



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201446731 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 16 日

(21)申請案號：103107651

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 06 日

(51)Int. Cl.：

C07C67/37 (2006.01)

C07C69/14 (2006.01)

B01J29/24 (2006.01)

B01J35/10 (2006.01)

(30)優先權：2013/03/08

歐洲專利局

13158470.8

(71)申請人：B P 化學有限公司 (英國) BP CHEMICALS LIMITED (GB)

英國

(72)發明人：桑里 約翰 G SUNLEY, JOHN GLENN (GB)

(74)代理人：憚軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：31 項 圖式數：0 共 36 頁

(54)名稱

羰基化催化劑及方法

CARBONYLATION CATALYST AND PROCESS

(57)摘要

一種用於以一氧化碳羰基化二甲醚來製造乙酸甲酯之催化劑及方法，此催化劑係一具有 0.01 毫升/克或更少之微孔體積的沸石。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201446731 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 16 日

(21)申請案號：103107651

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 06 日

(51)Int. Cl.：

C07C67/37 (2006.01)

C07C69/14 (2006.01)

B01J29/24 (2006.01)

B01J35/10 (2006.01)

(30)優先權：2013/03/08

歐洲專利局

13158470.8

(71)申請人：B P 化學有限公司 (英國) BP CHEMICALS LIMITED (GB)

英國

(72)發明人：桑里 約翰 G SUNLEY, JOHN GLENN (GB)

(74)代理人：憚軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：31 項 圖式數：0 共 36 頁

(54)名稱

羰基化催化劑及方法

CARBONYLATION CATALYST AND PROCESS

(57)摘要

一種用於以一氧化碳羰基化二甲醚來製造乙酸甲酯之催化劑及方法，此催化劑係一具有 0.01 毫升/克或更少之微孔體積的沸石。

發明摘要

※ 申請案號：103107651

C07C67/37(2006.01)

C07C69/14(2006.01)

B01J29/24(2006.01)

※ 申請日：103.3.6

※IPC 分類：B01J35/10(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

羰基化催化劑及方法

CARBONYLATION CATALYST AND PROCESS

【中文】

一種用於以一氧化碳羰基化二甲醚來製造乙酸甲酯之催化劑及方法，此催化劑係一具有0.01毫升/克或更少之微孔體積的沸石。

【英文】

A catalyst and process for the production of methyl acetate by contacting dimethyl ether and carbon monoxide in the presence of a catalyst which is a zeolite of micropore volume of 0.01 ml/g or less

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ ）圖。(無)

【本代表圖之符號簡單說明】：

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

羰基化催化劑及方法

CARBONYLATION CATALYST AND PROCESS

【技術領域】

[0001]本發明係有關於沸石催化劑及其等在藉由以一氧化碳羰基化二甲醚來製造乙酸甲酯之方法的用途。

【先前技術】

[0002]固體結晶性鋁矽酸鹽沸石催化劑已知對於以一氧化碳羰基化二甲醚來形成乙酸甲酯係有效。沸石係天然發生且亦可合成製備。合成沸石包含，例如，絲光沸石及鎂鹼沸石。諸如硼或鎵之其它組份可用於部份取代沸石構架結構中之鋁或矽。

[0003]一般，沸石係藉由一涉及自包含諸如氧化矽及氧化鋁之適當氧化物的來源之含水合成混合物自包含諸如氧化矽及氧化鋁之適當氧化物的來源之含水合成混合物使沸石結構結晶化之程序製備。影響沸石內之管道或通道狀結構形成之結構導引劑亦可包含於合成混合物中。結構導引劑可為無機或有機。典型上，結構導引劑係於沸石作為催化劑前自形成之沸石移除。用以移除結構導引劑之各種方法係已知，包含藉由於高溫燒結。以此方式製造之沸石催化劑係描述於，例如，WO 2005/105720及DE 3606169。

[0004]WO 2005/105720描述一種於一絲光沸石催化劑

存在中使脂族醇類及/或其反應衍生物羰基化之羰基化方法，此催化劑除鋁及矽外另具有一或多種鎘、硼及鐵作為構架元素，且此催化劑亦載負銅、鎳、銻、銻，或鈷。鎘絲光沸石之製備被描述，其中，四乙基溴化銨被作為一有機模板，且用於在以一氧化碳羰基化甲醇之前，此模板係藉由於550°C燒結而移除。

[0005]DE 3606169揭露一種藉由於含有鈷之沸石或與鈷鹽混合之沸石存在中，無水甲醇、乙酸甲酯及/或二甲醚羰基化製備乙酸、乙酸甲酯及/或二甲醚之方法。羰基化選擇性地係於鹵化物存在中實行。依據DE3606169，較佳沸石係五元環(pentasil)型式者，其孔洞尺寸係於一方面為沸石A者與另一方面為沸石X及Y之中間，且其中，用於羰基化前，沸石於500°C燒結。

[0006]US 7,465,822描述一種在一沸石催化劑存在下以一氧化碳羰基化較低烷基醚之方法。其揭露於沸石合成中，一有機結構導引劑可被包含於反應混合物中，此混合物其後被結晶化且於高溫燒結。

[0007]任何催化方法之一重要方面係當曝露於所欲方法條件時之催化劑的活性及選擇率。羰基化反應中催化性能之改良係製和及催化劑發展研究之一連續目的。例如，EP 2251082描述一種方法，藉此，絲光沸石之羰基化催化活性係藉由以氫氧化銨水溶液處理絲光沸石而改良。WO 97/15528描述一種用於改良鋁矽酸鹽多孔性之方法，其多孔性係不適於藉由酸萃取改良。此方法涉及使鋁矽酸鹽與

一鹼性鋁酸鹽接觸，然後，以一萃取劑萃取經鋁酸鹽處理之材料，以便形成一經孔性改良之鋁矽酸鹽。改良此等鋁矽酸鹽之多孔性能改良其催化及吸附性質。

[0008]用於羰基化方法之沸石催化劑的一問題係一誘導期的存在，典型上係從反應開始，在期間中非所欲之烴材料會優於羰基化產物被產生，該羰基化方法諸如用於藉由以一氧化碳羰基化二甲醚來製造乙酸甲酯之方法。依催化劑性質及使用之反應條件而定，誘導期可持續一段顯著時期。只有於誘導後，催化劑開始對所欲羰基化產物具選擇性。

[0009]因此，高度所欲地係提供一種去除或至少降低羰基化方法之誘導期之沸石催化劑，且特別是去除或至少降低用於藉由以一氧化碳羰基化二甲醚來製造乙酸甲酯之方法中的誘導期。

[0010]申請人現已發現用於以一氧化碳羰基化二甲醚來製造乙酸甲酯之方法的誘導期可藉由使用一展現0.01或更少之微孔體積的沸石催化劑而縮短。此結果係不可預期的，因為先前認為降低沸石的微孔體積會因限制反應物分子進入沸石微孔而減少其選擇率。

【發明內容】

[0011]因此，本發明提供一種用於以一氧化碳羰基化二甲醚來製造乙酸甲酯之催化劑，其中，此催化劑包含一具有0.01毫升/克或更少之微孔體積的沸石。

【圖式簡單說明】

(無)

【實施方式】

[0012]於本發明之實施例，此沸石係一MOR構架型沸石，且特別係絲光沸石。

[0013]於本發明之另一實施例，此沸石係一經離子交換之型式，例如，一經離子交換型式之絲光沸石。

[0014]於本發明之另一實施例，此沸石係一呈鉅型式或氫型式之絲光沸石。

[0015]於本發明之另一實施例，此沸石係一呈鉅型式之絲光沸石，且此絲光沸石具有矽、鋁及鎳之構架元素。

[0016]術語“微孔”及“中孔洞”於此處使用時係依循美國Washington D.C.之IUPAC Council於1971年7月23日採用之國際純化學及應用化學聯合會(International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC))，物理化學數量及單位之符號及術語手段之物理化學部分(Division of Physical Chemistry in the Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units)，附錄II之定義，膠體及表面化學之術語及符號I部份(Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry Part I)所述之定義。具有不超過2.0奈米(20埃)之寬度或直徑之孔洞稱為“微孔”。具有超過2.0奈米但不超過50奈米之寬度或直徑之孔洞稱為“中孔洞”。

[0017]本發明之沸石催化劑特徵在於具有0.01毫升/克或更少之微孔體積，即，實際上係0之微孔體積。特別地，本發明之沸石催化劑展現從0.00毫升/克至0.01毫升/克之微

孔體積。

[0018]於此處使用時，“微孔體積”係用以指示藉由t-圖法(t-plot method)於77K使用氮吸附判定之具有不超過2.0奈米之直徑的孔洞之總體積。t圖法係由Lippens B.C.及de Boer J.H (1965)於J Catalysis, 4, 319-323之對催化劑 孔洞系統研究中描述。使用t-圖法判定沸石材料之微孔體積係熟習此項技藝者所知。

[0019]沸石係結晶微孔性鋁矽酸鹽，其具有自共享頂點之 SiO_4 及 AlO_4 之四面體建構的構架結構。每一構架拓樸結構(topology)含有一規則陣列之於尺寸、形狀，及維度不同之孔洞、管道，及/或袋部。沸石之此等構架拓樸結構或結構型式係經IUPAC授權由國際沸石協會結構委員會 (Structure Commission of the International Zeolite Association)指定三個字母結構編碼。沸石、其結構、性質，及合成方法之說明可於*Atlas of Zeolite Framework Types* (C. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson, 5th Ed. Elsevier, Amsterdam, 2001) 連同以網路為主之版本 (<http://www.iza-structure.org/databases/>)中發現。

[0020]爲了用於羰基化方法，例如，二甲醚與一氧化碳之羰基化方法，沸石含有至少一藉由一8員環界定之管道或袋部(其後統稱爲‘管道’)。較佳地，此8員環管道係與至少一藉由一具有10或12個員環界定之管道相互連接。沸石管道系統之窗尺寸需使得反應物二甲醚及一氧化碳分子能自由地出入沸石構架而擴散。適合地，一8員環管道的窗尺寸

係至少 2.5×3.6 埃。

[0021]於本發明之一實施例，沸石係選自於選自MOR、FER、OFF、CHA、GME及MFS構架型的沸石。

[0022]MOR構架型沸石的例子包含絲光沸石。FER 構架型沸石的例子包含鎂鹼沸石及ZSM-35。OFF構架型沸石的例子包含鉀沸石。CHA構架型沸石的例子包含菱沸石。GME構架型沸石的例子包含鈉菱沸石。MFS構架型沸石的例子包含ZSM-57。

[0023]除矽及鋁外，諸如絲光沸石之沸石可具有作為構架元素之三價金屬，諸如，鎵、硼及鐵之至少一者，較佳係鎵。

[0024]為了本發明目的，沸石的氧化矽對氧化鋁之莫耳比率係容積比率或整體比率。此可藉由許多化學分析技術之任一者判定。此等技術包含x-射線螢光、原子吸收，及ICP(感應耦合電漿)。所有會提供實質上相同之氧化矽對氧化鋁之莫耳比率值。沸石之氧化矽對氧化鋁之容積莫耳比率(此處亦稱為“SAR”)可改變。例如，諸如絲光沸石之沸石的SAR範圍可為從低到5至超過90。本發明之沸石的SAR適合地可於從10至90：1之範圍，例如，13至60：1、13至40：1、13至20：1，或20至60：1，諸如，20至40：1。

[0025]沸石典型上係微孔性，此意指其等擁有具有2.0奈米或更少之直徑的孔洞。為了本發明之目的，沸石具有0.01毫升/克或更少之微孔體積。

[0026]傳統上，具有不超過0.01毫升/克之微孔體積的沸

石可藉由自一包含一有機結構導引劑之合成混合物使沸石結晶化而製備。

[0027]一用於製備具有從0.00毫升/克至0.01毫升/克之微孔體積的沸石之較佳程序包含下列步驟：

(i)自一含有一有機結構導引劑之合成混合物製備沸石；

(ii)以銨離子水溶液處理經合成之沸石；

(iii)使經銨處理之沸石乾燥；及

其中，有機結構導引劑係未自沸石移除或實質上未自沸石移除。

[0028]一旦沸石被合成，其可與一提供完成催化劑另外硬度之結合劑材料(結合劑)複合。

[0029]一用於製備與一結合劑複合之具有從0.00毫升/克至0.01毫升/克之微孔體積的沸石之較佳程序包含下列步驟：

(i)從一含有一有機結構導引劑之結構導引劑之合成混合物製備一沸石，且此沸石具有從0.00毫升/克至0.01毫升/克之微孔體積；

(ii)使步驟(i)製備之沸石與一無機氧化物結合劑複合；

(iii)將經複合之沸石擠塑形成所欲沸石顆粒；

(iv)燒結經擠塑之沸石複合物，以便維持0.00毫升/克至0.01毫升/克之沸石微孔體積；

(v)以一銨離子水溶液處理經燒結之沸石複合物；及

(vi)乾燥經銨處理之沸石複合物。

[0030]合成時，具有不超過0.01毫升/克之微孔體積的諸如絲光沸石之沸石可藉由自一包含一氧化矽來源、一氧化鋁來源、一鹼金屬或鹼土金屬來源、水及一有機結構導引劑之合成混合物使沸石結晶化而製備。

[0031]氧化矽、氧化鋁，及鹼金屬或鹼土金屬之來源可為傳統用於沸石合成者。氧化矽來源之代表係膠體氧化矽、沉澱氧化矽、氧化矽凝膠、煙燻氧化矽及固體氧化矽、含矽之化合物(諸如，矽酸)、金屬矽酸鹽(諸如，矽酸鈉)，及金屬矽酸鹽(包含鋁矽酸鹽，例如，鋁矽酸鈉)。

[0032]氧化鋁來源可藉由各種來源提供，包含經活化之氧化鋁、三水合氧化鋁、 γ 氧化鋁，及水溶性鋁鹽，諸如，硫酸鋁、硝酸鋁、水合氫氧化鋁，及鋁酸鹽，諸如，鋁酸鈉，或其它金屬鋁酸鹽。

[0033]需瞭解用在用於製備之沸石的合成混合物中之氧化矽及氧化鋁的每一者可藉由一或多種起始試劑供應。例如，氧化矽可藉由氫氧化鈉水溶液或矽酸鈉水溶液供應。

[0034]鹼金屬或鹼土金屬的來源包含可輕易溶於水中之鹼金屬或鹼土金屬的鹽類，諸如，鋁酸鈉或矽酸鈉，或呈氫氧化物型式，諸如，鹼金屬氫氧化物，較佳係氫氧化鈉。

[0035]若另外金屬係所欲地存在沸石之構架中，諸如，選自鎳、硼及鐵之至少一者的三價金屬，其等一般會以水溶性鹽之型式添加至合成混合物。

[0036]傳統上，沸石可自一進一步包含氧化鎵(Ga_2O_3)來源(諸如，硝酸鎵)之合成混合物製備。特別地，一包含一氧化鎵來源之合成混合物可用以製備含有鎵作為一構架元素之絲光沸石。

[0037]有機結構導引劑可為能導引沸石結構之建構的任何有機化合物且適合地係一鹼性氮化物，諸如，四級銨化合物之鹽類及鹼類，諸如，脂族四級銨化合物及芳香族四級銨化合物之鹽類及鹼類。適合化合物包含氫氧化物類及鹽類，諸如，鹵化物，例如，溴化物。

[0038]脂族四級銨化合物之特別例子包含四烷基銨化合物(例如，四乙基銨化合物)、四烷基銨鹽(諸如，四烷基鹵化銨，例如，四乙基溴化銨)，及三烷基甲基銨化合物(例如，三乙基甲基溴銨)。芳香族四級銨化合物的特別例子包含苯基或苯甲基三烷基銨化合物(例如，苯甲基三甲基溴化銨或苯基三甲基溴化銨)，或苯基或苯甲基四烷基銨化合物。

[0039]一較佳有機結構導引劑係四乙基溴化銨。

[0040]但是，其它鹼性氮化物可作為結構導引劑，諸如，推有至少一官能基團之雜環化合物，例如，嗎啉類，諸如，嗎啉氫溴酸鹽。

[0041]合成混合物之組份可以任何順序添加至水。

[0042]於本發明之某些或全部實施例，一沸石可自一包含氧化矽(例如，煙燻氧化矽)、一溶性鋁酸鹽(例如，鋁酸鈉)、鹼金屬氫氧化物(例如，氫氧化鈉)、一有機結構導引

劑(例如，一四級銨化合物，諸如，一脂族四級銨化合物，例如，一四烷基銨化合物，特別是一四乙基銨化合物，且更佳係一四烷基鹵化銨，例如，四乙基溴化銨)、水，及選擇性之 一氧化鎂來源之合成混合物製備。

[0043] 爲於沸石中維持一預定組成，一般較佳係使用具已知純度及組成之起始材料，使得組成控制被維持。

[0044] 組份係於水中以界定之比例合在一起組合成一形成沸石之水性合成混合物。此合成混合物係於促進結晶化之時間及溫度以水熱式處理(具有或不具加壓)。

[0045] 結晶化可於一適合反應器容器(諸如，不銹鋼高壓釜)中，於約80°C至約210°C之溫度，具有或不具加壓，於靜式或攪拌條件(例如，攪拌條件)實行足以發生結晶化之時間。結晶沸石之形成費時從約30分鐘至最高達數週之久。此時期係依使用之溫度而定，且較高溫度典型上需要較短水熱式處理。

[0046] 適合地，合成混合物係維持至沸石結晶形成爲止，例如，於高溫及於，例如，80°C 至210°C之溫度持續從6至500小時之時期。

[0047] 於本發明之某些或全部實施例，合成混合物係於大氣壓以攪動(例如，以攪拌)進行水熱式處理。

[0048] 於本發明之某些或全部實施例，合成混合物係於從約150°C至約170°C之溫度水熱式處理約80小時至約340小時之時期，選擇性係以攪動，例如，以攪拌，諸如，以從約200 rpm至約550 rpm之攪拌速度。

[0049] 典型上，結晶沸石係於溶液中形成，且可藉由標準手段回收，諸如，藉由離心或過濾、以水清洗，適合地係以去離子水或蒸餾水，並且乾燥。合成沸石係以細微粉末結晶化，其係展現特別型式之沸石的x-射線繞射圖案特徵。

[0050] 合成混合物之組份的比例可被調整以製造所欲沸石。於絲光沸石之情況，下列合成混合物組份之莫耳比率(以氧化物比率表示)可被使用：-

$\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}_3$ 從10至100，較佳係20至60

$\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 從500至3000

$\text{SDA}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 從1至15

$\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 從1至15，例如，1至10

其中，M係一選自Al、Ga、B及Fe之一或多者之三價金屬；SDA係有機結構導引劑，適合地係一鹼性氮化合物。

[0051] 適合地，含有鎂作為一構架元素之絲光沸石可自一包含煙燻氧化矽、氫氧化鈉、鋁酸鈉、硝酸鎂，及一脂族四級銨化合物(諸如，四乙基溴化銨)之合成混合物製備。

[0052] 因結晶化方法之結果，經回收之沸石於其微孔性結構內含有用於合成混合物之有機結構導引劑。

[0053] 結晶結構基本上捲繞著有機結構導引劑。

[0054] 一有機結構導引劑含愈豐富的碳，更大之碳重量%會存在於合成之沸石內。一般，以芳香族化合物之有枉結構導引劑合成之沸石可能含有比使用脂族化合物作為結構導引劑而製備之沸石更多的碳。已發現使用鹼性氮化合

物作為有機結構導引劑，合成之沸石可含有約4重量%或更多之碳，諸如，約4重量%至約5重量%之碳。於合成沸石中典型上約4重量%至約5重量%之碳的鹼性氮化合物之例子包含脂族四級銨化合物，諸如，四乙基溴化銨、三乙基甲基溴化銨，及1,4-雙(三乙基銨)丁烷二溴化物；芳香族四級銨化合物，例如，苯甲基三甲基溴化銨；及含有胺官能基團之雜環化合物，諸如，嗎啉類，例如，嗎啉氫溴酸鹽。存在於沸石之碳含量可藉由傳統元素分析判定。

[0055]典型上，於有機結構導引劑存在中製備之沸石作為催化劑係不具活性。此被認為係由於沸石孔洞內存在結構導引劑分子，此有效阻礙反應物分子進入沸石之活性位置。因此，典型上，經合成之沸石被處理，以自其微孔性管道內移除有機結構導引劑。此一般係藉由於高溫(典型上係於500°C及更高之溫度)熱處理(諸如，燒結或加熱)合成之沸石而完成。但是，另外方法亦可被使用。例如，EP 1101735描述一種藉由於低溫於蒸氣相以溶劑處理沸石而自合成沸石移除模板劑之方法。自沸石移除有機結構導引劑增加其微孔體積，且一般係使其增加超過0.01毫升/克。

[0056]雖不受理論約束，但認為於本發明之羰基化方法，用於反應物分子(諸如，二甲醚與一氧化碳)間之化學反應所需之活性位置係可自沸石表面進入，且因此反應物分子經由沸石之多孔性管道進入活性位置對於羰基化反應發生並不需要。驚人地，相對於移除或實質上移除結構導引劑之相同沸石，本發明之沸石催化劑證實對乙酸甲酯產物之較

佳選擇率。特別地，本發明之沸石催化劑證實對乙酸甲酯產物之增強選擇率及對副產物(諸如，烴類)之減少選擇率，特別是於羰基化方法開始時或接近開始時。

[0057]如上所述，於本發明，用以製備沸石之有機結構導引劑其後並未藉由熱處理(諸如，燒結)自合成之沸石移除或實質上未移除。有機結構導引劑係保留或部份保留於本發明之沸石內，以使沸石之微孔體積控制於0.01毫升/克或更少，例如，於0.00毫升/克至0.01毫升/克之範圍。有利地，因此，本發明之沸石催化劑可以合成或未經燒結用於本發明之羰基化方法。

[0058]於本發明之某些或全部實施例，經合成之沸石具有0.00毫升/克至0.01毫升/克之範圍的微孔體積及4重量%或更大之碳含量，例如，約4重量%至約5重量%之碳。

[0059]經合成之沸石中之陽離子(諸如，鹼金屬或鹼土金屬陽離子)可依據此項技藝已知之技術，至少部份以其它陽離子進行離子交換而取代至所欲程序。較佳之取代陽離子包含銨離子。

[0060]適合地，於本發明中，具有0.00毫升/克至0.01毫升/克之微孔體積的沸石被用於呈經離子交換型式之經合成的沸石，諸如，銨型式或氫型式之沸石。適合例子包含經離子交換型式之絲光沸石，諸如，銨型式之絲光沸石或氫型式之絲光沸石。

[0061]離子交換可藉由以取代陽離子(諸如，銨離子)之水溶液接觸經合成之沸石而實行一或多次。一般，離子交

換係於25至100°C之範圍的溫度進行一適當之時間間隔，例如，1至6小時。離子交換程度可藉由改變接觸時間、取代陽離子的溶液之濃度及溫度而改變。

[0062] 鉍陽離子之適合來源包含鉍鹽，例如，硝酸鉍或氯化鉍。

[0063] 與取代陽離子之鹽水溶液接觸後，沸石可以水清洗及乾燥，製造具有佔據，例如，鹼金屬/鹼土金屬位置之取代陽離子的乾燥沸石。適合地，乾燥係於低溫進行，以避免或至少減輕有機結構導引劑自沸石微孔大量移除。低於150°C之乾燥溫度因此係較佳，例如，從60°C至120°C。

[0064] 呈鉍型式之經如此合成的沸石可被用以催化以一氧化碳羰基化二甲醚來製造乙酸甲酯的作用。無需使經合成之沸石與一結合劑材料摻合。因此，本發明提供一種較簡單且因此成本上更有效之催化劑合成程序。

[0065] 經合成之沸石係細微結晶粉末。因此，所欲地可藉由使沸石形成成型顆粒(諸如，擠塑物、丸粒，或珠材)而增加沸石之機械強度。用於使沸石形成成型顆粒之方法係此項技藝已知，且可藉由添加一適合的結合劑材料形成沸石粉末之凝膠或糊料，然後，使凝膠或糊料擠塑成所欲形成，然後乾燥而完成。沸石粉末亦可於未使用結合劑而形成顆粒。

[0066] 傳統上，經合成之沸石可與一結合劑(例如，一無機氧化物或黏土)複合。較佳之結合劑材料包含氧化鋁類、氧化鋁-氧化矽類，及氧化矽類，例如，水鋁石型氧化鋁。

但是，其它無機氧化物亦可被使用，諸如，氧化鈦類、氧化鋯類，及氧化鎂類。適合之黏土包含皂土及矽藻土。

[0067]沸石及結合劑之相對比例可廣泛改變，但適合地，沸石可以催化劑重量之10%至90%的量，較佳係催化劑重量之10%至65%的量存在於最終催化劑。

[0068]經複合之沸石-結合劑的混合物可經擠塑形成所欲型式之催化劑顆粒，且選擇性地可接受熱處理使結合劑固化，及改良催化劑強度及抗磨耗性。

[0069]一沸石複合物之熱處理(諸如，燒結)被進行，以便使足夠有機結構導引劑保留於沸石內，使得沸石之微孔體積維持於0.01毫升/克或更少。

[0070]一經複合之沸石可接受之熱條件係較佳地控制，以便降低及/或去除曝露於高於約500°C之溫度持續一段延長時間。適合燒結條件包含範圍從300°C至500°C，較佳係從350°C至450°C之溫度。

[0071]催化劑可於惰性氛圍(諸如，氮或氬)或氧化氛圍(諸如，氧或空氣)存在中燒結。較佳地，經複合之沸石的燒結係於空氣(諸如，靜式空氣)中實行。

[0072]燒結期可為，例如，從約10分鐘至10小時。

[0073]燒結可被控制，使得溫度係以一控制方式增至最終燒結溫度。小心控制溫度增加避免沸石局部過度加熱或至少達最小。控制式燒結至所欲燒結溫度可藉由施加緩慢上升速率而產生，諸如，少於10°C/分鐘，例如，從1°C/分鐘至5°C/分鐘之上升速率。

[0074]有機結構導引劑自沸石移除的程度可藉由熱處理前及熱處理後之沸石的碳含量比較而判定。沸石之碳含量的元素分析可藉由傳統方法實行，諸如，藉由於空氣中燃燒已知重量之沸石，測量自此燃燒產生之二氧化碳的量，及自產生之二氧化碳的量計算沸石中碳之重量%。

[0075]沸石複合物燒結後，沸石中之陽離子(諸如，鹼金屬或鹼土金屬陽離子)可依據此項技藝已知及如上所述之技術至少部份以其它陽離子進行離子交換而取代。較佳之取代陽離子包含銨離子。

[0076]於本發明之另一實施例，具有少於0.01毫升/克之微孔體積的沸石係與至少一選自氧化鋁類、氧化矽，及氧化鋁-矽酸鹽類之無機氧化物結合劑複合之呈銨型式之絲光沸石，且特別地，絲光沸石複合物係含有銻作為絲光沸石構架元素之絲光沸石複合物。

[0077]與習知技藝之催化劑相比，本發明之沸石作為以一氧化碳羰基化二甲醚來之催化劑時展現改良之性能，特別是於羰基化反應之誘導期期間。

[0078]本發明因此進一步提供一種藉由於羰基化條件下，於本發明催化劑存在中，使二甲醚與一氧化碳接觸製造乙酸甲酯之方法，此催化劑包含一具有0.01毫升/克或更少之微孔體積之沸石。

[0079]羰基化成乙酸甲酯之方法可藉由於羰基化條件下，於本發明之沸石催化劑存在中，使二甲醚與一氧化碳接觸而實行。

[0080]用於羰基化方法之二甲醚可為實質上純的二甲醚。於商業實施，二甲醚係藉由於甲醇合成及甲醇脫水催化劑使合成氣體(氫及一氧化碳之混合物)催化轉化而製造。此催化轉化造成主要為二甲醚之產物，但其亦可含有一些甲醇。於本發明，二甲醚可含有小量甲醇，只要甲醇的量不會大到抑制乙酸甲酯反應產物之製造。適合地，二甲醚可含有5重量%或更少，諸如，1重量%或更少之甲醇。

[0081]稀釋劑可被包含於二甲醚。適合稀釋劑的例子包含氮、氬，及氦。

[0082]適合地，以至羰基化反應之氣體進料的總組份為基準，二甲醚的濃度係於從0.1至20莫耳%，諸如，1.5莫耳%至15莫耳%之範圍。

[0083]較佳地，二甲醚係以蒸氣相用於羰基化方法。

[0084]羰基化方法可於氫存在中實行。

[0085]一氧化碳及氫氣體可為實質上純的，例如，典型上由工業氣體供應商提供之一氧化碳及氫，或其等可含有低含量之不會干擾羰基化反應之雜質，諸如，甲烷及二氧化碳。

[0086]方便地，合成氣體可作為用於羰基化方法之一氧化碳的來源。合成氣體係主要為一氧化碳及氫以不同量之混合物，但其亦可包含小量之二氧化碳及惰性氣體，且係可購得。傳統用於製造合成氣體之方法包含烴來源之轉化反應，諸如，水蒸氣重組及部份氧化。用於製造合成氣體之烴來源的例子包含生物質、天然氣、甲烷、C₂-C₅烴、石

腦油、煤，及重石油。

[0087]水蒸氣重組一般包含使烴與水蒸氣接觸形成合成氣體。此方法可包含使用催化劑，諸如，以鎳為主者。

[0088]部份氧化一般包含使烴與氧或一含氧氣體(諸如，空氣)接觸形成合成氣體。部份氧化係於使用或未使用諸如以銻、鉑或鈀為主者之催化劑發生。

[0089]用於本發明羰基化方法之合成氣體亦可包含二氧化碳及惰性氣體之一或多者。

[0090]羰基化方法亦可於稀釋劑存在中進行。適合稀釋劑之例子包含惰性氣體，諸如，氮、氬，及氦。

[0091]一氧化碳及二甲醚與沸石催化劑於羰基化反應條件下接觸時，羰基化反應被起始，且乙酸甲酯係以反應產物產生。氬於羰基化方法係大部份未被消耗。

[0092]羰基化方法可以各種不同莫耳比率(包含等莫耳)存在之一氧化碳及氬進行。適合地，一氧化碳對氬之莫耳比率係於1:3至15:1之範圍，例如，1:2至10:1，諸如，1:2至4:1。

[0093]因為水會抑制用以製造乙酸甲酯之二甲醚羰基化，羰基化方法較佳係於實質上無水之條件下實行。因此適合地，為限制羰基化反應中水的存在，包含二甲醚及一氧化碳與催化劑之所有反應物於其等用羰基化方法前被乾燥。適合地，於羰基化方法中，以至羰基化方法之總氣體進料為基準，水係以少於1莫耳%之水濃度存在，較佳係少於0.5莫耳%，更佳係少於0.2莫耳%，且最佳係少於0.1莫耳

%。

[0094]適合地，羰基化方法係於從約200°C至約350°C，例如，從約240°C至約320°C，諸如，從約260°C至約300°C之溫度實行。

[0095]羰基化方法可於從1至100巴，諸如，從10至100巴，例如，從20至80巴之，例如，60至70巴之總壓實行。

[0096]所欲地，羰基化方法係於從約240°C至約320°C，諸如，260°C至300°C之溫度及於從20至80巴，例如，60至70巴之總壓實行。

[0097]適合地，羰基化方法係以從約500至約40,000 h⁻¹，例如，從約2000至約10,000 h⁻¹之總氣體小時空間速率(GHSV)實行。

[0098]較佳地，羰基化方法係於實質上缺乏鹵化物(諸如，碘化物)而實行。藉由術語‘實質上’係意指至此方法之氣體進料及催化劑之總鹵化物(例如，碘化物)含量係少於500 ppm，較佳係少於100 ppm。

[0099]若有的話，二甲醚、一氧化碳，及若存在之氫可與於緊鄰一催化劑床之前的一防護床接觸，以便自其等移除雜質。適合之防護床包含氧化鋁。

[0100]所欲地，羰基化方法係以蒸氣相方法實行，例如，以一固定床方法。若羰基化方法係以蒸氣相方法操作，進入一反應區前之原料可呈液相。但是，於與催化劑接觸前，所欲地係，例如，藉由使用一預熱器使液相組份揮發。

[0101]羰基化方法可於一反應區域中，藉由使一具二甲

醚、一氧化碳及若使用之氫的氣體進料通過一或多個維持於所欲反應溫度之固定床催化劑而實行。當然需瞭解一反應區可為一或多個之個別反應器，且其間具有適當裝置，以確保於每一反應器之入口維持所欲反應溫度。

[0102]使用前，催化劑可，例如，藉由於一氧化碳、氫及惰性氣體(諸如，氮及氬)之一或多者下使催化劑加熱至所欲反應溫度且經過任何所欲時間而活化。

[0103]羰基化方法產生乙酸甲酯作為主要反應產物。反應產物可進一步包含另外組份，諸如，乙酸、未反應二甲醚、未反應一氧化碳及氫之一或多者。至少一些乙酸甲酯可藉由此項技藝已知之方法轉化成乙酸，諸如，藉由水解方法。

[0104]適合地，包含乙酸甲酯之羰基化方法反應產物係以蒸氣型式自一反應區域移除。乙酸甲酯可藉由任何適合手段自反應產物回收，諸如，藉由使蒸氣冷凝成一包含乙酸甲酯之液體分餾物及一不可冷凝之氣體分餾物。然後，氣體及液體分餾物可使用諸如分離鼓(knock-out drum)或切向入口鼓(tangential inlet drum)之已知裝置分離。

[0105]自方法反應產物回收之乙酸甲酯可以此出售，或其可用於下游化學方法。例如，一些或全部之經回收的乙酸甲酯可，例如，藉由水解方法轉化成乙酸。水解方法係此項技藝已知且包含，例如，於酸性催化劑存在中之反應蒸餾。

[0106]此方法可以連續或批式方法操作，較佳係以連續

方法。

[0107] 本發明現將參考下列非限制性範例作例示。

範例1

催化劑製備

催化劑A(非依據本發明)

[0108] Ga-Al H-絲光沸石係於一4升不銹鋼高壓釜中於水熱條件下自一包含氫氧化鈉、氧化矽、鋁酸鈉、硝酸，及四乙基溴化銨結構導引劑之合成混合物製備。

[0109] 133.6克 SiO_2 (煙燻氧化矽)添加至溶於1080克水中之40.5克 NaOH ，並且攪拌1小時。四乙基溴化銨水溶液(56.8克，溶於180克水中)添加至經攪拌之 SiO_2/NaOH /水之混合物，並且攪拌1小時。 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液(36.12克 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 水合物，ex Aldrich，溶於210克水)添加至 SiO_2/NaOH /水/四乙基溴化銨之混合物，並且攪拌30分鐘。鋁酸鈉水溶液(3克 NaAlO_2 ，溶於210克水中)添加至 SiO_2/NaOH /水/四乙基溴化銨/ $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 之混合物，並且攪拌1小時。然後，形成之混合物轉移至一4升不銹鋼高壓釜中，且藉由使其維持於 150°C 之溫度於200 rpm速度攪拌下水熱式處理14天。形成之沉澱物被過濾，以去離子水清洗，且於 110°C 空氣爐中乾燥。經乾燥之沸石的元素分析顯示其含有約5重量%之碳。氧化矽：氧化鋁之比率係100。經乾燥之沸石於 550°C 於靜式空氣氛圍下燒結12小時移除有機結構導引劑。經燒結之沸石係藉由於1M NH_4NO_3 (含水)於 80°C 之三次連續離子交換持續1小時而轉化成銨型式。經銨交換之沸石使用去離子水

清洗及過濾，於110°C之爐中乾燥，然後，於靜式空氣於500°C燒結3小時獲得Ga-Al H-絲光沸石。

[0110]沸石係於一32 mm模具組中使用一氣壓機以12噸壓實，並且粉碎及篩選至100至160微米之顆粒尺寸部份物。

[0111]催化劑A之元素分析顯示其含有少於0.1重量%之碳。

催化劑B

[0112]催化劑B係藉由重複催化劑A之製備一直到於550°C燒結沸石而製備。此燒結步驟於製備催化劑B被省略，以便使有機結構導引劑保留於沸石孔洞內。製備如下般繼續。4克之經乾燥的合成沸石係藉由於1M NH_4NO_3 (含水)於80°C三次連續離子交換持續1小時而轉化成銨型式。經銨交換之沸石使用去離子水清洗及過濾，然後，於110°C之爐內乾燥獲得Ga-Al NH_4 -絲光沸石。此沸石於一32 mm模具組中使用一氣壓機以12噸壓實，並且粉碎及篩選至100至160微米之顆粒尺寸部份物。

[0113]催化劑B之元素分析顯示其含有4.9重量%之碳，指示>99%之有機結構導引劑存在於其結構內。

催化劑特徵化

[0114]催化劑A及B之物理化學性質係使用於一裝設用於數據分析之Tristar 3000 v6.01軟體之Micromeritics Tristar 3000裝設中於77K實行之 N_2 吸附而判定。分析前，催化劑樣品於60°C真空下脫氣30分鐘，然後，於120°C脫氣16小時。

[0115] BET 表面積(S_{BET})係以一公開模式[S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309]為基礎於 $p/p_0=0.01-0.05$ 之相對壓力範圍之數據點推衍出。

[0116] t-圖法被用以使用0.35-0.5nm之擬合厚度範圍判定微孔體積(V_{microp})及外部表面積(S_{Ext})[B.C. Lippens, J.H. de Boer, J. Catal. 4 (1965) 319-323]。

[0117] 中孔洞體積(V_{mesop})係藉由自總孔洞體積(使用單點吸附總孔洞體積判定； $p/p_0>0.98$)減掉微孔體積而計算。

[0118] 經合成之沸石的碳含量之元素分析係藉由使用 Exeter Analytical CE440 CHN 元素分析器燃燒而進行。

[0119] 催化劑A及B之物理化學性質係於下之表1中提供。

表1

	S_{BET} (m^2/g)	S_{Ext} (m^2/g)	V_{microp} (毫升/克)	V_{mesop} (毫升/克)	碳 (重量%)
催化劑 A	420	39	0.14	0.06	<0.1
催化劑 B	29	20	0.00	0.07	4.9

羰基化反應

[0120] 催化劑A及B之每一者被如下般用於催化二甲醚與一氧化碳之羰基化。羰基化反應係於由16個相同之，例如，於WO2006107187中所述型式之平行等溫順流管式反應器組成之一壓力流動反應器單元中實行。100微升(0.07克)之催化劑載荷於反應器內之一金屬燒結物(20微米孔洞尺寸)上。100微升之 γ 氧化鋁置於催化劑頂部上，且剩餘反

應器係以金鋼砂填充。催化劑係藉由使其於大氣壓，於1:2:0.1莫耳比率之一氧化碳、氫及氮之氣體進料下，於6.1毫升/分鐘之氣體流速加熱至300°C之溫度而活化。然後，反應器加壓至60巴，並且留置平衡2小時，此時，催化劑活化被認為完全，且氣體進料以6.7毫升/分鐘之氣體流速之包含29莫耳%之一氧化碳、58.2莫耳%之氫、2.8莫耳%之He、5莫耳%之CO₂及5莫耳%之二甲醚的一羰基化氣體進料替換。羰基化反應於此等條件下持續188小時。

[0121]來自反應器之出口流體係以週期性間隔送至一Interscience Trace氣相層析儀，其係裝設一具有一Rtx-1,1u (20m*0.32mm)管柱及一Rtx-wax, 0.25u (2m*0.32mm)管柱之火焰離子化檢測器(FID)及二個導熱檢測器(TCD)；第一TCD係裝設一Carboxen 1010(2m*0.32mm)管柱及一Carboxen 1010(28m*0.32mm)管柱，且第二TCD係裝設一Poraplot U (2m*0.32mm)管柱及一Poraplot Q (12m*0.32mm)管柱。

[0122]以下之表2顯示使用依據本發明之沸石對乙酸甲酯(MeOAc)、乙酸(AcOH)及C₁-C₃烴類之空間時間產率及乙醯基產物之選擇率的衝擊。

表2

催化劑	反應時間/ 小時	STY MeOAc g kg ⁻¹ h ⁻¹	STY AcOH g kg ⁻¹ h ⁻¹	STY C ₁ -C ₃ 烴類 g kg ⁻¹ h ⁻¹	選擇率 %
A	2.6	6	239	85	32.3
B	3.0	496	23	2	96.4
A	9.3	264	277	34	67.3
B	9.8	922	72	6	94.2
A	175.6	783	47	5	95.4
B	176.1	797	41	3	96.8

[0123] 催化劑B於反應早期對於製造乙醯基產物變得具高度選擇性，且產物主要係乙酸甲酯。相反地，於相似時間點，催化劑A產生相當多量之烴副產物，且產物主要係乙酸。

範例2

製備催化劑C

[0124] 133.35克之SiO₂(Cab-osil M5 煙燻氧化矽)分散於900克之水中。四乙基溴化銨水溶液(56.82克，溶於180克之水中)添加至此氧化矽分散液，且充份混合1小時。1小時後，NaOH水溶液(40.71克，溶於180克之水中)添加至混合物，且充份攪拌90分鐘。90分鐘後，NaAlO₂水溶液(17.51克NaAlO₂(Fischer Scientific GP grade)，溶於210克H₂O中)

添加至經攪拌之混合物。然後，另外攪拌1小時，其後，轉移至一4升不銹鋼高壓釜，於其內於170°C及550rpm攪拌速度之條件下進行水熱式處理3.5天之時期。3.5天後，沸石結晶形成，藉由過濾使其與母液分離，然後，以去離子水清洗及於90°C空氣爐內乾燥。10克之經乾燥的沸石(13.5之氧化矽 : 氧化鋁之莫耳比率)係藉由使其以NH₄NO₃水溶液(100毫升，1 M)處理之銨交換程序，加溫至80°C，且混合物於此溫度攪拌1小時。形成之懸浮液被過濾，且固體以NH₄NO₃清洗。此銨交換程序重複二次。於最終過濾步驟，固體以去離子水替代NH₄NO₃而清洗，其後，經清洗之固體於90°C之爐內乾燥24小時。經乾燥之固體係銨型式之絲光沸石。

[0125]催化劑C之元素分析顯示其含有4.7重量%之碳，指示>99%之有機結構導引劑存在於其結構中。催化劑C之微孔體積(V_{中孔洞})被判定係0.01毫升/克。

羰基化反應

[0126]催化劑C係如下般用於催化二甲醚與一氧化碳之羰基化。羰基化反應係於由64個相同之，例如，於WO2006107187中所述型式之平行等溫順流管式反應器組成之一壓力流動反應器單元中實行。此等反應器配置成4區域，每一區塊16個反應器，每一區塊具有一獨立溫度控制。100微升之催化劑C(壓製及篩選至100-160μm部份物)載荷於每一反應器內之一具有20微米孔洞尺寸之金屬燒結物上提供4000 h⁻¹之GHSV。

[0127] 每一反應器，催化劑係藉由使其於大氣壓，於6.7毫升/分鐘之流速的惰性氣體流下加熱至100°C之溫度而活化，且於此溫度維持1小時。然後，反應器加壓至70巴，使其等平衡1小時，此時，催化劑活化被認為完全。反應器加熱至260°C之溫度，且惰性氣體流以一包含43.5莫耳%之一氧化碳、43.5莫耳%之氫、6莫耳%之二甲醚、5莫耳%之N₂及2莫耳%之He的羰基化反應氣體進料替代持續2小時之時期。2小時後，氣體進料之組成變成43.5莫耳%之一氧化碳、43.5莫耳%之氫、10莫耳%之二甲醚、1莫耳%之N₂及2莫耳%之He，持續22小時之時期。22小時後，氣體進料之組成變成29莫耳%之一氧化碳、58莫耳%之氫、10莫耳%之二甲醚、1莫耳%之N₂及2莫耳%之He，持續24小時之時期，其後，溫度從260°C增至280°C。羰基化反應於此等條件下持續約10天。

[0128] 來自反應器之出口流體係藉由使其送至二Interscience Trace氣相層析儀而分析。一氣相層析儀係裝設一具有一Molsieve 5A(25m * 0.32mm)管柱之導熱檢測器(TCD)，及一具有一DB 624 (28*0.25mm)管柱之火焰離子化檢測器(FID)。第二氣相層析儀係裝設一具有一Carboxen 1010(28m*0.32mm)管柱之TCD檢測器，及二FID檢測器；第一FID係裝設一Wax FFAP(18m * 0.25mm)管柱，且第二FID係裝設一Gaspro(20m * 25mm)管柱。

[0129] 於280°C，平均空間時間產率係：乙酸甲酯 465 g/l/h；乙酸9.9 g/l/h；C₁-C₃烴類1.15 g/l/h，且對乙酸甲酯之

201446731

平均選擇率係96.9%。

【符號說明】

(無)

申請專利範圍

1. 一種用於以一氧化碳羰基化二甲醚來製造乙酸甲酯之催化劑，該催化劑包含一具有0.01毫升/克或更少之微孔體積的沸石，且該沸石含有至少一由一8員環所界定之管道。
2. 如請求項1之催化劑，其中該8員環係與至少一藉由一具有10或12員環所界定之管道互連。
3. 如請求項1或2之催化劑，其中該沸石係選自於MOR、FER、CHA、OFF、MFS及GME構架型沸石。
4. 如先前請求項中任一項之催化劑，其中該沸石係呈一經離子交換之型式。
5. 如請求項4之催化劑，其中該經離子交換之型式係一鉍或氫型式。
6. 如請求項3之催化劑，其中該沸石具有該MOR構架型且為一絲光沸石。
7. 如請求項6之催化劑，其中該絲光沸石係呈一鉍型式。
8. 如請求項6或7之催化劑，其中該絲光沸石具有構架元素、矽、鋁，以及鎂、硼與鐵之至少一者的。
9. 如請求項8之催化劑，其中該等構架元素係矽、鋁，及鎂。
10. 如先前請求項中任一項之催化劑，其中該沸石微孔體積係從0.00毫升/克至0.01毫升/克。
11. 如先前請求項中任一項之催化劑，其中該沸石含有4重

量%或更多之碳。

12. 如請求項11之催化劑，其中該沸石含有4重量%至5重量%之碳。
13. 如先前請求項中任一項之催化劑，其中該沸石係一未經燒結的沸石。
14. 如先前請求項中任一項之催化劑，其中該沸石係與一結合劑材料複合。
15. 如先前請求項中任一項之催化劑，其中該沸石係由一包含一氧化矽來源、一氧化鋁來源、一鹼金屬或鹼土金屬來源、水，以及至少一有機結構導引劑之合成混合物所製備。
16. 如先前請求項中任一項之催化劑，其中該沸石係藉由一包含下列步驟之方法所製備：
 - (i)自一含有一有機結構導引劑之合成混合物製備該沸石；
 - (ii)以一銨離子水溶液處理該經如此合成之沸石；
 - (iii)乾燥該經銨處理之沸石；以及其中，該有機結構導引劑係未自該沸石移除或實質上未移除。
17. 如請求項16之催化劑，其中該有機結構導引劑係未藉由一熱處理自該經如此合成之沸石移除或實質上未移除。
18. 如請求項15至17中任一項之催化劑，其中該有機結構導引劑係一鹼性氮化合物。

19. 如請求項18之催化劑，其中該鹼性氮化合物係選自於四級銨化合物之鹽類及鹼類。
20. 如請求項19項之催化劑，其中該四級銨化合物係一四烷基銨化合物。
21. 如請求項20之催化劑，其中該四烷基銨化合物係一四烷基銨鹽。
22. 如請求項21之催化劑，其中該四烷基銨鹽係四烷基溴化銨。
23. 如請求項15至22中任一項之催化劑，其中該合成混合物進一步包含一氧化鎵來源。
24. 一種用於製造乙酸甲酯之羰基化方法，其包含在如先前請求項中任一項之催化劑的存在下且在羰基化條件下，將二甲醚與一氧化碳相接觸。
25. 如請求項24之方法，其中該羰基化方法係於氫存在下進行。
26. 如請求項25之方法，其中該一氧化碳對氫之莫耳比率係於1 : 3至15 : 1之範圍內。
27. 如請求項25或26之方法，其中該一氧化碳來源係一合成氣體。
28. 如請求項24至27中任一項之方法，其中以至該羰基化方法之總氣體進料為基準，水係以少於1莫耳%之濃度存在。
29. 如請求項24至28中任一項之方法，該方法係於從240°C至320°C之溫度及從20至80巴之總壓實行。

30. 如請求項24至29中任一項之方法，其中該方法係以一氣相方法進行。
31. 如請求項24至30中任一項之方法，其中乙酸甲酯係自該羰基化方法被回收，且至少一些該經回收之乙酸甲酯被轉化成乙酸。