



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201209034 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 01 日

(21)申請案號：099129234

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 08 月 31 日

(51)Int. Cl.：

C07C51/56 (2006.01)

C07C51/573 (2006.01)

(71)申請人：中國石油化學工業開發股份有限公司 (中華民國) (TW)

臺北市松山區東興路 12 號 10 之 11 樓

(72)發明人：王慧婷 (TW)；蔡嘉榮 (TW)；沈佳慧 (TW)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：2 共 22 頁

(54)名稱

羧酸酐之製造方法

(57)摘要

本發明係關於一種羧酸酐之製造方法，其以醇類與羧酸所衍生之羧酸酯與含少量氫氣之一氧化碳為原料，在 VIII B 族觸媒存在下，於液態反應介質中進行羰化反應形成羧酸酐。該液態反應介質包括 VIII B 族觸媒、有機鹵化物、羧酸酯、鹼金屬鹽、羧酸酐、羧酸、保護劑 N-乙醯基咪唑(N-acetylimidazole)以及有機助劑二醋酸亞乙酯(Ethylidene diacetate, EDA)。本發明之方法藉由使用保護劑 N-乙醯基咪唑來避免反應器中的金屬離子與二醋酸亞乙酯作用，降低反應過程中所形成之難溶解焦油物，並使系統中維持一定含量之有機助劑二醋酸亞乙酯，以提升整體羰化反應速率。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於利用醇類與羧酸之衍生物與一氧化碳進行羰化反應製造羧酸酐之方法，特別是有關於利用醋酸甲酯與一氧化碳進行羰化反應製造醋酸酐之方法。

【先前技術】

醋酸酐是一種悉知泛用之化學工業原料，其主要用途為製造醋酸纖維素的化學物品，而且是合成藥物、香料、染料等化學品的重要原料。目前工業製程製造醋酸酐有三種方法，分別為乙烯酮法、乙醛氧化法與醋酸甲酯羰化法，其中以屬於舊製程、規模較小、生產商眾多之乙烯酮法為主流，但因其能耗高與諸多缺點，故目前最大規模商業產製醋酸酐乃為醋酸甲酯羰化法。

乙烯酮法乃以醋酸或丙酮為原料，在高溫下脫除一水分子或甲烷生成乙烯酮，之後再與醋酸反應生成醋酸酐。此製程因反應溫度高達 750°C ，其對於高能耗之需求將使得此製程在未來重視能源的時代逐漸被淘汰。

乙醛氧化法乃以錳、鈷、鎳、銅等金屬為觸媒，將乙醛氧化成過氧乙酸，進一步再與乙醛反應生成醋酸酐與副產物水，惟醋酸酐會進一步水解成醋酸，因而最終產物為醋酸酐與醋酸之混和物，降低醋酸酐之產率。

醋酸甲酯羰化法產製醋酸酐乃是甲醇羰化法製造醋酸的

擴展應用，其以醋酸甲酯與一氧化碳為原料，於過渡金屬觸媒（如：銻、鎳、鈷、鉍）與碘化物促進劑存在下生產醋酸酐。醋酸甲酯羧化法產製醋酸酐與甲醇羧化法製造醋酸二者製程之差異在於反應液之含水量。前者反應液必須保持在無水狀態下進行，而後者反應液可存在 1~20 wt% 之水分。水分對觸媒的穩定性影響很大，高水分有利於觸媒之穩定，故醋酸甲酯羧化法在無水系統下觸媒的穩定性即成為必須克服的首要問題。要解決此問題，可利用添加助催化劑或共催化劑，如鹼金屬、磷鹽、銨鹽以及過渡金屬催化劑，來促進觸媒系統之穩定性與活性。此外，醋酸甲酯羧化法產製醋酸酐必須於一氧化碳進料中添加少量氫氣，以維持銻觸媒之活性。

催化體系中加入一種或多種促進劑以改善和提升觸媒之催化效能，為此類研究最重要的課題。美國第 4002678 號專利揭示在無水狀態下，以鎳、鉻為觸媒，一氧化碳、醋酸甲酯或二甲醚為原料，在鹵化物與三價有機氮或磷化合物存在下，進行羧化反應。歐洲 EP 0391680 A1 號專利揭示一種以醇或其酯類於含水條件下製造羧酸的方法，並以四級銨碘化物做為銻觸媒之穩定劑。美國第 4115444 號專利揭示一種製造醋酸酐之方法，其以 VIII B 族貴金屬為觸媒，搭配至少一種選自 IVB 族、VB 族、VIB 族或 VIIIB 族非貴金屬化合物與含三價有機氮或有機磷化合物之多重促進劑；其觸媒為銻

與鉍，金屬促進劑為鐵、鈷、鎳、鉻等，其揭露有機氮化合物促進劑選自胺類、咪唑、鹽亞胺、鹽胺、胍類等化合物。

中國第 1876239A 及第 1778468A 號專利均揭示以銻化合物作為催化劑，以不同含量之烷基碘、雜多酸鹽及鹼金屬的碘鹽作為助催化劑的催化體系，用於醋酸甲酯羰基合成酸酐反應，此催化體系藉由雜多酸鹽與催化劑產生協同作用，可改善催化體系的性能。美國第 7553991 號專利於羰化製程中使用不同含氮雜環有機助催化劑，使其與銻觸媒形成安定之錯合物，具有促進羰化反應速率之功效，添加此類有機助催化劑可降低反應溫度或降低碘化鋰添加量並可維持原有之反應速率，具有節省能源、降低生產成本之功效。美國第 5298586 號專利與美國第 4430273 號專利皆清楚揭示在無水條件下進行銻觸媒催化羰化反應生產羧酸酐的製程中，添加含四級氮的離子碘化物可有效提升銻觸媒穩定性與溶解性。台灣申請第 97147075 號專利提及於羰化製程中添加具有含氮雜環結構陽離子之離子液體，可提高羰化反應速率，同時，離子液體具有熱穩定性、化學穩定性及低蒸氣壓之特性，在催化系統中易分離與回收。

醋酸甲酯羰基化合成醋酸酐的工業製程中，一般採用貴金屬及碘化物的催化系統，但該系統在羰基化過程中常會產生難溶解的焦油物，上海焦化有限公司的曹宇等人則針對醋酸酐製程中所生成之焦油物的組成成分進行分析並探討焦油

物生成之反應機理[上海化工，2006 年，第 31 卷，第 07 期]，發現在羰基化連續反應的過程中會同時生成乙醛、乙酸乙烯酯、二醋酸亞乙酯...等副產物，而這些副產物易與反應器中的金屬離子作用，特別是貴金屬離子，而形成難溶解的焦油物。由於焦油物會降低觸媒活性，甚至將碘及貴金屬觸媒包封起來，使觸媒失活而導致羰基化反應停止，進而使羰化反應速率下降，因此，掌握並控制焦油生成是羰基化製程改進的關鍵之一。

在許多先前技術的專利中，提及酯類及醚類羰化反應製造醋酸酐及二醋酸亞乙酯的製程中有焦油殘餘物的產生，而焦油殘餘物易包覆鉍金屬而使鉍觸媒損耗，所以目前已揭示之專利技術均著重於將焦油殘餘物移除並將鉍回收再利用的方法。鉍回收技術大致上可分為萃取法、沉澱法、燃燒法及吸附分離法。美國第 4340569、4340570 及 4341741 號專利均揭示藉由醇類的預處理並蒸發濃縮後，再經過胺處理及鹵酸的萃取，便可將包括鉍的貴金屬回收。加拿大第 1171879 號專利揭示藉由易將焦油物溶解之溶劑來萃取包括鉍的貴金屬，該溶劑包含烷類、環烷類、鹵烷類及芳香烴類溶劑，特別是環己烷、甲苯及四氯化碳溶劑。美國第 3920449 號專利揭示殘餘物經高溫裂解的方式回收鉍金屬。美國第 3978148 號專利揭示將鉍金屬吸附於活性碳上，達到回收鉍金屬之功效。美國第 3560539 號專利揭示使用氫

氣及氫化物來降低焦油物中的羰基形成氫氧基，藉此將銻錯合物釋放並將其回收。

因此，發展一種能有效延長銻觸媒使用壽命、減少焦油物生成進而降低製程的複雜性，且同時可提升羧酸酐之空間-時間產量，使該製程更具經濟合理性，仍是未來主要的研究課題。

【發明內容】

● 本發明之主要目的即在於提供一種在無水條件下維持高反應速率、同時能減少焦油物形成之羧酸酐之製造方法。

為達上述及其他目的，本發明之羧酸酐之製造方法係以醇與羧酸所衍生之羧酸酯與含少量氫氣之一氧化碳為原料，在VIII B族觸媒存在下，於液態反應介質中進行羰化反應而形成羧酸酐。

● 該反應介質中主要包括 VIII B 族觸媒、有機鹵化物、羧酸酯、鹼金屬鹽、有機助劑二醋酸亞乙酯（Ethylidene diacetate，EDA）、保護劑 N-乙醯基咪唑（N-acetylimidazole）、羧酸酐、羧酸與少量不純物。具體而言，在該液態反應介質中，通常係含有 300 至 3000 ppm 之 VIII B 族觸媒、5 至 30 重量%之有機鹵化物、1 至 15 重量%之鹼金屬鹽、0.5 至 20 重量%之二醋酸亞乙酯、0.5 至 20 重量%之 N-乙醯基咪唑、以及羧酸酯、羧酸酐、羧酸與少量不純物。該有機助劑二醋酸亞乙酯在系統中需維持一定含

量，可藉由系統中之副反應生成或由額外添加的方式來維持其在系統中的含量。

本發明中所使用的醇為具有 1 至 6 個碳原子之脂肪族醇類化合物，羧酸為具有 1 至 6 個碳原子之羧酸，而參與羰化反應的一氧化碳氣體中則含有適量之氫氣，可有助於觸媒活性之維持。較佳地，一氧化碳進料氣體中係含有濃度 0.1 至 10% 之氫氣。此外，該 VIII B 族觸媒可為一種或一種以上之選自由銻、鎳、鈷、鉍所組成之族群的觸媒；該有機鹵化物可為甲基鹵化物，例如甲基碘；以及該鹼金屬鹽可為 IA/IIA 族之碘化物鹽類，例如碘化鋰，而在該液態反應介質中則可含有 500 至 8000 ppm 之 IA/IIA 族金屬離子提供相對之碘離子含量。

根據本發明之製造方法，羰化反應可於 160 至 240°C 以及以一氧化碳控制反應壓力介於 20 至 60 kg/cm² 的條件下進行。

於本發明之羰化反應的 VIII B 族觸媒催化系統中，藉由保護劑 N-乙醯基咪唑而降低難溶解焦油物的形成，並以有機助劑二醋酸亞乙酯來提升羧酸酐之空間-時間產量，由此擴展反應操作範圍，使反應可於較溫和的條件下進行。

【實施方式】

以下藉由特定之具體實施例進一步說明本發明之特點與功效，但非用於限制本發明之範疇。

本發明可應用於批式製程，其中所使用的主要設備包括，例如，抗腐蝕材質製成之一公升反應器及一氧化碳儲存槽。反應器本身附有可控制轉速的變速馬達，其可調整適當之轉速以維持良好的氣液混合效果；反應器內外層分別加裝冷卻蛇管與電熱片，以控制並維持穩定的反應溫度；反應器與氫氣、一氧化碳儲存槽間裝設有一調壓控制閥，以維持並控制主反應器之壓力。

● 根據本發明之一較佳具體實施例，係使用醋酸甲酯與含少量氫氣之一氧化碳，於反應槽中進行羰化反應而製造醋酸酐。進行羰化反應之反應槽中的反應介質係維持有 VIII B 族觸媒，例如銨觸媒；醇與羧酸所形成之羧酸酯，例如醋酸甲酯，或醇類化合物衍生之醚類，例如二甲醚；相對於原料醇之有機鹵化物，例如甲基碘；鹼金屬鹽，例如碘化鋰；羧酸酐，例如醋酸酐；羧酸，例如醋酸；有機助劑二醋酸亞乙酯以及保護劑 N-乙醯基咪唑。

● 另外，亦可於連續式製程中實施本發明。根據本發明之另一較佳具體實施例，係將醋酸甲酯原料連同含少量氫氣之一氧化碳，連續進料至羰化反應槽，將醋酸甲酯與一氧化碳反應轉化成醋酸酐，其中反應槽液態反應介質含有銨觸媒、醋酸甲酯、醋酸、醋酸酐、甲基碘、鹼金屬、有機助劑二醋酸亞乙酯以及保護劑 N-乙醯基咪唑。相對應於連續進料之反應槽，反應產物流出液中包括有產物醋酸酐、未反應之醋酸

甲酯、醋酸、甲基碘、銻觸媒、鹼金屬鹽、有機助劑二醋酸亞乙酯以及保護劑 N-乙醯基咪唑。持續輸出液態反應產物至閃化槽（或蒸發罐），液態反應物輕質成分係經氣化而由閃化槽頂部排出，至純化區進一步分離醋酸及醋酸酐，閃化槽底部包括銻觸媒與其他重質成分則回流至反應器。純化區分離出醋酸酐成品後，醋酸及其他成分（包括甲基碘、醋酸甲酯等）則回流至反應器。在反應過程中，甲基碘、鹼金屬鹽、及上述之有機助劑和保護劑並不會被消耗，而會連續地從閃化槽或純化區循環回到反應槽。熟習本發明技術領域之人士可根據實際操作情形，視需要酌量添加調整反應介質之成分含量。

藉由下列實施例 1-6 說明 N-乙醯基咪唑可防止金屬離子，特別是貴金屬離子（例如，銻金屬觸媒），與二醋酸亞乙酯作用，進而降低反應過程中所形成之難溶解焦油物。

（實施例 1）

將 0.29 g 的二醋酸亞乙酯、0.37 g 的 $\text{IrCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ （其中 Ir 原子占 52.5%）以及 100 毫升的乙醇加入反應瓶中，加熱至 100 度後迴流反應 20 小時。待冷卻至常溫後過濾，得黑色沉澱固體及黃褐色溶液，將黃褐色溶液濃縮並以乙醚沖洗後再烘乾去除溶劑，即可測定該反應後產物的紅外線光譜圖（圖 1 中之(a)），並做為對照實驗。

（實施例 2）

將 0.22 g 的 N-乙醯基咪唑、0.37 g 的 $\text{IrCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (其中 Ir 原子占 52.5%) 以及 100 毫升的乙醇加入反應瓶中，加熱至 100 度後迴流反應 20 小時。待冷卻至常溫後過濾，得黃色固體及黃色溶液，將黃色溶液濃縮並以乙醚沖洗後再烘乾去除溶劑，即可測定該反應後產物的紅外線光譜圖 (圖 1 中之(b))，並做為對照實驗。

(實施例 3)

將 0.29 g 的二醋酸亞乙酯、0.22 g 的 N-乙醯基咪唑、0.37 g 的 $\text{IrCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (其中 Ir 原子占 52.5%) 以及 100 毫升的乙醇加入反應瓶中，加熱至 100 度後迴流反應 20 小時。待冷卻至常溫後過濾，得黃色固體及黃色溶液，將黃色溶液濃縮並以乙醚沖洗後再烘乾去除溶劑，即可測定該反應後產物的紅外線光譜圖 (圖 1 中之(c))。

藉由實施例 3 與實施例 1 及實施例 2 的紅外線光譜圖做比對，可以明顯看出實施例 3 的光譜圖與實施例 2 的光譜圖訊號相似，即 N-乙醯基咪唑與銨離子之配位力較佳。顯示本發明添加此類保護劑確實有防止二醋酸亞乙酯與銨金屬離子作用之功效。

(實施例 4)

將 0.29 g 的二醋酸亞乙酯、0.27 g 的 $\text{RhCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (其中 Rh 原子占 38%) 以及 100 毫升的乙醇加入反應瓶中，加熱至 100 度後迴流反應 20 小時。待冷卻至常溫後過濾，得黑

色沉澱固體及淡黃色溶液，將淡黃色溶液濃縮並以乙醚沖洗後再烘乾去除溶劑，即可測定該反應後產物的紅外線光譜圖（圖 2 中之(a)），並做為對照實驗。

（實施例 5）

將 0.22 g 的 N-乙醯基咪唑、0.27 g 的 $\text{RhCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ （其中 Rh 原子占 38%）以及 100 毫升的乙醇加入反應瓶中，加熱至 100 度後迴流反應 20 小時。待冷卻至常溫後過濾，得少量黑色沉澱固體及紅色溶液，將紅色溶液濃縮並以乙醚沖洗後再烘乾去除溶劑，即可測定該反應後產物的紅外線光譜圖（圖 2 中之(b)），並做為對照實驗。

（實施例 6）

將 0.29 g 的二醋酸亞乙酯、0.22 g 的 N-乙醯基咪唑、0.27 g 的 $\text{RhCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ （其中 Rh 原子占 38%）以及 100 毫升的乙醇加入反應瓶中，加熱至 100 度後迴流反應 20 小時。待冷卻至常溫後過濾，得少量黑色沉澱固體及紅色溶液，將紅色溶液濃縮並以乙醚沖洗後再烘乾去除溶劑，即可測定該反應後產物的紅外線光譜圖（圖 2 中之(c)）。

藉由實施例 6 與實施例 4 及實施例 5 的紅外線光譜圖做比對，可以明顯看出實施例 6 的光譜圖與實施例 5 的光譜圖訊號相似，即 N-乙醯基咪唑與銨離子之配位力較佳。顯示本發明添加此類保護劑確實有防止二醋酸亞乙酯與銨金屬離子作用之功效。

藉由下列比較例 1 及實施例 7-15 說明系統中存在有一定量之有機助劑二醋酸亞乙酯將有助於提升醋酸酐之空間-時間產量。

(比較例 1)

本比較例中，採用批式實驗方式，在不添加本發明之助催化劑的情況下進行羰化反應，以做為對照實驗。反應器內各成分進料含量分別為醋酸甲酯 43 wt%、碘甲烷 18 wt%、醋酸酐 18 wt%、碘化鋰（4000 ppm 碘離子）與 1400 ppm 之銻觸媒，其餘適量差額之醋酸為其溶劑。將該反應混合物置入反應器內，首先用氫氣建壓 1 kg/cm^2 ，再導入一氧化碳建壓後逐漸升溫，達反應設定溫度後，補充一氧化碳使系統內壓力達 27 kg/cm^2 ；反應期間隨著一氧化碳的消耗，持續補充一氧化碳使壓力穩定保持在 27 kg/cm^2 ，紀錄一氧化碳消耗量，並取樣進行分析，計算出醋酸酐單位時間-空間產率（STY）值（單位：莫耳/公升*小時）。

（實施例 7 至 9：添加有機助劑對反應速率之影響）

在與比較例 1 相同的反應條件下進行羰化反應，並於初始反應介質中分別添加 1、3、5 wt% 之有機助劑二醋酸亞乙酯進行實驗。將實施例 7~9 與比較例 1 之實驗結果紀錄於表 1，其中比較例 1 為無添加有機助劑的空白實驗。由該表 1 可以明顯看出，不同有機助劑二醋酸亞乙酯添加量的羰化反應的 STY 值均有不同程度之提升，皆達 $7 \text{ gmol/L} \cdot \text{h}$ 以上，

顯示本發明添加此類有機助劑確實有提升醋酸酐單位時間—空間產率之功效。

表 1：添加有機助劑對反應速率之影響

	二醋酸亞乙酯添加量		溫度 °C	壓力 kg/cm ²	碘化鋰 Li ppm	STY 值 gmol/L*hr
	試劑種類	(wt%)				
比較例 1	-	-	190	27	4000	6.40
實施例 7	二醋酸亞乙酯	1	190	27	4000	7.04
實施例 8		3	190	27	4000	7.25
實施例 9		5	190	27	4000	7.04

(實施例 10 至 13: 反應溫度與有機助劑對反應速率之影響)

在與比較例 1 相同的反應條件下進行羰化反應，並於初始反應介質中添加 3 wt% 之有機助劑二醋酸亞乙酯，並且改變反應溫度進行實驗，將實驗結果紀錄於表 2。由該表 2 中可以明顯看出，添加有機助劑並改變反應溫度，仍有提升羰化反應之 STY 值之功效，顯示本發明添加此類有機助劑在不同反應溫度下，確實有提升醋酸酐產率之功效。此外，由實施例 10、11 與比較例 1 比較，添加此類有機助劑可降低反應溫度並有較佳之反應速率，具節省能源、降低生產成本之功效。

表 2：反應溫度與有機助劑對反應速率之影響

	二醋酸亞乙酯添加量		溫度 ℃	壓力 kg/cm ²	碘化鋰 Li ppm	STY 值 gmol/L*hr
	試劑種類	(wt%)				
比較例 1	-	-	190	27	4000	6.40
實施例 8	二醋酸亞乙酯	3	190	27	4000	7.25
實施例 10		3	180	27	4000	6.85
實施例 11		3	185	27	4000	7.02
實施例 12		3	195	27	4000	7.25
實施例 13		3	200	27	4000	7.48

(實施例 14 至 15: 反應壓力與有機助劑對反應速率之影響)

在與比較例 1 相同的反應條件下進行羰化反應，並於初始反應介質中添加 3 wt% 之有機助劑二醋酸亞乙酯，並且改變反應壓力進行實驗，將實驗結果紀錄於表 3。由表 3 可以明顯看出，添加有機助劑並增加反應壓力，確實可提升羰化反應之 STY 值。顯示本發明添加此類有機助劑在不同反應壓力下，確實有提升醋酸酐產率之功效。

表 3：反應壓力與有機助劑對反應速率之影響

	二醋酸亞乙酯添加量		溫度 ℃	壓力 kg/cm ²	碘化鋰 Li ppm	STY 值 gmol/L*hr
	試劑種類	(wt%)				
比較例 1	-	-	190	27	4000	6.40
實施例 8	二醋酸亞乙酯	3	190	27	4000	7.25
實施例 14		3	190	24	4000	7.24
實施例 15		3	190	30	4000	7.48

【圖式簡單說明】

圖 1 為實施例 1 至 3 之紅外線光譜圖。

圖 2 為實施例 4 至 6 之紅外線光譜圖。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99/29234

※申請日：99/08/31

※IPC 分類：C07C 5/56 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C07C 5/573 (2006.01)

羧酸酐之製造方法

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種羧酸酐之製造方法，其以醇類與羧酸所衍生之羧酸酯與含少量氫氣之一氧化碳為原料，在 VIII B 族觸媒存在下，於液態反應介質中進行羧化反應形成羧酸酐。該液態反應介質包括 VIII B 族觸媒、有機鹵化物、羧酸酯、鹼金屬鹽、羧酸酐、羧酸、保護劑 N-乙醯基咪唑 (N-acetylimidazole) 以及有機助劑二醋酸亞乙酯 (Ethylidene diacetate, EDA)。本發明之方法藉由使用保護劑 N-乙醯基咪唑來避免反應器中的金屬離子與二醋酸亞乙酯作用，降低反應過程中所形成之難溶解焦油物，並使系統中維持一定含量之有機助劑二醋酸亞乙酯，以提升整體羧化反應速率。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1.一種羧酸酐之製造方法，係以醇與羧酸所衍生之羧酸酯與含少量氫氣之一氧化碳為原料，在 VIII B 族觸媒存在下，於液態反應介質中進行羰化反應而形成羧酸酐，該反應介質包括 VIII B 族觸媒、有機鹵化物、羧酸酯、鹼金屬鹽、羧酸酐、羧酸、保護劑 N-乙醯基咪唑（N-acetylimidazole）以及有機助劑二醋酸亞乙酯（Ethylidene diacetate，EDA），該有機助劑可藉由系統中之副反應生成或由額外添加的方式來維持其在系統中的含量。

2.如申請專利範圍第 1 項之製造方法，其中，該醇係具有 1 至 6 個碳原子之醇。

3.如申請專利範圍第 1 項之製造方法，其中，該羧酸係具有 1 至 6 個碳原子之羧酸。

4.如申請專利範圍第 1 項之製造方法，其中，該羧酸酯係醋酸甲酯。

5.如申請專利範圍第 1 項之製造方法，其中，該羧酸係醋酸。

6.如申請專利範圍第 1 項之製造方法，其中，該羧酸酐為醋酸酐。

7.如申請專利範圍第 1 項之製造方法，其中，該羰化反應係於 160~240℃ 之溫度下進行。

8.如申請專利範圍第 1 項之製造方法，其中，該羰化反應

係於 20~60 kg/cm² 之壓力下進行。

9.如申請專利範圍第 1 項之製造方法，其中，該反應介質含 VIII B 族觸媒總濃度 300~3000 ppm。

10.如申請專利範圍第 1 項之製造方法，其中，該 VIII B 族觸媒係選自由銻、鎳、鈷、鉍所組成之族群之一種或一種以上之觸媒。

11.如申請專利範圍第 1 項之製造方法，其中，該有機鹵化物係甲基鹵化物。

12.如申請專利範圍第 11 項之製造方法，其中，該有甲基鹵化物係甲基碘。

13.如申請專利範圍第 1 項之製造方法，其中，該反應介質含有 5 至 30 重量%之有機鹵化物。

14.如申請專利範圍第 1 項之製造方法，其中，該一氧化碳進料氣體含有 0.1 至 10%之氫氣濃度。

15.如申請專利範圍第 1 項之製造方法，其中，該鹼金屬鹽係 IA/IIA 族之碘化物鹽類。

16.如申請專利範圍第 15 項之製造方法，其中，該反應介質含有 500 至 8000 ppm 之 IA/IIA 族金屬離子提供相對之碘離子含量。

17.如申請專利範圍第 1 項之製造方法，其中，該有機助劑二醋酸亞乙酯之含量維持為 0.5 至 20 重量%。

18.如申請專利範圍第 1 項之製造方法，其中，該保護劑

201209034

N-乙醯基咪唑之添加量為 0.5 至 20 重量%。

八、圖式：

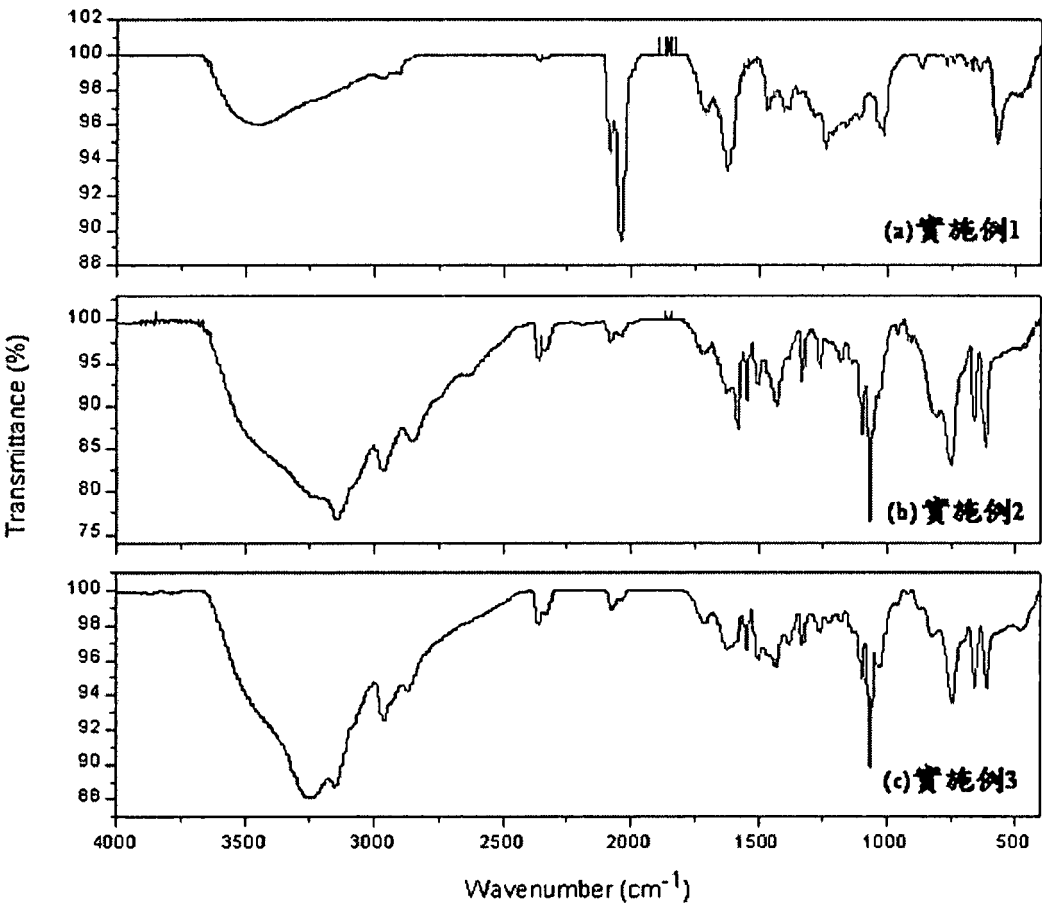


圖 1

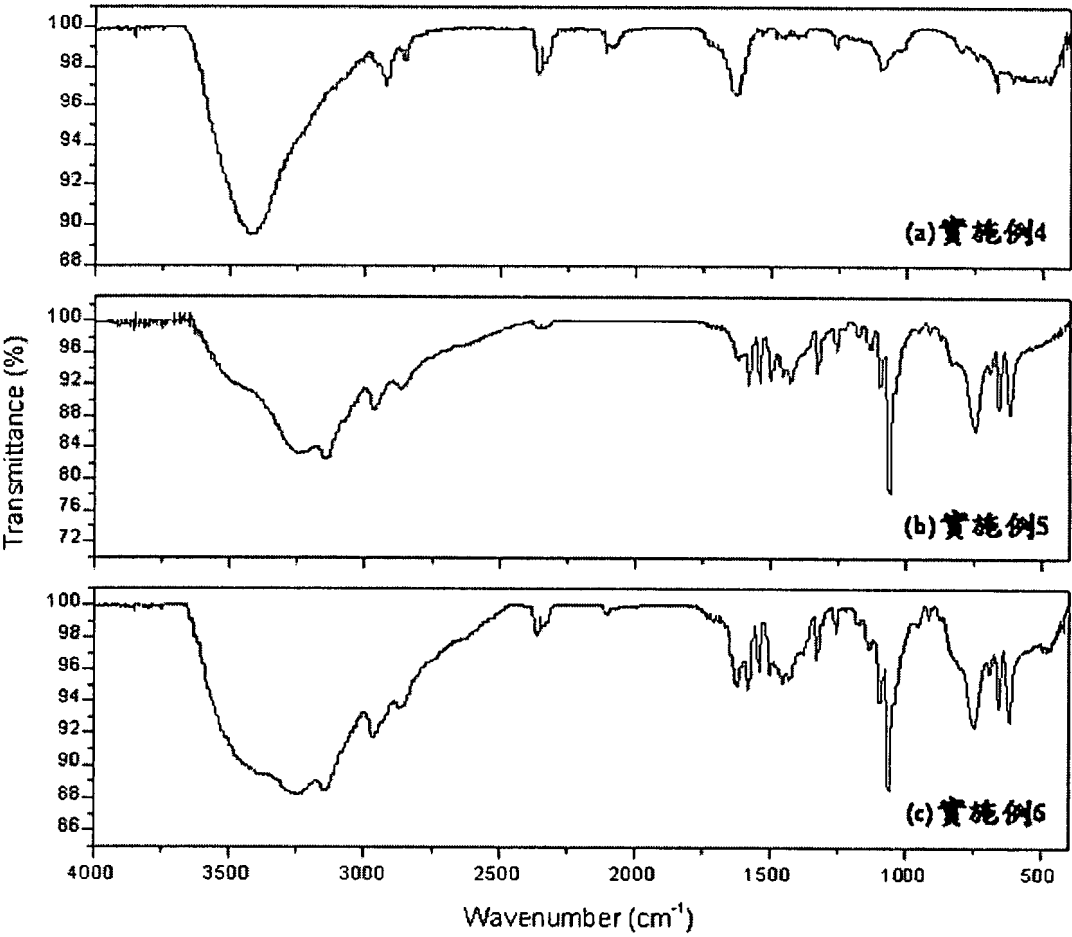


圖 2

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

本發明可應用於批式製程，其中所使用的主要設備包括，例如，抗腐蝕材質製成之一公升反應器及一氧化碳儲存槽。反應器本身附有可控制轉速的變速馬達，其可調整適當之轉速以維持良好的氣液混合效果；反應器內外層分別加裝冷卻蛇管與電熱片，以控制並維持穩定的反應溫度；反應器與氫氣、一氧化碳儲存槽間裝設有一調壓控制閥，以維持並控制主反應器之壓力。

根據本發明之一較佳具體實施例，係使用醋酸甲酯與含少量氫氣之一氧化碳，於反應槽中進行羰化反應而製造醋酸酐。進行羰化反應之反應槽中的反應介質係維持有 VIII B 族觸媒，例如銻觸媒；醇與羧酸所形成之羧酸酯，例如醋酸甲酯，或醇類化合物衍生之醚類，例如二甲醚；相對於原料醇之有機鹵化物，例如甲基碘；鹼金屬鹽，例如碘化鋰；羧酸酐，例如醋酸酐；羧酸，例如醋酸；有機助劑二醋酸亞乙酯以及保護劑 N-乙醯基咪唑。

另外，亦可於連續式製程中實施本發明。根據本發明之另一較佳具體實施例，係將醋酸甲酯原料連同含少量氫氣之一氧化碳，連續進料至羰化反應槽，將醋酸甲酯與一氧化碳反應轉化成醋酸酐，其中反應槽液態反應介質含有銻觸媒、醋酸甲酯、醋酸、醋酸酐、甲基碘、鹼金屬鹽、有機助劑二醋酸亞乙酯以及保護劑 N-乙醯基咪唑。相對應於連續進料之反應槽，反應產物流出液中包括有產物醋酸酐、未反應之醋

酸甲酯、醋酸、甲基碘、銨觸媒、鹼金屬鹽、有機助劑二醋酸亞乙酯以及保護劑 N-乙醯基咪唑。持續輸出液態反應產物至閃化槽（或蒸發罐），液態反應物輕質成分係經氣化而由閃化槽頂部排出，至純化區進一步分離醋酸及醋酸酐，閃化槽底部包括銨觸媒與其他重質成分則回流至反應器。純化區分離出醋酸酐成品後，醋酸及其他成分（包括甲基碘、醋酸甲酯等）則回流至反應器。在反應過程中，甲基碘、鹼金屬鹽、及上述之有機助劑和保護劑並不會被消耗，而會連續地從閃化槽或純化區循環回到反應槽。熟習本發明技術領域之人士可根據實際操作情形，視需要酌量添加調整反應介質之成分含量。

藉由下列實施例 1-6 說明 N-乙醯基咪唑可防止金屬離子，特別是貴金屬離子（例如，銨金屬觸媒），與二醋酸亞乙酯作用，進而降低反應過程中所形成之難溶解焦油物。

（實施例 1）

將 0.29 g 的二醋酸亞乙酯、0.37 g 的 $\text{IrCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ （其中 Ir 原子占 52.5%）以及 100 毫升的乙醇加入反應瓶中，加熱至 100 度後迴流反應 20 小時。待冷卻至常溫後過濾，得黑色沉澱固體及黃褐色溶液，將黃褐色溶液濃縮並以乙醚沖洗後再烘乾去除溶劑，即可測定該反應後產物的紅外線光譜圖（圖 1 中之(a)），並做為對照實驗。

（實施例 2）

201209034

N-乙醯基咪唑之添加量為 0.5 至 20 重量%。

941019