

(21)申請案號：097147075

(22)申請日：中華民國 97 (2008) 年 12 月 04 日

(51)Int. Cl.:

C07C51/54 (2006.01)

C07C51/10 (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 8 之 11 樓

(72)發明人：涂景亮 (TW)；沈佳慧 (TW)；蔡嘉榮 (TW)；陳紀何 (TW)

(74)代理人：賴經臣；宿希成

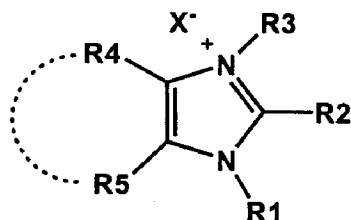
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：0 共 23 頁

(54)名稱

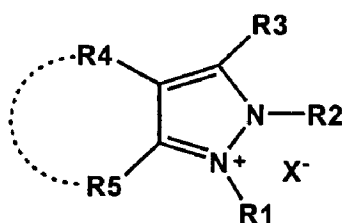
羧酸酐之製造方法

(57)摘要

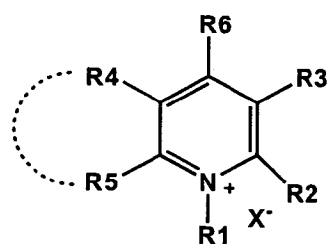
本發明提供一種羧酸酐之製造方法，係以醇與羧酸所衍生之羧酸酯、少量氫氣與一氧化碳為原料，在 VIII B 族觸媒存在下，於液態反應介質中進行羰化反應形成羧酸酐，該反應介質包括 VIII B 族觸媒、有機鹵化物、羧酸酯、鹼金屬鹽、羧酸酐以及羧酸、至少一種由陽離子與陰離子所組成之離子液體，該離子液體之陽離子具有含氮雜環結構。其中離子液體係選自下列(I)~(IV)四種結構型式中之至少一種，該方法係藉由使用特定離子液體助催化劑，提升羰化反應速率。



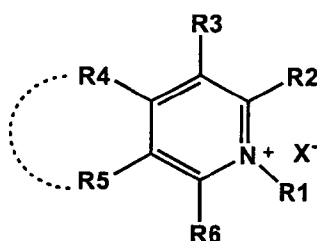
(I)



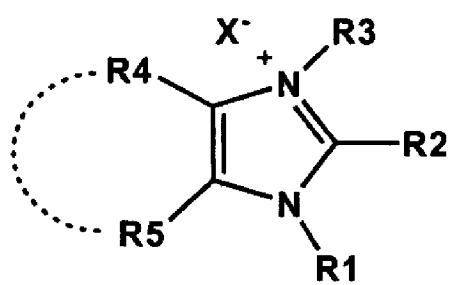
(II)



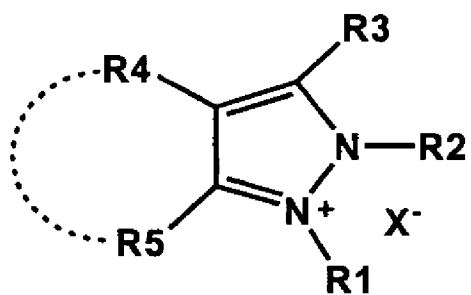
(III)



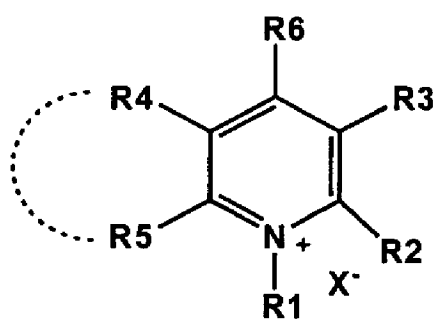
(IV)



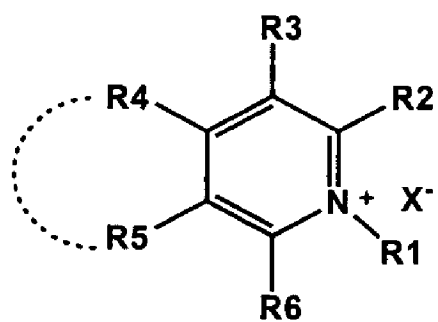
(I)



(II)



(III)



(IV)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關於利用醇與羧酸之衍生物與一氧化碳進行羰化反應而製造羧酸酐之方法，特別是有關於利用醋酸甲酯與一氧化碳進行羰化反應而製造醋酸酐之方法。其特徵為在含 VIIB 族觸媒催化系統中，添加一種或數種作為助催化劑之離子液體以提高反應速率，可由此擴展反應操作範圍，使反應於較溫和的條件下進行。

【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。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。

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，高能耗需求在未來重視能源時代，將逐漸被淘汰。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，再與乙醛反應生成醋酸酐與副產物水；醋酸酐會進一步水解成醋酸，降低醋酸酐之產率，故其產物為醋酸酐與醋酸之混和物。醋酸甲酯羰化法產製醋酸酐乃是以醋酸甲酯與一氧化碳為原料，於過渡金屬觸媒與碘化物促進劑下生產醋酸酐。目前以規模較小、生產商眾多

之乙烯酮法舊製程為主流，但因其能耗高與諸多缺點，故大規模的商業製程乃為以醋酸甲酯羰化法產製醋酸酐。

醋酸甲酯羰化法製造醋酸酐是甲醇羰化法製造醋酸的擴展應用，醋酸甲酯羰化法與甲醇羰化法製程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，而後者反應液可存在 1~20 重量%任何比例之水分。水分對觸媒的穩定性影響很大，高水分有利於觸媒之穩定，故醋酸甲酯羰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，來促進觸媒催化系統之穩定性與活性。此外，醋酸甲酯羰化法產製醋酸酐必須於一氧化碳進料中添加少量氫氣，氫氣的存在能將催化體系中的三價銨 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_4]^-$ 還原到具有活性的一價銨 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ 狀態，以維持銨觸媒之活性。但過高的氫濃度會增加副產物醋酸乙烯、二乙酸酯及丙酮之產生。目前，所有醋酸甲酯羰化法之研究課題大多著重於無水系統下觸媒穩定性的保持、設備腐蝕性的降低及催化效率之提升。在為數眾多的催化劑研究中，活性金屬之選擇大多以 VIII B 族金屬為優先，對於銨、銨、鈦、鈷、鎳等金屬觸媒都已進行了許多相關的研究，其中又以銨觸媒[US 4430273、US 4333884、US 5298586]及鎳觸媒[US 4002168、US 4906415、US 4335059、US 4544511]之研究最為廣泛，兩者之選擇性均可高於 95%，但

銑的活性是鎳的十倍以上，故目前工業生產技術上均以銑催化體系為主。

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 4002168 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，進行羰化反應。歐洲 EP0391680A1 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，並以四級銨碘化物為銑觸媒之穩定劑。美國第 4115444 號專利揭示之醋酸酐之製造方法係以 VIIB 族貴金屬為觸媒，搭配至少一種選自 IVB 族、VB 族、VIB 族或 VIIB 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；其觸媒為銑與鉍，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、醯亞胺、醯胺、脞類等化合物。中國第 1876239A 及第 1778468A 號專利均揭示以銑化合物作為催化劑，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。台灣申請第 97100527 號專利於羰化製程中使用不同含氮雜環有機助觸媒，使其與銑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。

離子液體為目前最新之研究課題，由於離子液體低蒸氣壓的特性，在催化系統中易於分離與回收[Catal. Today, 2002, 74, 157-189]，其並具有良好之熱穩定性、化學穩定性、離子導電性及極化潛力，並且可作為環境友好之溶劑。因此，離子液體所受到之關注越來越多[Chem. Rev, 2004, 248, 2459-2477]。離子液體可於催化反應中扮演有機觸媒、助觸媒、配位基源及反應溶劑等多種角色[Coordination Chemistry Review 248 (2004) 2459-2477]，且均具有一定之效果。美國第 3689533 號專利揭示一種以銨擔載觸媒搭配鹵素助觸媒進行氣固相甲醇羰化法製造醋酸的製程。但是，因為氣體的熱傳導性遠遠小於液體的熱傳導性，使用固相觸媒進行氣相羰基化反應最大之問題在於反應熱之移除[US 5488143、US 3717670、US 3689533]。美國專利第 6916951 B2 號專利則利用非揮發性離子液體作為溶劑並將銨觸媒溶於其中，藉由離子液體的參與解決異相羰化製程中熱移除的問題。

離子液體的有機陽離子與陰離子之間存在著密切關係，導致離子液體之結構設計大大影響著離子液體的電子傳遞過程及其物理特性，White 等人[Journal of Molecular Catalysis A : Chemical 238 (2005) 163-174]更驗證了於羰化反應中離子液體之結構會影響 CO 之溶解度，並對活性物種之催化效

能有所提昇，進而影響整個反應系統之穩定性。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。除了銻觸媒穩定性的維持外，催化效率的提昇亦是追求之目標。因此，發展一種能在嚴苛羰化反應條件下有效安定銻觸媒，同時維持高反應速率之醋酸酐製程，仍是未來主要的研究課題。

【發明內容】

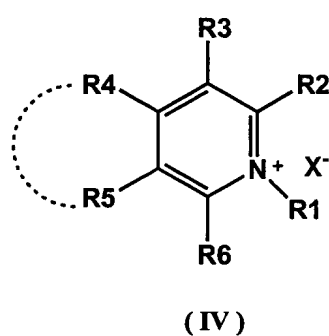
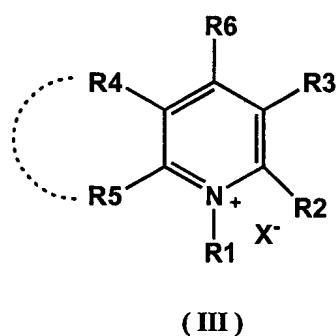
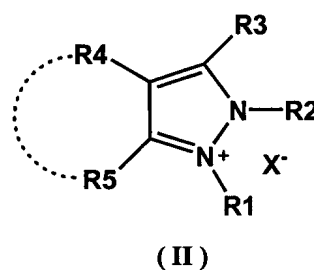
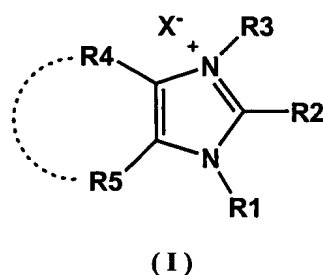
本發明之目的係在於提供一種可以在無水條件下提昇催化效能並提高產率之羧酸酐製備方法。

為達上述及其他目的，本發明提供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 VIIIB 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 VIIIB 族觸媒、有機鹵化物、羧酸酯、鹼金屬鹽、羧酸酐以及羧酸、至少一種由陽離子與陰離子所組成之離子液體，該離子液體之陽離子具有含氮雜環結構。該方法主要係藉由使用助觸媒與離子液體，以增加觸媒的活性，進而提升催化效能，具有提高反應速率與增加產率之功效。

本發明方法所使用之液相催化系統包括至少一種離子液體，該離子液體係由陽離子與陰離子所組成，且該陽離子具

有含氮雜環結構，例如具有 1 或 2 個氮原子之五員或六員環之雜環陽離子。

於具體實例中，離子液體係選自下列(I)~(IV)四種結構型式中所示之結構之至少一種：



其中，R1~R6 可為相同或不同之取代基，且係個別獨立選自氫原子、C₁₋₁₂ 烷基、C₃₋₁₂ 環烷基、C₆₋₂₀ 芳基、C₇₋₂₀ 芳基、C₇₋₂₀ 芳烷基、羥基、C₁₋₁₂ 烷基羥基、羧基、C₂₋₁₂ 羧基烷基、C₁₋₁₂ 胺氧基 (-O-NRR')、C₂₋₁₂ 烷氧甲醯基 (-CO-OR)、C₂₋₁₂ 烷醯氧基 (-O-CO-R)、C₁₋₁₂ 胺基甲醯基 (-CO-NRR')、C₂₋₁₂ 烷醯胺基 (-NR-CO-R)、C₁₋₁₂ 烷胺基、C₃₋₁₂ 環烷胺基、C₁₋₁₂ 胺烷基、C₄₋₁₂ 環胺基烷基、C₂₋₁₂ 烷醯基 (-CO-R)、C₃₋₁₂ 環烷醯基、C₁₋₁₂ 醯胺基烷基、C₁₋₁₂ 醯亞胺基、C₁₋₁₂ 醯亞胺基烷基、C₁₋₁₂ 烷氧基 (-O-R)、C₃₋₁₂ 環烷氧基、C₁₋₁₂ 胺基酸烷基，以及 R4 與 R5 可相互耦合形成芳環、雜

芳環或非芳環。

組成該離子液體之陰離子包括，但非限於 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 PF_6^- 、 SCN^- 、 HSO_4^- 、 CH_3SO_3^- 、 CH_3SO_4^- 、 AlCl_4^- 、 Al_2Cl_7^- 、 $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_4^-$ 及 BF_4^- ，較佳係選自 Cl^- 、 Br^- 或 I^- 。

本發明之羧酸酐之製造方法係在觸媒（例如，銨）存在下，將醇與羧酸之衍生物羧酸酯與含少量氫氣之一氧化碳進料至反應槽進行羧化反應以製造羧酸酐。該醇為具有 1 至 6 個碳原子之脂肪族醇類化合物，該羧酸為具有 1 至 6 個碳原子之羧酸。根據本發明之方法，用以羧化反應的一氧化碳氣體中含有適量之氫氣，較佳係含有濃度百分之十或以下之氫氣，可有助於銨觸媒活性之維持；液態反應介質中，通常係含有 300 至 5000 ppm 之銨觸媒，5 至 30 重量%之有機鹵化物，1 至 15 重量%之鹼金屬鹽，0.1 重量%以上之離子液體，以及羧酸酯、羧酸酐、羧酸與少量不純物。本發明之方法所使用之離子液體不但可減少揮發性溶劑的危害，更能進一步增加觸媒的活性，提高反應選擇性及產率。基於產率之觀點，該羧化反應溫度通常係介於 160 至 240°C 之範圍內，以及反應壓力介於 20 至 60 kg/cm² 條件下進行。

相較於上述之先前技藝，本發明之方法使用不同離子液體作為促進劑，其可以與銨觸媒形成安定之錯合物，並且具有促進羧化反應速率之功效。習知添加鹼金屬碘鹽在無水羧化

製程下雖具有穩定銻之功效，但相對地在後續產品的純化分離與脫碘處理帶來相當大的麻煩。添加離子液體，可提升羧化反應速率，減少後續脫碘處理設備之操作處理，具有降低醋酸酐產品純化成本之優點。

以下將藉由具體實施例進一步說明本發明之特點與功效，但並非將本發明侷限於此。

【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 0.5 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方式，係使用醋酸甲酯與含少量氫氣之一氧化碳，於反應槽中進行羧化反應而製造醋酸酐。進行羧化反應之反應槽中的反應介質係維持有 VIIIB 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，以及羧酸，例如，醋酸；及至少一種離子液體，該離子液體系由陽離子與陰離子所組成。

用以羧化反應的一氧化碳氣體中含有適量之氫氣，可有助於銻觸媒活性之維持，較佳地，一氧化碳進料氣體中係含有濃度百分之十或以下之氫氣；液態反應介質中，通常係含有300至5000 ppm之銻觸媒；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%離子液體；以及羧酸酯、羧酸酐、羧酸與少量不純物。該羧化反應可於160至240°C，以及以一氧化碳控制反應壓力介於20至60 kg/cm²條件下進行。

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方式，係將醋酸甲酯原料連同含少量氫氣之一氧化碳，連續進料至羧化反應槽，將醋酸甲酯與一氧化碳反應轉化生成醋酸酐，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、鹼金屬鹽及至少一種以上之離子液體助催化劑。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、鹼金屬鹽以及有機助催化劑。持續輸出液態反應產物至閃化器（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它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、及上述之離子液體助催化劑並不會被消耗，而會連續地從閃化槽或純化區循環回到反應槽。熟習該項領域之技術者，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。

比較例 1

本比較例中，採用批式實驗方式，在不添加本發明之離子液體的情況下進行羰化反應，以作為對照實驗。反應液總重 350 g 其各成分進料含量醋酸甲酯為 45 wt%、碘甲烷 20 wt%、醋酸酐 3 wt%、碘化鋰 (4000 ppm 鋰離子)與 700 ppm 之銨觸媒，其餘為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，持續補充一氧化碳壓力穩定保持在 27 Kg/cm^2 ，記錄一氧化碳消耗量，並取樣進行成分分析，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 1 至 8

(添加不同離子液體對醋酸甲酯羰化反應速率 (STY) 之提升效益)

在與比較例 1 相同的反應條件下進行羰化反應，在反應介質中分別另行添加 0.07 mole 之離子液體助催化劑進行實

驗。將實施例 1~8 與比較例 1 之結果記錄於表一；比較例 1 為無添加離子液體助催化劑之空白實驗。由該表一中可明顯看出添加離子液體之 STY 值皆有 25% 以上之效能提升，顯示本發明添加此類離子液體確實有提升羰化反應速率之功效。

表一、添加離子液體對反應速率之影響

	離子液體添加量		STY 值 gmol / L×hr
	試劑種類	添加量 (mol)	
比較例 1	—		8.11
實施例 1	5-amino-1,3-dimethyl-1-phenylpyrazolium iodide 5-胺基-1,3-二甲基-1-苯基吡唑碘鹽	0.07	10.21
實施例 2	2-amino-1-methylbenzimidazolium iodide 2-胺基-1-甲基苯并咪唑碘鹽	0.07	10.49
實施例 3	1,2-dimethylbenzimidazolium iodide 1,2-二甲基苯并咪唑碘鹽	0.07	9.79
實施例 4	N-methyl-4-di(methylamino)pyridinium iodide N-甲基-4-二甲基胺吡唑碘鹽	0.07	10.21
實施例 5	N-methylquinolinium iodide N-甲基喹啉碘鹽	0.07	10.35
實施例 6	1,4-dimethylquinolinium iodide 1-4-二甲基喹啉碘鹽	0.07	10.63
實施例 7	4-amino-1,2-dimethylquinolinium iodide 4-胺基-1,2-二甲基喹啉碘鹽	0.07	10.21
實施例 8	5-amino-1-methylisoquinolinium iodide 5-胺基-1-甲基異喹啉碘鹽	0.07	10.91

實施例 9 至 10

(反應壓力與離子液體對反應速率之影響)

在與比較例 1 相同的反應條件下進行羰化反應，在反應介

質中添加 0.07 mole 之離子液體助催化劑 N-甲基喹啉碘鹽，並且改變一氧化碳反應壓力進行實驗，將實驗結果記錄於表二。由該表二中可以明顯看出，添加離子液體助催化劑之羰化反應速率，確實可提升羰化反應之 STY 值；且增加反應壓力對反應速率之提升效果更加，而反應速率除在高壓下有明顯之提升外，在較低之反應壓力下，亦有較比較例 1 更佳之反應速率，可使製程應用於較低之壓力體系，減少設備之投資。

表二、反應壓力與離子液體對反應速率之影響

	離子液體添加量		壓力 kg/cm ²	STY 值 gmol/ L×hr
	試劑種類	添加量 (mol)		
比較例 1	—	—	27	8.11
實施例 9	N-甲基喹啉 碘鹽	0.07	24	9.23
實施例 5			27	10.49
實施例 10			33	11.05

實施例 11 至 13

（反應溫度與離子液體對反應速率之影響）

在與比較例 1 相同的反應條件下進行羰化反應，在反應介質中添加 0.07 mole 之離子液體助催化劑 2-胺基-1-甲基苯并咪唑碘鹽，並且改變反應溫度進行實驗，將實驗結果記錄於表三。由該表三中可以明顯看出，添加離子液體助催化劑並改變反應溫度，仍有提升羰化反應之 STY 值之功效，顯示本發明添加此類離子液體助催化劑在不同反應溫度下，確實

有提升羰化反應速率之功效。此外，由實施例 11 與比較例 1 比較，添加此類離子液體助催化劑可降低反應溫度並維持原有之反應速率，具節省能源、降低生產成本之功效。

表三、反應溫度與離子液體對反應速率之影響

	離子液體添加量		溫度℃	STY 值 gmol/ L×hr
	試劑種類	添加量 (mol)		
比較例 1	—	—	190	8.11
實施例 11	2-胺基-1-甲基 苯并咪唑碘鹽	0.07	180	8.25
實施例 2			190	10.49
實施例 12			200	10.63
實施例 13			210	11.19

實施例 14 至 15

（離子液體添加量對反應速率之影響）

在與比較例 1 相同的反應條件下進行羰化反應，在反應介質中添加 0.07、0.10、0.15 mole 之離子液體助催化劑 N-甲基-4-二甲基胺吡唑碘鹽，將實驗結果記錄於表四。由該表四中可以明顯看出，隨著離子液體助催化劑添加量增加，羰化反應之 STY 值之提升幅度同步增加，顯示本發明藉由增加此類離子液體助催化劑添加量，確實具有提升羰化反應速率功效。

表四、離子液體添加量對反應速率之影響

	離子液體添加量		STY 值 gmol/ L*hr
	試劑種類	添加量 (mole)	
比較例 1	—	—	8.11
實施例 4	N-甲基-4-二甲 基胺吡唑碘鹽	0.07	10.21
實施例 14		0.10	10.91
實施例 15		0.15	13.01

雖然本發明已參照較佳具體實施例詳細說明，惟其應不被認為係限制性者。熟悉本項技藝之人士在不離開本發明之範圍內，當可對其形態及特殊具體例之內容作各種修改及變化。

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： 97147075

※申請日：97/12/04

※IPC 分類：

C07C 51/54 (2006.01)

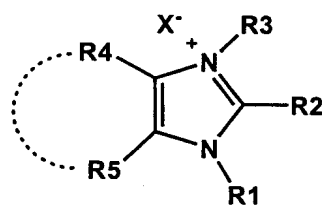
C07C 51/10 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

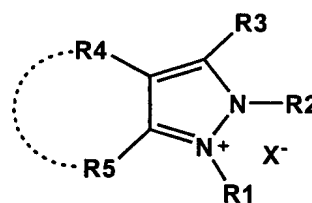
羧酸酐之製造方法

二、中文發明摘要：

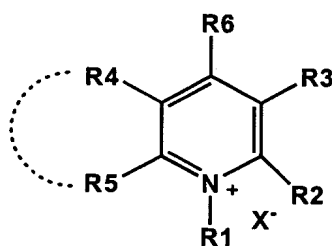
本發明提供一種羧酸酐之製造方法，係以醇與羧酸所衍生之羧酸酯、少量氫氣與一氧化碳為原料，在 VIII B 族觸媒存在下，於液態反應介質中進行羰化反應形成羧酸酐，該反應介質包括 VIII B 族觸媒、有機鹵化物、羧酸酯、鹼金屬鹽、羧酸酐以及羧酸、至少一種由陽離子與陰離子所組成之離子液體，該離子液體之陽離子具有含氮雜環結構。其中離子液體係選自下列(I)~(IV)四種結構型式中之至少一種，該方法係藉由使用特定離子液體助催化劑，提升羰化反應速率。



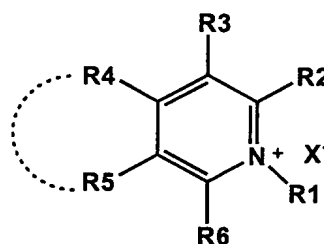
(I)



(II)



(III)



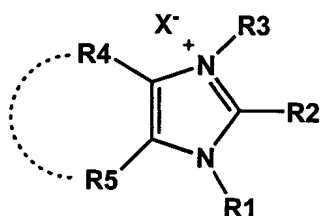
(IV)

三、英文發明摘要：

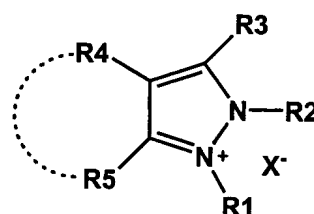
七、申請專利範圍：

1.一種羧酸酐之製造方法，係以醇與羧酸所衍生之羧酸酯、少量氫氣與一氧化碳為原料，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、至少一種離子液體助催化劑、羧酸酐以及羧酸。

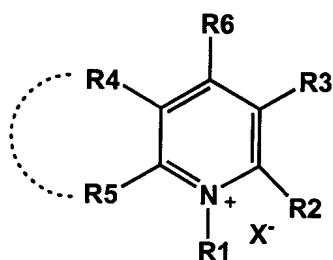
2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該離子液體助催化劑係選自下列四種結構型式中之至少一種：



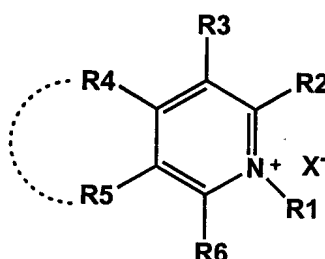
(I)



(II)



(III)



(IV)

其中，R1~R6 可為相同或不同之取代基，且係個別獨立選自氫原子、C₁₋₁₂ 烷基、C₃₋₁₂ 環烷基、C₆₋₂₀ 芳基、C₇₋₂₀ 烷芳基、C₇₋₂₀ 芳烷基、羥基、C₁₋₁₂ 烷基羥基、羧基、C₂₋₁₂ 羧基烷基、C₁₋₁₂ 胺氧基 (-O-NRR')、C₂₋₁₂ 烷氧甲酯基 (-CO-OR)、C₂₋₁₂ 烷酯氧基 (-O-CO-R)、C₁₋₁₂ 胺基甲酯基 (-CO-NRR')、C₂₋₁₂ 烷酯胺基 (-NR-CO-R)、C₁₋₁₂ 烷胺基、C₃₋₁₂

環烷胺基、 C_{1-12} 胺烷基、 C_{4-12} 環胺基烷基、 C_{2-12} 烷鹽基(-CO-R)、 C_{3-12} 環烷鹽基、 C_{1-12} 鹽胺基烷基、 C_{1-12} 鹽亞胺基、 C_{1-12} 鹽亞胺基烷基、 C_{1-12} 烷氧基(-O-R)、 C_{3-12} 環烷氧基、 C_{1-12} 胺基酸烷基，以及 R4 與 R5 可相互耦合形成芳環、雜芳環或非芳環；以及

組成該離子液體之陰離子係選自由 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 PF_6^- 、 SCN^- 、 HSO_4^- 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $CH_3SO_4^-$ 、 $AlCl_4^-$ 、 $Al_2Cl_7^-$ 、 $Al_3Cl_{10}^-$ 、 $CH_3CH_2SO_4^-$ 及 BF_4^- 所組成之組群。

3.如申請專利範圍第 2 項之方法，其中，該陰離子係選自 Cl^- 、 Br^- 或 I^- 。

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

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

6.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該羧酸酯係醋酸甲酯。

7.如申請專利範圍第 5 項之方法，其中，該羧酸係醋酸。

8.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該羧酸酐係醋酸酐。

9.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該羧化反應係於 160~240 °C 之溫度下進行。

10.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該羧化反應係

於 20~60 kg/cm² 之壓力下進行。

11.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該反應介質含有 VIIIB 族觸媒總濃度 300~5000 ppm。

12.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中，該 VIIIB 族觸媒係選自由銑、鎳、鈷、鉍所組成之組群之一種或多種觸媒。

13.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該有機鹵化物係甲基鹵化物。

14.如申請專利範圍第 13 項之方法，其中，該甲基鹵化物係甲基碘。

15.如申請專利範圍第 14 項之方法，其中，該反應介質含有 5~30 重量%之甲基碘。

16.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該一氧化碳進料氣體含有 0.1~10%之氫氣濃度。

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

18.如申請專利範圍第 17 項之方法，其中，該反應介質含有 500 至 8000 ppm 之 IA/IIA 金屬離子提供相對應之碘離子含量。

19.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該離子液體助催化劑之添加量為 0.1 重量%或以上。

20.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該離子液體助催化劑係選自 5-胺基-1,3-二甲基-1-苯基吡唑碘鹽、2-胺基

-1-甲基苯并咪唑碘鹽、1,2-二甲基苯并咪唑碘鹽、N-甲基喹啉碘鹽、N-甲基-4-二甲基胺吡唑碘鹽、1-4-二甲基喹啉碘鹽、4-胺基-1,2-二甲基喹啉碘鹽、5-胺基-1-甲基異喹啉碘鹽所組成之組群。

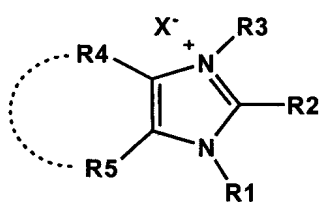
四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無

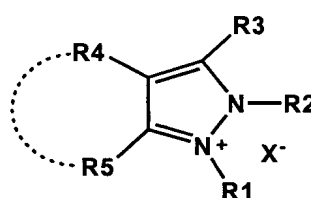
(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

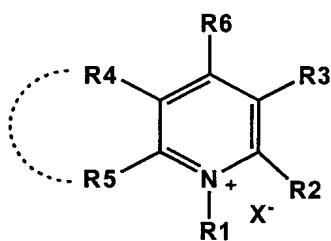
五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



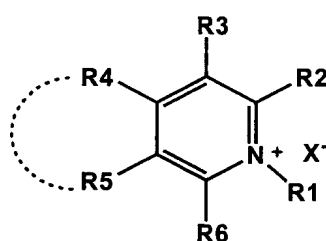
(I)



(II)



(III)



(IV)

之乙烯酮法舊製程為主流，但因其能耗高與諸多缺點，故大規模的商業製程乃為以醋酸甲酯羰化法產製醋酸酐。

醋酸甲酯羰化法製造醋酸酐是甲醇羰化法製造醋酸的擴展應用，醋酸甲酯羰化法與甲醇羰化法製程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，而後者反應液可存在 1~20 重量%任何比例之水分。水分對觸媒的穩定性影響很大，高水分有利於觸媒之穩定，故醋酸甲酯羰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，來促進觸媒催化系統之穩定性與活性。此外，醋酸甲酯羰化法產製醋酸酐必須於一氧化碳進料中添加少量氫氣，氫氣的存在能將催化體系中的三價銨 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_4]^-$ 還原到具有活性的一價銨 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ 狀態，以維持銨觸媒之活性。但過高的氫濃度會增加副產物醋酸乙烯、二乙酸酯及丙酮之產生。目前，所有醋酸甲酯羰化法之研究課題大多著重於無水系統下觸媒穩定性的保持、設備腐蝕性的降低及催化效率之提升。在為數眾多的催化劑研究中，活性金屬之選擇大多以 VIII B 族金屬為優先，對於銨、銨、鈦、鈷、鎳等金屬觸媒都已進行了許多相關的研究，其中又以銨觸媒[US 4430273、US 4333884、US 5298586]及鎳觸媒[US 4002678、US 4906415、US 4335059、US 4544511]之研究最為廣泛，兩者之選擇性均可高於 95%，但

銳的活性是鎳的十倍以上，故目前工業生產技術上均以銳催化體系為主。

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，進行羰化反應。歐洲 EP0391680A1 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，並以四級銨碘化物為銳觸媒之穩定劑。美國第 4115444 號專利揭示之醋酸酐之製造方法係以 VIIIB 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；其觸媒為銳與銥，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、脞類等化合物。中國第 1876239A 及第 1778468A 號專利均揭示以銳化合物作為催化劑，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。台灣申請第 97100527 號專利於羰化製程中使用不同含氮雜環有機助觸媒，使其與銳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

驗。將實施例 1~8 與比較例 1 之結果記錄於表一；比較例 1 為無添加離子液體助催化劑之空白實驗。由該表一中可明顯看出添加離子液體之 STY 值皆有 25%以上之效能提升，顯示本發明添加此類離子液體確實有提升羧化反應速率之功效。

表一、添加離子液體對反應速率之影響

	離子液體添加量		STY 值 gmol / L×hr
	試劑種類	添加量 (mol)	
比較例 1	—		8.11
實施例 1	5-amino-1,3-dimethyl-1-phenylpyrazolium iodide 5-胺基-1,3-二甲基-1-苯基吡唑碘鹽	0.07	10.21
實施例 2	2-amino-1-methylbenzimidazolium iodide 2-胺基-1-甲基苯并咪唑碘鹽	0.07	10.49
實施例 3	1,2-dimethylbenzimidazolium iodide 1,2-二甲基苯并咪唑碘鹽	0.07	9.79
實施例 4	N-methyl-4-di(methylamino)pyridinium iodide N-甲基-4-二(甲基胺基)吡啶碘鹽	0.07	10.21
實施例 5	N-methylquinolinium iodide N-甲基喹啉碘鹽	0.07	10.35
實施例 6	1,4-dimethylquinolinium iodide 1,4-二甲基喹啉碘鹽	0.07	10.63
實施例 7	4-amino-1,2-dimethylquinolinium iodide 4-胺基-1,2-二甲基喹啉碘鹽	0.07	10.21
實施例 8	5-amino-1-methylisoquinolinium iodide 5-胺基-1-甲基異喹啉碘鹽	0.07	10.91

實施例 9 至 10

(反應壓力與離子液體對反應速率之影響)

在與比較例 1 相同的反應條件下進行羧化反應，在反應介

有提升羰化反應速率之功效。此外，由實施例 11 與比較例 1 比較，添加此類離子液體助催化劑可降低反應溫度並維持原有之反應速率，具節省能源、降低生產成本之功效。

表三、反應溫度與離子液體對反應速率之影響

	離子液體添加量		溫度℃	STY 值 gmol/ L×hr
	試劑種類	添加量 (mol)		
比較例 1	—	—	190	8.11
實施例 11	2-胺基-1-甲基 苯并咪唑碘鹽	0.07	180	8.25
實施例 2			190	10.49
實施例 12			200	10.63
實施例 13			210	11.19

實施例 14 至 15

(離子液體添加量對反應速率之影響)

在與比較例 1 相同的反應條件下進行羰化反應，在反應介質中添加 0.07、0.10、0.15 mole 之離子液體助催化劑 N-甲基-4-二(甲基胺基)吡啶碘鹽，將實驗結果記錄於表四。由該表四中可以明顯看出，隨著離子液體助催化劑添加量增加，羰化反應之 STY 值之提升幅度同步增加，顯示本發明藉由增加此類離子液體助催化劑添加量，確實具有提升羰化反應速率功效。

表四、離子液體添加量對反應速率之影響

	離子液體添加量		STY 值 gmol/ L*hr
	試劑種類	添加量 (mole)	
比較例 1	—	—	8.11
實施例 4	N- 甲 基 -4- 二 (甲 基 胺 基) 吡 啶 碘 鹽	0.07	10.21
實施例 14		0.10	10.91
實施例 15		0.15	13.01

雖然本發明已參照較佳具體實施例詳細說明，惟其應不被認為係限制性者。熟悉本項技藝之人士在不離開本發明之範圍內，當可對其形態及特殊具體例之內容作各種修改及變化。

-1-甲基苯并咪唑碘鹽、1,2-二甲基苯并咪唑碘鹽、N-甲基喹啉碘鹽、N-甲基-4-二(甲基胺基)吡啶碘鹽、1,4-二甲基喹啉碘鹽、4-胺基-1,2-二甲基喹啉碘鹽、5-胺基-1-甲基異喹啉碘鹽所組成之組群。