

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 02808458.6

[51] Int. Cl.

B01J 23/62 (2006.01)

C07C 51/12 (2006.01)

C07C 67/36 (2006.01)

C07C 67/37 (2006.01)

C07C 53/08 (2006.01)

C07C 69/14 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 12 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1289189C

[22] 申请日 2002.6.14 [21] 申请号 02808458.6

[30] 优先权

[32] 2001.6.19 [33] US [31] 09/884,775

[86] 国际申请 PCT/US2002/018957 2002.6.14

[87] 国际公布 WO2002/102506 英 2002.12.27

[85] 进入国家阶段日期 2003.10.17

[73] 专利权人 伊斯曼化学公司

地址 美国田纳西州

[72] 发明人 J·R·策勒 A·H·辛莱顿

G·C·图斯丁 D·L·卡弗

审查员 许 俊

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 王其灏

权利要求书 1 页 说明书 13 页

[54] 发明名称

用于低级烷醇羰基化的锡促进的铂催化剂

[57] 摘要

适合以蒸气相羰基化方法从反应剂生产酯类和羧酸的羰基化催化剂, 所述的反应剂包括低级烷醇、产生低级烷醇的组合物例如醇类的醚和酯衍生物、以及它们的混合物, 所述的催化剂包括固态成分和气态的卤化物促进剂成分, 固态成分包含与固态催化剂载体材料结合的催化有效量的铂和锡。

1. 一种适合以蒸气相羰基化方法、从包括低级烷醇、产生低级烷醇的组合物和它们的混合物的反应剂，生产酯类和羧酸的固态羰基化催化剂，所述的催化剂包括固态成分和催化有效量的气态成分，前者包括与固态催化剂载体材料结合的各个作为金属 0.01 重量%—10 重量%的铂和锡成分，后者包括卤化物促进剂，其中金属的重量%以固体负载成分的总重量为基准。

2. 根据权利要求 1 的固态羰基化催化剂，其中所述的固态载体是碳。

3. 权利要求 2 的固态羰基化催化剂，其中所述的碳载体是活性炭。

4. 权利要求 1 的固态羰基化催化剂，其中所述的催化剂包括作为金属 0.1 重量%—2 重量%的所述铂成分和作为金属 0.1 重量%—5 重量%的所述锡成分。

5. 权利要求 1 的固态羰基化催化剂，其中所述的卤化物促进剂选自 I_2 、 Br_2 、 Cl_2 、卤化氢、气态的氢碘酸、最高达 12 个碳原子的烷基卤和芳基卤、以及它们的混合物。

6. 权利要求 5 的固态羰基化催化剂，其中所述的卤化物促进剂，选自碘化氢、甲基碘、乙基碘、1-碘丙烷、2-碘丁烷、1-碘丁烷、溴化氢、甲基溴、乙基溴、苄基碘、和它们的混合物。

7. 权利要求 1 的固态羰基化催化剂，其中所述的铂成分，选自氯化铂、氧化铂、和它们的混合物。

8. 权利要求 7 的固态羰基化催化剂，其中所述的氯化铂，选自氯铂酸；二氯二氯铂；二氯双（三苯基膦）铂；二氯（1,5-环辛二烯）铂；二氯双（苕腈）铂；二氢六氯铂酸盐；和它们的混合物。

9. 权利要求 7 的固态羰基化催化剂，其中所述的锡成分，选自氯化锡（II）；烷基羧酸盐，其中至少一个碳原子与锡键合，所述的烷基具有 1—10 个碳原子；芳基羧酸盐，其中至少一个碳原子与锡键合，所述的芳基具有 6—24 个碳原子；草酸锡（II）；和它们的混合物。

10. 权利要求 7 的固态羰基化催化剂，其中所述的锡成分，选自氯化锡（II）；草酸锡（II）；和它们的混合物。

11. 权利要求 1 的固态羰基化催化剂，其中所述的反应剂是甲醇。

用于低级烷醇羰基化的锡促进的铂催化剂

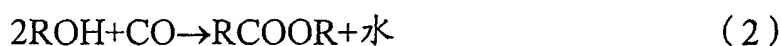
技术领域

本发明涉及羰基化催化剂，具体而言，涉及蒸气相羰基化催化剂，该催化剂包含与固态载体材料结合的铂和锡。更具体而言，本发明涉及具有固相成分的蒸气相羰基化催化剂，其中包括与固态载体材料结合的铂和锡，以及至少一种气态的卤化物促进剂成分。这种羰基化催化剂特别适合从甲醇、二甲醚、甲基酯、以及酯-醇混合物生产乙酸、乙酸甲酯、和它们的混合物。

技术背景

将乙酸和乙酸甲酯等低级羧酸和酯类称作工业化学试剂已有许多年了。在制造多种中间体和最终产品时都使用乙酸。例如，乙酸乙烯酯是一种重要的衍生物，可用它作为多种聚合物的单体或共单体。在生产对苯二酸时，乙酸本身被用作溶剂，在容器工业中，特别是在制造 PET 饮料容器的过程中，也广泛使用乙酸。

就甲醇等低级烷醇和醚类的羰基化，生产它们相应的羧酸和酯类而言，在应用金属催化剂方面，有值得重视的研究活动。如下面的方程 1—3 所示：



甲醇的羰基化是众所周知的反应，一般是在液相中采用催化剂进行的。Howard 等人在今天的催化 (*Catalysis Today*), 18, 325—354 (1993) 中，对从单一碳源制备乙酰基的这些商业方法和其它方法做了全面的评述。采用甲醇制备乙酸的液相羰基化反应，一般是采用均相催化剂体系进行的，该均相催化剂体系包括 VIII 族金属和卤素成分，例如碘或溴，或包含碘或溴的化合物，例如碘化氢、溴化氢、甲基碘、或甲基溴。铑是最常见的 VIII 族金属催化剂，甲基碘是最常见的促进剂。这些反应是在水存在下进行的，以防催化剂沉淀。

最近开发的这些方法与经典的羰基化方法相比，具有明显的改进，从前在经典的羰基化方法中，是在磷酸、磷酸盐、活性炭、重金属盐、和羰基金属例如羰基钴、羰基铁、和羰基镍等催化剂体系存在下，使这些给料羰

基化的。所有这些从前已知的方法，都需要使用极高的一氧化碳分压。它们还有一些缺点，要获得相当高的反应速率和转化率，需要较高的催化剂浓度、较长的反应时间、和较高的温度。这导致需要较大和费用较高的加工设备，以及较高的制造成本。

均相羰基化方法的缺点在于，产品与催化剂溶液的分离需要增加步骤，所以催化剂总会有一些处理损失。催化剂中金属的损失是由于几个因素引起的，例如活性金属电镀到管道和加工设备上，因而使用于羰基化的金属不活泼，且由于催化剂与产品分离不完全而引起损失。这些金属成分的损失价值很高，因为金属本身非常昂贵。

Schultz 在 US-3,689,533 中，公开了利用负载铑的催化剂，在蒸气相反应中进行醇类羰基化，制备羧酸。Schultz 还公开了存在的卤化物促进剂。

Schultz 在 US-3,717,670 中，叙述了类似的负载铑的催化剂与选自周期表 I B、IIIB、IVB、VB、VIB、VIIIB 族镧系和铜系元素的促进剂组合。

Uhm 在 US-5,488,143 中，叙述了应用碱金属、碱土金属、或过渡金属，作为负载铑的促进剂，进行卤化物促进的蒸气相甲醇羰基化反应。Pimblett 在 US-5,258,549 中提到铑和镍在碳载体上的组合比这二种金属本身都活泼。

除了采用铑作为均相醇羰基化的催化剂以外，Paulik 等人在 US-3,772,380 中还叙述了应用在惰性载体上的铑作为在蒸气相中卤素促进的非均相醇羰基化过程的催化剂。

欧洲专利申请 EP 0 759 419 A1 与醇和/或其活性衍生物的羰基化方法有关。EP 0 759 419 A1 公开一种羰基化方法，其中包括第一个羰基化反应器，在该反应器中在均相催化剂体系存在下在液相中使醇羰基化，然后将从这第一个反应器中排出的气体与另一些醇混合，加入包含负载的催化剂的第二个反应器中。在第一个反应器中使用的均相催化剂体系，包括卤素成分和选自铑和铑的 VIII 族金属。当 VIII 族金属是铑时，均相催化剂体系还可以包含任选的共促进剂，它们选自钌、钨、钼、钨、汞、锌、镉、和镓。在第二个反应器中采用的被负载的催化剂，包括在碳载体上的 VIII 族金属和任选的金属促进剂，VIII 族金属选自铑、铑、和镍。任选的金属促进剂可以是铁、镍、锂、和钴。在第二个羰基化反应器区域内的条件，使第二个反应器中存在混合的蒸气和液相。液相成分在第二个反应器中的存在，不可避免地导致从负载的催化剂中浸出活性金属，这又会造成催化剂活性的明显降低，和产生活性催化剂成分的更换费用。

该文献包括在卤化物促进剂存在下，在 1 bar 压力下应用包含铈的沸石作为蒸气相醇羰基化催化剂的几份报告。Maneck 等人在今天的催化, 3, 421—429 (1988) 中，介绍了有关这类催化剂的主要文献。Gelin 等人在理论和应用化学 (*Pure & Appl. Chem.*), 60 卷, 第 8 期, 1315—1320 (1988) 中，提供了在卤化物促进剂存在下，应用在沸石中包含的铈和铈作为甲醛蒸气相羰基化催化剂的实例。Krzywicki 等人在分子催化杂志 (*Journal of Molecular Catalysis*), 6, 431—440 (1979) 中，叙述了在卤化物促进的甲醇蒸气相羰基化方法中，应用二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、和二氧化钛作为铈的载体，但这些载体一般不如碳有效。Luft 等人在 US-4,776,987 和有关的公开内容中，叙述了应用以化学方法固定在各种载体上的螯合配位体，作为将 VIII 族金属固定在非均相催化剂上的方法，对醚类或酯类进行卤化物促进的蒸气相羰基化，生产羧酸酐。

Evans 等人在 US-5,185,462 中，叙述了卤化物促进的蒸气相甲醇羰基化的非均相催化剂，该催化剂是基于固定到固定在氧化物载体上的氮和磷上的贵金属。

Panster 等人在 US-4,845,163 中，叙述了应用包含铈的有机聚硅氧烷-铵化合物作为卤化物促进的醇类液相羰基化的非均相催化剂。

Drago 等人在 US-4,417,077 中，叙述了应用阴离子交换树脂与一种阴离子形式的过渡金属结合，作为许多羰基化反应的催化剂，其中包括卤化物促进的甲醇羰基化在内。虽然在液相羰基化反应中，被负载的配位体和阴离子交换树脂对使金属固定不动有些用处，但与应用碳作为活性金属成分的载体相比，在醇类蒸气相羰基化过程中，应用被负载的配位体和阴离子交换树脂一般没有优点。此外，这些催化剂在提高的温度下一般是不稳定的，这使它们不适合蒸气相加工。

已经研究了在活性炭上的镍作为卤化物促进的甲醇蒸气相羰基化的非均相催化剂。Fujimoto 等人在化学通信 (*Chemistry Letters*), 895—898 (1987) 中，提供了与碳负载镍的催化剂体系有关的文献。此外，Fujimoto 等人在催化杂志 (*Journal of Catalysis*), 133, 370—382 (1992) 中注意到，当在给料混合物中加入氢时，会提高反应速率。Liu 等人在工业与工程化学研究 (*Ind. Eng. Chem. Res.*) 33, 488—492 (1994) 中报道，锡提高了碳负载镍的催化剂的活性。Mueller 等人在 US-4,918,218 中公开，在负载的镍催化剂中加入钨和任选的铜进行卤化物促进的甲醇羰基化。当在相似的条件操作时，

镍基催化剂提供的反应速率，一般低于类似的铑基催化剂提供的反应速率。

Fujimoto 等人在 *催化通信 (Catalysis Letters)*, 2, 145—148 (1989) 中，报道了碳负载的其它单一金属在卤化物促进的甲醇蒸气相羰基化中具有有限的活性。这些金属中最活泼的是 Sn。按照活性递降的顺序，在 Sn 之后是 Pb、Mn、Mo、Cu、Cd、Cr、Re、V、Se、W、Ge、和 Ga。在这些其它单一金属催化剂中，没有一种催化剂与基于 Rh、Ir、Ni 的催化剂或与本发明的催化剂的活性几乎相同。

Yagita 和 Fujimoto 在 *分子催化杂志 (Journal of Molecular Catalysis)*, 69, 191—197 (1991) 中，考察了活性炭在负载金属催化剂时的作用，并观测到按亲和力顺序，活性炭负载的VIII族金属的羰基化活性，在金属和卤素之间。

Feitler 在 US-4,612,387 中，叙述了应用不包含过渡金属的某些沸石作为醇和其它化合物在蒸气相中无卤化物羰基化的催化剂。

US-5,218,140 叙述了在惰性载体上负载的能交换金属离子的杂多酸存在下，使醇类和醚类与一氧化碳羰基化，将醇类和醚类转化成羧酸和酯类的蒸气相方法。在反应中使用的催化剂包括多金属氧酸盐阴离子，其中 V (a) 族金属或 VI (a) 族金属，与至少一种VIII族的阳离子例如 Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、或 Pt 络合，作为醇类和其它化合物在蒸气相中无卤化物羰基化的催化剂。

按照本发明，为反应剂非均相蒸气相羰基化生产酯类和羧酸，提供固体负载的铂和锡催化剂，反应剂包括低级烷醇、醇类的醚和酯衍生物、以及酯-醇混合物。令人意外的是，在与包含铂——是唯一的活性金属——的催化剂比较时，铂和锡催化剂证明，它们使反应速率显著提高。

本发明的公开内容

简单地说，本发明提供适合低级烷醇、产生低级烷醇的组合物例如醇类的醚和酯衍生物、以及它们的混合物蒸气相羰基化生产酯类和羧酸的催化剂。该催化剂包括第一种成分和气态成分，前者包括与固态载体材料结合的铂和/或铂盐和锡和/或锡盐，后者包括卤化物促进剂。这里所用的术语“与...结合”，包括能使铂金属和/或其盐和锡金属和/或其盐在固态载体上或固态载体中存在的任何方法。可以使铂和锡金属或它们相应的盐类与固态载体结合的非限制性实例，包括依次采用包含铂的溶液和包含锡的溶液浸渍、浸泡、喷洒、和涂覆载体，或采用包含铂和锡的混合物的溶液浸渍、

浸泡、喷洒、和涂覆载体。

本发明的目的是提供适合在蒸气相羰基化方法中使用的催化剂。本发明的另一个目的，是提供含有与固态载体材料结合的铂或铂盐和锡或锡盐，以及气态卤化物促进剂成分的蒸气相羰基化催化剂。

对本领域的技术人员而言，根据所附的详细说明，本发明的这些目的和其它目的以及优点是显而易见的。

实施本发明的方法

本发明的催化剂特别适合使低级烷醇、产生低级烷醇的组合物例如醇类的醚和酯衍生物、以及它们的混合物在蒸气相羰基化过程中反应，连续生产羧酸和酯类。按照本发明，催化剂具有固态成分和气态卤化物促进剂成分，固态成分包括与固态载体材料结合的铂和/或铂盐和锡和/或锡盐。要求载体材料对羰基化反应是惰性的。在优选的实施方案中，该催化剂特别适合蒸气相羰基化，从甲醇及其衍生物生产乙酸、乙酸甲酯、和它们的混合物。要求蒸气相羰基化方法在反应剂和产品的露点温度即发生冷凝的温度以上操作。然而，由于露点是稀释程度（尤其是对不能冷凝的气体而言，例如未反应的一氧化碳、氢、或惰性稀释剂气体）、产品组成、和压力的复杂函数，所以该方法仍可以在很宽的温度范围内操作，条件是温度超过反应剂和产品的露点。在实践中，该方法一般要求温度为约 100℃—约 500℃，优选温度约 100℃—约 350℃，特别有效的温度为约 150℃—275℃。

如同温度一样，有效的压力范围也受产品混合物露点的限制。条件是在足以防止反应剂和产品液化的温度下进行反应，可以采用很宽的压力范围，例如绝对压力为约 0.1—100 bar。该方法优选在绝对压力约 1—50 bar 下进行，最优选压力为约 3—30 bara。

就采用本发明的催化剂进行羰基化而言，适宜的原料即反应剂，包括低级烷醇、产生低级烷醇的组合物例如醇类的醚和酯衍生物、以及它们的混合物。反应剂的非限制性实例包括醇类和醚类，其中脂肪碳原子直接与化合物中醇的羟基的氧原子或化合物中醚氧的氧原子键合，也可以包括芳香族部分。原料优选是一种或多种具有 1—10 个碳原子，优选具有 1—6 个碳原子的低级烷醇，具有 2—6 个碳原子的多元烷醇（alkane polyols），具有 3—20 个碳原子的烷基亚烷基聚醚，和具有 3—10 个碳原子的烷氧基链烷醇。最优选的反应剂是甲醇。虽然在该方法中优选使用甲醇并通常以甲醇的形式加料，但也可以以能产生甲醇的材料混合物的形式加料。这些材料混合

物的实例包括 (i) 乙酸甲酯和水, 和 (ii) 二甲醚和水。在该方法的操作中, 在反应器内生成乙酸甲酯和二甲醚, 如果乙酸甲酯不是需要的产品, 就将它们与水一起返回到反应器中, 然后在反应器中消耗它们生成乙酸。因此, 本领域的技术人员会进一步认识到, 可以利用本发明的催化剂从酯类给料生产羧酸。

虽然在采用甲醇时, 水在气态给料混合物中的存在是不必要的, 但希望有一些水存在来抑制乙酸甲酯和/或二甲醚的生成。当采用甲醇生产乙酸时, 水与甲醇的 mol 比例可为 0:1—10:1。但优选 0.01:1—1:1。当采用乙酸甲酯或二甲醚等另一种甲醇来源时, 加入的水量通常增加到另一种甲醇来源水解所需水的 mol 数量。因此当采用乙酸甲酯或二甲醚时, 水与酯或醚的 mol 比例为 1:1—10:1。但优选 1:1—3:1。在制备乙酸时, 显然甲醇、甲基酯、和/或二甲醚的混合物是等价的, 条件是加入适量的水使醚或酯水解, 提供甲醇反应剂。

当甲基酯、乙酸甲酯是所需的产品时, 不应在羧基化过程中加入任何水, 二甲醚是优选的原料。当在制备乙酸甲酯的过程中采用甲醇作为原料时, 必须除掉水。然而, 本发明方法的主要应用是生产乙酸。

在蒸气相羧基化方法的实践中, 使反应剂以蒸气相的形式与本发明催化剂的蒸气相卤化物促进剂成分一道, 通过本发明催化剂的固相成分或在本发明催化剂的固相成分上通过。催化剂的固相成分包括与基本上惰性的固态载体材料结合的铂和锡。

制备催化剂使用的铂的形式, 一般不是关键性的。催化剂的固相成分可以由多种包含铂的化合物制备, 铂的形式可以是卤代矿物酸 (mineral acid halide) 盐, 例如氯铂酸盐; 三价氮化合物, 例如二氯二氨铂; 三价磷的有机化合物, 例如二氯双(三苯基磷)铂; 烯烃, 例如二氯(1,5-环辛二烯)铂; 和腈类, 例如二氯双(苄腈)铂, 如果铂的氧化物能够单独或以混合物的形式溶解在适宜的介质中, 还可以使用铂的氧化物。优选的铂源是铂的氯化物来源, 例如任一种六氯铂(IV)酸盐(hexachloroplatinate(IV)), 或二氯化铂在 HCl 水溶液或氨水中的溶液。

在载体上的金属铂量, 以固体负载的催化剂的总重量为基准计算, 可以为约 0.01 wt%—约 10 wt%, 优选约 0.1 wt%—约 2 wt%的铂。

制备催化剂采用的锡的形式不是关键性的。催化剂的固相成分可以由多种包含锡的化合物制备。适宜的锡化合物包括锡的卤化物, 例如氯化锡

(II); 烷基羧酸盐和芳基羧酸盐, 其中烷基具有 1—10 个碳原子, 芳基具有 6—24 个碳原子, 其中至少一个碳原子与锡的部分键合; 锡的氧化物, 例如草酸锡 (II); 和这些含锡化合物的混合物。在本发明中使用的锡材料的优选来源, 是优选溶解在 HCl 水溶液中的氯化锡 (II) 和草酸锡 (II), 这是根据它们的可获得性、价格、较低的毒性、和在水 (优选的溶剂介质) 中的高溶解度。

在载体上的金属锡含量, 可以在很宽的范围内变化, 例如以固体负载的催化剂的总重量为基准计算, 为约 0.01—10 wt% 的锡。然而, 锡在催化剂中的优选含量为约 0.1—5 wt% 的锡。

本发明的另一个优点在于, 当与其它活性催化剂例如 Ir 和 Rh 比较时, 铂和锡是不易挥发和不易溶解的, 因此在进行羰基化的过程中, 不可能从催化剂载体上脱离。令人意外的是, 在不存在铑的情况下, 铂和锡的结合证明了它们对低级烷醇、醇类的醚衍生物、醇类的酯衍生物、和酯-醇混合物蒸气相羰基化生产酯类和羧酸的催化活性。

对铂和锡起载体作用的适宜的固态载体, 由多孔的固体组成, 其尺寸可以在固定床或流化床反应器中使用。典型载体材料的尺寸为每英寸约 400 目—约 1/2 英寸。优选载体是碳, 其中包括具有高表面积 of 活性炭在内。活性炭在本领域是众所周知的, 可以从密度为约 0.03 g/cm^3 —约 2.25 g/cm^3 的煤或泥煤获得。碳的表面积可为约 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ —约 $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ 。按照本发明, 可以使用的其它固态载体材料, 包括浮石、氧化铝、二氧化硅、二氧化硅-氧化铝、氧化镁、硅藻土、铝土矿、二氧化钛、二氧化锆、粘土、硅酸镁、碳化硅、沸石、和陶瓷。在反应器中配置的固态载体的形状不是特别重要的, 可以是规则的或不规则的, 其中包括压出物、棒、球、和碎片等。

通过将金属或它们相应的盐类溶解在适宜的溶剂中, 和使溶解的铂和锡与固态载体材料接触, 可以使铂和锡与固态载体结合。然后蒸发溶剂, 使至少一部分铂和锡与固态载体结合。干燥温度可以为约 100°C —约 600°C , 保持约 1 s 以上。本领域的技术人员会理解, 干燥时间取决于温度、湿度、和溶剂。较低的温度一般需要较长的加热时间, 以便从固态载体中有效地蒸发溶剂。制备催化剂固态成分的方法, 还任选包括在惰性气体流中加热固体负载的铂和锡的步骤。适宜惰性气体的非限制性实例, 包括氮、氩、和氦。

采用另一种方案, 通过依次使每一种金属与载体材料结合的方法, 可以

使铂和锡与固态载体结合。例如采用适宜的溶剂溶解铂或包含铂的盐。然后使溶解金属的溶液与载体材料接触。然后蒸发溶剂，使至少一部分铂与固态载体材料结合。其次按照使铂与固态载体结合所述的相似的方法，使锡或含锡的盐与载体材料结合。因此，人们会理解，只要按照上述方法的多个步骤，就可以使相应铂和锡金属或包含金属的化合物的多个层与载体结合。

催化剂体系还包括选自氯、溴、和碘的化合物的气态卤化物促进剂。优选气态的卤化物选自溴、和碘的化合物，它们在蒸气相羰基化的温度和压力条件下是气态的。适宜的卤化物包括卤化氢，例如碘化氢和气态的氢碘酸；最高达 12 个碳原子的烷基卤和芳基卤，例如甲基碘、乙基碘、1-碘丙烷、2-碘丁烷、1-碘丁烷、甲基溴、乙基溴、苄基碘、和它们的混合物。希望卤化物是卤化氢或具有高达 6 个碳原子的烷基卤。优选的卤化物的非限制性实例，包括碘化氢、甲基碘、溴化氢、甲基溴、和它们的混合物。卤化物也可以是分子卤，例如 I_2 、 Br_2 、 Cl_2 。

甲醇或甲醇等价物与为了进行有效的羰基化而存在的卤化物的 mol 比例，为约 1:1—10,000:1，优选为约 5:1—1000:1。

在本发明的优选方面，可以采用本发明的蒸气相羰基化催化剂生产乙酸、乙酸甲酯、或它们的混合物。该方法包括使包括甲醇和一氧化碳的气体混合物在羰基化区域与催化剂体系接触，和从羰基化区域回收气态产品的步骤。该催化剂体系包括固相成分和蒸气相成分，前者包括附着在碳载体上的铂和锡，后者包括至少一种上述的卤化物促进剂。

可以以纯化的一氧化碳或以氢和一氧化碳混合物的形式，将一氧化碳加到羰基化区域。虽然氢不是反应化学计量的一部分，但氢在维持最佳催化剂活性方面是有效的。一氧化碳与氢的优选比例，一般为约 99:1—约 2:1。氢的比例更高是有效的。

通过下面具体的实施例更详细地说明本发明。应当理解，这些实施例是说明性的实施方案，因此并未规定它们是本发明的限制，反而应将它们理解为全部都在所附权利要求的范围和内容以内。

实施例

催化剂 1

在制备催化剂时，将测定为 39.23% (1.17 mmol Pt) 的 579 mg 二氢六氯铂酸盐 (dihydrogen hexachloroplatinate) 溶解在 30 ml 蒸馏水中。将该溶

液加到装在蒸发盘中的 20.0 g 12×40 目的活性炭颗粒中。活性炭颗粒的 BET 表面积超过 800 m²/g。该混合物采用蒸汽浴加热，连续搅拌，直到载体颗粒能自由流动为止。然后将浸渍的催化剂转移到长 106 cm，外径 25 mm 的石英管中，然后将石英管放在三单元（three element）管式电炉中，使混合物大致位于电炉 61 cm 长加热区域的中央。使氮以每分钟 100 标准立方厘米的速率连续通过催化剂床。在 2 h 内将该管从环境温度加热到 300℃，在 300℃下保持 2 h，然后冷却到环境温度。

然后将溶解在 10 ml 11.6 M HCl 和 20 ml 蒸馏水的混合物中的 0.263 g (1.17 mmol) 氯化锡（II）二水合物的溶液，加到上面制备的催化剂中。该催化剂混合物再采用蒸汽浴加热，连续搅拌，直到颗粒能自由流动为止。然后将浸渍的催化剂转移到长 106 cm，外径 25 mm 的石英管中。将装混合物的石英管放在三单元管式电炉中，使混合物大致位于电炉 61 cm 长加热区域的中央。使氮以每分钟 100 标准立方厘米的速率连续通过催化剂床。在 2 h 内将该管从环境温度加热到 300℃，在 300℃下保持 2 h，然后冷却到环境温度。

按照本发明，这种固体负载的催化剂（催化剂 I）包含 1.09% 的 Pt, 0.66% 的 Sn，密度为 0.57 g/ml。

催化剂对比比例 I

在制备只包含活性金属铂的对比催化剂时，将测定 Pt 为 40% (1.17 mmol Pt) 的 569 mg 二氢六氯铂酸盐，溶解在 30 ml 蒸馏水中。将该溶液加到装在蒸发盘中的 20.0 g 12×40 目的活性炭颗粒中。活性炭颗粒的 BET 表面积超过 800 m²/g。该混合物采用蒸汽浴加热，连续搅拌，直到载体颗粒能自由流动为止。然后将浸渍的催化剂转移到长 106 cm，外径 25 mm 的石英管中。然后将石英管放在三单元管式电炉中，使混合物大致位于电炉 61 cm 长加热区域的中央。使氮以每分钟 100 标准立方厘米的速率连续通过催化剂床。在 2 h 内将该管从环境温度加热到 300℃，在 300℃下保持 2 h，然后冷却到环境温度。

该催化剂（对比催化剂 C-1）包含 1.10% 的 Pt，密度为 0.57 g/ml。

催化剂对比比例 II

将 0.29 g 镍的乙酸盐四水合物 (1.17 mmol) 和 0.263 g (1.17 mmol) 氯化锡（II）二水合物，溶解在由 20 ml 蒸馏水和 10 ml 11.6 M HCl 组成的溶液中，制备第二种对比催化剂。然后将该溶液加到装在蒸发盘中的 20.0 g

12×40 目的活性炭颗粒中。活性炭颗粒的 BET 表面积超过 800 m²/g。然后将浸渍的催化剂转移到长 106 cm, 外径 25 mm 的石英管中。然后将石英管放在三单元管式电炉中, 使混合物大致位于电炉 61 cm 长加热区域的中央。使氮以每分钟 100 标准立方厘米的速率连续通过催化剂床。在 2 h 内将该管从环境温度加热到 300℃, 在 300℃下保持 2 h, 然后冷却到环境温度。

该催化剂(对比催化剂 C-II)包含 0.33% 的 Ni, 0.67% 的 Sn, 密度为 0.57 g/ml。

催化剂对比比例 III

将 0.207 g (1.17 mmol) 氯化钯溶解在 10 ml 11.6 M HCl 中, 制备第三种对比催化剂。在一个单独的容器中, 将 0.263 g 氯化锡(II)二水合物溶解在 10 ml 11.6 M HCl 中。将这两种溶液合并, 混合到均匀为止, 用 10 ml 蒸馏水稀释溶解钯和锡的溶液。然后将该溶液加到装在蒸发盘中的 20.0 g 12×40 目的活性炭颗粒中。活性炭颗粒的 BET 表面积超过 800 m²/g。然后采用上述的方法干燥浸渍的活性炭颗粒。

该催化剂(对比催化剂 C-III)包含 0.61% 的 Pd, 0.68% 的 Sn, 密度为 0.57 g/ml。

催化剂对比比例 IV

采用上面在催化剂对比比例 I 中制备铂催化剂所述的方法, 制备第四种对比催化剂, 所不同的是, 采用 418 mg (1.17 mmol) 三氯化铱水合物代替二氯六氯铂酸盐。该催化剂(对比催化剂 C-IV)包含 1.10% 的 Ir。

甲醇的羰基化

反应器系统由 Hastelloy C 合金制成的 800—950 mm (31.5 和 37 in), 直径 6.35 mm (1/4 in) 的管道部分组成。管道的上部构成预热器和反应(羰基化)区域。这些区域是插入下列材料组装的: 石英棉填料, 距反应器顶部 410 mm, 起催化剂载体的作用, 接着依次是(1) 0.7 g 细石英屑(840 μm)床; (2) 0.5 g 按前述实施例中所述方法制备的一种催化剂; 和(3) 另一层 6 g 细石英屑。管的顶部固定在用于加入液体和气体给料的入口集流腔上。

6 g 细石英屑起热交换表面的作用, 使液体给料气化。小心在包括组装、启动、操作、和关闭在内的任何时候, 都不使任何液体给料与催化剂床发生接触。其余的下部管道长度(产品回收部分)由涡流冷却器组成, 涡流冷却器长度的变化, 取决于所用管道原来的长度, 在操作过程中涡流冷却器保持在约 0—5℃。

采用 Brooks 流量控制器加入气体, 采用高性能的液体色谱泵加入液体。采用在 0—5℃ 下操作的涡流冷却器冷凝离开反应区域的气态产品。产品储槽是位于反应器系统下游的槽子。在反应器系统的出口侧, 采用改进的 Research 控制阀维持压力, 采用在反应系统外侧的加热带 (heating tape) 维持反应部分的温度。

在维持反应器温度 240℃ 和压力 17.2 bara (250 psia) 时, 开始将氢和一氧化碳加入反应器中。将氢的流量调节到 25 标准 cc/min, 将一氧化碳流量调节到 100 cc/min。使反应器部分在这些条件下保持 1 h, 或直到温度和压力稳定为止, 不论时间有多长。然后启动高压液体色谱泵, 以 10—12 g/h 的速率加入由 70 wt% 的甲醇和 30 wt% 的甲基碘组成的混合物。收集液体产品的试样, 采用气体色谱技术定期分析。

羰基化实施例 1

在表 I 中示出, 在采用催化剂 I 的上述方法中定期所取试样的组成和重量。“时间”是从加入甲醇开始到所取每个试样时的羰基化总时间 (以小时表示)。表中的 “MeI” 是试样中甲基碘的 wt%, “MeOAc” 是试样中乙酸甲酯的 wt%, “MeOH” 是试样中甲醇的 wt%, “HOAc” 是试样中乙酸的 wt%。每个试样的重量均以 g 表示。

表 I

试样序号	羰基化时间 (h)	MeI	MeOAc	MeOH (wt%)	HOAc	试样重量 (g)
1	3.00	15.01	6.25	72.06	0.1	45.9
2	5.00	14.83	6.12	70.43	0.1	29.6
3	10.50	16.55	16.31	58.29	0.46	72.1
4	12.50	17.12	16.95	60.78	0.48	28.9
5	18.00	16.64	16.5	58.98	0.48	81.5
6	20.00	13.62	39.28	15.47	15.76	28.7
7	22.00	13.42	39.7	15.82	16.19	29
8	24.00	13.57	39.63	15.78	16.12	28.5
9	26.00	15.1	39.23	18.91	12.06	28.9
10	29.00	15.21	40.19	18.53	11.4	29.1
11	34.00	16	38.72	13.03	17.44	80.1
12	36.50	15.86	39.26	13.24	17.7	24.1

13	42.00	15.98	38.47	13.06	17.56	81.5
14	44.00	15.59	39.49	10.26	20.55	24.8
15	46.00	15.69	39.51	10.27	20.55	24.5

在表 II 中示出基于采用催化剂 I 的前述实验的乙酰基生产速率, 其中试样序号和时间值与表 I 一致。“生产的乙酰基”是在根据下式计算的每个时间增量中生产的乙酸甲酯和乙酸的量 (mmol):

$$(\text{试样重量}) \times 10 \times ((\text{MeOAc 的 wt\%}) / 74) + ((\text{AcOH 的 wt\%}) / 60)$$

“生产速率”是在每个时间增量即试样之间的操作时间中, 每小时每升催化剂体积生产的乙酰基 mol 数。确定每小时每升催化剂体积生产的乙酰基 mol 数的公式是:

$$((\text{生产的乙酰基}) / (0.5 \times \text{时间增量})) \times 0.57$$

式中 0.5 是所采用的催化剂的克数, 0.57 是以 g/ml 表示的催化剂的密度。

表 II

试样序号	羰基化时间 (h)	生产的乙酰基 (mmol)	生产速率 (mol/l-h)
1	3.00	39.5	15.0
2	5.00	25.0	14.2
3	10.50	164.4	34.1
4	12.50	68.5	39.0
5	18.00	188.2	39.0
6	20.00	227.7	129.8
7	22.00	233.8	133.3
8	24.00	229.2	130.6
9	26.00	211.3	120.4
10	29.00	213.3	81.1
11	34.00	651.9	148.6
12	36.50	199.0	90.7
13	42.00	662.2	137.3
14	44.00	217.3	123.9
15	46.00	214.7	122.4

在 46 h 实验期间, 催化剂生产了 3.55 mol 乙酰基。这表明乙酰基的生产速率为 $154 \text{ mol/kg}_{\text{催化剂}}\text{-h}$, 或每小时乙酰基的空间速度为 $88 \text{ mol/l}_{\text{催化剂}}\text{-h}$ 。

羰基化对比例

根据上述方法, 在甲醇羰基化过程中使用对比催化剂 C-I—C-IV。在表 III 中示出催化剂 I 和对比催化剂 C-I—C-IV 中的每一种催化剂, 以每小时每公斤催化剂生产的乙酰基 mol 数和以每小时每升催化剂体积生产的乙酰基 mol 数表示生产速率。正如从表 III 所见, 按照本发明的催化剂明显比使用 Pt 作为唯一活性金属的催化剂更活泼。在将锡促进的催化剂与其余二种被促进的催化剂对比时, 铂远远优于镍或钯。对比例 C-4 表明, 使用本发明催化剂的羰基化速率优于在活性炭载体上只使用铱获得的速率。

表 III

羰基化实施例	催化剂	生产速率	
		$\text{Mol/kg}_{\text{催化剂}}\text{-h}$	$\text{Mol/l}_{\text{催化剂}}\text{-h}$
1	I (Pt-Sn)	154	88
C-1	C-I (Pt)	89	45
C-2	C-II (Ni-Sn)	6	3
C-3	C-III (Pd-Sn)	19	11
C-4	C-IV (Ir)	93	53

在详细叙述本发明以后, 本领域的技术人员会理解, 在不背离这里公开和叙述的本发明的范围和内容的情况下, 可以对本发明的各个方面进行改进。因此, 并未规定本发明的范围仅限于所列举和所说明的具体实施方案, 反而却规定本发明的范围是由所附的权利要求和它们的等价物决定的。