

546287²

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

~~本案已向：~~ 本案無向國外申請專利

~~國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： 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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (1)

本發明是關於一種在銻觸媒催化系統存在下，由n個碳原子之醇類及一氧化碳製造n+1個碳原子之有機酸的改良製程。特別是關於以銻觸媒系統催化甲醇的羰化反應以製成醋酸。

發明背景

使用銻觸媒，催化甲醇羰化反應以獲醋酸是一種廣為人所熟知，而且早已商業化的技藝。相對於早期的鈷觸媒系統，銻觸媒催化系統有著相對低反應溫度與低一氧化碳分壓的優點，而且其反應速度也較為快速。典型的銻觸媒催化甲醇羰化反應是於一液相中進行，此液相包含一溶解在其中的銻觸媒及包括甲基碘在內的促進劑。詳細的相關技藝可見 Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Vol 1, pp104-138 (1997)。

美國專利第 3769329 號及 4690912 號揭示一種甲醇經羰化生成醋酸的技藝，其反應條件為：溫度 180℃，一氧化碳壓力在 35-70 kg/cm² 之間，催化劑為銻觸媒，並且使用碘甲烷為促進劑。該專利並揭示此醋酸生成反應之最有效的溶劑為產物醋酸本身。這個催化系統的主要優點是觸媒的轉化率及選擇率非常高 (> 95%)，觸媒壽命相當長，觸媒可以完全回收到反應器，可能的損失之處是從管線，泵等處滲漏。此技藝雖已趨近完美，但是在反應系統中的含水量至少需保持在 14-15wt% 以上，才能避免銻觸媒發生沈澱，並且才能維持相當高的反應速率。Hjortkjaer (Ind. Eng. Chem. Prod. Res., 1976, 15, p46) 指出若此催化系

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(2)

統的含水量由0增加至14wt%，則甲醇的羰化速率亦隨之增加，但是若水含量高於14wt%，則其反應速率卻不再改變。如此高的含水率在產品純化過程中會增加分離設備費用及消耗可觀的能源。在最近十幾年中，陸續有不少專利針對此醋酸製程提出不同的改良方法，以提高銻觸媒在低水含量(<14wt%)下的穩定性。

歐洲專利第55618號揭示一種添加有機觸媒安定劑於反應溶液中以降低低水含量(<14wt%)下甲醇羰化反應中銻觸媒沈澱的技藝。此專利所揭示的安定劑包括數種同時或單獨含一個或多個氮原子，磷原子或羧基的有機化合物：

(1) N,N,N^1,N^1 -四甲基代鄰苯二胺(N,N,N^1,N^1 -tetramethyl-o-phenylenediamine)和2,3¹-雙吡啶(2,3¹-dipyridyl)

(2) $HOOC-Y_1-COOH$ 和 $(HOOC-Y_2)(HOOC-Y_3)N-Y_4-N(Y_5-COOH)$; $Y_1-5 = (CH_2)_m$

(3) $(R_1)(R_2)P-R_3-P(R_4)(R_5)$; $R_1-5 =$ 烷基

美國專利第4733006號揭示使用無機鹽類添加劑 $XOAc$ (X 為鋰離子、鈉離子、鉀離子) 以降低在低水含量下甲醇羰化反應溶液中銻觸媒的沈澱，但是通篇專利並沒有揭示這種無機鹽類添加劑對反應速率的影響。

美國專利第5001259號揭示使用無機碘化合物碘化鋰(LiI)為銻催化劑的安定劑，以在低水含量的甲醇羰化反應中降低銻沈澱，並得到與高水含量(14wt%)幾乎相近的反應速率。同一篇專利也揭示使用一種四級銻鹽 N -甲基甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

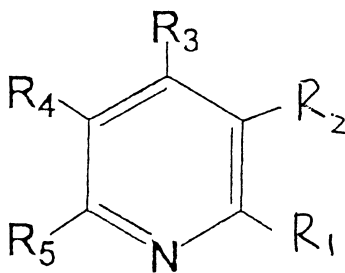
五、發明說明(4)

先前技藝並沒有提及或暗示帶有其它非羥基和烷基取代基的吡啶衍生物對降低低水含量下甲醇羧化反應之銻觸媒的沈澱之效果。

上述的先前技藝提供數種有機及無機鹽類添加劑，以降低或避免低水含量下作為甲醇羧化反應生成醋酸的銻觸媒之沈澱。此種技藝可以在醋酸產物蒸餾分離過程中節省能量之消耗，及減少其它流程步驟如溶劑萃取等，也避免了增加某些分離流程之設備。

本發明提供了數種有別於先前技藝的有機添加劑，以降低在低水含量下作為甲醇羧化反應生成醋酸的銻觸媒之沈澱。這些添加劑均可於批次反應和連續式反應器中進行。

本發明所使用的有機添加劑由式(A)中選出：



(A)

R_1-R_5 ：至少一個取代基為： $-(CH_2)_mY$ ； $m=0\sim 6$ ； Y 為羧基， $COOR$ ，亞硫酸根(SO_3H)， SO_3R ； $R=C_nH_{2n+1}$ ， $n=1-5$ 。

美國專利第5442107號雖揭示使用帶有烷基和羥基的含氮雜環衍生物，但是從來沒有提及帶有諸如式(A)的取代基的含氮雜環衍生物。

詳細說明

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(8)

本發明所使用的反應器包括抗腐蝕性的主反應器及一氧化碳儲存槽，此二者間接一控制閥以維持並控制主反應器之壓力。在本發明的實施例中反應器之壓力維持在400psi(一氧化碳分壓是173psi)下進行。主反應器另備有一機器

攪拌器及醇類儲存槽，此儲存槽用以輸入醇類等反應物。主反應器以加熱包加熱，並有冷卻水輸入口以控制溫度。主反應器尚有一液態反應物及氣態反應物的共同出入口。

在反應的操作中，反應物甲醇直接加入一個包含有催化劑，碘促進劑的混合液中，且保持在定溫及定壓下反應。為了定量比較反應速率，速率資料以Smith B.L.等人所建立的空間時間產量(Space Time Yield; STY)表示。反應生產力的計算是以單位體積，單位時間內所形成的醋酸量來計算。此空間時間產量可由一氧化碳儲存槽內一氧化碳的消耗速率，一氧化碳儲存槽體積及反應溶液體積求得。所以，在反應進行中，我們不斷監測一氧化碳儲存槽內一氧化碳壓力的變化以求得一氧化碳的消耗速率。

羰化反應結束後，將溫度降至室溫，洩掉一氧化碳，取25毫升反應溶液置於密閉瓶中。再抽取澄清液，以ICP-AES測量溶液中銦含量。

比較例1及2.

為了與本發明比較，我們操作一個不加任何添加劑的低水含量羰化反應實驗。反應槽內各成份含量分別為銦500ppm，甲基碘14wt%，水3wt%。反應溫度為190(攝氏度)。經由上述實驗步驟測得其STY值約為8.1，反應後溶解於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

號

五、發明說明(9)

溶液中之銻量為加入之銻量的61%(見表一)。另外,我們也在相同條件下添加已知觸媒穩定劑碘化鋰(LiI),其添加量與銻觸媒的莫爾比為10,反應後測得之STY值為9.4,溶解銻量為加入之銻量的88%(見表一)。

實施例 1-6

在與比較例 1及 2相同條件下(反應槽內各成份含量分別為銻 500ppm, 甲基碘 14wt%, 水 3wt%, 反應溫度為 190(攝氏度), 我們進行了一系列添加有本發明所提示的有機化合物 4-吡啶乙烷磺酸(4-pyridineethanesulphonic acid), 吡啶-3-羧酸(pyridine-3-carboxylic acid), 吡啶-4-羧酸(pyridine-4-carboxylic acid), 吡啶-3,4-二羧酸(pyridine-3,4-dicarboxylic acid)和 4-氰基吡啶(4-cyanopyridine)的低水含量炭化反應實驗。經由上述實驗步驟可測得其 STY 值和反應後溶解於溶液中之銻量。由表一可知本發明所提示的有機化合物 4-吡啶乙烷磺酸, 吡啶-3-羧酸, 吡啶-4-羧酸, 吡啶-3,4-二羧酸在降低銻沈澱上功效卓著。其反應速率也較不加任何添加劑或添加等莫爾數的觸媒穩定劑碘化鋰(LiI)為快(見表一), 帶有氰基(CN)的有機化合物 4-氰基吡啶在降低銻沈澱上功效並不顯著。

表一 實施例 1-6 銻 500ppm; 甲基碘 14wt%; 水 3%; 190(deg)C

實施例	添加劑	L/Rh	STY	溶解的 Rh
	無		8.1	61%

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

發明專利說明書

年 月 日

修正
補充

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：88102254 ※IPC分類：C07C 51/55

※ 申請日期：88.02.12

壹、發明名稱

546287

(中文) 一種製備羧酸的方法(一)

(英文) PROCESS FOR PRODUCING CARBOXYLIC ACID

貳、發明人 (共 4 人)

發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)

姓名：(中文) 時國誠

(英文) Kuo-Chen Shih

住居所地址：(中文) 高雄市左營區新上里 28 鄰安吉街 431 號 10 樓

(英文)

國籍：(中文) 中華民國 (英文) R.O.C.

參、申請人 (共 1 人)

申請人 1 (如發明人超過一人，請填說明書申請人續頁)

姓名或名稱：(中文) 中國石油化學工業開發股份有限公司

(英文) China Petrochemical Development Corp.

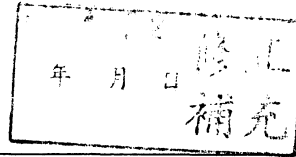
住居所或營業所地址：(中文) 台北市松山區東興路 12 號 8-11 樓

(英文)

國籍：(中文) 中華民國 (英文) R.O.C.

代表人：(中文) 關永實

(英文)

發明人 2

姓名：(中文) 王淑惠

(英文) Shu-Hei Wang

住居所地址：(中文) 新竹縣竹北市溪州里4鄰35號

(英文)

國籍：(中文) 中華民國

(英文) R.O.C.

發明人 3

姓名：(中文) 翁祖增

(英文) Tsu-Tseng Weng

住居所地址：(中文) 台北市信義區松友里4鄰信義路6段76巷1弄12號4樓

(英文)

國籍：(中文) 中華民國

(英文) R.O.C.

發明人 4

姓名：(中文) 艾克遜

(英文) Kou-Suein Ai

住居所地址：(中文) 台北市文山區明義里1鄰興隆路4段6-16號4樓

(英文)

國籍：(中文) 中華民國

(英文) R.O.C.

發明人 5

姓名：(中文)

(英文)

住居所地址：(中文)

(英文)

國籍：(中文)

(英文)

發明人 6

姓名：(中文)

(英文)

住居所地址：(中文)

(英文)

國籍：(中文)

(英文)

五、發明說明(3)

吡啶碘(N-methyl-picolinium Iodide)以在低水含量下提升羰化反應速率。但是實驗結果發現，化合物N-甲基甲吡啶碘(N-methyl-picolinium Iodide)易與Rh形成難溶解的錯合物而從反應溶液中沈澱出來。

在歐洲專利EP0153834中所揭示的含氮化合物N-甲基咪唑(N-methylimidazole)也容易和Rh形成難溶解的錯合物而從甲醇羰化反應溶液中沈澱出來。

在另一篇美國專利第5442107號中，六種雜環氮化合物被選作為低水含量的甲醇羰化反應之觸媒安定劑：

- (1) 2-乙基-4-甲基咪唑
- (2) 4-甲基咪唑
- (3) 4-第三丁基吡啶
- (4) 2-羥基吡啶
- (5) 3-羥基吡啶
- (6) 4-羥基吡啶

但是此篇專利並沒有揭示所使用添加劑在低水含量下對反應速率的影響。同篇專利也揭示完全沒有烷基取代的吡啶與先前技藝所提的有機化合物甲基吡啶(picoline)和N-甲基咪唑(N-methylimidazole)相似，也易與Rh形成難溶解的錯合物而從低水含量下的甲醇羰化反應溶液中沈澱出來。綜上所述，吡啶(pyridine)上如果有羥基和第三丁基則其對降低低水含量下甲醇羰化反應溶液中銻觸媒的沈澱有明顯的效果，但是若吡啶上無取代基或其取代基為一個甲基，則其對降低低水含量下銻觸媒的沈澱無明顯的效果。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

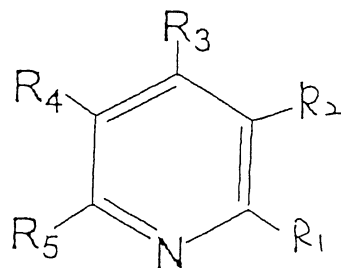
線

五、發明說明(5)

本發明是關於一種在銻觸媒催化系統存在下，由n個碳原子之醇類及一氧化碳製造n+1個碳原子之有機酸的改良製程。特別是關於以銻觸媒系統催化甲醇的羰化反應以製造醋酸的製程。這個製程包括將醇及/或該醇與酸之酯連同一氧化碳送到羰化反應槽，此反應槽包含下列成分：

(1)銻催化劑 (2)相對應於醇之碘衍生物 (3)酸和醇所形成之酯 (4)羧酸 (5)至少有一定量之水 (6)一種或數種如下式

(A)之觸媒穩定劑：



(A)

R_1-R_5 ：至少一個取代基為： $-(CH_2)_m Y$ ； $m=0\sim 6$ ；Y為羧基， $COOR$ ，亞硫酸根(SO_3H)， SO_3R ； $R=C_nH_{2n+1}$ ， $n=1-5$ 。

本發明所選用之有機添加物顯示即使在刻意促成銻沈澱之嚴苛測試條件下也不致產生含銻之微溶性錯合物。所選用添加物有額外的優點就是和傳統製程比起來在羰化反應槽水含量低時它對防止沈澱特別有效。

在一上述製程的較佳實施例中，一醇類羰化反應溶液從羰化反應槽移走；羧酸，銻催化劑及催化劑穩定劑隨後移到一個一氧化碳壓力較羰化反應槽低的地方而該處亦例示羧酸和其他成份分離之作法。因此銻催化劑和穩定劑再循

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

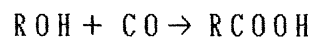
五、發明說明(6)

環回收到羰化反應槽。在這較佳實例中這樣的分離與再循環特徵為當缺一氧化碳時催化劑和穩定劑總是在一起的。

就反應槽之含水量而言，本發明雖然可依舊適用於傳統甲醇羰化廠之14-15%(重量比)，這項技術當羰化反應槽在含水量較傳統方法低時，即在0.5至12%，最好在1到10%重量比之間特別適宜。

考慮有n個碳原子之醇，雖然原則上可以為含1到含20個碳原子及至少含一個羥基之任何一種醇，較佳的原料是含1到8個碳原子之單官能基脂肪族醇類。最佳的原料是甲醇、乙醇、丙醇，而甲醇最重要因其是商業上證實之技術。

整體之化學計量式可用下式代表。



其中R是合於上一段所定條件的有機鏈部份。由某一醇所得之羧酸產品也很容易決定，例如以甲醇($R = CH_3$)和乙醇($R = C_2H_5$)為例則產品分別為乙酸和丙酸。

雖然本發明的這項製程可以分批次地來操作，大多數情形較希望是連續式。在連續操作上時，醇及/或該醇與產品羧酸之酯，連同一氧化碳，以及足以讓羰化反應槽維持一定比例之水量，銻催化劑，碘衍生物，催化劑之穩定劑一起送入羰化反應槽。最後四項成份在反應中並不被消耗，它們會一直連續從產品流出口再循環回到反應槽；只須視需要偶而添加一些。相對應於連續加入各項原料到羰化反應槽內，產品流出液包括有產物羧酸，銻催化劑，碘衍生物及催化劑穩定劑。這個淨效應是羰化反應槽達到穩定

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(7)

狀態，而維持著穩定狀態之液體反應媒介含有定量水，穩定劑，碘衍生物，醇及羧酸之酯，銻催化劑及羧酸。實際上羧化反應槽只含少量的自由醇，因為醇和酸之酯化反應相當快速。

對本發明的製程而言在穩定狀態下之液體反應媒介中各項成份組最好介於下表之範圍：

	一般較寬範圍	較佳範圍
水	0.5-12重量比%	1-10重量比%
醇和酸所成之酯	0.1-10重量比%	0.1-4重量比%
碘衍生物	5-20重量%	10-16重量%
穩定劑	0.5-50	0.5-30
(與Rh莫耳比)		
銻催化劑(ppm)	100-1800	300-1200

專對甲醇羧化為乙酸而言，較佳的成份組成為水(1-10%)，醋酸甲酯(0.1-4%)，甲基碘(10-16%)，催化劑穩定劑(0.5-30；與Rh莫耳比)，銻催化劑(300-1200ppm)其餘為乙酸及少量不純物。

羧化反應槽的溫度可以適當地維持在100-220℃，而且溫度愈高，反應速度愈快。較好的溫度範圍為140-200℃。一氧化碳壓力維持在10-200大氣壓。而較好的壓力範圍在10-100大氣壓之間。

實施例

本發明將以下列實施例加以說明，但是這些例子並不限定本發明的範圍。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(10)

	碘化鋰	10	9.4	88%
1	4-氟基吡啶	10	7.3	47%
2	4-吡啶乙烷磺酸	10	10.9	99%
3	4-吡啶乙烷磺酸	15	11.9	99%
4	吡啶-3-羧酸	10	10.5	99%
5	吡啶-4-羧酸	10	10.5	99%
6	吡啶-3,4-二羧酸	5	9.7	99%

實施例 7-11

本實施例的反應條件與實施例 1-6 相似，差別在於將銻濃度提升為 700 ppm。所使用的觸媒穩定劑為 4-吡啶乙烷磺酸或吡啶-3,4-二羧酸。經由上述實驗步驟可測得其羰化反應實驗的 STY 值。由表二可知 4-吡啶乙烷磺酸 8wt% 水時，其反應速率與不加任何添加劑而水含量為 14wt% 時相當 (14.9)。當水含量降至 6% 時，其 STY 值只降至 14。

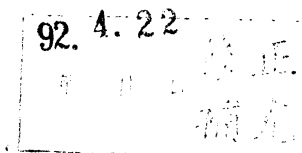
表二 實施例 7-11, Rh: 700 ppm; 甲基碘 (MeI): 14%

實施例	添加物	溫度	水	L/Rh	STY
7	4-吡啶乙烷磺酸	185	6%	10	14
8	4-吡啶乙烷磺酸	185	8%	1	14.7
9	4-吡啶乙烷磺酸	190	8%	10	16.2
10	吡啶-3,4-二羧酸	190	8%	5	15.1
11	無	185	14%	0	14.9

L/Rh: 添加量與銻觸媒的莫耳比

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂 線



肆、中文發明摘要

本發明是關於一種在銻觸媒催化系統存在下，由 n 個碳原子之醇類及一氧化碳製造 $n+1$ 個碳原子之有機羧酸的改良製程。特別是關於以銻觸媒系統催化醇類如甲醇的羰化反應以製成醋酸的方法。本發明的特性是添加觸媒穩定劑於反應介質中以避免觸媒在液相中沈澱，本發明所使用的觸媒穩定劑是一種如具有 $(CH_2)_mCOOR$ 和 $(CH_2)_mSO_3R$ ($R=H$ ， $m=0-6$) 取代基的吡啶衍生物。

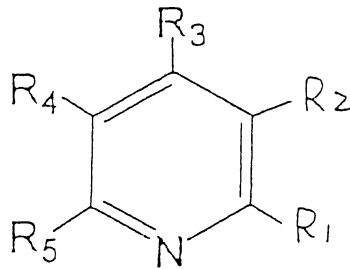
伍、英文發明摘要

The present invention relates to an improved process for producing an organic carboxylic acid having $(n+1)$ carbon atoms by reacting an alcohol having n carbon atoms with carbon monoxide in the presence of a rhodium catalyst system. More particularly, the present invention relates to carbonylation of alcohol such as methanol catalyzed by a rhodium system to produce acetic acid. The characteristic of the present invention is the addition of a catalyst stabilizer in the reaction medium to avoid or to alleviate the precipitation of the catalyst in the liquid phase. The catalyst stabilizer as used herein is a pyridine derivative having substituent(s) of such as $(CH_2)_mCOOR$ or $(CH_2)_mSO_3R$ ($R=H$ or hydrocarbons; $m=0-6$).

92. 4. 22 修正
補充

拾、申請專利範圍

1. 一種由 n 個碳原子之醇類及一氧化碳製造 $n+1$ 個碳原子之有機羧酸的方法，其係於一含有銨觸媒之催化系統的液態反應介質中，令一氧化碳與醇類反應，接著由所得反應產物回收羧酸；此一含銨之催化系統特徵為在羧化反應過程中將羧化反應槽維持在含有下列組成的液態反應介質中：(1)銨催化劑(2)相對應於醇之碘衍生物(3)羧酸和醇所形成之酯(4)羧酸(5)至少有一定量之水(6)一種或數種如下式(A)之觸媒穩定劑：



(A)

$R_1 - R_5$: 至少一個取代基為： $-(CH_2)_m Y$ ； $m = 0 \sim 6$ ； Y 為羧基， $COOR$ ，亞硫酸根(SO_3H)， SO_3R ； $R = C_n H_{2n+1}$ ， $n = 1 - 5$ ，

其中水含量為維持在 1 到 10% 重量比；銨金屬含量為 100-1000 ppm；醇和酸所成之酯為 0.1-10 重量比%；碘衍生物為 5-20 重量%；穩定劑與 Rh 莫耳比維持在 0.5-50，

反應槽的溫度維持在 100-220°C；一氧化碳壓力維持在 10-200 大氣壓。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中觸媒穩定劑為 4-吡啶乙烷磺酸。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中觸媒穩定劑為吡

啖 - 3 - 羧酸。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中觸媒穩定劑為吡啖 - 4 - 羧酸。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中觸媒穩定劑為吡啖 - 3, 4 - 二羧酸。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中觸媒穩定劑為吡啖 - 3, 5 - 二羧酸。