

發明專利說明書

(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：95134716

※ 申請日期：95.9.20

※IPC 分類：C07C 51/12 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

羧酸之製造方法

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

中國石油化學工業開發股份有限公司

代表人：(中文/英文) 馮 亨

住居所或營業所地址：(中文/英文)

台北市松山區東興路 12 號 10-11 樓

國 籍：(中文/英文) 中華民國

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 陳紀何 / CHEN, CHI HE

2. 李進義 / LEE, CHIN YI

3. 蔡嘉榮 / TSAI, CHIA JUNG

國 籍：(中文/英文) 1. 至 3. 中華民國

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： 年 月 日。

☐ 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：

☐ 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】

本發明係有關於利用醇類化合物與一氧化碳進行羰化反應製造羧酸之方法，特別是有關於利用甲醇與一氧化碳進行羰化反應製造醋酸之方法。

【先前技術】

利用羰化反應製造羧酸已廣泛地用於各種化工製程，例如在觸媒存在的條件下，利用具有 n 個碳原子的醇類化合物與一氧化碳進行反應製造具有 $n+1$ 個碳原子之有機羧酸。

美國第 3,769,329 號專利揭示一種鉍觸媒系統，可以在相對較低之溫度與壓力條件下，例如 300°C 以下以及 15,000 psig 一氧化碳分壓，進行甲醇羰化反應形成醋酸。美國第 4,690,912 號專利更進一步揭示，使用含有鹵素的促進成分可以在相對較低之溫度與壓力條件下，增加羰化反應之選擇率、反應性、及穩定性，且有助於產物的分離與觸媒的回收。

上述專利所揭示之鉍觸媒催化系統，雖然可在相對較低的溫度與壓力條件下進行反應，且具有高反應選擇率之優點。然而，使用鉍觸媒進行甲醇羰化反應製造醋酸時，在低一氧化碳分壓及水含量較低的操作條件下，鉍觸媒會轉變為不溶性三價鉍而沈澱。因此，反應系統必須在含水量較高的條件下進行，以維持觸媒活性及高反應速率。惟此種含水量較高的反應系統，會導致後續純化醋酸產品的

過程消耗大量的能源成本。

歐洲第 0055618 號專利則揭示一種避免銻觸媒沈澱的方法，包括添加含一個或多個氮原子、磷原子、或 COOH 基的有機化合物作為觸媒穩定劑。美國第 4,733,006 號專利更進一步揭示鹼金屬醋酸鹽類，例如醋酸鋰，可以作為避免銻觸媒沈澱之穩定劑。然而上述專利均未提及觸媒穩定劑與甲醇羰化反應速率之關聯性。

美國第 5,001,259 號專利揭示，在甲醇羰化反應系統中使用 10~20 重量%之 I A 與 II A 族碘化物鹽類、以及碘化物之四級銨鹽作為銻催化劑的穩定劑，可在水含量 1~4 重量%的條件下，改善銻觸媒的沈澱現象，並達到與高水含量幾乎相近的反應速率。然而文獻指出，碘化物四級銨鹽 N-甲基皮考琳碘(N-methyl-picolinium Iodide)易與銻(Rh)形成難溶解的錯合物，從溶液中沈澱出來，而導致銻觸媒的損失。再者，該專利亦指出，即便在高水含量條件下，高濃度醋酸甲酯仍會毒害銻觸媒穩定性。

另一方面，歐洲第 153834 號專利揭示可使用硫醇及咪唑化合物作為羰化反應系統之銻觸媒穩定劑。美國第 5,442,107 號專利則進一步揭示使用數種雜環氮化合物作為低水含量之甲醇羰化反應的觸媒穩定劑，包括 2-乙基-4-甲基咪唑、4-甲基咪唑、4-第三丁基吡啶、2-羥基吡啶、3-羥基吡啶、及 4-羥基吡啶。然而，上述專利並沒有揭示所使用之觸媒穩定劑在低水含量下對反應速率的影響，且所揭示之觸媒穩定劑也易與銻形成難溶解的錯合物，而從

溶液中沈澱出來。

因此，仍需要一種能在嚴苛羧化反應條件下有效安定銻觸媒，減少銻觸媒沈澱，同時維持高反應速率，且能降低分離與純化醋酸產物所消耗之能源的羧酸製造方法。

【發明內容】

本發明之主要目的係在於提供一種在水含量較低條件下製造羧酸，且不會造成觸媒的大量沉澱之方法。

本發明之另一目的係在於提供一種在水含量較低條件下製造羧酸，且能維持高反應速率之方法。

為達上述及其他目的，本發明提供一種羧酸之製造方法，係由醇類化合物或其衍生物與一氧化碳在觸媒存在條件下，於液態反應介質中進行羧化反應形成羧酸，該反應介質包括銻觸媒、水、有機鹵化物、羧酸酯、氫鹵酸、催化助劑、以及羧酸；其中，該催化助劑係具有式(I)所示之結構



式中，M係選自ⅢA-ⅣA金屬、ⅠB-ⅧB金屬、及鑰系金屬化合物及鹽類所構成之組群；Y係選自氫氧根、碳酸根、草酸根、醋酸根、硝酸根、鹵氧酸根、硫酸根、磷酸根、鹵素及氧原子所構成組群之單一或複合陰離子；以及n與z為使正、負電荷平衡之整數。該方法係藉由在觸媒系統中使用特定的催化助劑搭配氫鹵酸，使羧化反應在低水分條件下操作，維持高反應速率，且不會造成觸媒的大量沉澱。

【實施方式】

以下係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。

本發明製造羧酸之方法係在觸媒存在條件下，例如鉍觸媒存在條件下，將醇類化合物或其衍生物與一氧化碳進料至反應槽進行羧化反應以製造羧酸。該醇類化合物及其衍生物的實例包括具有 1 至 20 個碳原子，較佳為具有 1 至 6 碳原子之脂肪族醇類化合物，例如甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、異丁醇、及第二丁基醇等；具有 6 至 20 個碳原子之芳香族或脂環族羥基化合物；具有 2 至 20 個碳原之多元醇類，例如 1,3-丙二醇、1,4-丁二醇；或此等醇類化合物衍生之醚類化合物及酯類化合物等。

於一具體實例中係使用甲醇與一氧化碳於反應槽中進行羧化反應製造醋酸。進行羧化反應之反應槽中的反應介質係維持有鉍觸媒，例如；水；相對於原料醇之有機鹵化物，例如甲基碘；原料醇與酸所形成之羧酸酯，例如醋酸甲酯；氫鹵酸，例如氫碘酸；具有式(I)所示結構之催化助劑以及羧酸：



式中，M 係選自 III A-IV A 金屬、I B-VIII B 金屬、及鑰系金屬化合物及鹽類所構成之組群；Y 係選自氫氧根、碳酸根、草酸根、醋酸根、硝酸根、鹵氧酸根、硫酸根、磷酸根、鹵素及氧原子所構成組群之單一或複合陰離子；及 n 與 z 為使正、負電荷平衡之整數。該 III A-IV A 金屬的實例包括

鋁、錫、及鉛，較佳為鋁、及鉛。I B-VIII B 金屬的實例包括銅、鋅、鈮、鈦、鋳、釩、鉻、鉬、錳、鈷、鎳、及鈮，較佳為銅、鋅、鈮、鋳、釩、鉻、鉬、錳、鈷、及鎳。鑼系金屬的實例包括鑼、銻、及鏡。

此具體實例中，係將甲醇或醋酸甲酯及醋酸，連同一氧化碳、甲基碘、氫碘酸、及式(I)所示之催化助劑進料至羰化反應之反應槽。由於甲醇與羧酸的酯化反應相當快速，在反應槽中僅含有少量的自由醇。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、對應的醋酸甲酯、銻觸媒、及鹵素衍生物。持續輸出液態反應產物至閃化器，醋酸與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水分，閃化槽底部包括觸媒的重質成分則回流至反應器。純化區分離出醋酸成品後，水、部分醋酸、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、氫碘酸、及式(I)所示之催化助劑並不會被消耗，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。

根據本發明之方法，用以進行一氧化碳之羰化反應的反應介質中，通常係含有 200 至 5000 ppm 之銻觸媒，較佳為 500 至 2000 ppm 之銻觸媒；1 至 14 重量% 之水，較佳為 7 至 10 重量% 之水；5 至 30 重量% 之有機鹵化物，較佳為 10 至 30 重量% 之有機鹵化物；0.1 至 30 重量% 之羧酸酯，較佳為 0.1 至 5 重量% 之羧酸酯；0.1 至 5 重量

% 式(I)所示之催化助劑金屬濃度，較佳為 0.5 至 2 重量 % 式(I)所示之催化助劑金屬濃度；以及餘量為羧酸與少量不純物。至於氫鹵酸則係以足以提供特定量鹵素離子之足量添加至反應介質中，部分未解離者則仍係以氫鹵酸形式存在於反應介質中。以氫碘酸為例，通常係以提供該反應介質 1 重量% 以上碘離子，較佳為 2.5 重量% 以上碘離子，更佳為 3 重量% 以上碘離子，又更佳為 5 重量% 以上碘離子之足量添加至反應介質中；若以添加量計，較佳係添加 1 至 20 重量% 之氫碘酸，更佳係添加 2 至 10 重量% 之氫碘酸。該羧化反應可於 100 至 220°C，較佳係於 140 至 200°C 之溫度條件，以及 10 至 80 atm，較佳為 10 至 50 atm 之一氧化碳分壓條件下進行。

相較於已往，必須使羧化反應之反應介質中的水含量維持在 14 重量% 以上，藉以提高銨觸媒之溶解度以及維持觸媒之催化活性。本發明之方法係使用氫鹵酸搭配具有式(I)所示結構之催化助劑，可以與銨觸媒形成安定之錯合物，藉以避免降低反應介質水含量所導致的觸媒沉澱現象。一般而言，反應介質中的催化助劑含量係隨著反應系統中的水含量降低而增加。當反應介質中的催化助劑濃度增加至某一程度後，可使該反應介質中的銨觸媒，在低水含量的條件下，維持相當於高水含量反應系統的濃度。因此，本發明之方法，可在低一氧化碳分壓、及低水分含量的嚴苛條件下，維持高反應速率，有效提升時間空間產率 STY，維持銨觸媒的穩定性，減少觸媒沉澱的情形，具有

降低純化成本之優點。

實施例

本發明方法所使用的主要製程設備包括反應器及一氧化碳貯存槽。該反應器配置有可控制轉速的變速馬達，用以調整適當的轉速，以保持良好的氣液混合效果，且該反應器內、外層並分別加裝有冷卻水蛇管與電熱器，以控制並維持穩定的反應溫度。該反應器與一氧化碳氣體貯存槽間，裝設有調壓控制閥，以維持並控制反應器之壓力。

觸媒穩定性與反應速率之測試實驗係於反應的操作中，將反應物直接加入包含銨觸媒、有機鹵化物、水分、氫鹵酸、及具有式(I)所示結構之催化助劑的混合液中。反應器皆維持在壓力 27 atm、溫度 185°C 的條件，保持在定溫及定壓下進行反應。在反應初期添加適量反應物及一氧化碳，在適當控制比例的情況下，反應結束後，反應介質中仍可保有少量的酯類存在，增加觸媒之不穩定性，以期在短時間內觀察銨觸媒沈澱之變化狀況。

在操作過程中，於反應器取樣口取適量反應溶液進行碘滴定、氣相層析儀、及原子吸收光譜之分析，由所分析之數據觀察銨沈澱之狀況，並計算判斷氫鹵酸搭配催化助劑之效能。本說明書之實施例中，所有關於原子吸收光譜所分析出之銨濃度數據，乃使用孟山都製程中，分析溶解銨之標準分析方法所獲得，單位皆為百萬分濃度(ppm)。

實施例 1 至 10、比較例 1

(添加氫碘酸搭配不同催化助劑對羧化反應速率(STY)之提

升效益)

使用 15 克 2% 之二羧基二碘銑溶液，反應器之反應介質中的各成分含量(或添加量)係如表 1 所列，氫碘酸添加量為 4 重量%，其餘為適量差額之醋酸。將甲醇導入反應器，用一氧化碳建壓反應 30 分鐘後，記錄一氧化碳消耗量，取樣進行成分分析，計算出醋酸單位時間空間產率 (STY) 值 (單位：莫耳/公斤/小時)，並將結果記錄於表 1，比較例為空白實驗。

表 1

	催化助劑/金屬濃度 (ppm)		水分 (重量%)	甲基碘 (重量%)	STY 值
實施例 1	氫氧化鋁	10000	10	14	16.00
實施例 2	醋酸鉛	10000	10	14	15.80
實施例 3	氫氧化銅	10000	10	14	14.05
實施例 4	氧化釷	10000	10	14	14.44
實施例 5	氯化釷	10000	10	14	14.83
實施例 6	氫氧化鋇	10000	10	14	16.58
實施例 7	氧化釷	10000	10	14	14.24
實施例 8	氧化鉬	10000	10	14	16.78
實施例 9	氧化鈾	10000	10	14	14.24
實施例 10	氧化鎳	10000	10	14	14.83
比較例 1	—		10	14	13.65

由表 1 實驗數據，相較於比較例 1 之 STY 值 13.65，實施例 1 至 10 係以添加氫碘酸與搭配 10000 ppm 不同種類催化助劑進行實驗，其 STY 值皆具有不同程度的提升，其中以鋁、鉛、鋇、鉬等種類催化助劑有較佳之功效，顯示氫碘酸搭配催化助劑能有效提升甲醇羧化反應速率。

實施例 11 至 14、比較例 2

(氫碘酸搭配不同催化助劑對穩定銑觸媒與提升碘離子濃度之效益)

重複實施例 1 之步驟，除增加部份不同催化助劑外，其餘水分、甲基碘、氫碘酸添加組成比例及操作反應條件維持相同。羧化反應後，量測銑觸媒濃度 (ppm) 與碘離子濃度 (I^-) 重量% 等二項為指標進行比較，並將結果紀錄於表 2。

表 2

	催化助劑/金屬濃度 (ppm)		反應後 Rh (ppm)	反應後 (I^-) 重量%
實施例 1	氫氧化鋁	10000	633	3.89
實施例 4	氧化鈮	10000	532	2.32
實施例 5	氯化鋁	10000	700	1.48
實施例 11	醋酸鋅	10000	462	3.70
實施例 12	醋酸鈷	10000	563	3.44
實施例 13	醋酸錳	10000	510	3.67
實施例 14	醋酸鎳	10000	750	3.25
比較例 2	—		450	0.74

由表 2 實驗數據，相較於比較例 2 未添加催化助劑之結果，其它實施例係以 4 重量% 之氫碘酸與搭配 10000 ppm 之鋁、鈮、鋁、鋅、鈷、錳、或鎳鹽等不同金屬種類之催化助劑進行羧化反應，可有效提升反應系統中的碘離子濃度與銑觸媒濃度，其功效隨著金屬種類不同而有所差異，故顯示出氫碘酸搭配催化助劑確實具有提升碘離子濃度並穩定銑觸媒之功效，而有助於甲醇羧化反應之進行。

實施例 6、8、15 至 18

(改變氫碘酸與催化助劑添加比例對羰化反應速率(STY)之提升效益)

重複實施例 1 之步驟，除表 3 所列之氫碘酸濃度以及催化助劑種類與添加量外，其餘組成比例及操作條件均相同。計算出醋酸單位時間空間產率 (STY) 值 (單位：莫耳/公斤/小時)，並將結果紀錄於表 3。

表 3

	氫碘酸添加量 (重量%)	催化助劑/金屬濃度 (ppm)		水分 (重量%)	STY 值
實施例 15	4	氧化鉬	5000	10	16.19
實施例 8	4		10000	10	16.78
實施例 16	6		15000	10	17.79
實施例 17	4	氫氧化鋇	5000	10	16.0
實施例 6	4		10000	10	16.58
實施例 18	6		15000	10	18.05

由表 3 可知，在添加氫碘酸濃度固定 4 重量%的條件下 (實施例 8 & 15，實施例 6 & 17)，當催化助劑金屬濃度由 5000 ppm 增加至 10000 ppm 時，可使反應之 STY 具有提升效益，顯示催化助劑量增加的確能發揮促進羰化反應之功效。再者，當添加氫碘酸濃度增加為 6 重量%且催化助劑金屬濃度增加至 15000 ppm 時 (實施例 16 & 18)，對進羰化反應 STY 值之提升幅度更大。故若能同時提升氫碘酸與催化助劑的量，對甲醇羰化反應之提升效益會更顯著。

(本案無圖式)

五、中文發明摘要：

一種羧酸之製造方法，係由醇類化合物或其衍生物與一氧化碳在觸媒存在條件下，於液態反應介質中進行羰化反應形成羧酸，該反應介質包括銻觸媒、水、有機鹵化物、羧酸酯、氫鹵酸、催化助劑、以及羧酸；其中，該催化助劑具 MnY_z 所示之結構，且 M 係選自 III A-IV A 金屬、I B-VIII B 金屬、及鑼系金屬化合物及鹽類所構成之組群；Y 係選自氫氧根、碳酸根、草酸根、醋酸根、硝酸根、鹵氧酸根、硫酸根、磷酸根、鹵素及氧原子所構成組群之單一或複合陰離子；以及 n 與 z 為使正、負電荷平衡之整數。該方法係藉由在觸媒系統中使用特定的催化助劑，使羰化反應在低水分條件操作時，亦不會造成觸媒的大量沉澱。

六、英文發明摘要：無。

七、指定代表圖：本案無圖式。

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：無。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無。

十、申請專利範圍：

1. 一種羧酸之製造方法，係由醇類化合物或其衍生物與一氧化碳在觸媒存在條件下，於液態反應介質中進行羧化反應形成羧酸，該反應介質包括鉍觸媒、水、甲基碘、羧酸酯、氫碘酸、催化助劑、以及羧酸；其中，該催化助劑係具有式(I)所示之結構



式中，M 係選自 III A-IV A 金屬、I B-VIII B 金屬、及鑰系金屬化合物及鹽類所構成之組群；Y 係選自氫氧根、碳酸根、草酸根、醋酸根、硝酸根、鹵氧酸根、硫酸根、磷酸根、鹵素及氧原子所構成組群之單一或複合陰離子；以及 n 與 z 為使正、負電荷平衡之整數，其中，該反應介質係含有 1000 至 50000 ppm 之催化助劑金屬濃度且該氫碘酸係以提供該反應介質 1 重量% 以上碘離子之足量添加至反應介質中。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該醇類化合物係甲醇以及該羧酸係醋酸。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該反應介質係含有 5000 至 20000 ppm 之催化助劑金屬濃度。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該 III A-IV A 金屬包括鋁、錫、及鉛。
5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該 I B-VIII B 金屬包括銅、鋅、鈮、鈦、鋳、釩、鉻、鈷、鎳、及鈹。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該鑰系金屬包括鑰、鈾、及鏡。
7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該氫碘酸係以提供該反應介質 3 重量% 以上碘離子之足量添加至反應介質中。
8. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中，該氫碘酸係以提供該反應介質 5 重量% 以上碘離子之足量添加至反應介質中。
9. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該反應介質中係含有 0.1 至 30 重量% 之羧酸酯。
10. 如申請專利範圍第 9 項之方法，其中，該反應介質中係含有 0.1 至 5 重量% 之羧酸酯。
11. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該羧酸酯係醋酸甲酯。
12. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該反應介質中係含有 5 至 30 重量% 之甲基碘。
13. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中，該反應介質中係含有 10 至 30 重量% 之甲基碘。
14. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該反應介質中係含有 1 至 14 重量% 之水。
15. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其中，該反應介質中係含有 7 至 10 重量% 之水。
16. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該反應介質係含有 200 至 5000 ppm 之銻觸媒。

17. 如申請專利範圍第 16 項之方法，其中，該反應介質係含有 500 至 2000 ppm 之銨觸媒。