

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 51/12

C07C 53/08



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 99812415. X

[45] 授权公告日 2004 年 1 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1134397C

[22] 申请日 1999.9.30 [21] 申请号 99812415. X

[30] 优先权

[32] 1998.10.23 [33] US [31] 09/178,325

[86] 国际申请 PCT/US99/22983 1999.9.30

[87] 国际公布 WO00/24701 英 2000.5.4

[85] 进入国家阶段日期 2001.4.20

[71] 专利权人 国际人造丝公司

地址 美国得克萨斯

[72] 发明人 张恒传 E·C·西伯里尔

R·S·坦克 G·P·托伦斯

审查员 罗 玲

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 黄泽雄

权利要求书 2 页 说明书 11 页

[54] 发明名称 在铈/铈/碘离子催化剂体系存在下的
甲醇羰基化方法

[57] 摘要

本发明提供一种使醇、醚或酯进行羰基化反应来生产包括羧酸、酸酐或同时生产羧酸或酸酐产品的方法。更具体地说, 本发明提供一种甲醇羰基化生产乙酸的方法, 是在一个含包括铈、铈、碘离子催化剂的液态反应介质中将甲醇与一氧化碳进行反应, 所述液态反应介质进一步包括水、乙酸、甲基碘助催化剂和乙酸甲酯, 然后从得到的反应产物中回收乙酸。

ISSN 1008-4274

1. 一种生产乙酸的方法，它在一个包括含铯盐及铷盐的催化剂以及水、乙酸、甲基碘和乙酸甲酯在内的液态反应介质中，将甲醇与一氧化碳进料进行反应，然后从得到的反应产物中回收乙酸，改进之处包括：在所述的反应过程中维持所述反应介质中的含水量为 50ppm 至低于 14 重量%，同时含有（a）一种能给反应溶液提供约 2—20 重量% 碘离子的盐作为催化剂稳定剂/共助催化剂，它选自碱金属或碱土金属盐和/或季式铵-或季磷碘化物盐；（b）约 5—30 重量% 甲基碘和（c）约 0.5—30% 乙酸甲酯。

2. 按权利要求 1 的方法，其中所述金属盐是锂盐。

3. 按权利要求 2 的方法，其中所述锂盐是碘化锂。

4. 按权利要求 2 的方法，其中所述锂盐是乙酸锂。

5. 按权利要求 1 的方法，其中所述反应介质中的铯盐浓度维持在 100 到 5000ppm，且所述反应介质中的铷盐浓度维持在 100 到 5000ppm。

6. 按权利要求 1 的方法，其中催化剂进一步包括过渡金属盐，选自钨、钨、钼、镍、钴、铂、钨、钼、钛、钒、铜、铝、锡和铋盐。

7. 按权利要求 6 的方法，其中催化剂所包括的过渡金属盐为钨盐。

8. 按权利要求 1 的方法，其中反应介质中水维持在 50ppm 至低于 14 重量% 的量，以碘化锂形式存在的碘离子浓度约为 2 到 20 重量%，甲基碘约为 5 到 30 重量%，乙酸甲酯约为 0.5 到 30 重量%，其余部分基本为乙酸。

9. 按权利要求 8 的方法，包括，在所述反应过程中，维持所述反应介质中的水含量约为 0.1—8 重量%。

10. 按权利要求 1 的方法，其中所述金属盐是碘化锂，且所述反应过程中维持反应介质中甲基碘浓度约为 5 到 15 重量%，乙酸甲酯约为 1 到 20 重量%，其余部分基本为乙酸。

11. 按权利要求 1 的方法，其中反应介质中的碘离子浓度约为 10 到 20 重量%。

12. 按权利要求 1 的方法, 其中, 在一氧化碳进料中进一步包括含量大于约 5ppm 的氢气。

在铯/铷/碘离子催化剂体系存在下的甲醇羰基化方法

发明领域

本发明涉及均相羰基化催化剂体系，更具体地说涉及用可溶性无机碘盐、尤其是碱金属或碱土金属碘盐或是氮的或磷的季式碘盐稳定并促进的多金属均相羰基化催化剂体系。

相关领域的说明

通过铯盐催化剂催化的甲醇羰基化反应来生产乙酸的方法是众所周知的一种工业化方法，参见授权给 Paulik 等人的 US 3,769,329 所公开的内容以及由 Eby 和 Singleton 的论述（实用工业催化 1,275, (1983)）。US 3,769,329 披露了使用有机卤化物如甲基碘来促进反应。据 US 3,769,329 称，为达到高反应速率，需要一个显著量的水，一般约为 14-15 重量%。Hjortjaer 和 Jensen (*Ind. Eng. Chem; Proc. Res. Dev.* 16, 281-285 (1977)) 曾指出，反应水从有限量增加到约 14 重量%能提高甲醇羰基化反应的速率。但是，在反应过程中体系内存在大量水会导致水与所期望的乙酸产物的分离操作费用很高。

已发现，在 Paulik 等人给出的条件下，羰基化反应体系的水含量低于 14-15 重量%时，羰基化反应速率显著降低，且会使铯催化剂不稳定而从反应体系中沉淀出来。

Simith 等人的 US 5,001,259、5,026,908 和 5,144,068 公开一种能解决上述反应水量高和催化剂失稳问题的方法。这些专利披露，在低水含量、即水含量从至少有限量(finite amount)到低于 14 重量%、优选低于 7 重量%的羰基化反应体系中使用铯盐催化剂。通过使用可溶性碱金属或碱土金属碘盐如碘化锂的方法，或者通过使用可溶性季铵-或季磷碘盐的方法，可进一步促进羰基化反应并稳定催化剂。

US 5,155,265、5,155,266、5,202,481、5,206,434、5,371,286 和 5,783,731 中述及了 US5,001,259 等专利中所描述方法的缺点。这

些方法增加了碘化物、不饱和物和羰基杂质的浓度。这些专利强调，必须将这些杂质从反应过程中除去。

US5001259 等方法的另一个缺点是反应速率会随水含量的减少而降低。因此，针对水含量低于 14-15%条件下如何保持和提高反应速率的问题已做出一些努力。US5144608 述及一种提高反应速率的方法，是增加反应体系的氢气分压。增加氢气分压的操作可通过在送入反应体系的一氧化碳进料中含有氢气的方法来实现。工业用一氧化碳通常含有作为杂质的氢气，在正常情况下，不需要除去这些杂质。

US 4,994,608 强调了控制一氧化碳进料中的氢气以减少二氧化碳生成量的必要性。除一氧化碳进料中存在的氢气外，还可通过反应过程中发生的竞争性水煤气变换反应原位生成氢气。由于有这些原位形成的氢气，因此 US5144608 推荐一氧化碳进料中的氢气量从约 0.3 到约 10 mol%。

EP 752,406 所述铈催化的甲醇羰基化方法强调了需将送入反应器一氧化碳进料中的氢气维持在较低浓度、以避免形成加氢副产物的必要性。在此铈催化工艺方法的条件下，铈是一种强的加氢催化剂。因此，EP752,406 建议，一氧化碳进料中的氢气量低于 0.3 mol%，且羰基化反应器内的氢气分压低于 0.3 巴。

先有技术所公开的一些能提高含铈催化剂羰基化反应速率的方法包括使用助催化剂。EP 643,034 述及使用钨或钼作为助催化剂。EP 618,183 概述了使用铈作为助催化剂来提高铈催化羰基化反应速率的方法。与此类似，GB2,298,200 概述了另外使用钨、钼或铈与铈一起作为助催化剂来增强铈催化的羰基化反应的方法。FR-A-2750985 公开了一种甲醇羰基化方法，其中采用了一种两反应区体系和铈和铈催化剂。

但是，从这些文献中不能看出当铈催化剂体系中存在无机碘盐时是否能加入铈。过去一直认为离子型碘化物如碱金属或碱土金属碘盐会抑制铈催化剂，而使其失活。Dekleva 和 Forster 在高等催化, 34, 81 (1986) 及其中所列举的文献中，特别是 Forster 在化学协会期刊 (*J. Chem. Soc.*), *Dalton Trans.*, 1979, 1639 页所发表的论文中曾指出，当使用铈催化剂时，离子型碘化物会降低甲醇羰基化反应速率。

加拿大专利 2, 120, 407 和 GB 2, 298, 200 中公开了用于甲醇羰基化反应的铑盐和铱盐催化剂的应用。Can2, 120, 407 和 GB2, 298, 200 还述及离子型碘化物会使铱催化剂中毒。建议将离子型碘化物的量限制在从 0 到约 2 重量%范围。离子型碘化物的来源包括：1) 源于作为助催化剂的碱金属或碱土金属；2) 源于通常在反应体系内存在的腐蚀金属；3) 源于作为助催化剂的季磷或季铵离子。

新近公开的一些专利也述及在铱催化的羰基化反应中要避免使用碱金属碘盐和碱土金属碘盐。这些文献包括 WO 98/22420、EP 846 674A1、EP 849 248A1、EP 849 251A1。虽然 EP 849 248A1 指出，在一定条件下、即反应器内的水含量等于或低于羰基化反应速率对水浓度所绘曲线的最大值时，可以加入碱金属和碱土金属碘盐。提出当羰基化催化剂仅为铱时，在这些条件下，高浓碘盐的存在可能是有害的。其中未提及在铑-铱混合催化的羰基化反应中、通过在液态反应组合物中生成碘离子的方法来利用碱金属或碱土金属碘盐。

EP 752 406 告诫说，应使由腐蚀金属、尤其是镍、铁和铬，或磷和含氮化合物，或可原位季铵化的配体所衍生的离子型杂质的量最少，因为据信这些离子也会使铱盐催化剂体系中毒。通过在液态反应组合物中生成对反应速率有不利影响的碘离子而发生中毒现象。

本发明要着手解决上述技术难点。公开了一种能提高羰基化反应速率、同时能使铱催化剂稳定且能限制杂质形成的方法。

发明概述

本发明涉及一种通过将链烷醇和/或其活性衍生物、即烷基酯或醚在包括铑盐、离子型碘化物催化剂稳定剂/共助催化剂、铱盐和烷基碘助催化剂的均相催化剂存在下进行羰基化反应来生产羧酸的方法。离子型碘化物稳定剂/共助催化剂可以是能在反应溶液中生成有效量碘离子的可溶性碱金属盐或碱土金属盐或季铵或季磷盐形式。稳定剂/共助催化剂优选是可溶性碱金属或碱土金属碘盐，尤其是碘化锂。或者稳定剂可以是可溶性季铵-或季磷碘盐。烷基卤优选是甲基碘。

公开内容的详细说明

更详细地说, 本发明提供一种醇、醚或酯进行羧基化反应来生产包括羧酸、酸酐或同时生产羧酸或酸酐产品的方法。更具体地说, 本发明提供一种甲醇羧基化生产乙酸的方法, 是将甲醇与一氧化碳在包含催化剂(包括铈盐、离子型碘化物稳定剂/共助催化剂和铈盐)、水、乙酸、甲基碘助催化剂和乙酸甲酯的液态反应介质中进行反应, 然后从得到的反应产物中回收乙酸。本方法在如下条件下操作: 反应过程中反应介质内的含水量维持在约有限量到低于 14 重量%, 同时含有

(a) 一种能给反应溶液提供约 2—20 重量%范围的有效量碘离子的盐作为催化剂稳定剂/共助催化剂, 它选自碱金属或碱土金属盐和/或季式铵-或-磷碘化物盐;

(b) 约 5—30 重量%甲基碘; 和

(c) 约 0.5—30 重量%乙酸甲酯。

离子型碘化物稳定剂/共助催化剂可以是能在反应溶液中生成按上文定义的有效量碘离子的可溶性碱金属或碱土金属盐或季铵或季磷盐形式。催化剂稳定剂/共助催化剂优选是碘化锂、乙酸锂或其混合物。催化剂体系可进一步包括选自钨、钼、钽、铌、钴、铂、钯、锰、钛、钒、铜、铝、锡和铈盐的过渡金属盐作为共助催化剂。

本发明可以包括氢气, 一般是与一氧化碳进料一起送入羧基化反应器内。已发现, 存在氢气能提高反应速率, 且能使有机杂质的形成量最少化。

本发明的一个优点是, 当包括铈盐和一种能提供给反应溶液约 2—20 重量%范围的有效量碘离子的碱金属或碱土金属盐和/或可溶性季铵或季磷盐的催化剂体系内加入铈盐时, 羧基化反应速率比单独使用铈盐时要高。发现稳定剂/共助催化剂能稳定铈/铈催化剂, 使其在羧基化反应过程中不会发生沉淀现象, 且能提供更高的活性。

本发明的另一个优点是, 当反应条件与单用铈/碘盐催化剂体系所用条件相同时, 采用铈/铈/碘离子催化剂体系能使杂质如醛、特别是不饱和醛如巴豆醛和 2-乙基巴豆醛的生成量显著降低。此优点能改善产品质量, 并且减少要提纯除去杂质的需求。

示例性实施方案的说明

本发明提供一种将醇、酯或醚转化成羧酸或酸酐的羰基化工艺的改进方法。下文的说明针对甲醇羰基化生产乙酸的过程。但是，此技术可应用于将甲醇高级同系物进行羰基化来形成乙酸高级同系物酸的过程。以前采用的甲醇羰基化工艺过程包括，在含铑盐催化剂及包括水、乙酸、甲基碘助催化剂、乙酸甲酯和离子型碘化物稳定剂/共助催化剂在内的液态反应介质中将甲醇与一氧化碳进行反应，然后从得到的反应产物中回收乙酸。如上所述，以前所采用的甲醇羰基化方法包括使用铑盐催化剂，加上其它与铑催化剂体系联用的组分，碘盐被认为是有不利影响的组分而除外。本发明中，金属催化剂包括铑和铱，且反应介质进一步包括碱金属或碱土金属碘盐和/或季铵-或季磷碘盐作为催化剂稳定剂/共助催化剂。金属催化剂还包括其它过渡金属。羰基化反应体系可在一氧化碳进料中进一步包括氢气。大于约 5ppm 以上的氢气与铑一起使用对不饱和物的生成量没有显著影响。若希望的话，就能利用 CO 进料或反应介质中的氢气。对于丙酸生产而言，氢气的影响较大。因此，根据杂质的生成量考虑，反应介质中氢气浓度低可能更为理想。

金属催化剂可以任何能溶解于液态反应组合物中的形式或能转化为可溶性物质的形式加入到羰基化反应所用的液态反应组合物中。加入反应介质的铑量一般在约 100 到 5000ppm 之间，优选约 300 到 1000ppm 之间。铑催化剂的实例是本领域众所周知的，最好是 Paulik 等人的 US3,769,329 专利所述及的铑催化剂。加入反应介质的铱盐量一般在约 100 到 5000ppm 之间，且优选约 200 到 2000ppm 之间。适合加入液态反应组合物的含铱盐的实例包括乙酸铱、草酸铱、乙酰乙酸铱、金属铱、 IrCl_3 、 IrI_3 、 IrBr_3 、 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{IrBr}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 Ir_2O_3 、 IrO_2 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}]_2$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^- \text{H}^+$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2]^- \text{H}^+$ 、 $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_4]^- \text{H}^+$ 、 $[\text{Ir}(\text{CH}_3)\text{I}_3(\text{CO})_2]^- \text{H}^+$ 和 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ ，优选是可溶于一个或多个羰基化反应组分如水、醇和/或羧酸的铱配合物如乙酸铱、草酸铱和乙酰乙酸铱。

反应介质中也可加入其它过渡金属盐。这类过渡金属盐可包括钨、钼、钽、镍、钴、铂、钨、钼、钽、锰、钛、钒、铜、铝、锡和铋盐。一般来说，过渡金属盐的量在 100 到 4000ppm 之间。

任何碱金属或碱土金属盐如锂、钾、镁和钙盐都可用做催化剂稳定剂/共助催化剂，只要该盐能充分溶解于反应介质，提供或产生有效量的离子型碘化物，用于使催化剂的稳定/促进达到所期望的水平。尤其适用的是锂盐如碘化锂和乙酸锂，优选是碘化锂。反应介质中的碘离子浓度一般在约 2 到 20 重量%之间，优选在约 10 到 20 重量%之间。

反应介质中的水浓度一般在约有限量 ($>50\text{ppm}$) 到 14 重量%之间。水浓度优选在约 0.1 到 8 重量%之间, 且最优选在约 0.5 到 4 重量%之间。反应介质中的乙酸甲酯浓度一般在约 0.5 到 30 重量%之间, 优选在约 1 到 20 重量%之间。反应介质中的甲基碘浓度一般在约 5 到 30 重量%之间, 优选在约 5 到 15 重量%之间。反应介质的其余部分一般是乙酸。

羰基化反应器内的一氧化碳分压一般约为 2 到 30 大气压(2-30 巴, 绝压), 优选约 5 到 20 大气压(5-20 巴, 绝压)。因副产物分压和所含液体的蒸汽压, 反应器内的总压从约 15 到 45 大气压(15-45 巴, 绝压), 反应温度约 150 到 250℃, 优选反应器温度约 175 到 220℃。

送入羰基化反应器的一氧化碳可含有氢气。工业用一氧化碳通常含有少量作为杂质的氢气，没必要设法除去此杂质。本发明中，铑/碘离子体系内加入铈能降低醛副产物的生成量。在本发明的反应中，铈所起的作用是一种有效的加氢催化剂，氢气则是由水煤气变换反应提供，或是来自一氧化碳进料中的氢气，或者二者兼有。

本发明的一个优点是，当包括铈盐和源自碱金属或碱土金属碘盐和/或可溶性季铵-或季磷碘盐的碘离子的催化剂体系内加入铈盐时，羧基化反应速率比使用无此稳定剂/共助催化剂存在的铈盐时要高。本发明的另一个优点是，发现当包括铈盐和碱金属或碱土金属碘盐和/或可溶性季铵-或季磷碘盐的催化剂体系内加入铈盐或铈盐与钨时，能降低乙醛和所有衍生自乙醛的杂质，特别是不饱和醛如巴豆醛和乙

基-巴豆醛的生成量。

本发明方法可采用的典型反应系统包括(a)液相羰基化反应器、(b)闪蒸罐和(c)甲基碘-乙酸分离塔。羰基化反应器一般是一个能自动将反应液体容量维持在恒定水平的搅拌式高压釜。向此反应器内连续引入新鲜甲醇、足以维持反应介质内的水至少为极限浓度量的水、来自闪蒸罐底的循环催化剂溶液和来自甲基碘-乙酸分离塔塔顶的循环甲基碘和乙酸甲酯。可使用一个蒸馏系统来处理来自闪蒸罐顶的冷凝后的过热料流。闪蒸罐底的残留物循环回反应器。将一氧化碳连续引入反应器并在反应器内充分分散。从反应器顶部放出气态吹扫料流,以避免气态副产物的积累并在给定的反应器总压下维持预定的一氧化碳分压。可通过本领域已知的方法维持反应器的温度和压力。

以足以维持反应器恒定容量的速率将液态粗产物从羰基化反应器内移出,并从闪蒸罐顶部与底部之间的中间位置送入到闪蒸罐内。闪蒸罐内,催化剂溶液作为底部料流移出,主要是含铈和碘盐的乙酸溶液以及少量的甲基碘、乙酸甲酯和水,闪蒸罐顶部冷凝料流包括大量的粗产物乙酸以及甲基碘、乙酸甲酯和水。一部分一氧化碳连同气态副产物如甲烷、氢气和二氧化碳从闪蒸罐顶部排出。

产物乙酸从甲基碘-乙酸分离塔底部移出(也可作为靠近底部的侧管料流取出),按本领域技术人员所熟知的方法随意地进行精制提纯步骤,此步骤不在本发明范围内说明。甲基碘-乙酸分离塔塔顶料流主要包括甲基碘和乙酸甲酯,循环回羰基化反应器内。

实验证实了先有技术中所发现的问题,即铈加碘离子会导致反应速率减小到最低为零的值。特别是发现,约10重量%碘离子加铈会导致无反应活性。但是,将铈加入到铈/碘离子催化剂体系中却不会产生预计的、由碘离子造成的铈失活现象,反而能够对催化剂活性有明显增强。铈/碘离子体系中加入铈作为甲醇羰基化反应体系加速剂的这一发现是令人惊奇和出乎意料的。令人惊奇和出乎意料的另一点是醛杂质、即乙醛、巴豆醛和2-乙基巴豆醛的生成量显著减少。

另外,组合使用铈/铈/碘离子催化剂体系和氢气的方法能提高反应

速率，同时能维持杂质量与铈/碘离子催化剂体系时的量相当。

发现使用过渡金属如钨、钨等（如上所述）是有利的。发现包括铈/铈/钨/碘离子体系的催化剂体系在产生更高反应速率的同时，反应杂质的量基本不变。

下列实施示例说明本发明的优选实施方案。显然，对于从事本领域工作的技术人员来说，下列实施示例所公开的技术代表本发明人在本发明的实践过程中所发现的一些能取得很好效果的技术，因此可认为是构成本发明实际操作的优选模式。但是从事本领域工作的技术人员应认识到，在不脱离本发明精神和范围的前提下，可根据本文内容对所公开的特定实施方案做许多改动，且仍能达到类同或相似结果。

实施示例 1

向一个 300 毫升的 Hastalloy B 型高压釜内加入水、冰醋酸（Fisher 公司，ACS 等级）、无水碘化锂（Alfa 公司）、三碘化铈（Engelhard, 21.28% 铈）、乙酸甲酯（Aldrich 公司）和甲基碘（Fisher 公司）。高压釜内各反应物的重量百分数如下：水 3%，碘化锂按表 I 所示为 0 或 10%，乙酸甲酯 27%，甲基碘 20%，其余为乙酸。铈用量按表 I 所示。还以氧化铈（ IrO_2 ）形式，按表 1 所示量加入了铈盐。高压釜内装入适当组分后，用一氧化碳加压到 50 磅/平方英寸（表压），并缓慢泄压，再重复此步骤两次。然后在 400 磅/平方英寸（表压）（28 巴）下对高压釜试压 10 分钟。压力慢慢泄至约 270 磅/平方英寸（表压）（19 巴），用电加热器加热。当反应器内温度达到预定温度 195℃ 时，按需要量加入来自高压储罐的一氧化碳，调节压力到 400 磅/平方英寸（表压）。反应溶液的温度再达到 195℃ 时，开动搅拌器到约 800rpm 的转速，羧基化反应开始计时。测定一氧化碳储罐压力随时间的变化情况，用于直接表示羧基化反应速率。维持 195℃ 温度和 400 磅/平方英寸（表压）（28 巴）压力 30 分钟，反应速率以所测定的一氧化碳空时产率（STY），即每升溶液每小时所用一氧化碳摩尔数表示，结果列于表 I。

表 1 所示的间歇法实验结果示例说明了铈/铈/碘离子催化剂体系（A-B）要优于无碘离子的铈/铈催化剂体系（C）。同一表还显示，铈/

碘离子催化剂体系中加入 1000ppm 铱能使羰基化反应速率从 18 显著提高到 22 (mol/升-小时)。对比 B 行和 F 行的数据, 可以看出铱对铑/碘离子催化剂体系的促进作用。将表 I 的 D 和 E 行与 G 和 H 行比较, 看出含 1 和 2 重量%低浓度碘离子的铱/碘离子催化剂体系与无碘离子盐的铱催化剂体系相比, 前者无催化效果。

表 I 间歇式高压釜实验结果

	催化剂	LiI (重%)	Rh (ppm)	Ir (ppm)	STY (mol/升-小时)
A	Rh/I ⁻	10	600	0	18
B	Rh/I ⁻ /Ir	10	600	1000	22
C	Rh/Ir	0	600	1000	20
D	Ir/I ⁻	1	0	1000	3
E	Ir/I ⁻	2	0	1000	0
F	Ir/I ⁻	10	0	1000	0
G	Ir	0	0	1000	10
H	Ir	0	0	2333	24

实施例 2

在上述反应体系内进行连续法甲醇羰基化过程, 其中要使用一个液相羰基化反应器, 接着是闪蒸罐, 然后是甲基碘-乙酸分离塔。每一反应体系的反应物组成列于表 II。实验结果列于表 II, 示出氢气、铱和钌对甲醇羰基化过程所用铑/碘离子催化剂体系的影响。从表 II 可以看出, 一氧化碳进料中存在的氢气能在铑/碘离子催化剂体系中起到提高羰基化反应速率的作用, 代价是杂质的生成量, 特别是乙醛和不饱和醛如巴豆醛和 2-乙基巴豆醛的生成量增加 (比较 K 和 L 行)。一氧化碳中存在氢气的这种情况通常不可避免, 工业用一氧化碳源通常含有氢气杂质。但是, 当一氧化碳进料中存在氢气时, 在铑/碘离子催化剂体系中加入铱就能使乙醛、巴豆醛和 2-乙基巴豆醛的生成量显著

减少(比较 L 和 K 行)。连续操作过程的结果显示,甚至在一氧化碳进料中存在氢气的情况下,将铈加入到铈/碘离子催化剂体系都能使羧基化反应速率从 20 提高到 23mol/升-小时。通过在铈/铈/碘离子催化剂体系中加入钨的方法,能够使反应速率进一步提高到 26 STY (N 行)。当体系中的铈量从 830ppm 增加到 2060ppm 时,STY 从 23 提高到 26mol/升-小时,而乙醛和不饱和醛的浓度未增加(比较 M 和 O)。在铈/碘离子催化剂体系中加入铈的另一个好处是能使杂质、特别是不饱和物的生成量得到明显改进。以铈/碘离子催化剂体系进行的基准实施例中,反应器内生成总量为 10ppm 的不饱和物。有铈存在的实施例中,不饱和物量显著降低(比较 L 和 M 行)。铈/铈/碘离子催化剂体系中加入钨时,STY 从 23 提高到 26mol/升-小时),反应器内的乙醛浓度略有减少,从 530 降低到 517ppm(比较 M 和 N 行),产物中的丙酸浓度略有增加,从 230 增加到 271ppm。

表 II 连续法操作结果^{1, 2, 3}

	Rh/LiI/Ir	Rh/LiI	Rh/LiI/H ₂	Rh/Ir/LiI/H ₂	Rh/Ir/LiI/Ru/H ₂	Rh/Ir/LiI/H ₂
	I	K	L	M	N	O
总时间 (小时)	11	9	12	11	9	14
LiI (重%)	10	11	12	11	10	11
Rh (ppm)	570	650	634	650	680	703
Ir (ppm)	900	0	0	830	930	2060
Ru (ppm)	0	0	0	0	650	0
CO 进料中的 H ₂ (ppm)	0	0	1850	1786	1800	2060
水 (重%)	3.1	3.0	2.0	3.0	2.3	2.8
MeI (重%)	11.2	12.0	11.3	12.8	11.7	11.0
MeOAc (重%)	3.0	3.1	3.1	2.8	3.0	2.8
酸的 STY (mol/升-小时)	22	20	21	23	26	26
<u>反应器</u>						
乙醛 (ppm)	410	423	700	530	517	n. d
不饱和物 (ppm)	0	2	10	0	0	n. d
<u>冷凝的闪蒸罐顶部出料</u>						
乙醛 (ppm)	n. d	1500	2600	3000	2000	2650
不饱和物 (ppm)	n. d	8	35	0	0	0
<u>产物</u>						
不饱和物 (ppm)	0	0	5	0	0	0
丙酸 (ppm)	160	75	150	230	271	220

¹ n. d=未测² 反应温度为 195℃, 压力 400 磅/平方英寸 (表压)³ 不饱和物=巴豆醛 + 2-乙基巴豆醛