

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： 97100527

※ 申請日期：97/01/07

※IPC 分類： 07C 51/56 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

羧酸酐之製造方法

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 8-11 樓

國 籍：(中文/英文)

中華民國 / ROC

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

(1) 陳紀何

(2) 涂景亮

(3) 沈佳慧

國 籍：(中文/英文)

(1)~(3) 中華民國 / ROC

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：

1.

2.

3.

4.

5.

☐ 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 VIII B 族觸媒催化系統中，添加一種或數種作為助催化劑之有機化合物以提高反應速率，因而可擴展反應操作範圍使得反應可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。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，以舊製程規模較小、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單製程乃為醋酸甲酯羰化法產製醋酸酐。

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℃，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，進一步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（如：銻、鎳、鈷、鉍）與碘化物促進劑下生產醋酸酐。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、膦鹽、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，以維持銻觸媒之活性。

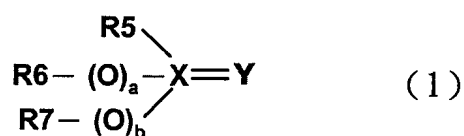
美國第 4002678 號專利揭示在無水狀態下，以鎳、鉻為觸媒，一氧化碳、醋酸甲酯或二甲醚為原料，在鹵化物與三價有機氮或磷化合物存在下，進行羰化反應產生醋酸酐，其反應溫度約 150℃，壓力控制在 1000psi 以內，其專利揭露之有機氮化合物促進劑包含 2-羥基吡啶、2-羥基喹啉、8-羥基喹啉、2,6-二氨基吡啶等數種有機促進劑。但根據此專利之揭示內容，其整體條件所需反應時間需數小時至數十小時，且轉化率大多偏低。

美國第 4115444 號專利揭示一種製造醋酸酐之方法，其以 VIII 族貴金屬為觸媒，搭配至少一種選自 IVB 族、VB 族、VIB 族或 VIII 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、脞類等化合物，實施例包含三乙基胺、甲基咪唑、2,6-二甲基吡啶等化合物。此專利揭露多重金屬促進劑鐵、鈷、鎳、鉻之效益，但並未揭示鹼金屬碘鹽與有機促進劑對反應速率之影響。

美國第 4430273 號專利揭示一種製造醋酸酐之方法，其以 VIII 族貴金屬為觸媒，一氧化碳、醋酸甲酯或二甲醚為原料，於溫度 77~302°C、壓力 1~300 bar 且為無水之條件下進行反應，同時添加至少一種雜環芳香化合物（四級氮原子）為促進劑。實施例揭示所添加之雜環芳香化合物為芳香族碘鹽，大多以 N-甲基吡啶或 N-甲基咪唑等簡單結構為主。然而，此專利無詳細說明何種結構之雜環芳香化合物有效與其提升之效益，且亦無說明添加金屬碘化物鹽類之影響。

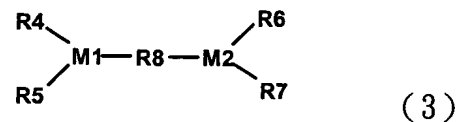
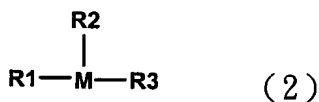
美國第 4536354 號專利揭示一種製備酸酐的方法，以鎳為觸媒，其使用一種如下結構的促進劑，



上述結構式中，X 為磷、砷、銻等為元素，Y 為氧、硫、硒等元素，a 與 b 為 0 或 1，R5 取代基為氫或含取代基或無取代基之碳氫化合物，R6、R7 取代基為含取代基或無取代基之碳氫化合物；或者，a 與 b 為 0，R5 取代基為氫

或含取代基或無取代基之碳氫化合物，R6、R7 取代基為雜環化合物。此專利之實施例中揭示以三苯磷氧化物為促進劑，且促進劑以上述結構含磷氧化物為主。然而，上述專利之有機促進劑並未見揭露其與芳香族有機添加劑之效益差異。

美國第 4544511 號專利揭示一種製造醋酸酐之方法，以鎳或含鎳化合物為催化劑搭配選自 IA、IIA、IIIB、IVB 之金屬共催化劑，一氧化碳、醋酸甲酯或二甲醚為原料，在鹵化物（溴或碘化物）與至少一種三價氮族有機促進劑存在下，於 100~250°C，CO 分壓為 3~150 kg/cm² 進行羰化反應產生醋酸酐。此專利揭示其有機促進劑可分為三類，（I）含三價氮族元素化合物，其結構式如下

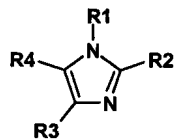


其結構式（2）中 M 為氮、磷、砷、銻等元素，包含三乙基胺、三苯胺、N,N-二乙基甘胺酸等等。結構式（3）中 M1 和 M2 以氮為例包含 N-甲基-2-四氫基吡咯酮、三伸乙二胺等等。（II）雜環化合物，如甲吡啶、2,4-二甲基吡啶、2,6-二甲基吡啶、2-羥基吡啶、4-甲吡啶胺、3-吡啶甲醇、N-氧化甲吡啶、2-羧基喹啉等等。（III）含五價氮族元素化合物。

雖然上述專利所提及之諸多有機化合物皆須搭配金屬共催化劑，如含鋰、錫、鋁之碘化物，但卻無揭示相較於原反應組成已含金屬碘化物，再添加諸類有機促進劑後對

反應真正提升之效益。

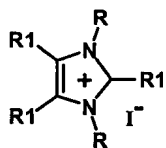
歐洲 EP0153834 號專利揭示一種於含水條件下羧化反應系統防止銻觸媒系統沈澱之穩定劑，其教示使用硫醇或咪唑等有機化合物。此專利所使用之咪唑化合物結構如下，



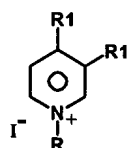
(4)

其中 R1~R4 取代基個別獨立選自氫原子、烷基、芳香基、環烷基、烷芳基之碳氫取代基，較佳的例子為 N-甲基咪唑。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甚至無水狀態下對反應速率的影響，亦無揭露應用醋酸酐製程之實施例，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。

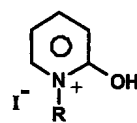
歐洲 EP0391680A1 號專利揭示一種以醇或其酯類於含水條件下製造羧酸的方法，並以四級銨碘化物為銻觸媒之穩定劑，其四級銨碘化物結構如下所示，



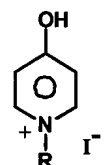
(5)



(6)



(7)



(8)

其中 R 與 R1 取代基個別獨立選自氫原子或含 1~20 個碳原子之烷基，且至少有一個 R1 取代基不同於氫原子，較佳的例子為 2-乙基-4-甲基咪唑、4-甲基咪唑、4-乙基吡啶、4-第三丁基吡啶、3,4-二甲基吡啶。然而，上述專利雖揭示碘化物穩定劑穩定效果，但卻無探討於無水狀態之醋酸

酐製程對反應速率之影響。

中國 CN1876239A 及 CN1778468A 號專利均揭示以銨化合物作為催化劑，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，乃屬於無機化合物添加劑種類，然而該等專利並未探討有機添加劑共同添加效益。

美國第 5298586 號專利揭示一種以烷基酯或烷基醚為原料，在無水條件下進行銨觸媒催化羰化反應生產羧酸酐的製程，其方法乃添加有機促進劑提升銨觸媒穩定性與溶解性，此專利所揭露之有機促進劑結構如下，



包含 1,3-二烷基-4-烷基咪唑離子碘化物、1,3-二烷基-2,4,5-三甲基咪唑離子碘化物等等，較佳之促進劑為 1,3,4-三甲基咪唑離子碘化物與 1,2,3,4,5-五甲基咪唑離子碘化物。然而，其專利內容並無探討添加有機促進劑對醋酸酐時間空間產率之影響。

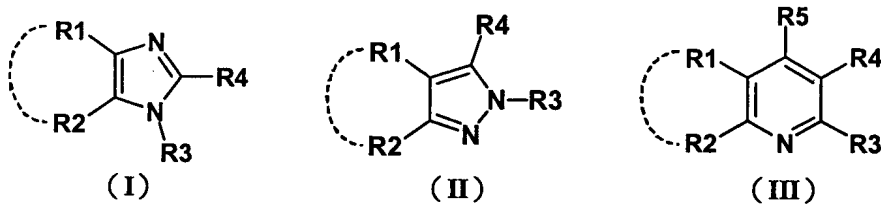
因此，仍需要發展一種能在嚴苛羰化反應條件下有效安定銨觸媒，同時維持高反應速率之醋酸酐製程。

【發明內容】

本發明之主要目的係在無水條件下製造羧酸酐，能穩定觸媒，且能夠提高反應速率。

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 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、至少一種以上之有機助催化劑、羧酸酐以及羧酸，其中有機助催化劑係選自下列三種結構型式中之至少一種：



其中，R1~R5 可為相同或不同之取代基，可個別獨立選自氫原子、C₁₋₁₂ 烷基、C₁₋₁₂ 環烷基、C₆₋₂₀ 芳基、C₇₋₂₀ 烷芳基、C₇₋₂₀ 芳烷基、羥基、C₁₋₁₂ 羥基烷基、羧基、C₂₋₁₂ 羧基烷基、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-NR₂)、C₂₋₁₂ 烷酯胺基 (-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 烷酯基 (-CO-R)、C₂₋₁₂ 環烷酯基、C₁₋₁₂ 酯胺基烷基、C₁₋₁₂ 酯亞胺基、C₁₋₁₂ 酯亞胺基烷基、C₁₋₁₂ 烷氧基、C₁₋₁₂ 環烷氧基、C₁₋₁₂ 胺基酸烷基，以及 R1 與 R2 可相互偶合形成芳環、雜芳環或非芳環。

本發明之羧酸酐之製造方法係在觸媒（例如，鉍）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羰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，用以羰化反應的一

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 3000 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%有機助催化劑，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。

相較於上述之先前技藝，本發明之方法使用不同有機助催化劑，其可以與銻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。添加有機助催化劑，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。

【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；及至少一種以上之有機助催化劑。

用以羰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 3000 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%有機助催化劑；以及羧酸酯、羧酸酐、羧酸與少量不純物。該羰化反應可於 160 至 240°C，以及以一氧化碳控制反應壓力介於 20 至 60 kg/cm² 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有機助催化劑。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、及上述之有機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，在不添加本發明之助催化劑的情況下進行羧化反應，以作為對照實驗。反應器內各成分進料含量醋酸甲酯為 50wt%、碘甲烷 25wt%、醋酸酐 5wt%、碘化鋰 (4000ppm 鋰離子)與 800ppm 之銻觸媒，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 $1\text{Kg}/\text{cm}^2$ ，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 $27\text{ Kg}/\text{cm}^2$ ；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 $27\text{ Kg}/\text{cm}^2$ ，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 7)

(添加不同有機助催化劑對醋酸酐反應速率(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 2wt%之有機助催化劑進行實驗。將實施例 1~7 與比較例 1 之結果記錄於表 1；比較例 1 為無添加有機助催化劑的空白實驗。由該表 1 中可以明顯看出，添加有機助觸媒之 STY 值皆有 6% ~ 20%不同程度之提升，顯示本發明添加此類有機助催化劑確實有提升羰化反應速率之功效。

表 1 添加有機助催化劑對反應速率之影響

	有機助催化劑添加量		反應溫度℃/ 壓力 kg/cm ²	STY 值 gmol / L*hr
	試劑種類	(wt%)		
比較例 1	—	—	190 / 27	9.13
實施例 1	4-Pyrrolidionpyridine (4-吡咯啉吡啶)	2	190 / 27	9.68
實施例 2	5-Amino-3-methyl-1-phenylpyrazole (5-胺基-3-甲基-1-苯基吡唑)	2	190 / 27	9.87
實施例 3	3-Acetoxypyridine (3-乙酰氧基吡啶)	2	190 / 27	10.05
實施例 4	2-Methylbenzimidazole (2-甲基苯并咪唑)	2	190 / 27	10.42
實施例 5	5-Amino-1,3-dimethylpyrazole (5-胺基-1,3-二甲基吡唑)	2	190 / 27	10.60
實施例 6	N-Methylbenzimidazole (N-甲基苯并咪唑)	2	190 / 27	10.78
實施例 7	N-Acetylimidazole (N-乙酰基咪唑)	2	190 / 27	10.78

(實施例 8 至 9)

(反應壓力與有機助催化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，在反應

介質中添加 2wt%之有機助催化劑 5-胺基-1,3-二甲基吡唑，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 2。由該表 2 中可以明顯看出，添加有機助觸媒並增加反應一氧化碳壓力，確實可提升羰化反應之 STY 值，即增加反應壓力可提升反應速率，顯示本發明添加此類有機助催化劑在不同反應壓力下，確實有提升羰化反應速率之功效。

表 2 反應壓力與有機助催化劑對反應速率之影響

	有機助催化劑添加量		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	9.13
實施例 2	5-胺基-1,3- 二甲基吡唑	2	190	27	4000	10.60
實施例 8		2	190	32	4000	11.15
實施例 9		2	190	40	4000	11.69

(實施例 10 至 11)

(反應溫度與有機助催化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，在反應介質中添加 2wt%之有機助催化劑 2-甲基苯并咪唑，並且改變反應溫度進行實驗，將實驗結果記錄於表 3。由該表 3 中可以明顯看出，添加有機助觸媒並改變反應溫度，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，添加此類有機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 3 反應溫度與有機助催化劑對反應速率之影響

	有機助催化劑添加量		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	9.13
實施例 4	2-甲基苯并咪 唑	2	190	27	4000	10.42
實施例 10		2	200	27	4000	11.33
實施例 11		4	180	27	4000	9.87

(實施例 12 至 14)

(有機助催化劑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 2、4、6wt%之有機助催化劑 N-乙醯基咪唑，將實驗結果記錄於表 4。由該表 4 中可以明顯看出，隨著有機助催化劑添加量增加，羰化反應之 STY 值之提升幅度呈現同步增加，顯示本發明藉由增加此類有機助催化劑添加量，確實有令人滿意之提升羰化反應速率功效。此外，由實施例 14 與比較例 1 比較，添加此類有機助催化劑可降低碘化鋰之添加量並維持原有之反應速率，顯示此類有機助催化劑與碘化鋰具有相同穩定觸媒之功效，甚至效果更佳；另外一個優點是可減少製程碘化鋰之使用量，降低後段製程之脫碘處理負荷。

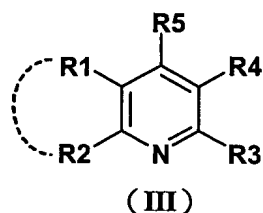
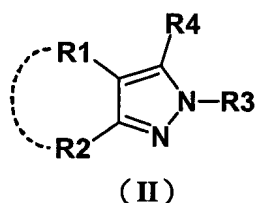
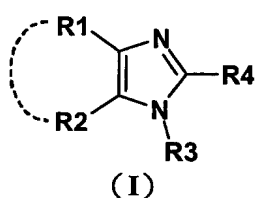
表 4 有機助催化劑添加量對反應速率之影響

	有機助催化劑添加量		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	9.13
實施例 7	N-乙醯基咪唑	2	190	27	4000	10.78
實施例 12		4	190	27	4000	11.33
實施例 13		6	190	27	4000	12.06
比較例 2	—	—	190	27	3000	8.22
實施例 14	N-乙醯基咪唑	4	190	27	3000	10.96

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。

五、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、至少一種以上之有機助催化劑、羧酸酐以及羧酸，其中有機助催化劑係選自下列(I)、(II)、(III)三種結構型式中之至少一種。該方法係藉由使用特定有機助催化劑，提升羰化反應速率。

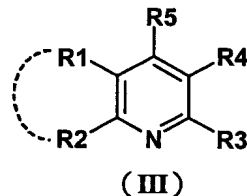
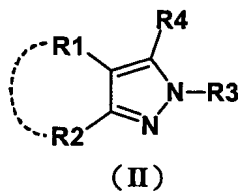
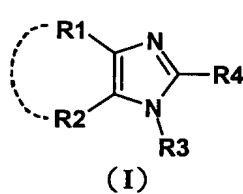


六、英文發明摘要：

十、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、至少一種以上之有機助催化劑、羧酸酐以及羧酸。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該有機助催化劑係選自下列三種結構型式中之至少一種：



其中，R1~R5 可為相同或不同之取代基，可個別獨立選自氫原子、C₁₋₁₂ 烷基、C₁₋₁₂ 環烷基、C₆₋₂₀ 芳基、C₇₋₂₀ 烷芳基、C₇₋₂₀ 芳烷基、羥基、C₁₋₁₂ 羥基烷基、羧基、C₂₋₁₂ 羧基烷基、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-NR₂)、C₂₋₁₂ 烷酯胺基(-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 烷酯基(-CO-R)、C₂₋₁₂ 環烷酯基、C₁₋₁₂ 酯胺基烷基、C₁₋₁₂ 酯亞胺基、C₁₋₁₂ 酯亞胺基烷基、C₁₋₁₂ 烷氧基、C₁₋₁₂ 環烷氧基、C₁₋₁₂ 胺基酸烷基，以及 R1 與 R2 可相互偶合形成芳環、雜芳環或非芳環。

3. 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。

4. 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。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該羧酸酯係醋酸甲酯。

6. 如申請專利範圍第 4 項之方法，其中，該羧酸係醋酸。

7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該羧酸酐係醋酸酐。

8. 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。

9. 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。

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

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

12. 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。

13. 如申請專利範圍第 12 項之方法，其中，該甲基鹵化物係甲基碘。

14. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其中，該反應介質含有 5~30 重量%之甲基碘。

15. 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。

16. 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。

17. 如申請專利範圍第 16 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。

18. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該有機助催化劑之添加量為 0.5 至 20 重量%。

19. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該有機助催化劑係選自由 2-胺基苯并咪唑、2-甲基苯并咪唑、3-乙醯氧基吡啶、N-甲基苯并咪唑、N-乙醯基咪唑、1-苯基吡啶、1,3,5-三甲基吡啶、5-胺基-3-甲基-1-苯基吡啶、5-胺基-1,3-二甲基吡啶、4-吡咯啶吡啶所組成之組群。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無

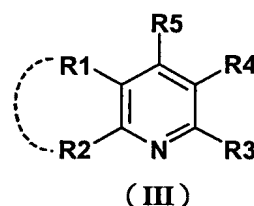
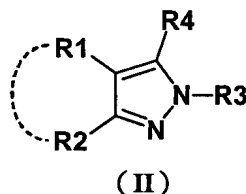
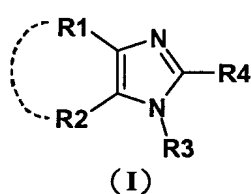
(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

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

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、至少一種以上之有機助催化劑、羧酸酐以及羧酸，其中有機助催化劑係選自下列三種結構型式中之至少一種：



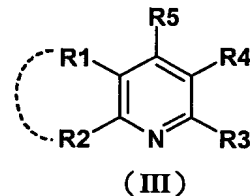
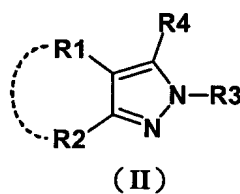
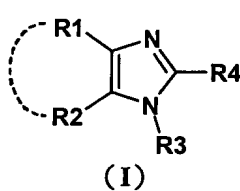
其中，R1~R5 可為相同或不同之取代基，可個別獨立選自氫原子、C₁₋₁₂ 烷基、C₃₋₁₂ 環烷基、C₆₋₂₀ 芳基、C₇₋₂₀ 烷芳基、C₇₋₂₀ 芳烷基、羥基、C₁₋₁₂ 羥基烷基、羧基、C₂₋₁₂ 羧基烷基、C₂₋₁₂ 烷氧甲酯基 (-CO-OR)、C₂₋₁₂ 烷酯氧基 (-O-CO-R)、C₁₋₁₂ 胺基甲酯基 (-CO-NRR')、C₂₋₁₂ 烷酯胺基 (-NR-CO-R)、C₁₋₁₂ 烷胺基、C₃₋₁₂ 環烷胺基、C₁₋₁₂ 胺烷基、C₄₋₁₂ 環胺基烷基、C₂₋₁₂ 烷酯基 (-CO-R)、C₂₋₁₂ 環烷酯基、C₁₋₁₂ 酯胺基烷基、C₁₋₁₂ 酯亞胺基、C₁₋₁₂ 酯亞胺基烷基、C₁₋₁₂ 烷氧基、C₂₋₁₂ 環烷氧基、C₁₋₁₂ 胺基酸烷基，以及 R1 與 R2 可相互偶合形成芳環、雜芳環或非芳環。

本發明之羧酸酐之製造方法係在觸媒（例如，鉍）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羰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，用以羰化反應的一

十、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、至少一種以上之有機助催化劑、羧酸酐以及羧酸。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該有機助催化劑係選自下列三種結構型式中之至少一種：



其中，R1~R5 可為相同或不同之取代基，可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 羥基烷基、羧基、C₂₋₁₂ 羧基烷基、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、C₁₋₁₂ 胺烷基、C₄₋₁₂ 環胺基烷基、C₂₋₁₂ 烷酯基(-CO-R)、C₂₋₁₂ 環烷酯基、C₁₋₁₂ 酯胺基烷基、C₁₋₁₂ 酯亞胺基、C₁₋₁₂ 酯亞胺基烷基、C₁₋₁₂ 烷氧基、C₂₋₁₂ 環烷氧基、C₁₋₁₂ 胺基酸烷基，以及 R1 與 R2 可相互偶合形成芳環、雜芳環或非芳環。

3. 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。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中，該羧酸係具有