

[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 02809088.8

[51] Int. Cl.

C07C 67/36 (2006.01)

C07C 67/37 (2006.01)

C07C 51/12 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 6 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1321970C

[22] 申请日 2002.6.17 [21] 申请号 02809088.8

[30] 优先权

[32] 2001.6.20 [33] US [31] 09/885,403

[86] 国际申请 PCT/US2002/018992 2002.6.17

[87] 国际公布 WO2003/000640 英 2003.1.3

[85] 进入国家阶段日期 2003.10.29

[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

[56] 参考文献

WO0114306A1 2001.3.1

US5900505A 1999.5.4

GB1234641A 1971.6.9

GB1203174A 1970.8.26

WO0114305A1 2001.3.1

审查员 谢 蓉

[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 17 页

[54] 发明名称

使用锡促进之铈催化剂的低脂族醇的气相羰基化

[57] 摘要

一种气相羰基化方法，供由包括低碳烷基醇、产生低碳烷基醇的化合物以及其混合物制备酯和羧酸。此方法包括在气相条件下，于羰基化反应器的羰基化区中，使该反应剂和一氧化碳同一种与固体载体材料结合的、具有有效催化量之铈和锡的催化剂接触。

1. 一种由包含有 1 至 10 个碳原子的低级烷基醇、有 3 至 20 个碳原子的烷基亚烷基聚醚、有 3 至 10 个碳原子的烷氧基链烷醇或其混合物的反应剂来生产酯和羧酸的气相羰基化方法，该方法包括在气相条件下使所述反应剂和一氧化碳在羰基化反应器的羰基化区内同固体催化剂和气态卤化物助催化剂接触，而其中该催化剂包括基于该催化剂总重量的、同固体活性碳载体材料结合的各为 0.1 重量%至 10 重量%的铟和锡；所述气态卤化物助催化剂选自碘化氢、氢碘酸、甲基碘、乙基碘、1-碘丙烷、2-碘丁烷、1-碘丁烷、苄基碘、溴化氢、甲基溴及其混合物。

2. 权利要求 1 的方法，其中所说的反应剂为甲醇。

3. 权利要求 1 的方法，其中所说的反应剂为二甲醚。

4. 权利要求 1 的方法，其中从该气相所产生的酯和羧酸包括乙酸、乙酸甲酯或其混合物。

5. 权利要求 1 的方法，其中所说的卤化物选自碘化氢、甲基碘、溴化氢、甲基溴及其混合物。

6. 权利要求 1 的方法，其中使所述羰基化区保持在温度 100℃至 350℃，以及压力 1 至 50 巴绝对压力(100-5,000kPa)。

7. 权利要求 1 的方法，其中所说的催化剂包括基于该催化剂总重量 0.1 至 2 重量%的所述铟和 0.1 至 5 重量%的所述锡。

8. 权利要求 1 的方法，其中存在所说卤化物的量使甲醇对卤化物的摩尔比为 1:1 至 10,000:1。

使用锡促进之铈催化剂的低脂族醇的气相羰基化

技术领域

本发明涉及一种方法,以供使用包括有效催化量之铈和锡的固体载体催化剂,对低碳烷基醇、该醇的醚和酯衍生物和酯-醇混合物进行气相羰基化来制备酯和羧酸。更具体地教导,本发明涉及一种方法,以供使用具有有效催化量、与活性碳结合之铈和锡的催化剂,对甲醇及/或甲醇产生源进行气相羰基化来制备乙酸和乙酸甲酯。

背景技术

低级羧酸和酯,诸如乙酸和乙酸甲酯,被称为工业化学药品已有多年。乙酸用于各种中间和终端产品的制造。例如,一种重要的衍生物是乙烯基乙酸盐,它能用作各式各样聚合物的单体或共聚单体。乙酸本身在对苯二酸的生产中用作溶剂,它广泛地用于容器工业,而尤其用于 PET 饮料容器的形成。

在羰基化低级烷基醇如甲醇以及醚至其相应羧酸以及酯之金属催化剂的使用中,已有相当多的研究活动。

甲醇的羰基化是众所周知的反应,并且一般在有催化剂的液相中进行。Howard 等人在“今日催化”(18(1993)325-354)中叙述了对这些工业方法和由单一碳源达到乙酰基形成的其它方法的详细评论。用甲醇制备乙酸的液相羰基化反应的进行通常使用均相催化剂体系,包括 VIII 族金属和碘或含碘化合物,如碘化氢及/或甲基碘。铈是最常见的 VIII 族金属催化剂,而甲基碘则是最常见的助催化剂。这些反应在水存在下进行,以防止催化剂的沉淀。例如,授与 Garland 等人的 US 专利 5,510,524 描述一种液相羰基化方法,通过使醇同液体反应混合物中的一氧化碳接触,由对烷基醇及/或反应性的衍生物进行羰基化来生产羧酸,液体反应混合物包括铈催化剂或铈催化剂、烷基卤、水和铈助催化剂。

均相羰基化方法的缺点是需要自催化剂溶液中分离产物的额外步骤,并且总有催化剂的处理损失。催化剂中之金属的损失可归因于若干因素,诸如活性金属在管道和处理装置上的电解析出,从而使该金属无羰基化效用,以及由于催化剂同产物之不完全分离的损

失。金属成分的这些损失代价高，因为该金属本身非常昂贵。

US 专利 5,144,068 描述将铈掺杂到催化剂体系内，它允许在 Rh-I 均相方法中使用较少量的水。铈也是甲醇羰基化反应的活性催化剂，但在其他相同的条件下使用时，一般提供较之铑催化剂所提供的要低的反应速率。

欧洲专利申请 EP 0 752 406 A1 教导，钕、铈、镧、铈、镉、汞、镓、铟或钨改进液相 Ir-I 催化剂体系的速率和稳定性。现在用来制备乙酸的均相羰基化方法，一般提供相对高的产率和选择性。但是，非均相催化剂却提供潜在的好处：较容易的产物分离、较低成本的结构材料，易再循环以及甚至更高的速率。

在 US 专利 3,689,533 中，Schultz 披露于气相反应中使用载体的铑非均相催化剂，以供羰基化醇而生成羧酸。Schultz 还披露卤化物助催化剂的存在。

Schultz 在 US 专利 3,717,670 中描述类似的结合有助催化剂的载体铑催化剂，助催化剂选自周期表的第 IB、IIIB、IVB、VB、VIB、VIII 族、铜系和钴系元素。

Uhm 在 US 专利 5,488,143 中描述使用碱、碱土或过渡金属，作为卤化物促进气相甲醇羰基化反应之载体铑催化剂的助催化剂。Pimblett 在 US 专利 5,258,549 中教导，铑和镍于碳载体上的结合比每一金属本身更有活性。

除使用铈作为均相醇羰基化催化剂外，Paulik 等人在 US 专利 3,772,380 中，描述在气相卤素促进非均质醇羰基化法中使用于惰性载体上的铈作为催化剂。

欧洲专利申请 EP 0 120 631 A1 和 EP 0 461 802 A2 描述使用特殊碳作为单一过渡金属成分羰基化催化剂的载体。

欧洲专利申请 EP 0 759 419 A1 涉及一种醇及/或其反应性衍生物的羰基化方法。

EP 0 759 419 A1 披露一种包括第一羰基化反应器的羰基化方法，其中在均相催化剂体系存在下，于液相中使醇羰基化，而后把自这个第一反应器出来的气体同另外的醇混合，并注入含有载体催化剂的第二反应器。第一反应器中所利用的均相催化剂体系包括卤素成分以及选自铑和铈的 VIII 族金属。当此 VIII 族金属为铈时，

该均相催化剂体系还可含有任选的共助催化剂，选自钨、钼、铈、镉、汞、铟和镓。第二反应器中所用的载体催化剂包括 VIII 族金属，选自铈、铈和镍，以及一任选的在碳载体上的金属助催化剂。此任选金属助催化剂可为铁、镍、锂和钴。第二羰基化反应器区内的条件要使得在此第二反应器中存在混合的气相和液相。液相在第二反应器中存在不可避免地导致活性金属自载体催化剂中浸出，它又引起该催化剂活性显著的下降以及昂贵的活性催化剂成分的替换。

该文献包括使用含铈沸石作为在 1 巴压力和有卤化物助催化剂存在下，气相醇羰基化催化剂的若干报导。Maneck 等人在“今日催化”，3 (1988) 421-429 中介绍了关于这类催化剂的最重要的参考文献。Gelin 等人在“纯与应用化学”，Vol 60, No. 8, (1988) 1315-1320 中，提供在卤化物助催化剂存在下使用含铈或铈沸石作为甲醇气相羰基化催化剂的实例。Krzywicki 等人在“分子催化杂志”，6 (1979) 431-440 中，描述在卤化物促进甲醇气相羰基化中使用硅石、矾土、硅石-矾土和二氧化钛作为铈的载体，不过这些载体一般不如碳那样有效。Luft 等人在 US 专利 4,776,987 以及有关内容中，描述使用化学地附着于各种载体上的螯合配体作为工具，以使 VIII 族金属与将醚或酯卤化物促进气相羰基化至羧酸酐的非均相催化剂相连。

Evans 等人在 US 专利 5,185,462 中，描述基于同附着在氧化物载体上之氮或磷配体相连的贵金属非均相卤化物促进气相甲醇羰基化催化剂。

Panster 等人在 US 专利 4,845,163 中，描述使用含铈有机聚硅氧烷-铵化合物作为醇卤化物促进液相羰基化的非均相催化剂。

Drago 等人在 US 专利 4,417,077 中，描述使用同单一阴离子形态过渡金属键合的阴离子交换树脂，作为一些羰基化反应的催化剂，包括甲醇的卤化物促进羰基化。尽管带载体的配体和阴离子交换树脂在液相羰基化反应中，一般可有某些固定金属的作用，但是在醇的气相羰基化中，使用带载体的配体和阴离子交换树脂较之使用碳作为活性金属成分的载体，并未提供好处。这些催化剂在升高的温度一般是不稳定的，使它们很不适合于气相方法。

作为一种卤化物促进甲醇气相羰基化的非均相催化剂，已对活性

炭上的镍作了研究，并且当将氢加入原料混合物时观测到速率的增加。Fujimoto 等人在“化学通信”(1987) 895-893 和“催化杂志”，133 (1992) 370-382 以及包括在其内的参考文献中，提供了有关碳上的镍催化剂体系的参考文献。Liu 等人在“化学工业工程评论”(33 (1994) 488-492) 中报导，锡提高碳上的镍催化剂的活性。Mueller 等人在 US 专利 4,918,218 中披露，将钨和任选地铜加入卤化物促进甲醇羰基化的碳载镍催化剂。总的来说，如在相同的条件下操作，镍基催化剂所达到的反应速率要比类似的基于钨催化剂所达到的低。

Fujimoto 等人在“催化通信”2 (1989) 145-148 中已报导，载在碳上的其它单个金属在卤化物促进甲醇气相羰基化中具有有限的活性。这些金属最活泼的是 Sn。Sn 之后按活性下降的顺序为 Pb、Mn、Mo、Cu、Cd、Cr、Re、V、Se、W、Ge 和 Ga。这些其它单个金属催化剂无一近乎如同基于 Rh、Ir、Ni 或本发明的催化剂那样活泼。

已报导若干不用加卤化物助催化剂的固体材料可催化甲醇的羰基化。Gates 等人在“分子催化杂志”3 (1977/78) 1-9 中描述附着于结合多氯化苯硫酚之聚合物的含钨催化剂，供甲醇的液相羰基化之用。现在欧洲专利申请 EP 0 130 058 A1 描述使用含有任选钨的硫化镍，作为把醚、氢和一氧化碳转换为均质酯和醇的非均相催化剂。

Smith 等人在欧洲专利申请 EP 0 596 632 中，描述使用含有 Cu、Ni、Ir、Rh 或 Co 的丝光沸石，作为醇的无卤化物羰基化催化剂。Feitler 在 US 专利 4,612,387 中描述使用某些不含过渡金属的沸石，作为醇和其它化合物在气相的无卤化物羰基化的催化剂。

授予 Wegman 的 US 专利 5,218,140 描述一种气相方法，供载在惰性载体上的金属离子交换之杂多酸存在下，通过醇和醚同一氧化碳的羰基化使醇和醚转换至羧酸和酯。用于此反应的催化剂包括多金属氧酸盐阴离子，其中 V(a) 和 VI(a) 族至少之一的该金属络合至少一个 VIII 族阳离子，诸如作为醇和其它化合物在气相无卤化物羰基化之催化剂的 Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd 或 Pt。用于实施此法的一优选型杂多酸的通式为 $M[Q_{12}PO_{40}]$ ，式中 M 为 VIII 族金属或 VIII 族金属的组合，Q 为一个或多个钨、钼、钒、铌、铬和钽，

P 为磷以及 O 为氧。

授予 Tustin 等人的 US 专利 5,900,505 描述一种气相羰基化有铈的催化剂,并且至少有一种淀积在催化剂载体上的选自钨、钼、钨、钼、铂和铈的第二金属。

授予 Uhm 等人的 US 专利 5,414,161 描述一种利用甲醇的气相羰基化来生产乙醇的方法。此法所用的催化剂包括一铈化合物和淀积在载体材料上的选自碱金属、碱土金属或过渡金属的第二金属成分。

因此,为生产羧酸及其酯,需要一种非均相羰基化方法,并在该方法中使其催化剂保持于固相。

发明内容

简言之,本发明为包括低碳烷基醇、产生低碳烷基醇的成分及其混合物之反应剂的一种气相羰基化方法。此方法包括在气相羰基化反应条件下,使反应剂同与固体载体材料结合的具有有效催化量之铈和锡非均相催化剂接触。在一优选实施方案中,该方法还包括使反应剂在此固体催化剂存在下,同一气态卤化物助催化剂接触。如同这里所用的,术语“结合”系指使铈和锡金属及/或含有其相应金属之化合物加入或结合到固体载体材料上的任何方式。可使铈和锡金属同固体载体结合的非限制实例中,包括依次以含铈的溶液和含锡的溶液浸渍、浸泡、喷涂以及敷涂载体,或以含铈和锡混合物的溶液浸渍、浸泡、喷涂以及敷涂载体。

本发明的一个目的是提供一种方法,供对低碳烷基醇、醚和酯-醇混合物气相羰基化来生产酯和羧酸。更具体地教导,本发明的目的是提供一种气相羰基化方法,以供由甲醇或产生甲醇的成分生产乙酸、乙酸甲酯及其混合物。

本发明的另一目的是提供一种方法,此法使催化剂保持在固相,以减少或消除通常同均相羰基化方法相联系的催化剂处理损失。

本发明的又一目的是提供生产乙酸和乙酸甲酯的一种气相羰基化方法,它利用更稳定的催化剂并减少对催化剂回收与循环以及溶剂回收的需要。

本发明的这些和其它目的与优点对于本领域的那些技术人员将从伴随的详细叙述中变得显而易见。

实施本发明的方法

按照本发明提供一种气相羰基化方法,供通过使低级烷基醇和低碳烷基醇产生成分,诸如该醇的醚及/或酯衍生物,以及一氧化碳同一固体带载体的催化剂接触,来连续生产羧酸和酯。此固体载体催化剂包括同一固体载体材料结合的有效量铈及/或铈化合物和锡及/或锡盐,固体载体材料理想地是要对该羰基化反应惰性。在实施气相羰基化方法中,在气相羰基化的温度和压力条件下,反应剂于羰基化反应器的羰基化区内接触固体载体的铈和锡催化剂。在本方法的一个优选方案中,其反应剂连同一气态卤化物助催化剂一起注入。在一优选实施方案中,本发明提供对甲醇或乙醇产生源的气相羰基化,以便连续生产乙酸、乙酸甲酯或其混合物。

此气相羰基化方法最好是在高于反应剂与产物混合物的露点温度、即冷凝发生的温度下操作。然而,由于露点为稀释度(特别是对于不可冷凝气体,像未反应的一氧化碳、氢或惰性稀释气体)、产物组成以及压力的复杂函数,所以,如果其温度超过反应剂与产生的露点,此方法仍可在较宽的温度范围内操作。实际上这通常确定约为 100℃ 至 500℃ 的温度范围,以温度约为 100℃ 至 350℃ 为好,而约为 150℃ 至 270℃ 的温度尤其有用。

在气相操作有利于消除催化剂的溶解,即金属从该催化剂载体浸出,这种情况在于液体化合物存在下操作的已知非均相方法中发生。

像温度那样,适用的压力范围受到此产物混合物露点的限制。如果该反应在一充分防止其反应剂和产物液化的温度运行,那么可加以使用的压力范围就宽,例如压力约为 0.1 至 100 巴绝对压力。此方法优选地在约为 1 至 50 巴绝对压力进行,最优选地约为 3 至 30 巴绝对压力。

羰基化的合适原料即反应剂包括低碳烷基醇、产生低碳烷基醇的醚、产生低碳烷基醇的酯以及上述的混合物。合适原材料的非限制性实例包括醇和醚,其中脂族的碳原子直接与化合物中醇羟基的氧原子或醚的氧原子键合,并且还可包括芳族部分。优选地,该原料为一种或多种低碳烷基醇,具有 1 至 10 个碳原子,而最好有 1 至 6 个碳原子,具有 2 至 6 个碳原子的多羟基烷化合物,具有 3 至 20 个

碳原子的烷基烯化聚醚，以及具有 3 至 10 个碳原子的烷氧基链烷醇。最优选的反应剂是甲醇。虽然用醇为优选的连同本发明之固体载体催化剂使用的原料，并且通常以甲醇输入，但是也能以产生甲醇之材料的组合的方式进料。这样一些材料的实例包括：(i) 乙酸甲酯和水以及 (ii) 二甲醚和水。在羰基化过程中，乙酸甲酯和二甲醚均在反应器中形成，并且，除非乙酸甲酯是欲要的产物，则将它们连同水循环至反应器，它们在反应器内被转换为乙酸。

当使用甲醇时，水在气体原料混合物中的存在并非必不可少，但一些水存在合乎压抑乙酸甲酯及/或二甲醚形成的需要。如使用甲醇来产生乙酸，水对甲醇的摩尔比可为 0:1 至 10:1，但最好为 0.01:1 至 1:1。若使用另外的甲醇源，像乙酸甲酯或二甲醚之类，则水的输入量就增加，以解决该甲醇替换物水解所需的摩尔水。因此，如果使用乙酸甲酯或二甲醚，那么水对酯或醚的摩尔比为 1:1 至 10:1，但最好为 1:1 至 3:1。在乙酸的制备中，甲醇、甲酯、及/或二甲醇的组合显然是等效的，如果加入适量水来水解该醚或酯以提供该甲醇反应剂的话。

当甲酯、乙酸甲酯为欲要的产物时，则此羰基化方法不应加入水，而二甲醚便成为优选的原料。又，若在乙酸甲酯的制备中使用甲醇作为原料，则需要除去水。然而，本发明方法的主要用途在于制造乙酸。

固体载体催化剂包括同固体载体材料结合的有效催化量的铈。用来制备该催化剂的铈化合及/或形态并不严格，并且该催化剂可由任何各种各样的含铈化合物制备。的确，铈化合物或单独或结合地含有卤化物、三价氮、三价磷有机化合物、一氧化碳、氢以及 2,4-戊二酮的组合。这样的材料可通过商业途径获得，并可用于制备本发明中所使用的催化剂。此外，铈的氧化物如果溶解于适当的介质中便可以使用。最好铈为其一种氯化物盐，诸如三氯化铈或水合三氯化铈、六氯代铈化物及任一各种六氯代铈化物 (IV) 的盐。本领域的技术人员将懂得，使用优选的铈络合物在成本、溶解度以及性能上应是可比的。

在载体上铈作为金属的总量可从约 0.01 至 10 重量%不等，以基于该固体载体催化剂总重约为 0.1 至 2 重量%铈为佳。

该固体载体催化剂也包括预定量作为第二金属成分的锡。用来制备此催化剂之锡的形态并不严格。该催化剂的固相成分可由各种各样的含锡化合物制备。合适的锡化合物包括：锡卤化物，如氯化锡（II）；烷基羧酸盐和芳基羧酸盐，其中，该烷基有 1 至 10 个碳原子以及该芳基有 6 至 24 个碳原子，而至少一个碳原子同锡部分结合；锡氧化物，如草酸锡（II）以及这些含锡化合物的混合物。基于其可获得性、成本、毒性较低以及在水（优选的溶剂介质）中溶解度高，为本发明之用所优选的锡材料源为氧化锡（II），最好溶解在含水 HCl 中，以及草酸锡（II）。

锡在载体上作为金属的含量可在宽的范围内变动，例如基于其固体载体催化剂的总重量约为 0.01 至 10 重量%锡。但是，此催化剂中优选的锡总量，基于其固体载体催化剂的总重量约为 0.1 至 5 重量%锡。

适用作为铈和锡承载体的固体载体由这样大小的多孔固体构成，以使它能应用于固定或流化床反应器。典型的载体材料有每英寸至每 1/2 英寸约 400 筛孔的粒度。优选地，此载体为碳，包括活性炭，具有高的表面积。活性炭在本领域中是众所周知的，并且可从煤或泥煤获得，具有的密度约为 0.03 克/立方厘米（ g/cm^3 ）至约为 $2.25\text{g}/\text{cm}^3$ 。此碳具有的表面积约为 200 平方米/克（ m^2/g ）至 $1200\text{m}^2/\text{g}$ 。按照本发明，其它固体载体材料可单独或组合地加以使用，包括浮石、矾土、硅石、硅石-矾土、镁氧矿、硅藻土、铝土矿、二氧化钛、氧化锆、粘土、硅酸镁、碳化硅、沸石和陶瓷。固体载体的形状不是特别重要，且可以是规则的或不规则的，并包括配置在反应器内的压挤物、棒条、球、碎片等等。

固体载体催化剂的制备最好通过将铈和锡金属成分溶解或分散在合适的溶剂中进行。然后使该固体载体材料同含铈和锡的溶液接触。最理想的是，由于铈和锡的可溶浸渍的结果，铈和锡便同此载体材料结合，它可产生或者该金属的盐、该金属的氧化物，或者作为自由金属淀积在该载体上。使载体材料同铈和锡接触的各种方法都可以使用。例如，在浸渍载体材料之前，可使含铈溶液同含锡溶液混合。另一方面，在以含第二金属的溶液浸渍载体材料之前，通过依次将每一种金属同载体材料结合可使含有前面提到的各个金属

溶液同固体载体结合。例如，可使含锡的溶液淀积在原先制好的其上已结合有铈成分的催化剂载体上。在这一另外的实施方案中，最好在接触第二溶液之前使该载体干燥。同样地，可按不同方式使铈和锡同载体材料结合。例如，可把铈和锡的稀浆浇注到载体材料上、喷涂在载体材料上，或者将载体材料浸入过量含铈和锡的溶液中，以其过剩量随后使用本领域中技术人员所熟知的方法加以去除。使溶剂蒸发，即使固体载体干燥，以便使至少一部分铈和锡同固体载体结合。干燥的温度范围可约为 100℃至 600℃。本领域的技术人员将理解，干燥时间取决于温度、湿度和溶剂。一般说来，较低的温度就需要更长的加热时间，以有效地自固体载体蒸发溶剂。

以溶液、分散液或悬浮液之形式用来供应铈和锡的液体，最好是一种具有约为 10℃至 140℃之低沸点液体。合适溶剂的实例包括四氯化碳、苯、丙酮、甲醇、乙醇、异丙醇、异丁醇、戊烷、己烷、环己烷、庚烷、甲苯、吡啶、二乙胺、乙醛、乙酸、四氢呋喃以及最好为水。

在优选实施方案中，本方法还包括在有该固体催化剂存在下，使反应剂同选自氯、溴和碘化合物的气态卤化物助催化剂接触。此气态卤化物最好选自溴和碘的化合物，它们在气相羰基化的温度和压力条件下呈气态。合适的卤化物包括卤化氢，诸如碘化氢和气态氢碘酸；具有高达 12 个碳原子的烷基和芳基卤化物，诸如甲基碘、乙基碘、1-碘丙烷、2-碘丁烷、甲基溴、乙基溴、苄基碘以及其混合物。最好此卤化物为卤化氢或有高达 6 个碳原子的烷基卤。优选卤化物的非限制实例包括碘化氢、甲基碘、溴化氢、甲基溴 以及其混合物。此卤化物也可作为分子卤化物，诸如 I_2 、 Br_2 或 Cl_2 。最好将卤化物连同反应剂引入羰基化反应器。由于活性金属成分同卤化物助催化剂接触的结果，最后活性类的铈和锡可作为一种或多种配位化合物或者其卤化物存在。

实际上，是把有至少一种低碳烷基醇及/或产生低碳烷基醇成分之反应剂、一氧化碳以及至少一种上述卤化物的气态混合物，输入含有铈和锡载体催化剂的羰基化反应器。使反应剂在气相中能接触固体载体催化剂。保持反应器在羰基化的温度和压力条件。然后回收气态产物。

照本发明的优选方面,可使用本发明的气相羰基化方法来制造乙酸、乙酸甲酯或其混合物。此方法包括的步骤为:在羰基化条件下使包括甲醇或产生甲醇成分及一氧化碳的气体混合物同羰基化区中的固体载体铟和锡催化剂接触,并且自该羰基化区回收气体产物。若乙酸是欲要的产物,则原料可包括甲醇、二甲醚、乙酸甲酯、甲基卤或其任何的组合。如果希望增加产生酸的比例,那么可将酯连同水循环至反应器,或将酯连同水导入一分立的反应器,以在分立区中产生该酸。

一氧化碳可以是纯化的一氧化碳或包括其它气体。一氧化碳无需高的纯度,并可含有约为1%体积至99%体积一氧化碳,而最好为约70%体积至90%体积一氧化碳。该气体混合物的余额包括这样的气体,如氮、氢、二氧化碳、水以及具有1至4个碳原子的链烷烃。尽管氢并非反应的化学计量成分,但是氢在保持最佳催化剂活性方面可能有用。优选的一氧化碳对氢之比一般约为99:1至2:1不等,但有甚至更高氢浓度的范围也可能是有用的。

引起有效羰基化所存在之卤化物的总量在甲醇或甲醇等效物对卤化物的摩尔比约为1:1至10,000:1的范围内变化,以优选的范围约为5:1至1000:1。

借助下面提出的具体实施例可对本发明更详细地加以说明。当然这些实施例是说明性实施方案而并非为对本发明的限制,但是完全可以认作在其附加权利要求的范围和内容之内。

在下面的实施例中,除另有规定,所有的催化剂均按相同的方法制备。

实施例

催化剂 1

在制备此催化剂时,将418毫克(mg)氯化铟(III)水合物(1.17 mmol 铟)溶于30毫升(ml)蒸馏水中。通过使263 mg 二氯化锡(II)水合物(1.17 mmol 锡)溶于2 ml的11.6 M HCl中来制备第二溶液。这一溶液随后加入10 ml蒸馏水加以稀释。使此两种溶液合并,然后加入到盛于蒸发皿内的20.0克12×40筛孔活性炭颗粒(可从Calgon获得)中。该活性炭颗粒有超过800 m²/g的BET表面积。使用蒸汽浴加热这一混合物,并连续搅拌直至该载体颗粒变成自由流动。然后将

此浸渍的催化剂转移至-106 cm 长 25 mm 外径的石英管。其后把此石英管放在一三元电管炉中以使得其混合物约位于该炉 61 cm 长加热区的中央。以每分 100 标准立方厘米的速率使氮连续通过该催化剂床。在 2 个小时期间把该管自环境温度加热至 300℃, 保持在 300℃2 个小时, 然后让其冷却回到环境的温度。

按照本发明的此固体载体催化剂 (催化剂 1) 含有 1.08%Ir、0.67%Sn、并且有 0.57 g/ml 的密度。

比较催化剂实施例 I

在制备仅含铱作为活性金属之比较催化剂时, 将 418 mg 氯化铱 (III) 水合物 (1.17 mmol 铱) 溶解于 30 ml 蒸馏水中。把这一溶液加入盛于一蒸发皿内的 20 g 12×40 筛孔活性炭颗粒中。此活性碳颗粒有超过 800 m²/g 的 BET 表面积。使用蒸汽浴对这一混合物加热, 并连续搅拌直至该载体颗粒变成自由流动。然后将此浸渍的催化剂转移至一长为 106 cm 外径为 25 mm 的石英管。其后把此石英管放入一三元电管炉中, 以使得其混合物约位于该炉 61 cm 加热区的中央。以每分 100 标准立方厘米的速率使氮连续通过该催化剂床。在 2 个小时期间把该管自环境温度加热至 300℃, 保持在 300℃2 个小时, 尔后让其冷却回到环境温度。

此催化剂 (比较催化剂 C-1) 含有 1.10%的 Ir 并有 0.57 g/ml 的密度。

比较催化剂实施例 II

第二比较催化剂借助溶解 412 mg 氯化铱 (III) 水合物于 20 ml 蒸馏水中来制备。第二溶液通过溶解 263 mg 二氯化锡 (II) 水合物 (1.17 mmol 锡) 于 10 ml 11.6 M HCl 中而加以制备。将这两种溶液合并, 尔后加入到盛于一蒸发皿内的 20.0 g Davison 57 级硅石中。该硅石有约为 300 m²/g 的 BET 表面积。使用蒸汽浴对这一混合物加热并连续搅拌直至该载体颗粒变成自由流动。然后把此浸渍的催化剂转移至一长 106 cm 外径 25 mm 的石英管。其后将该石英管放入一三元电管炉, 以使得其混合物约位于此炉 61 cm 长加热区的中央。以每分钟 100 标准立方厘米的速率使氮连续通过该催化剂床。在 2 个小时期间把此管自环境温度加热至 300℃, 保持在 300℃2 个小时, 尔后让其冷却回到环境温度。

比较催化剂实施 III

第三比较催化剂借助溶解 263 mg 氯化锡(II)二水合物(1.10 mmol Sn)于一 10 ml 浓盐酸和 20 ml 蒸馏水的混合物中来制备。然后将这一溶液加至盛于一蒸发皿内的 20 g α -矾土(可从 Engelhard 获得, α -矾土 A1-3920T)中。此 α 矾土有 3-5 m²/g 的 BET 表面积。使用蒸汽浴对这一混合物加热并连续搅拌直至该载体颗粒变成自由流动。然后把此浸渍的催化剂转移至一长为 106 cm 外径为 25 mm 的石英管。其后将该石英管放入一三元电管炉以使得其混合物约位于此炉 61 cm 长加热区的中央。以每分钟 100 标准立方厘米的速率使氮连续通过该催化剂床。在 2 个小时期间把此管自环境温度加热至 300℃, 保持在 300℃ 2 个小时, 尔后让其冷却回到环境温度。

通过使 418 mg 氯化铱(III)水合物(1.17 mmol Ir)溶解于 30 ml 蒸馏水中来制备第二溶液。然后将这一溶液加到 20 g 上述原先锡浸渍过的干燥 α 矾土载体上。此载体然后按如同上述的方法加以干燥。

比较催化剂实施例(IV)

第四比较催化剂通过溶解 282 mg 氯化铑(III)水合物(1.17 mmol Rh)于 30 ml 蒸馏水中来制备。将这一溶液加至盛于一蒸发皿内的 20.0g 12×40 筛孔活性炭颗粒上。此活性炭颗粒有超过 800 m²/g 的 BET 表面积。使用蒸汽浴对这一混合物加热并连续搅拌直至该载体颗粒变成自由流动。然后将此浸渍的催化剂转移至一长为 106 cm 外径为 25 mm 的石英管。其后把该石英管放入一三元电管炉以使得其混合物的位于此炉 61 cm 长加热区的中央。以每分钟 100 标准立方厘米的速率使氮连续通过该催化剂床。在 2 个小时期间把此管自环境温度加热至 300℃, 保持在 300℃ 2 个小时, 尔后让其冷却回到环境温度。

比较催化剂实施例 V

第五比较催化剂通过溶解 282 mg 氯化铑(III)水合物(1.17 mmol Rh)和 263 mg 二氯化锡(II)二水合物(1.17 mmol Sn)于一 5 mL 11.6M 浓盐酸和 25 mL 蒸馏水的混合物中来制备。将这一溶液加到盛于一蒸发皿内的 20.0g 12×40 筛孔活性炭颗粒上。该活性炭颗粒有超过 800 m²/g 的 BET 的表面积。按照上面实施例 IV 中陈述的程序对这一混合物加热并干燥。

甲醇的羰基化

反应器装置包括一段 800 至 950 mm (31.5 至 37 英寸) 由 Hastelloy C 合金构成的直径为 6.35 mm (1/4 英寸) 的管。该管的上面部分形成预热和反应 (羰基化) 区, 它们通过在距此反应器顶 410 mm 处插入一石英毛垫作为其催化剂的载体来组装, 接着依次加上 (1) 0.7 克的细石英片 (840 微米) 床, (2) 0.5 克的一种按前面实施例所述制备的催化剂, 以及 (3) 另外的 6 克细石英片。将该管顶部同引入液体和气体原料的输入管连接。

该 6 克细石英片起热交换面的使用, 以使该液体原料汽化。条必当心不让任何液体原料在任何时间接触该催化剂床, 包括组装、开动、运行和关停之时。所留下的管子的下面部分 (产物回收部分) 构成一涡流冷却器, 它的长度依所用管子原来的长度而变化, 并且在运转过程中要使之保持在约为 0 至 5℃。

气体利用 Brooks 流量控制器输入, 而液体则利用离子性能液体色谱泵输入。用在 0-5℃ 工作的涡流冷却器使离开该反应区的气体冷凝。产物库为放置于该反应器装置下游处的槽。压力用在该反应器装置输出口侧的 Tescom 44-2300 调节器来保持, 而反应区的温度则用在该反应装置外面的加热带保持。

当保持该反应器在 240℃ 的温度和 17.2 巴 (250 磅/英寸²) 的绝对压力时, 开始向该反应器输入氢和一氧化碳。氢的流率定在每分钟 25 标准立方厘米 (cc/min), 而一氧化碳的流率定在 100 cc/min。使反应区保持在这些条件下 1 个小时或者直至温度和压力已稳定 (无论哪个更长)。然后起动高压液体色谱泵, 以 12 ml/min 的速率输入由 70 重量%甲醇和 30 重量%甲基碘组成的混合物 (此溶液的密度为 1 g/mL)。使用气体色谱法按时收集并分析液体产物的样品。

羰基化实施例 1

在使用催化剂 1 之上述处理过程中定期所取样品的组成和重量列于表 1, 其中“时间”为开始输入甲醇直至一特定取样之羰基化的总计运转时间 (以小时为单元)。下列值 “MeI” (甲基碘), “MeOAc” (乙酸甲酯), “MeOH” (甲醇) 和 “HOAc” (乙酸) 为每种该样品中所存在的那些化合物的重量百分数。每个样品的重量以克表示。

表 I

样品号	处理终止 时间(小时)	MeI (重量%)	MeOAc (重量%)	MeOH (重量%)	HOAc (重量%)	样品 重量(g)
1	5.00	17.48	27.4	34.15	2.86	15.5
2	8.00	18.64	34.31	11.98	17.46	31.9
3	9.50	18.51	33.69	11.82	17.38	17.6
4	14.00	18.03	30.14	3.15	30.93	81.7
5	16.50	18.19	30.39	3.21	30.77	18.5
6	22.00	15.91	29.63	5.32	31.64	40.2
7	26.00	17.01	25.33	3.35	37.19	46.9
8	31.00	16.86	23.63	2.24	39.82	45.9
9	33.00	15.48	38.31	18.41	13	18.9
10	38.00	19.63	19.01	1.55	43.73	83.2
11	40.00	19.66	19.1	1.54	43.74	21
12	46.00	19.96	20.16	1.99	41.74	90
13	49.00	19.46	20.35	2.02	42.22	21.5
14	53.00	20.75	23.04	3.51	36.45	70.2
15	56.00	20.56	30.95	6.9	26.05	30.2
16	58.00	17.43	27.04	10.15	29.62	24.8
17	62.00	17.28	26.55	9.96	29.4	72.8
18	64.00	17.91	27.33	10.36	29.65	26.4
19	70.00	15.17	27.56	7.77	33.86	80.5
20	74.00	14.94	26.76	7.55	33.28	24.3
21	78.00	11.1	16.13	60.8	2.95	21.9
22	82.00	7.66	4.93	82.37	0.3	26.1
23	86.00	8.58	6.21	79.54	0.52	55.2
24	88.00	8.56	6.18	79.39	0.54	18.9
25	94.00	12.69	3.47	79.43	0.13	80.1
26	98.00	13.93	33.9	30.49	8.08	70.1
27	103.50	23.93	31.46	17.25	11.33	85.6
28	109.00	21.07	34.26	11.12	17.88	81.3
29	111.00	20.8	34.2	11.15	17.81	26.5
30	117.00	19.32	23.57	1.53	39.22	85.6
31	122.00	19.17	23.54	1.52	39.45	68.9
32	124.00	19.08	24.13	4.71	36.4	22.5
33	130.00	19.98	23.98	1.79	39.27	79.8
34	134.00	19.92	24.26	2.51	37.84	50.5
35	136.00	19.84	24.35	2.53	37.94	19.9
36	141.00	18.98	23.64	1.65	39.22	84.1

基于上述利用催化剂 1 实验的乙酰基的产率列于下表 2。其样品号和时间值与表 1 的一致。“产生的乙酰基”代表在每一时间增量期间所产生的乙酸甲酯和乙酸的量，以毫摩尔为单位。产生的乙酰基的计算公式为：

$$\text{产生的乙酰基} = (\text{样品重量 (克)}) \times 10 \times ((\text{MeOAc 的重量\%/74}) + (\text{AcOH 的重量\%/60}))。$$

“产率”为在每一时间增量期间（时间增量）即两个样品之间的运转时间，每小时每升催化剂体积所产生之乙酰基的摩尔数。求出每小时每升催化剂体积所产生之乙酰基摩尔数的公式（空间时间产率）定义如下：

$$\frac{((\text{催化剂密度 (g/ml)}) \times (\text{产生的乙酰基}))}{((\text{所用催化剂的克数}) \times (\text{时间增量}))}。$$

表 II

样品号	产生的乙酰基 (毫摩尔)	产率 (摩尔/升·小时)
1	64.8	14.8
2	240.7	91.5
3	131.1	99.6
4	753.9	191.0
5	170.8	77.9
6	373.0	77.3
7	451.2	128.6
8	451.2	102.9
9	138.8	79.1
10	820.1	187.0
11	207.3	118.2
12	871.3	165.5
13	210.4	80.0
14	645.0	183.8
15	257.4	97.8
16	213.0	121.4
17	617.9	176.1
18	228.0	129.9
19	754.1	143.3
20	222.7	63.5
21	58.5	16.7
22	18.7	5.3

样品号	产生的乙酰基 (毫摩尔)	产率 (摩尔/升·小时)
23	51.1	14.6
24	17.5	10.0
25	39.3	7.5
26	415.5	118.4
27	525.6	108.9
28	618.7	128.2
29	201.1	114.6
30	832.2	158.1
31	672.2	153.3
32	209.9	119.6
33	780.9	148.4
34	484.0	138.0
35	191.3	109.1
36	818.4	186.6

在 141 个小时的试验期间，此催化剂产生了 13.76 摩尔的乙酰基。这代表每个小时每千克催化剂 195 摩尔乙酰基的产率（乙酰基/千克催化剂·小时），或代表为 111 摩尔乙酰基/升催化剂·小时的空间时间产率。

比较羰基化实施例

使用与上述相同的程序和参数将比较催化剂 C-I 至 C-V 用于甲醇的羰基化。对于该催化剂的每一种，以每小时每千克催化剂所产生的乙酰基摩尔以及以每小时每升催化剂体积的摩尔表示的产率显示于下表 3。

表 III

羰基化 实施例	催化剂	产率	
		moles/kg _{cat} -h	moles/L _{cat} -h
1	1	195	111
C-1	C-I	93	53
C-2	C-II	0	0
C-3	C-III	0	0
C-4	C-IV	318	181
C-5	C-V	215	123

正如可从表 III 看出的，支撑在活性炭上之铈和锡的固体催化剂比单由铈、支撑在硅石载体上或矾土载体上的铈和锡而获得的催化剂要活泼得多。而且，意想不到的的是铈和锡的组合会增加活性，尤其因为更惯用的铈羰基化催化剂当同锡组合时显示出活性多达 30% 的下降。

虽然本发明已用现在的实施例加以说明和描述，但是，本领域的那些技术人员当然可尚作出各种改进、替换、部件、成分和处理步骤的重新安排，而又不偏离本发明的新颖精神和范围。