，除了在以一氧化碳沖洗熱壓器並洗滌後，以一裝料漏斗裝入 $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$ (0.2837克, 0.55mmoles)，並裝入液態反應組分，乙酸 (30克)、乙酐 (15克)、N-甲基咪唑 (10.59克)、乙酸甲酯 (45.1克) 和甲基碘 (38.71克)。以一氧化碳在室溫中加壓於熱壓器至壓力為 25.0 barg。然後在攪拌中 (1500 rpm) 加熱至 185℃ 反應溫度。反應溫度一旦穩定，藉送入一氧化碳使熱壓器總壓力增加至 35.6 barg。催化劑 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (0.2100克, 0.54 mmoles) 溶入 10 克乙酸，然後以超壓一氧化碳送入。注射銨催化劑溶液後，反應壓力維持於 39.0 barg。反應進行至不再觀

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

察到一氧化碳吸收。

當計算的乙酸甲酯濃度為26%重量時，計算得反應速率為4.91 mol/l/hr；在乙酸甲酯濃度為16%重量時，反應速率為3.40 mol/l/hr。以液體氣相層析術分析液態反應組合物的試樣。顯示在反應過程中生成二乙酸乙烯酯副產品為940 ppm重量。以氣相層析分析從熱壓器排出之氣體，顯示在反應過程中生成了0.58 mmoles的甲烷和4.06 mmol二氧化碳。

本例乃依照本發明並顯示在液態反應器中對乙酸甲酯的羰基化速率在基本上無水條件中製備乙酐之好處。

實驗 N

重覆實驗 L，除了熱壓器先以氫沖洗，然後裝入乙酸(32.1克)、乙酐(15克)、N-甲基咪唑(10.57克)、乙酸甲酯(45克)和甲基碘(38.63克)。以氫在室溫中加壓於反應器至壓力為2.0 barg，然後以一氧化碳加壓至27 barg，並加熱至反應溫度185℃。催化劑[Rh(CO)₂Cl]₂(0.2103克)溶於10克乙酸中，然後以超壓力之一氧化碳引入。反應如實驗 L 進行，但壓力為39.6 barg。

當計算的乙酸甲酯濃度為26%重量時，計算得反應速率為7.62 mol/l/hr；在乙酸甲酯濃度為16%重量時，反應速率為5.35 mol/l/hr。以液體氣相層析術分析液態反應組合物的試樣。顯示在反應過程中生成二乙酸乙烯酯副產品為4572 ppm重量。以氣相層析分析從熱壓器排出之氣體

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

，顯示在反應過程中生成了11.18 mmols的甲烷和2.35 mmol二氧化碳。

這並不是按照本發明之一例，因在液態反應組合物中並沒有鈦或鐵促進劑。

實驗P

重覆實驗L，除了注射鉍催化劑溶液後的總反應壓力維持於55 barg。當計算的乙酸甲酯濃度為26%重量時，計算得反應速率為4.47 mol/l/hr；在計算的乙酸甲酯濃度為16%重量時，反應速率為2.93 mol/l/hr。分析最後反應組合物顯示二乙酸乙烯酯副產品的濃度為1032 ppm。

這並不是按照本發明之一例，因在液態反應組合物中並沒有鈦或鐵促進劑。

例11

重覆例10，除了總反應壓力維持於55 barg。

當計算的乙酸甲酯濃度為26%重量時，計算得反應速率為6.2 mol/l/hr；當乙酸甲酯濃度為16%重量時，反應速率為4.28 mol/l/hr。分析最後反應組合物顯示二乙酸亞乙酯副產品為665 ppm。

本例乃依照本發明，與實驗P比較，顯示在基本上無水條件在較高總壓力下，在液態反應組合物中鈦的存在對羰基化速率之好處。

例12

重覆例10，除了在以一氧化碳沖洗熱壓器前加入 $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_2$ (2.83克，5.53mmols)和乙酸(2.09克)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

然後再向熱壓器中裝入乙酸(23.6克)、乙酐(15克)、N-甲基咪唑(10.59克)、乙酸甲酯(45克)和甲基碘(41.34克)。在室溫中加壓於熱壓器至壓力為25 barg, 在攪拌中(1500 rpm)加熱至反應溫度185℃。一旦穩定於反應溫度, 藉送入一氧化碳使熱壓器總壓力增加至35.9 barg。注射鉑催化劑後, ($[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, 0.2095克在10克乙酸中), 反應壓力維持於39.2 barg。

當計算的乙酸甲酯濃度為26%重量時, 計算得反應速率為6.23 mol/l/hr; 當計算的乙酸甲酯濃度為16%重量時, 反應速率為4.12 mol/l/hr。二氧化碳副產品為3.49 mmol, 甲烷副產品為0.58 mmol。分析最後反應組合物顯示二乙酸亞乙酯副產品的濃度為810 ppm。

本例乃按照本發明並顯示在液態反應組合物中存有鈦在基本上無水條件中對羧基化速率之好處。

例13

重覆例10, 除了在以氫沖洗熱壓器前加入 $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_2$ (0.2833克)和乙酸(1克, 0.017mole)。然後再向熱壓器中裝入乙酸(30克)、乙酐(15克)、N-甲基咪唑(10.60克)、乙酸甲酯(45.2克)和甲基碘(38.39克)。以氫在室溫中加壓於熱壓器至壓力為2.0 barg, 然後再以一氧化碳加壓至熱壓器總壓力為25.1 barg。熱壓器在攪拌中(1500 rpm)加熱至185℃。溫度一旦穩定, 藉送入一氧化碳使熱壓器總壓力增加至35.3 barg。注射催化劑, 注射了鉑催化劑後, ($[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, 0.2105克在10克乙酸中), 反應壓力

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

維持於 39.6 barg。

當計算的乙酸甲酯濃度為 26% 重量時，計算得反應速率為 8.64 mol/l/hr；當計算的乙酸甲酯濃度為 16% 重量時，反應速率為 5.76 mol/l/hr。二氧化碳副產品為 4.09 mmol，甲烷副產品為 11.11 mmol。分析最後反應組合物顯示二乙酸亞乙酯副產品的濃度為 7739 ppm。

本例乃按照本發明並顯示在液態反應組合物中存有鈦在基本上無水條件中對羰基化速率之好處。

本例乃按照本發明並顯示在液態反應組合物中存有鈦，在基本上無水情況中，並在一氧化碳和氫的莫爾比率為一氧化碳：氫大於 10：1 時，對羰基化速率之好處。

例 14

重覆例 10，除了在以一氧化碳沖洗熱壓器前加入 $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ (0.2306 克) 和乙酸 (1.04 克)。然後再向熱壓器中裝入乙酸 (29 克)、乙醚 (15 克)、N-甲基咪唑 (10.56 克)、乙酸甲酯 (45 克) 和甲基碘 (38.59 克)。以一氧化碳在室溫中加壓於反應器至壓力為 25.3 barg，並在攪拌中 (1500 rpm) 加熱至 185℃。溫度一旦穩定，藉送入一氧化碳使熱壓器總壓力增加至 35.8 barg。注射鉑催化劑溶液後， $([\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2, 0.2098 \text{ 克在 } 10 \text{ 克乙酸中})$ ，反應壓力維持於 39.6 barg。

當計算的乙酸甲酯濃度為 26% 重量時，計算得反應速率為 5.47 mol/l/hr；當計算的乙酸甲酯濃度為 16% 重量時，反應速率為 3.70 mol/l/hr。二氧化碳副產品為 3.47 mmol

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

，甲烷副產品為1.16 mmol。分析最後反應組合物顯示二乙酸亞乙酯副產品的濃度為1331 ppm。

本例乃按照本發明並顯示在液態反應組合物中存有鈦對基本上無水條件中的羰基化速率之好處。

例15

重覆例10，除了在以一氧化碳沖洗熱壓器前加入 $[Os_3(CO)_{12}]$ (0.2973克，0.33mmol)和乙酸(1.08克，0.017 mole)。然後再向熱壓器中裝入乙酸(29克)、乙酐(15克)、N-甲基咪唑(10.54克)、乙酸甲酯(45克)和甲基碘(38.59克)。以一氧化碳在室溫中加壓於熱壓器至壓力為25.1 barg，並在攪拌中(1500rpm)加熱至185℃。溫度一旦穩定，藉送入一氧化碳使熱壓器總壓力增加至35.7 barg。注射鉑催化劑溶液後， $([Rh(CO)_2Cl]_2, 0.2100\text{克在}10\text{克乙酸中})$ ，反應壓力維持於39.5 barg。

當計算的乙酸甲酯濃度為26%重量時，計算得反應速率為6.86 mol/l/hr；當計算的乙酸甲酯濃度為16%重量時，反應速率為4.27 mol/l/hr。二氧化碳副產品為3.41 mmol，甲烷副產品為0.57 mmol。分析最後反應組合物顯示二乙酸亞乙酯副產品的濃度為1010 ppm。

本例乃按照本發明並顯示在液態反應組合物中存有鐵對基本上無水條件中的羰基化速率之好處。

例16

重覆例10，除了在以一氧化碳沖洗熱壓器前加入 $[Os_3(CO)_{12}]$ (1.6267克)和乙酸(1.03克)。然後再向熱壓

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

器中裝入乙酸(26.2克)、乙酐(15克)、N-甲基咪唑(10.58克)、乙酸甲酯(45.1克)和甲基碘(39.86克)。以一氧化碳在室溫中加壓於熱壓器至壓力為25.9 barg,並在攪拌中(1500rpm)加熱至185℃。溫度一旦穩定,藉送入一氧化碳使熱壓器總壓力增加至36.7 barg。注射鉑催化劑溶液後, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, 0.2108克在10克乙酸中),反應壓力維持於40.7 barg。

當計算的乙酸甲酯濃度為26%重量時,計算得反應速率為7.29 mol/l/hr;在計算的乙酸甲酯濃度為16%重量時,反應速率為4.02 mol/l/hr。以glc分析反應結束時液態反應組合物,有二乙酸乙烯酯副產品為1370 ppm。以氣相層析分析從熱壓器排出之氣體,顯示在反應過程中生成了各為2.93 moles 的二氧化碳和甲烷。

本例乃按照本發明並顯示在液態反應組合物中存有鐵在基本上無水情況下對羰基化速率之好處。本例也顯示使用鐵促進劑使反應速率能與實驗N的結果相比,但不需使用氫因而降低生成二乙酸亞乙烯酯和甲烷副產品之量。

例17

重覆例10,除了在以一氧化碳沖洗熱壓器前加入 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.291克, 1.1mmoles)和乙酸(1g),然後裝入下列組分:

乙酸	29.0 克
乙酐	15 克
1N-甲基咪唑	10.62克

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

乙酸甲酯	45.38克
------	--------

甲基碘	38.42克
-----	--------

熱壓器在室溫以一氧化碳加壓至 25.4 barg，並在攪拌中 (1500 rpm) 加熱至 185℃。一旦達到穩定溫度，以一氧化碳使總壓力增至 36 barg，然後以超壓力之一氧化碳將催化劑 ($[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ，0.2106 克在 10 克乙酸中) 注射引入。在恆壓 39.9 barg 中進行反應直至觀察到不再吸收一氧化碳。

當計算的乙酸甲酯濃度為 26% 重量時，計算得反應速率為 2.39 mol/l/hr；當計算的乙酸甲酯濃度為 16% 重量時，反應速率為 1.81 mol/l/hr。二氧化碳副產品為 2.89 mmol，甲烷副產品為 0.0 mmol。分析最後反應組合物顯示二乙酸亞乙酯副產品的濃度為 606 ppm。

例 18

重覆例 17，再相似量之試劑：

$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (在 1g 乙酸中)	0.2850 克
--	----------

乙酸 (主要進料)	29 克
-----------	------

乙酐	15 克
----	------

1N-甲基咪唑	10.62 克
---------	---------

乙酸甲酯	45.1 克
------	--------

甲基碘	38.52 克
-----	---------

$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (在 10 克乙酸中)	0.2104 克
---	----------

然而在本例中，以氫沖洗熱壓器後，在其中裝入

$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，並在室溫以氫作起始加壓至 2.2 barg，然

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

後在加熱前以一氧化碳加壓至總壓為25 barg。反應在總壓力39.0 barg中進行直至觀察不再吸收一氧化碳。

當計算的乙酸甲酯濃度為25%重量時，計算得反應速率為8.51 mol/l/hr；當乙酸甲酯濃度為16%重量時，反應速率為5.83 mol/l/hr。分析最後反應組合物顯示二乙酸亞乙酯副產品的濃度為6407 ppm。

本例顯示氫和 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 之組合使用。

例19

重覆例18，用 $\text{Os}(\text{CO})_{12}$ (0.3263, 0.36mmoles)代替 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，並用下列量之試劑和條件。

乙酸與 $\text{Os}_2(\text{CO})_{12}$	1.11 克
乙酸(主要進料)	29 克
乙酐	15.21 克
1N-甲基咪唑	10.65 克
乙酸甲酯	45 克
甲基碘	38.56 克
$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (在10克乙酸中)	0.21 克
起始加壓(氫)	-2.1 barg
繼而在室溫以一氧化碳加壓(總壓力)	-25.3 barg
注射銨催化劑前之壓力	-35.9 barg
反應時之恆壓	-40.3 barg

當計算的乙酸甲酯濃度為26%重量時，計算得反應速率為8.30 mol/l/hr；當乙酸甲酯濃度為16%重量時，反應速率為5.54 mol/l/hr。二氧化碳副產品為2.33 mmol，甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

烷副產品為 6.40 mmol。分析最後反應組合物顯示二乙酸亞乙酯副產品的濃度為 10992 ppm。

實驗 R

重覆例 18 但不加任何鈦化合物或咪唑共促進物。熱壓器以氫沖洗後加料：

乙酸	59	克
乙酐	15	克
乙酸甲酯	44.98	克
甲基碘	20.45	克

熱壓器在室溫以氫加壓至 2.0 barg，然後以一氧化碳加壓至總壓力為 40 barg，然後在攪拌中 (1500 rpm) 加熱至 185℃。一旦達到穩定溫度，將催化劑 ($[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ，0.2119 克在 10 克乙酸中) 注射引入。在恆壓 54 barg 中進行反應直至觀察到不再吸收一氧化碳。

當計算的乙酸甲酯濃度為 26% 重量時，計算得反應速率為 2.70 mol/l/hr；當乙酸甲酯濃度為 16% 重量時，反應速率為 1.34 mol/l/hr。

例 20

重覆實驗 R，除了在以氫沖洗熱壓器以前加入 $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_2$ 0.285 克，0.55 mmol。載入其它組分後，在室溫用氫起始加壓至 1 barg，然後以一氧化碳加至總壓力為 43 barg。

引入催化劑 ($[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ，0.213 克在 10 克乙酸中)，反應在恆壓 55 barg 中進行直至觀察到不再吸收一氧化

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

碳。

當計算的乙酸甲酯濃度為26%重量時，計算得反應速率為3.37 mol/l/hr；當乙酸甲酯濃度為16%重量時，反應速率為1.98 mol/l/hr。與實驗R比較本例顯出鈦的好處。

實驗S

本實驗用一鹼金屬碘化物，碘化鋰作羰基化共促進劑。

重覆實驗L，除了開始時用LiI(17.14克，0.128mole)在氮大氣中置入熱壓器底部，在維持氮氣籠罩下加入乙酸(20.01克，0.33 mole)。然後裝配好熱壓器，以氮氣沖洗，再以一氧化碳沖洗，然後置入下列試劑。

乙酸	21.34 克
乙酐	15.06 克
乙酸甲酯	45.1 克
甲基碘	20.43 克

在攪拌中(1500 rpm)加熱至185℃以前，熱壓器在室溫中以一氧化碳加壓至25.9 barg。一旦達到穩定溫度，從鎮流器中以一氧化碳進料使總壓力增至36.3 barg，然後以超壓力之一氧化碳將催化劑($[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ，0.2104克在10克乙酸中)引入。在恆壓40.0 barg中進行反應直至觀察到不再吸收一氧化碳。

當計算的乙酸甲酯濃度為26%重量時，計算得反應速率為8.81 mol/l/hr；當乙酸甲酯濃度為16%重量時，反應速率為5.66 mol/l/hr。。二氧化碳副產品為1.72 mmol，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

甲烷副產品為0.57 mmol。分析最後液態反應組合物顯示
二乙酸亞乙酯為554 ppm。

這並不是按照本發明之一例，因沒有用鈦或鐵促進劑。

例21

重覆實驗 S，除了在起始與碘化鋰(17.10克)和乙酸
(21克)一同加入 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ (0.2303克，0.36 mmol)。用
相似量試劑和條件：

乙酸	20	克
乙酐	15.04	克
乙酸甲酯	45.33	克
甲基碘	20.35	克
$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_3$ 在 20 克乙酸中	0.2094	克
以一氧化碳起始加壓	-25.9	barg
繼而以一氧化碳加壓	-35.9	barg
反應時之恆壓	-40.0	barg

當計算的乙酸甲酯濃度為26%重量時，計算得反應速
率為10.06 mol/l/hr；當16%時為5.27 mol/l/hr。。二氧
化碳副產品為2.30 mmol，甲烷副產品為2.30 mmol。分析
最後液態反應組合物顯示二乙酸亞乙酯為423 ppm。

本例乃按照本發明並顯示在製備乙酐中鈦和碘化鋰共
促進劑之好處。

例22

重覆實驗 S，除了在起始加入 LiI(17.17克，0.128
mole)和乙酸(20克)一起加入 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ (0.3264克，0.36

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

mmoles)。用相似量之試劑和條件：

乙酸	20	克
乙酐	15.03	克
乙酸甲酯	45.13	克
甲基碘	20.32	克
$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (在10克乙酸中)	0.2098	克
以一氧化碳起始加壓	-26.0	barg
繼而加壓	-36.2	barg
反應時之恆壓	-40.7	barg

當計算的乙酸甲酯濃度為26%重量時，計算得反應速率為10.70 mol/l/hr；當為16%時為6.10 mol/l/hr。二氧化碳副產品為2.31 mmol，甲烷副產品為1.73 mmol。分析最後反應組合物顯示二乙酸亞乙酯副產品的濃度為757 ppm。

本例乃按照本發明並顯示在製備乙酐時鐵和碘化鋰共促進劑的好處。

實驗 I

重覆實驗 S，除了在用氮沖洗熱壓器後再以氫沖洗，載入試劑為：

LiI	17.18	克
(與乙酸)	21	克
另加乙酸	20.0	克
乙酐	15.02	克
乙酸甲酯	45	克

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

甲基碘

20.29 克

熱壓器在室溫以氫加壓至 2.2 barg，然後以一氧化碳加壓至總壓力為 25.9 barg，然後在攪拌中 (1500 rpm) 加熱至 185℃。一旦達到穩定溫度，以一氧化碳進料使壓力增至 35.7 barg，然後將催化劑 ($[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ，0.2104 克在 10 克乙酸中) 注射引入。在恆定總壓力 40.6 barg 中進行反應直至觀察到不再吸收一氧化碳。

當計算的乙酸甲酯濃度為 26% 重量時，計算得反應速率為 10.43 mol/l/hr；當為 16% 時，為 7.01 mol/l/hr。二氯化碳副產品為 2.42 mmol，甲烷副產品為 14.54 mmol。分析最後反應組合物顯示二乙酸亞乙酯副產品有 4601 ppm。

例 23

重覆實驗 T，用下列試劑量及條件：

起始載料：

$[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$	0.2823 克 (0.55 mmol)
LiI	17.25 克
乙酸 (起始載料)	20 克

主要載料：

乙酸	20 克
乙酐	15.03 克
乙酸甲酯	45.45 克
甲基碘	20.19 克

催化劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ (在 10 克乙酸中) 0.2107 克

壓力

以氫起始加壓	2.2 barg
繼而以一氧化碳加至總壓力	25.0 barg
在 185℃ 增壓至	35.0 barg
反應時之恆壓	39.7 barg

當計算的乙酸甲酯濃度為 26% 重量時，計算得反應速率為 11.67 mol/l/hr；當為 16% 時，為 7.87 mol/l/hr。二
氧化碳副產品為 1.72 mmol，甲烷副產品為 13.79 mmol。
分析最後反應組合物顯示二乙酸亞乙酯副產品的濃度為
5644 ppm。

本例乃按照本發明並顯示用鈦和碘化鋰共促進劑，並
有一氧化碳和氫存在，且一氧化碳：氫之比率大於 10：1
時製造乙酐之好處。

實驗 U

多次完全一致重覆實驗 S，撥基化速率較以上報告的
結果顯著降低。在實驗 S 中得到較高速率可能是從前面實
驗中鐵污染所致。當試圖重覆此實驗時，面對的問題是裝
入熱壓器中的 LiI 在反應前被空氣氧化。因此用下述另步
驟：

重覆實驗 L，除了在氮大氣下在熱壓器底部置入二水
合乙酸鋰 (13.10 克，0.128 mole)，維持在氮氣籠罩中加
入乙酸 (1.81 克，0.03 mole)。然後將熱壓器裝配恰當並
以氮沖洗。然後熱壓器以一氧化碳沖洗後載入乙酸 (9.55

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

克, 0.16 mole), 乙酐 (41.33克, 0.40 moles), 乙酸甲酯 (35.66克, 0.48 moles) 和甲基碘 (39.04克, 0.275 moles)。以一氧化碳在室溫中加壓於熱壓器至壓力為 25.4 barg。反應器內容物在攪拌中 (1500 rpm) 加熱至 185℃。溫度一旦穩定, 從鎮流器送入一氧化碳使總壓力增加至 36.2 barg。藉超壓之一氧化碳引入催化劑溶液, ($[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, (0.2109克, 0.54 mmol) 溶於 10 克乙酸中, 使反應壓力為 41.1 barg。反應在恆壓 (41.1 barg) 中進行, 直至觀察到不再吸收氣體。

當反應進行時, 從一氧化碳之吸收來計算反應器中乙酸甲酯之濃度。當乙酸甲酯濃度為 26% 重量時, 計算得反應速率為 3.77 mol/l/hr; 當乙酸甲酯濃度為 16% w/w 時, 反應速率為 2.53 mol/l/hr。二氧化碳副產品為 2.34 mmol, 甲烷副產品為 0.59 mmol。分析最後液態反應組合物顯示有二乙酸亞乙酯 346 ppm。

實驗 V

重複實驗 L, 除了熱壓器用一氧化碳沖洗三次, 然後以 0.25% 氫在一氧化碳中的混合物沖洗一次。用一氧化碳/氫混合氣體加壓至熱壓器中, 從鎮流器注射進料催化劑。下列組分乃載入熱壓器中:

乙酸	29.82 克
乙酐	15.01 克
乙酸甲酯	45.10 克
甲基碘	38.53 克

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

1N-甲基咪唑	10.56 克
---------	---------

[Rh(CO) ₂ Cl] ₂ 在 10 克乙酸中	0.2110 克
---	----------

然後熱壓器以氫和一氧化碳混合物 (0.248% H₂) 加壓至 25.1 barg。一旦達到穩定溫度，總壓力增至 35.1 barg。反應在恆壓 40.0 barg 中進行。

當計算的乙酸甲酯濃度為 26% 重量時，計算得反應速率為 7.65 mol/l/hr；當計算的乙酸甲酯濃度為 16% 重量時，計算得反應速率為 5.43 mol/l/hr。二氧化碳副產品為 4.47 mmol，甲烷副產品為 1.12 mmol。分析最後反應組合物顯示二乙酸亞乙酯副產品的濃度為 2016 ppm。

例 24

重覆實驗 V，除了在沖洗前向熱壓器加入 0.2308 克 Ru₃(CO)₁₂ 和 1 克乙酸作為起始載料。繼而將下列組分載入熱壓器中：

乙酸	29.13 克
----	---------

乙酐	15.02 克
----	---------

乙酸甲酯	45.00 克
------	---------

甲基碘	38.69 克
-----	---------

1N-甲基咪唑	10.51 克
---------	---------

[Rh(CO) ₂ Cl] ₂ 在 10 克乙酸中	0.2096 克
---	----------

當計算的乙酸甲酯濃度為 26% 重量時，計算得反應速率為 8.45 mol/l/hr；當乙酸甲酯為 16% 重量時，計算得反應速率為 5.88 mol/l/hr。二氧化碳副產品為 1.75 mmol，甲烷副產品為 1.17 mmol。分析最後反應組合物顯示二乙酸亞乙酯副產品的濃度為 1529 ppm。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

本例乃按照本發明並顯示在液態反應組合物中存有鈦在基本上無水條件中對羰基化速率，並且在1N-甲基咪唑促進劑存在下對副產品濃度的益處。

實驗 W

重覆實驗 V，除了使用0.1%氫在一氧化碳之混合物。

當計算的乙酸甲酯濃度為26%重量時，計算得反應速率為6.25 mol/l/hr；當乙酸甲酯的計算濃度為16%重量時，計算得反應速率為4.34 mol/l/hr。二氧化碳副產品為3.47 mmol，甲烷副產品為0.58 mmol。分析最後反應組合物顯示二乙酸亞乙酯副產品的濃度為1102 ppm。

例 25

重覆實驗 W，除了將0.2308克 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 和1.10克乙酸加入熱壓器中作為沖洗前的起始載料。繼而將下列組分載入熱壓器中：

乙酸	28.95 克
乙酐	15.01 克
乙酸甲酯	45.23 克
甲基碘	38.53 克
1N-甲基咪唑	10.45 克
$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ 在10克乙酸中	0.2103克

當計算的乙酸甲酯濃度為26%重量時，計算得反應速率為7.46 mol/l/hr；當計算的乙酸甲酯為16%重量時，計算得反應速率為5.13 mol/l/hr。二氧化碳副產品為3.88 mmol，甲烷副產品為1.66 mmol。分析最後反應組合物顯示二乙酸亞乙酯副產品的濃度為1420 ppm。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

本例乃按照本發明並顯示在基本上無水條件下在液態反應組合物中有鈦對羧基化速率和在存有1N-甲基咪唑促進劑存在下對副產品濃度的好處。

實驗 X

重覆實驗 V，除了用0.05%氫在一氧化碳中的混合物。將下列組分裝入熱壓器中：

乙酸	29.72 克
乙酐	15.00 克
乙酸甲酯	45.10 克
甲基碘	38.72 克
1N-甲基咪唑	10.56 克
$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ 在10克乙酸中	0.2098克

反應壓力為39.4 barg。

當計算的乙酸甲酯濃度為26%重量時，計算得反應速率為5.67 mol/l/hr；當計算的乙酸甲酯濃度為16%重量時，計算得反應速率為3.99 mol/l/hr。二氧化碳副產品為4.00 mmol，甲烷副產品為0.29 mmol。分析最後反應組合物顯示二乙酸亞乙酯副產品的濃度為914 ppm。

例 26

重覆實驗 X，除了將0.2304克 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 和1.04克乙酸加入熱壓器中，作為沖洗前的起始載料，繼而裝入熱壓器之乙酸的量為29克。

當計算的乙酸甲酯濃度為26%重量時，計算得反應速率為7.45 mol/l/hr；當計算的乙酸甲酯濃度為16%重量時，計算得反應速率為5.12 mol/l/hr。二氧化碳副產品為

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：

醇類之羰基化方法)

將一個 C_1 至 C_4 烷醇和 / 或其一活性衍生物羰基化的一方法，乃藉將一 C_1 至 C_4 烷醇和 / 或其一活性衍生物在一液態反應組合物中，在一羰基化反應中，在 (a) 一銨催化劑、(b) 一鹵化烷、和 (c) 鈦和鐵中至少一種作為促進劑之存在下，與一氧化碳接觸。

英文發明摘要 (發明之名稱： PROCESS FOR THE CARBONYLATION OF AN ALCOHOL)

A process for the carbonylation of a C_1 to C_4 alkyl alcohol and/or a reactive derivative thereof by contacting a C_1 to C_4 alkyl alcohol and/or a reactive derivative thereof with carbon monoxide in a liquid reaction composition in a carbonylation reactor in the presence of (a) a rhodium catalyst, (b) an alkyl halide, and (c) as promoter, at least one of ruthenium and osmium.

(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

第84106094號專利申請案申請專利範圍修正本

修正日期：85年8月

1. 一種將C₁至C₄烷醇和／或其活性衍生物羰基化的一方法，此法包括將C₁至C₄烷醇和／或其活性衍生物在一液態反應組合物中在一羰基化反應中與一氧化碳接觸，其特徵在於液態反應組合物包括：(a)一銻催化劑、(b)一鹵化烷、(c)醇的酯和／或其活性衍生物和羧酸產品，其濃度範圍為0.1至50%重量、和(d)至少鈦和鐵中至少一種作為促進劑，每一促進劑：銻之分子比例為0.1:1至20:1。
2. 依據申請專利範圍第1項之方法，其中液態反應組合物進一步包括水，其濃度範圍為0.1至15%重量。
3. 依據申請專利範圍第2項之方法，其中酯濃度高達5%重量。
4. 依據申請專利範圍第2項之方法，其中水濃度低於7%重量。
5. 依據申請專利範圍第3項之方法，其中水濃度低於7%重量。
6. 依據申請專利範圍第4項之方法，其中酯濃度大於1.2%重量。
7. 依據申請專利範圍第5項之方法，其中酯濃度大於1.2%重量。
8. 依據申請專利範圍第2項之方法，其中在反應器中一氧化碳之分壓低於15 bar。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

9. 依據申請專利範圍第8項之方法，其中在反應器中一氧化碳之分壓低於5 bar。
10. 依據申請專利範圍第1項之方法，其中液態反應組合物維持於基本上無水的狀況。
11. 依據申請專利範圍第10項之方法，其中液態反應組合物進一步包括一促進物，選自下列組中物，包括組IA金屬碘化物，碘化季銨和碘化鎘，濃度高達30%重量。
12. 依據申請專利範圍第11項之方法，其中在反應器內之一氧化碳：氫之比例大於10：1莫爾。
13. 依據申請專利範圍第10項之方法，其中在反應器內之氫分壓高達0.5 bar。
14. 依據申請專利範圍1，2，3，4，5，6，7，8，9，10，11，12或13項之方法，其中反應物包括甲醇和／或其活性衍生物，而羰基化產品選自下列組中物，包括乙酸、乙酐及其混合物。
15. 依據申請專利範圍第14項之方法，其中該羰基化產品在低於反應器內一氧化碳分壓下與該銻催化劑分離。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

修正
補充

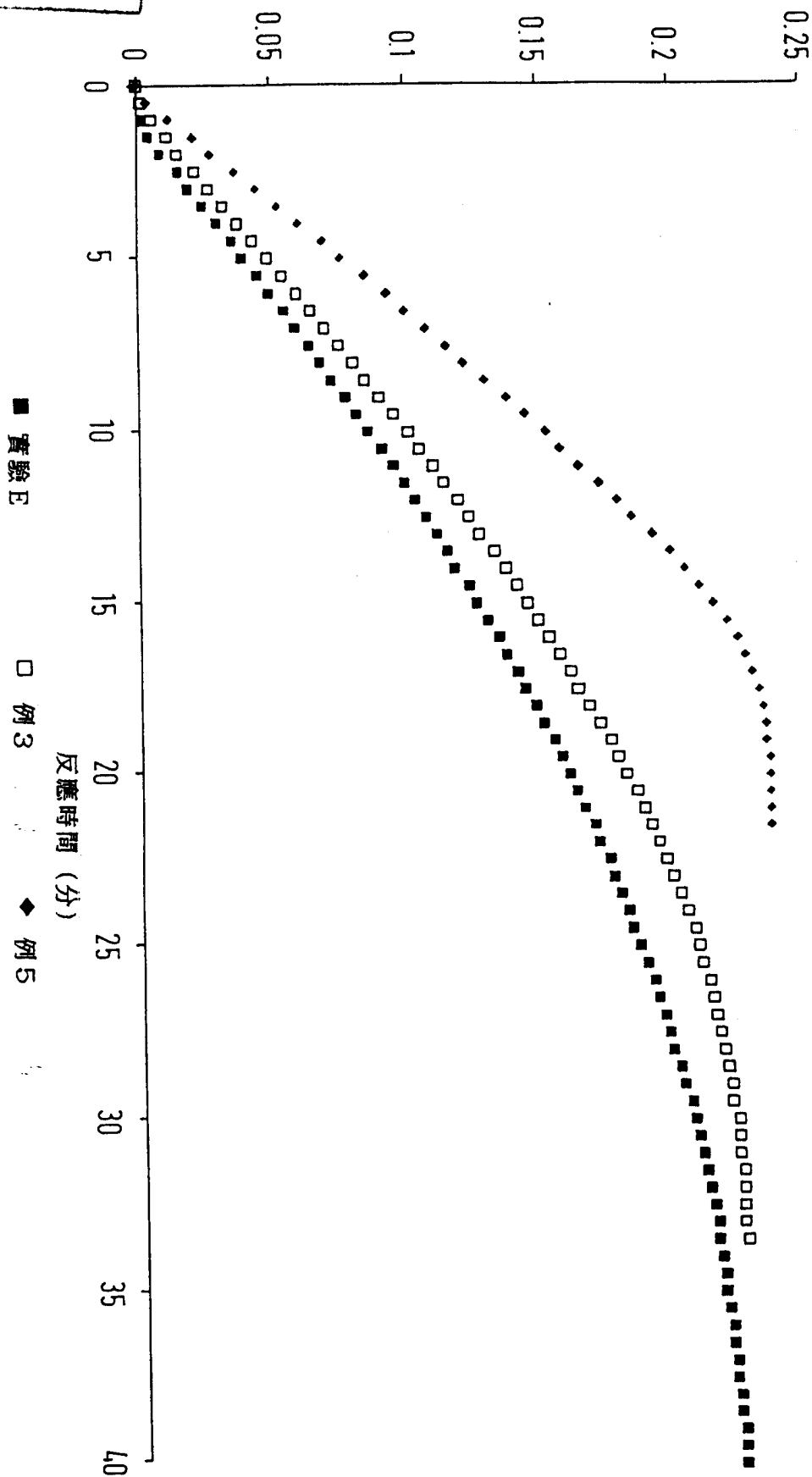
第84106094號專利申請案圖式修正本

修正日期：85年8月

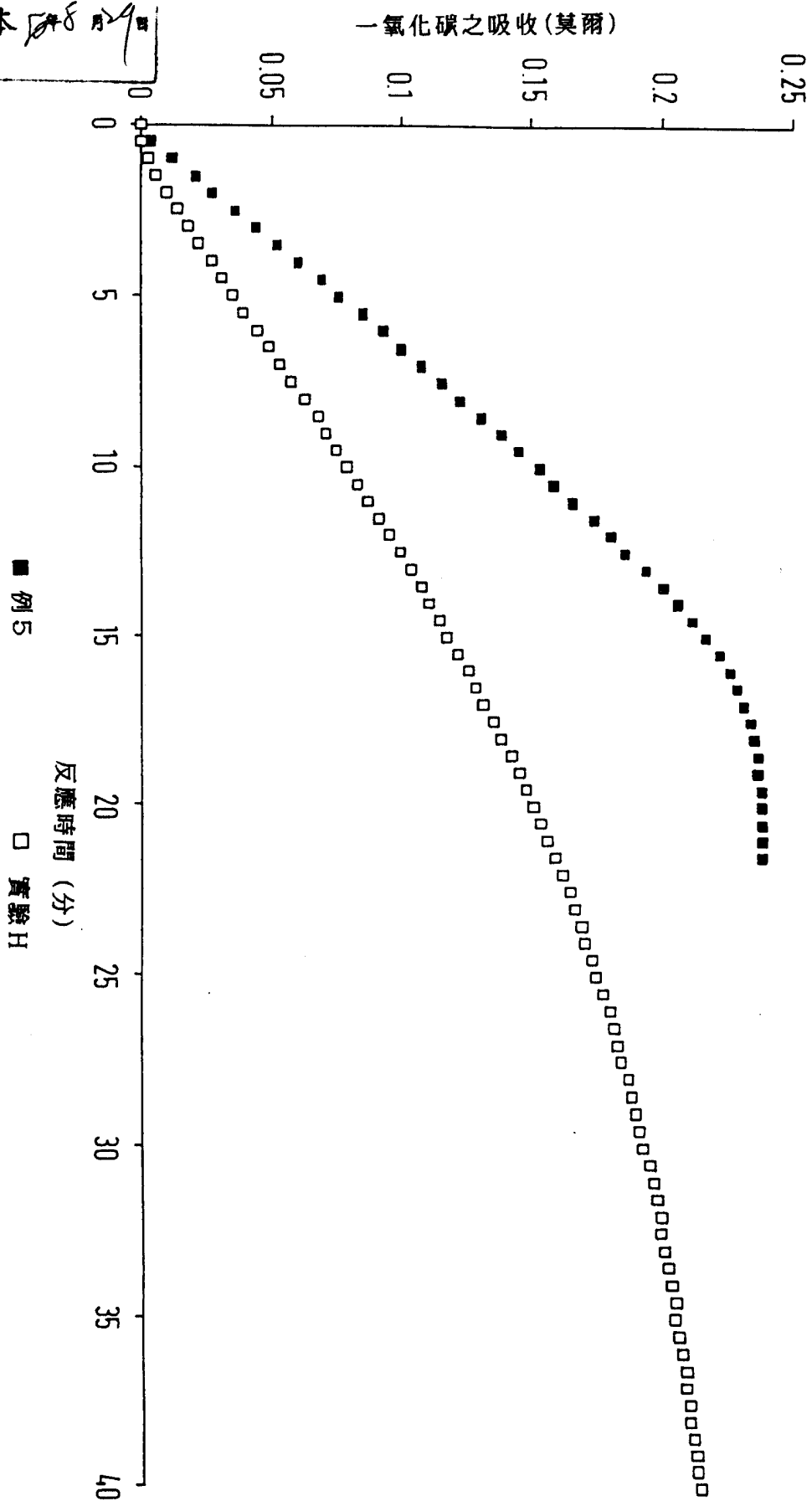
一氧化碳之吸收(莫爾)

中譯圖

第1圖



第 2 圖



修正
補充

本 8 月 9 日

302357

正
本
卷

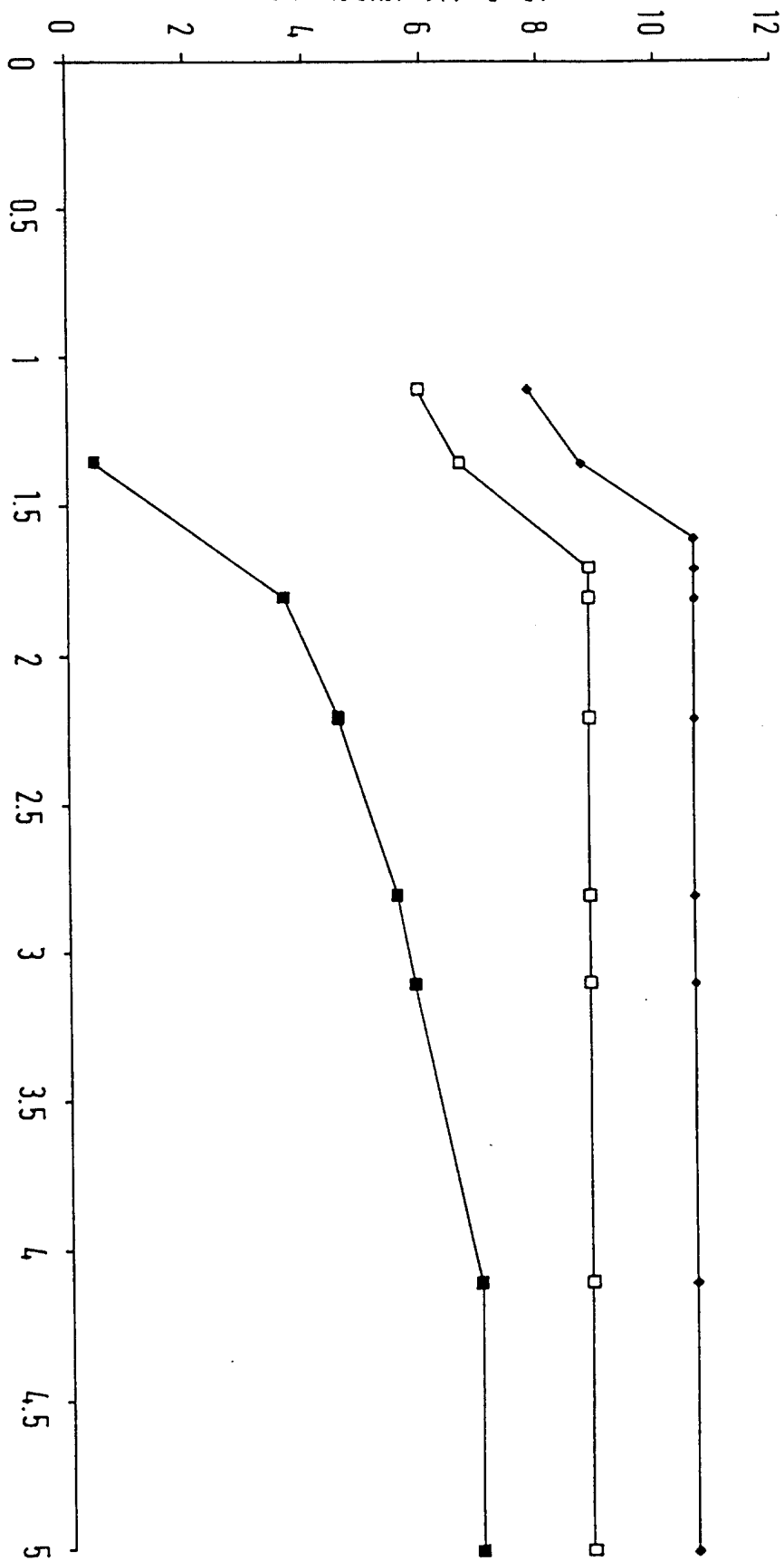
速率 (莫爾/升/小時)

—■— 實驗 E

—□— 例 4

—◆— 例 5

水濃度 (重量%)



第 3 圖

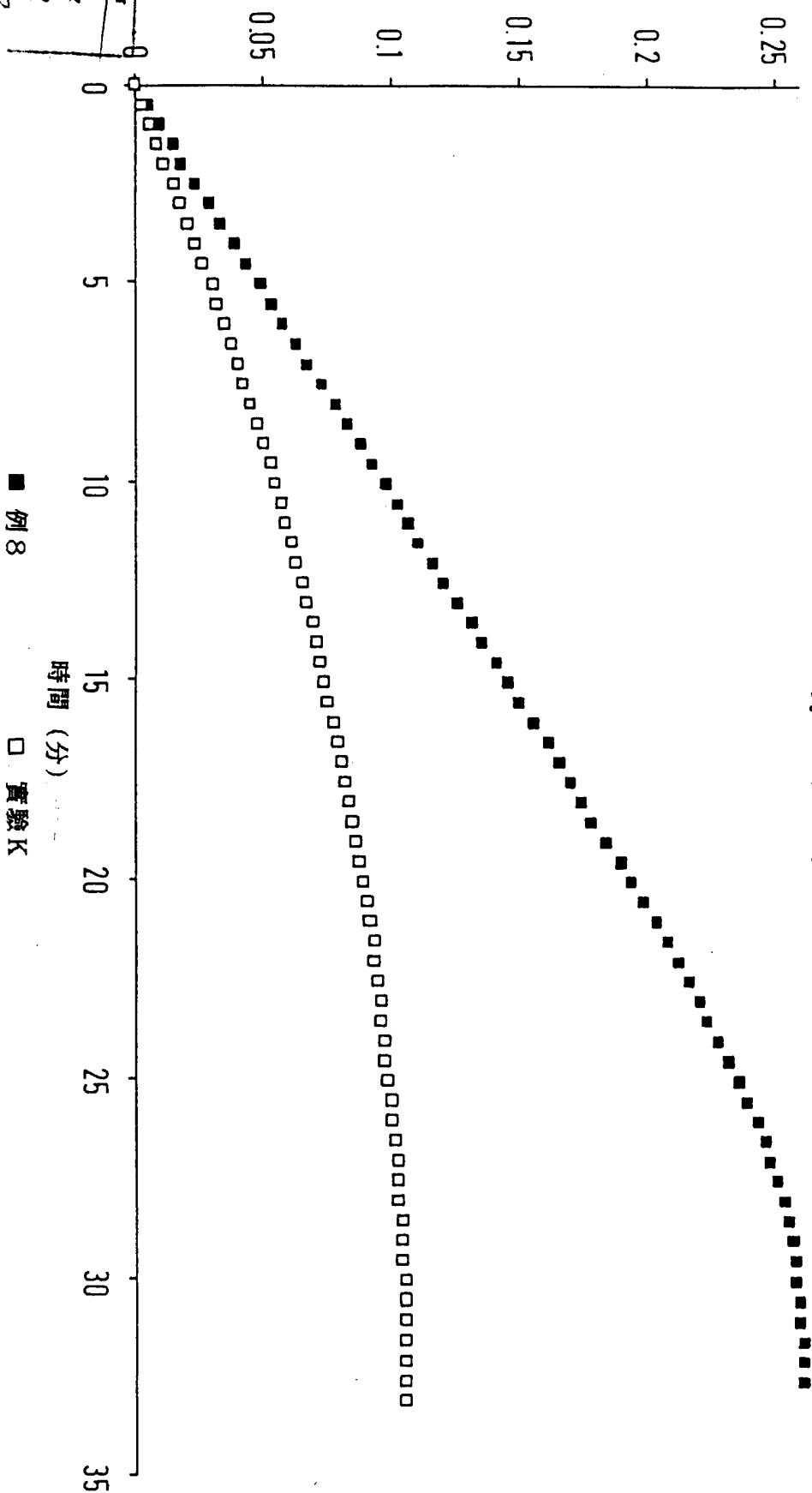
302357

修正

補充

本8月29日

CO之吸收 (莫爾)

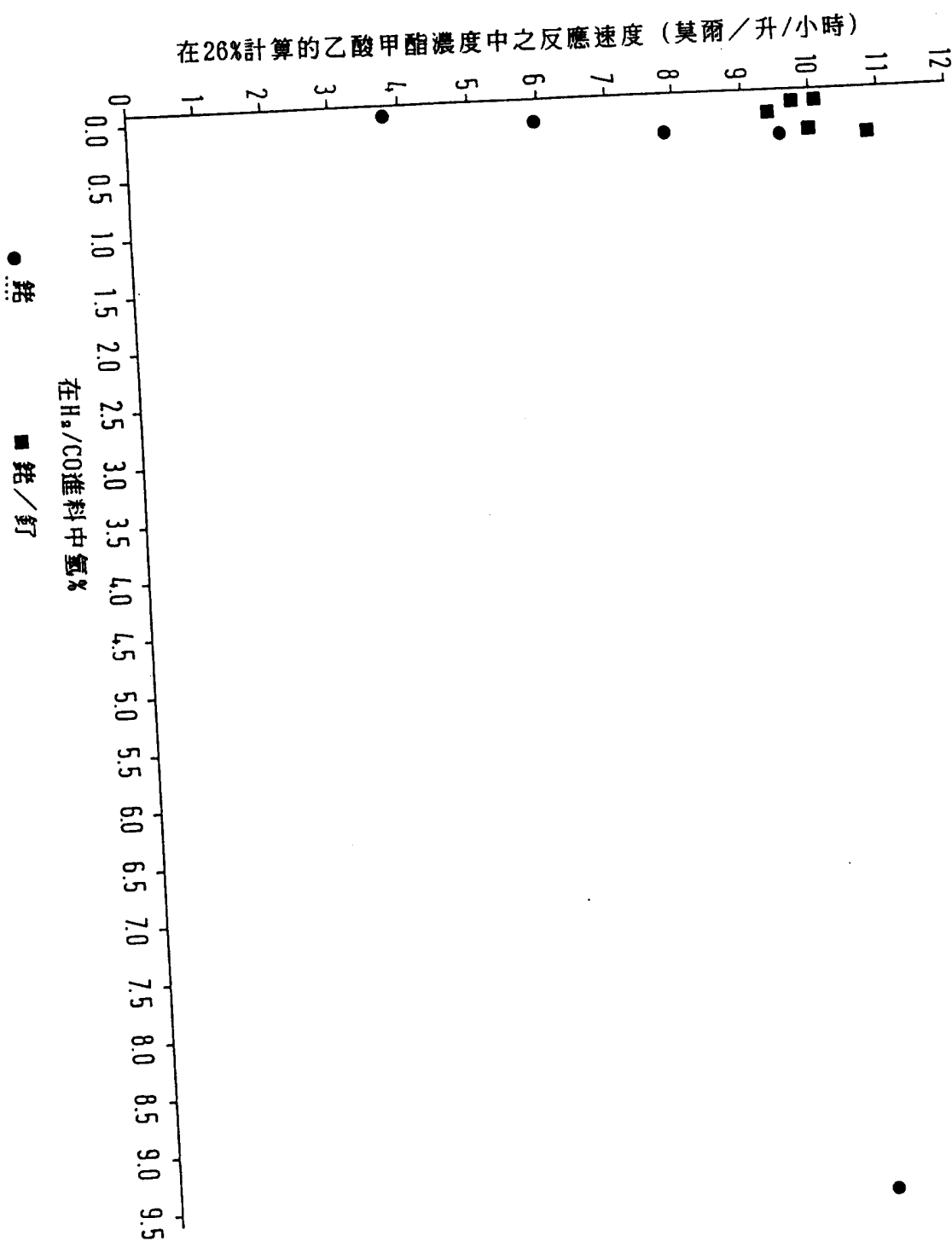


第4圖

302357

修正
補充
8月29日

第 5 圖



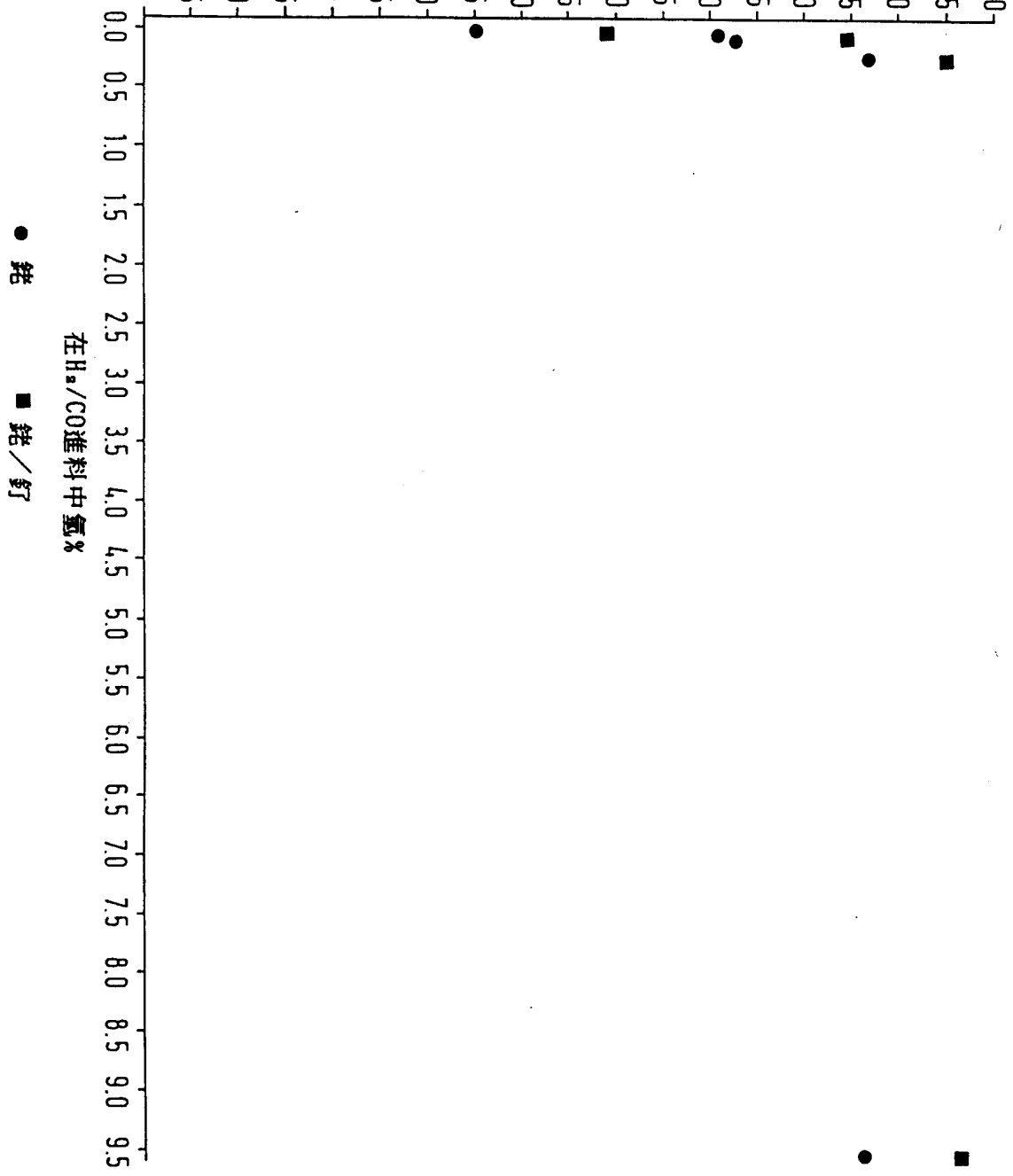
修正
補充

本 8月4日

在26%計算的乙酸甲酯濃度中之反應速率 (莫爾/升/小時)

302357

第 6 圖



● 鎳
■ 鎳/鈳

在 H_2/CO 進料中 $H_2\%$