

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07C 51/12

C07C 53/08 C07C 67/40

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98802231.1

[43]公开日 2000 年 3 月 8 日

[11]公开号 CN 1246842A

[22]申请日 1998.1.30 [21]申请号 98802231.1
[30]优先权

[32]1997.2.4 [33]US [31]60/037,186

[32]1998.1.22 [33]US [31]09/010,776

[86]国际申请 PCT/US98/01835 1998.1.30

[87]国际公布 WO98/33759 英 1998.8.6

[85]进入国家阶段日期 1999.8.2

[71]申请人 伊斯曼化学公司

地址 美国田纳西州

[72]发明人 G·C·图斯丁 J·R·佐勒

小 H·L·布朗宁 A·H·辛格勒顿

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 王其源

权利要求书 3 页 说明书 15 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 多相汽相羰基化方法

[57]摘要

本发明公开了一种方法,其中使甲醇或甲醇源、卤化物和一氧化碳的混合物在汽相中与载体上的催化剂接触,该催化剂包括沉积在催化剂载体物质上的铈和至少一种选自钨、钼、钨、钼、铂和铱的第二金属。

ISSN 1000-4274

权 利 要 求 书

1. 制备乙酸、乙酸甲酯或其混合物的方法，该方法包括以下的步骤：(1)将包含甲醇、一氧化碳和选自氯、溴、碘和其化合物的卤化物的气体混合物加入羰基化反应区域，该羰基化反应区域(i)含有载体上的催化剂，该催化剂包含铈和选自至少一种在催化剂载体物质上沉积的钕、钼、钨、钼、铂和铱的第二金属和(ii)保持在羰基化反应条件的温度和压力下；和(2)从所述羰基化反应区域回收含乙酸、乙酸甲酯或其混合物的气体产物；其中在所述羰基化反应区域中存在的化合物没有一种存在于流动液相中。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中所述卤化物选自碘、碘化氢和碘代甲烷，并且将所述羰基化反应区域保持在 100-350℃的温度和 100-5,000 kPa 的压力下。

3. 根据权利要求 2 的方法，其中所述气体混合物包括水，该水的含量提供了 0.01:1-1:1 的水：甲醇的摩尔比。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中所述催化剂含均为 0.1-2 重量百分比的铈和第二金属，并且所述催化剂载体物质选自碳、活性碳和氧化硅。

5. 根据权利要求 1 的方法，其中所述载体上的催化剂包含铈、钕和催化剂载体物质。

6. 根据权利要求 5 的方法，其中所述卤化物选自碘、碘化氢和碘代甲烷，并且将所述羰基化反应区域保持在 100-350℃的温度和 100-5,000 kPa 的压力下。

7. 根据权利要求 6 的方法，其中所述气体混合物包括水，该水的含量提供了 0.01:1-1:1 的水：甲醇摩尔比。

8. 根据权利要求 5 的方法，其中所述催化剂含均为 0.1-2 重量百分比的铈和钕，并且所述催化剂载体物质选自碳、活性碳和氧化硅。

9. 制备乙酸的方法，该方法包括以下的步骤：(1)将含甲醇、水、一氧化碳和选自碘、碘化氢和碘代甲烷的卤化物的气体混合物加入羰基化反应区域，该羰基化反应区域(i)含有载体上的催化剂，该催化剂包含铈、钕和选自碳、活性碳和氧化硅的催化剂载体物质和(ii)保持在 150-275℃的温度和 300-5,000 kPa 的压力下；和(2)从所述羰基化反应区域回收含乙酸的气体产物；其中在所述羰基化反应区域中存在的化合物没有一种存在于流动液相中。

10. 根据权利要求 9 的方法，其中加入羰基化反应区域的气体进料中的水：甲醇的摩尔比为 0.01:1-1:1 并且所述催化剂含均为 0.1-2 重量百分比的铈和钕。

11. 根据权利要求 1 的方法，其中所述载体上的催化剂含铈、钼和催化剂载体物质。

12. 根据权利要求 11 的方法，其中所述卤化物选自碘、碘化氢和碘代甲烷，并且将所述羰基化反应区域保持在 100-350℃的温度和 100-5,000 kPa 的压力下。

13. 根据权利要求 12 的方法，其中所述气体混合物包括水，该水的含量提供了 0.01:1-1:1 的水：甲醇的摩尔比。

14. 根据权利要求 11 的方法，其中所述催化剂含均为 0.1-2 重量百分比的铈和钼，并且所述催化剂载体物质选自碳、活性碳和氧化硅。

15. 制备乙酸的方法，该方法包括以下的步骤：(1)将包含甲醇、水、一氧化碳和选自碘、碘化氢和碘代甲烷的卤化物的气体混合物加入羰基化反应区域，该羰基化反应区域(i)含有载体上的催化剂，该催化剂包含铈、钼和选自碳、活性碳和氧化硅的催化剂载体物质和(ii)保持在 150-275℃的温度和 300-5,000 kPa 的压力下；和(2)从所述羰基化反应区域回收含乙酸的气体产物；其中在所述羰基化反应区域中存在的化合物没有一种存在于流动液相中。

16. 根据权利要求 15 的方法，其中加入羰基化反应区域的气体

99.08.02

进料的水:甲醇的摩尔比为 0.01:1-1:1 并且所述催化剂含均为 0.1-2 重量百分比的铈和钼。



说明书

多相汽相羰基化方法

5 与本申请的相关的资料

本申请要求 1997 年 2 月 4 日提交的美国临时申请号 60/037, 186 的优先权。

发明领域

10 本发明涉及将甲醇或甲醇源羰基化制备乙酸、乙酸甲酯或其混合物的新方法。更具体地说，本发明涉及一种方法，其中使甲醇或甲醇源、卤化物和一氧化碳的混合物在汽相中与载体上的催化剂接触，该催化剂包括沉积在催化剂载体材料上的铈和至少一种选自钪、钼、钨、钼、铂和铱的第二种金属。所述新方法对从甲醇制备乙酸、
15 乙酸甲酯或其混合物的公知方法提供了许多优点，包括改善生产率。

发明背景

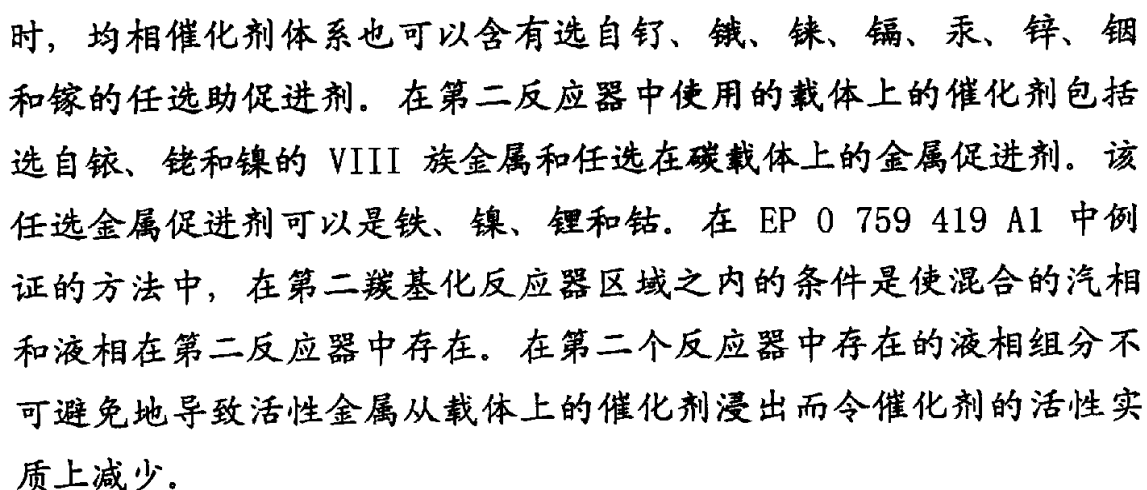
羰基化甲醇以制备乙酸的方法在世界各地已广泛地使用了。Howard 等人在“Catalysis Today”18(1993) 325-254 中对这些商业方
20 法和用单一碳源生成乙酰基化合物的其它方法作了详细的综述。现今，通过羰基化甲醇制备乙酸的所有商业方法都用含 VIII 族金属和碘或如碘化氢和/或碘代甲烷的含碘化合物的均相催化剂体系在液相中进行的。铑是最普通的 VIII 族金属催化剂而碘代甲烷是最普通的促进剂。这些反应在水的存在下进行以防止催化剂沉淀。美国专利
25 5, 144, 068 描述了含铱催化剂体系，该催化剂体系允许在 Rh-I 均相方法中使用少量的水。铈也是一种用于甲醇羰基化反应的活性催化剂，但是在类似条件下使用时，其反应速率通常比使用铑催化剂的反应速率低。美国专利 5, 510, 524 公开了铈的加入改善了 Ir-I 和 Rh-I

均相催化剂体系的速率和稳定性。欧洲专利申请 EP 0 752 406 A1 公开了钨、钼、铈、铈、铈、铈、铈、铈或铈改善了液相 Ir-I 催化剂体系的速率和稳定性。一般，现今用来制备乙酸的均相羰基化反应方法提供了比较高的生产率和选择性。然而，多相催化剂提供了更容易的产物分离方法、低成本的构成材料、容易的回收方法和更高速率的潜在优点。

Schultz 在美国专利 3,689,533 中描述了将载体上的铈作为多相催化剂用于在卤化物促进剂的存在下，在汽相中，醇转化为羧酸的羰基化作用。在美国专利 3,717,670 中，Schultz 描述了促进剂结合的相似载体上的铈催化剂，其中促进剂选自周期表 IB、IIIB、IVB、VB、VIB、VIII 族(目前的符号分别是：11、3、4、5、6 和 8-10)、铜系元素和铜系元素。Uhm 在美国专利 5,488,143 中描述了铈、铈土金属或过渡金属用作载体上的铈的促进剂，该载体上的铈用于卤化物促进的汽相甲醇羰基化反应。Pimblett 在美国专利 5,258,549 中公开了在碳载体上铈和铈的结合使用比独自使用一种金属时的活性更高。

除了将铈用作均相醇羰基化反应的催化剂外，Paulik 等人在美国专利 3,772,380 中描述了将在惰性载体上的铈作为催化剂在汽相中卤素促进的多相醇羰基化反应方法。欧洲专利申请 EP 0 120 631 A1 和 EP 0 461 802 A2 描述了将特别的碳用作在单一过渡金属组分羰基化反应催化剂中使用的载体。

欧洲专利申请 EP 0 759 419 A1(在上述临时申请号 60/037,186 的申请日后，1997 年 2 月 26 日公开)涉及将醇和/或其活性衍生物羰基化的方法。EP 0 759 419 A1 公开了包括第一羰基化反应器的羰基化反应的方法，其中在均相催化剂体系的存在下，将醇在液相中羰基化，将第一反应器释放出的气体与另外的醇混合并且加入含载体上的催化剂的第二反应器。在第一反应器中使用的均相催化剂体系包括卤素组分和选自铈和铈的 VIII 族金属。当 VIII 族金属是铈

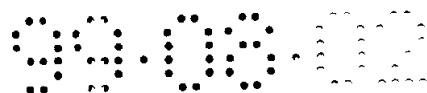


10

15

20

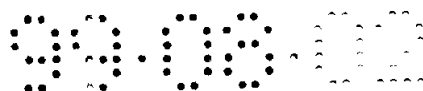
25



阴离子交换树脂可对固定液相羰基化反应中的金属有一些用途，但是通常与使用碳作为活性金属组分的载体比较时，载体上的配位体和阴离子的交换树脂的使用在醇的汽相羰基化反应中没有提供优点。

- 5 已经对活性碳上的镍用作甲醇的卤化物促进汽相羰基化反应的多相催化剂作了研究，并且当向进料混合物中加入氢时观察到速率的增加。Fujimoto 等人在“Chemistry Letters” (1987) 895-898、
“Journal of Catalysis” 133(1992) 370-382 及其中的参考文献中提供了碳上镍催化剂体系的有关文献。Liu 等人在“Ind. Eng. Chem.
10 Res, 33(1994) 488-492 中提出了锡提高了碳上镍催化剂的活性。Mueller 等人在美国专利 4,918,218 中公开了向甲醇的卤化物促进的羰基化反应使用的载体上的镍催化剂中加入钨和任选铜的步骤。一般，在相似的条件下进行，镍基催化剂所提供的反应速率比类似的铑基催化剂所提供的反应速率低。
- 15 Fujimoto 等人已经在“Catalysis Letters, 2(1989) 145-148 中公开了在碳载体上的其它单一金属在甲醇的卤化物促进的汽相羰基化反应中有限制的活性。这些金属中，锡是最活跃的。锡之后，以渐减活性顺序排列的金属为铅、锰、钼、铜、钨、铬、铈、钒、
20 硒、钨、锆和镓。这些其它的单一金属催化剂没有一种具有基于铑、钨、镍或本发明的催化剂一样的活性。

25 在没有加入卤化物促进剂的情况下用多个固体物质催化甲醇的羰基化反应已经公开。Gates 等人在“Journal of Molecular Catalysis”, 3(1977/78) 1-9 中描述了用于甲醇的液相羰基化反应的催化剂，该催化剂含有键连在与聚氯化苯硫酚结合的聚合物上的铑。现在，欧洲专利申请 EP 0 130 058 A1 中描述了使用含任选钨的硫化镍作为用于将醚、氢和一氧化碳转化成同系的酯和醇的多相催化剂。Smith 等人在欧洲专利申请 EP 0 596 632 A1 中描述了使用含铜、镍、钨、铑或钴的丝光沸石作为用于醇的无卤化物羰基化反



应的催化剂。Feitler 在美国专利 4,612,387 中描述了使用某些不含过渡金属的沸石作为用于汽相中醇及其它化合物的无卤化物羰基化反应的催化剂。Wegman 在美国专利 5,218,140 中描述了使用含铁、钌、铑、钴、铈、铈、镍、钨或铂的多氧金属取代物(polyoxometallate)阴离子在汽相中作为用于醇及其它化合物的无卤化物羰基化反应的催化剂。虽然不用卤化物促进剂的醇的羰基化反应是很理想的,但是这些无卤化物的催化剂体系所得的速率没有一种比得上用卤化物促进的催化剂体系所得的速率。

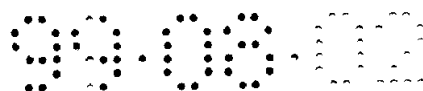
发明概述

本发明涉及在包含铈和至少一种选自在催化剂载体物质上沉积的钌、钨、钨、钨、钨、钨和铈的第二金属的催化剂存在下,将甲醇蒸汽与一氧化碳接触以制备乙酸、乙酸甲酯或其混合物的汽相方法。本发明方法在汽相中的操作与大部分现有技术中的甲醇羰基化反应不同,现有技术的甲醇羰基化反应在液相中用溶解的(均相)催化剂进行。

本发明提供制备乙酸、乙酸甲酯或其混合物的方法,该方法包括以下的步骤:

- (1) 将含甲醇、一氧化碳和选自氯、溴、碘与其化合物的卤化物的气体混合物加入羰基化反应区域,该羰基化反应区域(i)含有载体上的催化剂,该催化剂包含铈和至少一种选自在催化剂载体物质上沉积的钌、钨、钨、钨、钨、钨和铈的第二金属,(ii)保持在羰基化反应条件的温度和压力下;和
- (2) 从羰基化反应区域中回收包含乙酸、乙酸甲酯或其混合物的气体产物。

本发明新的多相方法完全是在气相中进行的,即在羰基化反应区域或反应器中存在的化合物或物质没有一种存在于流动液相中。在该模式下的操作提供了几个特别的优点。与现有的商业的液相均



相方法比较，在汽相中使用多相催化剂的操作提供了以下的一些优点：

(1) 消除了使用均相方法时将催化剂物质与得到的液体产物分开的困难且昂贵的步骤。

5 (2) 除去了向反应介质中输入大量一氧化碳所导致的速率限制，该速率限制造成了液相均相方法中可达速率的极限。消除该速率限制后就可以大大提高在气相操作方法中可达到的反应速率。

(3) 在更低压力下的操作容许在构成反应设备时使用低成本的材料。

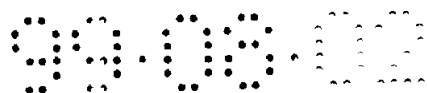
10 此外，含碘物质在汽相中具有低腐蚀性，所以可容许使用低成本的冶金。

与大部分的现有技术(在作为液体存在的反应物和/或产物的条件下进行的多相方法)比较，本发明的方法(完全在汽相中进行)消除了催化剂的溶解(从催化剂载体浸出)，而在液体组分存在的公知多相方法中操作时，该溶解经常出现。此外，在液体存在下的公知操作方法也有与向反应介质输入大量一氧化碳所产生的相同问题以及
15 与均相方法所造成的相同上限。由于本发明的方法在汽相中使用了十分活跃的催化剂连续地操作，所以在较低压力下提供了较快的速率。最后，与公知的铑催化的汽相方法(该方法代表现今所知最好的操作方法)比较时，本发明的新方法使用的催化剂更便宜还可以显示
20 出同等的速率。

本发明的描述

用于本发明方法的催化剂包含铈和选自至少一种在催化剂载体物质上沉积的钨、钼、钨、钼、铂和镍的第二金属的混合物。可以
25 使用的载体物质的例子包括碳和硅、铝、锌、锆或钛的氧化物或混合氧化物。优选的载体物质选自各种各样在市场上出售的碳、活性碳和氧化硅源。铝的氧化物或含铝氧化物的物质不太优选。

一般，催化剂是由以下步骤制备的：(1) 将铈和第二金属(或多



种金属)的可溶化合物在适合的溶剂中溶解; (2)将步骤(1)的溶液与载体物质结合; (3)缓慢地蒸发该溶剂; 和任选地(4)将步骤(3)的干燥后的催化剂在惰性气体流或真空中以高温加热。催化剂制备方法的变化是本领域技术人员熟知的并且是可用的。

5 用于制备本发明催化剂的铈的化合物或形式通常不很重要, 并且本发明的催化剂可以由任何多种的含铈化合物来制备。实际上, 含卤化物、三价氮、三价磷的有机化合物、一氧化碳、氢和 2,4-戊二酮的无数组合(单独或结合使用)的铈化合物都是在市场上出售的并且可以用于制备本发明所用的催化剂。此外, 如果铈的氧化物在
10 适当的介质中溶解, 它也是可用的。根据它们是否购得、成本和水(优选的溶剂介质)中的高溶解度, 优选铈的源是一种它的氯化物, 例如水合三氯化物和任选各种六氟铈酸盐(IV)。三氟化铈或六氟铈酸盐配合物的使用在成本、溶解度和性能的方面应是同等的。

15 同样, 用于制备本发明催化剂的第二金属的化合物或形式并不很重要, 并且本发明的催化剂可以由任何多种含钨、钼、钨、钼、铂或铱的化合物制备。含多种卤化物、乙酸盐、硝酸盐、三价氮、三价磷的有机化合物、一氧化碳、氢和 2,4-戊二酮组合(单独或结合使用)的这些元素的各种化合物都是在市场上出售的且可用于制备
20 本发明中所用的催化剂。此外, 如果这些物质的氧化物在适合的介质中溶解, 它们也是可用的。然而, 用于提供第二金属的化合物优选是水溶形式的金属。根据它们是否购得和成本, 优选的源是第二金属的各种乙酸盐、硝酸盐和卤化物。这些盐最优选的源可以取决于它的溶解度(优选是水溶解度), 所述溶解度可在所列出有用的第二组分之间改变。例如, 对于最优选的第二促进剂(钨和钼), 卤化物
25 物通常是可以购得且很易溶解。

在催化剂上存在的铈和第二组分的含量可以在宽范围内变化, 例如各金属的 0.01-10 重量百分比。然而, 优选催化剂包含各组分的 0.1-2 重量百分比。本发明中利用的第二金属组分优选是钨或钼。



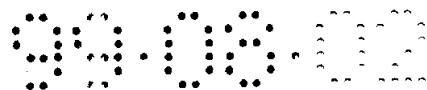
特别优选的载体上的羰基化反应催化剂包含在选自碳、活性碳和氧化硅的载体上沉积的(i)铈和钨或(ii)铈和钼，其中铈和钨各自占催化剂重量的0.1-2重量百分比。

虽然在方法中利用的甲醇通常以甲醇加入，但是它可以用产生甲醇反应物的物质的组合形式加入。这样的物质组合的例子包括(i)乙酸甲酯与水和(ii)二甲醚与水。在方法进行时，除非乙酸甲酯是所需的产物，乙酸甲酯和二甲醚都在反应器中形成，否则用水将它们回收进反应器中循环使用，之后，它们在该反应器中被用来形成乙酸。

虽然当使用甲醇时，在气体进料混合物中，水是不必要存在的，但少量水的存在对抑制乙酸甲酯和/或二甲醚的形成是理想的。使用甲醇生产乙酸时，水与甲醇的摩尔比可以是0:1-10:1，但是更优选是在0.01:1-1:1的范围内。当使用如乙酸甲酯或二甲醚的另外一种可替代的甲醇源时，水的加入量通常增至水解甲醇替换物时水的所需摩尔量。因此，当使用乙酸甲酯或二甲醚时，水与酯或醚的摩尔比在1:1-10:1的范围内，但更优选在1:1-3:1的范围内。在制备乙酸时，甲醇、甲酯和/或二甲醚的组合明显是等量的，条件是加入适量水以水解醚或酯来提供甲醇反应物。

进行所述方法生产乙酸甲酯时，不应加入任何水并且二甲醚成为优选的原料。另外，当甲醇在制备乙酸甲酯中用作原料时，必须去除水。然而，本发明方法主要应用于制备乙酸。

加入羰基化反应区域中的气体混合物也包含选自氯、溴、碘及其化合物的卤化物。优选卤化物组分选自溴、溴化合物和尤其是在羰基化反应温度和压力下为气体的碘和碘化合物。卤化物组分可以用多种形式加入，但优选的形式是烷基卤化物，尤其是甲基卤化物、卤化氢或分子卤化物，即 I_2 、 Br_2 或 Cl_2 。甲醇(或甲醇等价物)与卤化物或卤代化合物的摩尔比基本上可以改变，但一般为1:1-10,000:1，优选为5:1-1000:1。



可以将一氧化碳作为纯化一氧化碳或氢和一氧化碳的混合物加入羰基化反应区域。虽然少量的氢可对保持最佳催化剂活性有用，例如 99.5:0.5-95:5 的 CO: 氢的体积比例，但氢的存在被认为是次要的。由此可见，所有 100:0-25:75 的 CO:氢的比例看来都是有用的。然而，优选的 CO:氢的比例通常在 99:1-2:1 的范围内。

本发明的方法是在汽相中操作的，因此该方法是在高于产物混合物露点的温度，即出现凝结时的温度下实施的。然而，由于露点值是稀释作用(特别对于不可凝结的气体，如未反应的一氧化碳、氢或惰性稀释剂气体)、产物成份和压力的复杂函数，所以在温度超过产物流出物的露点的情况下，所述方法仍然可以在宽范围的温度下进行。实施时，温度通常在 100-350℃ 的范围内，150-275℃ 范围内的温度特别有用。

对于温度，有用的压力范围也受产物混合物的露点限制。然而，只要反应是在足以防止产物流出物液化的温度下进行，就可以使用宽的压力范围，例如在 0.1-100 绝对巴(bara) (10-10,000 kPa) 的压力范围下。所述方法优选在 1-50 bara (100-5,000 kPa)，更优选在 3-30 bara (300-3,000 kPa) 的压力范围下进行。

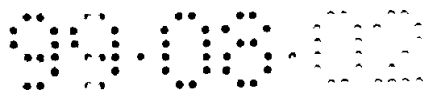
实施例

以下的实施例进一步例证了本发明的方法以及在方法中采用的催化剂。

催化剂的制备

催化剂实施例 1

将三氯化铍水合物(418.9 mg)和三氯化钪水合物(275.7 mg) 在去离子水(30 mL)中溶解。将该混合物加入装有 BET 表面积超过 800m²/g 的 12 X 40 目的活性碳颗粒(20.0g)的蒸发皿中。将所述混合物在蒸汽浴中加热且偶尔搅拌直至该混合物可以自由流动，然后将它加入



106cm 长，外直径为 25mm 的石英管中。将含此混合物的石英管放进三元件的电子管熔炉中，使所述混合物大约定位于熔炉的 61cm 长的加热区域的中心。将氮(每分钟 100 标准立方厘米)连续不断地通过催化剂床，而且用 2 小时将管子从环境温度加热至 300℃，并在 300℃下保持 2 小时，然后将管子冷却到环境温度。以此方式制备的催化剂(催化剂 I)包含 1.00 重量百分比的 Ir 和 0.49 重量百分比的 Ru 且具有 0.57g/mL 的密度。

重复以上的步骤三次：第一次，制备只含铱作为活性金属的催化剂(对比催化剂 C-I)；第二次，制备只含钌的催化剂(对比催化剂 C-II)；和第三次，用 303.5 mg (1.166 mmol) 的三氯化铈三水合物取代三氯化铱水合物以制备含铈和钌的催化剂(对比催化剂 C-III)。

催化剂实施例 2

除了用 206.7 mg (1.166 mmol) 的氯化钡取代三氯化钌水合物以外，重复实施例 1 中的步骤以制备含 1.00 重量百分比铱和 0.49 重量百分比钡且具有 0.57g/mL 密度的催化剂(催化剂 II)。

重复催化剂实施例 2 的步骤两次：第一次，制备只含钡作为活性金属的催化剂(对比催化剂 C-IV)；第二次，用 303.5 mg (1.166 mmol) 的三氯化铈三水合物取代三氯化铱水合物以制备含铈和钡的催化剂(对比催化剂 C-V)。

催化剂实施例 3

除了用 312.7 mg (1.166 mmol) 的高铈酸铵(NH_4ReO_4)取代三氯化钌水合物以外，重复实施例 1 中的步骤以制备含 1.00 重量百分比铱和 0.49 重量百分比铈且具有 0.57g/mL 密度的催化剂(催化剂 III)。

催化剂实施例 4



除了在催化剂制备时用 20 g 的硅胶(Davison Chemical Company, Baltimore, Md, Grade 57, mesh 8)取代碳以外, 重复实施例 1 中的步骤以制备在二氧化硅上含 1.00 重量百分比铈和 0.49 重量百分比钨的催化剂(催化剂 IV)。

5

催化剂实施例 5

除了用 331.06 mg (1.166 mmol 钨)的氧化钨铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{41}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 取代三氯化钨水合物以外, 重复实施例 1 中的步骤以制备在活性炭上含 1.08 重量百分比铈和 1.03 重量百分比钨的催化剂(催化剂 V)。

10

催化剂实施例 6

除了用 205.85 mg (1.166 mmol 钼)的氧化钼铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 来取代三氯化钨水合物以外, 重复实施例 1 中的步骤以制备在活性炭上含 1.05 重量百分比铈和 0.52 重量百分比钼的催化剂(催化剂 VI)。

15

对比催化剂实施例 C-6

除了用 1.153 g (4.665 mmol)乙酸铈一水合物取代三氯化钨水合物以外, 重复实施例 1 中的步骤以制备在活性炭上含 1.09 重量百分比铈和 0.29 重量百分比铈的催化剂(对比催化剂 C-VI)。

20

对比催化剂实施例 C-7

除了用 290.4 mg (1.166 mmol)乙酸铈四水合物取代三氯化钨水合物以外, 重复实施例 1 中的步骤以制备在活性炭上含 1.08 重量百分比铈和 0.33 重量百分比铈的催化剂(对比催化剂 C-VII)。

25

对比催化剂实施例 C-8

除了用 106.46 mg (1.166 mmol)氯化亚铁取代三氯化钨水合物

以外, 重复实施例 1 中的步骤以制备在活性碳上含 1.09 重量百分比铈和 0.32 重量百分比铁的催化剂(对比催化剂 C-VIII)。

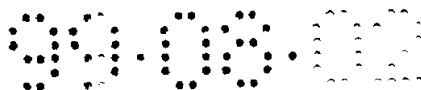
甲醇的羰基化反应

5 反应器系统由横截面直径为 6.35 mm (1/4 寸) 和长度为 800-950 mm (31.5 和 37 寸) 的管子组成, 该管子用耐盐酸镍基合金构成。管子的上部由预热区域和反应(羰基化反应)区域组成, 是通过下述方法装配的: 将 410mm 的石英毛衬垫从反应器的顶部插入作为催化剂的载体, 然后顺序加入 (1) 0.7g 的细分石英小片 (840 微米) 的床,
10 (2) 0.5 g 的任一上述实施例制备的催化剂及 (3) 另外 6 g 的细分石英小片。管子的顶部与引进液体和气体进料的进口多支管连接。

 上述 6 g 的细分石英小片作为热交换表面以汽化液体进料。需要注意不可以让任何液体进料在任何情况下, 包括装配、启动、操作和停止时与催化剂床接触。管子的余下的下部管段(产物回收部分)
15 用漩涡冷却器组成, 该管段是基于采用的管子的初始长度变化, 并且在操作期间将其保持在约 0-5°C。

 本发明用 Brooks 流动控制器加入气体并用了高性能液相色谱泵加入液体。用在 0-5°C 下操作的漩涡冷却器冷凝离开反应区域的气体产物。产物存储器是放置在反应器系统下流的容器。在反应器的出口侧使用更改的研究 (Research) 控制阀保持压力, 并且在反应系统的外面用加热带保持反应部分的温度。
20

 将反应器保持在 240°C 的温度和 17.2 bara (250 psia; 1,720 kPa) 的压力下时开始向反应器中加入氢和一氧化碳。将氢的流速设定为每分钟 25 标准立方厘米 (cc/min) 并将一氧化碳的流速设定为
25 100cc/min。将反应部分在这些条件下保持 1 小时或保持至温度和压力稳定后(无论如何保持较长时间)。然后, 启动高压液相色谱泵, 以每小时 10-12g 的速率加入由 70 重量百分比的甲醇和 30 重量百分比的碘代甲烷组成的混合物。使用气体色谱法技术定期收集和分析



液体产物的样品。

羧基化反应实施例 1

5 表 I 中列出了在使用催化剂 I 的上述步骤期间定期取出的样品成分和重量，其中“时间”是由甲醇开始加入后到取出个别样品时的总羧基化反应操作时间(以小时计)。在“MeI”(碘代甲烷)、“MeOAc”(乙酸甲酯)、“MeOH”(甲醇)和“HOAc”(乙酸)下面列出的数值是这些化合物在样品中存在的重量百分比。各样品的重量都以克计算。

10

表 I						
样品号	时间	MeI	MeOAc	MeOH	HOAc	样品重量
1	3	22.11	26.97	28.03	5.57	33.5
2	5.5	22.34	27.58	27.74	6.45	33.3
3	7.5	21.86	28.89	27.31	6.93	20.1
4	10	23.0	31.22	24.65	8.0	33.5
5	13	22.74	31.08	22.56	9.18	52.7
6	15.5	21.71	28.83	26.18	7.27	31.1
7	19	22.48	31.66	24.29	8.61	42.7
8	22	21.6	35.2	12.44	14.57	34.9
9	25.5	22.36	36.13	13.59	13.51	45.5
10	27	21.12	39.93	14.85	12.89	18.6

15 表 II 中列出了基于采用催化剂 I 的上述实验的乙酰基生产率，其中样品号和时间与表 I 的数值相对应。“产生的乙酰基”是乙酸甲酯和乙酸在每段增加的时期内产生的量(毫摩尔)，该量用下式计算：

$$\text{样品重量} \times 10 \times \frac{\text{MeOAc}(\text{wt.}\%)}{74} + \frac{\text{AcOH}(\text{wt.}\%)}{60}$$

“生产率”是在每段增加时期(增加时期)，即对各样品取样之间的时期内每小时每公升催化剂体积所产生乙酰基的摩尔数。用于确定每小时每公升催化剂体积所产生乙酰基的摩尔值的公式为：



$$\frac{\text{所产生的乙酰基}}{0.5 \times \text{时间增加}} \times 0.57$$

其中 0.5 是所用催化剂的克数, 0.57 是以 g/mL 计的催化剂密度。

表 II

样品号	时间	所生产的乙酰基	生产率
1	3	153.2	58.2
2	5.5	159.9	72.9
3	7.5	101.7	58.0
4	10	186.0	84.8
5	13	302.0	114.7
6	15.5	158.8	72.4
7	19	244.0	79.5
8	22	250.8	95.3
9	25.5	324.6	105.7
10	27	140.4	106.7

5 重复进行以上催化剂的制备方法和羧基化反应的步骤证明了反应速率继续明显地在 3-8 小时期内增加(诱导期)。诱导期后, 用 4 个分别进行的羧基化反应实验所得的乙酰基平均生产率为 90 摩尔/L-小时。在本申请中描述的羧基化反应实验的乙酰基平均生产率在诱导期后为 94 摩尔/L-小时。

10

羧基化反应实施例 2-6 和对比羧基化反应实施例 C-1 - C-9

根据上述的步骤在甲醇的羧基化反应中采用催化剂 II-VI 和对比催化剂 C-I - C-IX。催化剂 II-VI 和对比催化剂 C-I - C-IX 的每一种所提供的生产率, 即每小时每公升催化剂体积所产生的乙酰基的摩尔数在表 III 中列出。

15

表 III

<u>羰基化反应实施例</u>	<u>催化剂</u>	<u>生产率</u>
C-1	C-I	52
C-2	C-II	20
C-3	C-III	34
2	II	86
C-4	C-IV	2
C-5	C-V	61
3	III	82
4	IV	81
5	V	93
6	VI	123
C-6	C-VI	4
C-7	C-VII	40
C-8	C-VIII	3