



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I471303 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：098135405

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 10 月 20 日

(51)Int. Cl. : C07C53/06 (2006.01)

C07C69/14 (2006.01)

B01J29/18 (2006.01)

(30)優先權：2008/11/19

歐洲專利局

08253763.0

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

英國

(72)發明人：迪利爾 伊瓦特 J DITZEL, EVERT JAN (NZ) ; 勞 大衛 J LAW, DAVID JOHN (GB) ; 桑利 約翰 G SUNLEY, JOHN GLENN (GB)

(74)代理人：惲軼群；陳文郎

(56)參考文獻：

US 4612387

WO 2006/121778A1

Chromatographia, 『Trace metal impurities in silica as a cause of strongly interacting silanols』, August 1989, Volume 28, Issue 3-4, pp 143-147, J. Nawrocki 等著。

審查人員：陳衍任

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 25 頁

(54)名稱

使用經鍵結之 H-絲光沸石催化劑的羰基化製程

CARBONYLATION PROCESS USING A BOUND H-MORDENITE CATALYST

(57)摘要

本發明係有關於藉在催化劑存在下以一氧化碳羰基化二甲醚及/或甲醇而製備乙酸甲酯及/或乙酸之方法，該催化劑為經選自氧化矽、氧化鋁、氧化矽-氧化鋁、矽酸鎂及矽酸鋁鎂之接合劑鍵結的 H-絲光沸石。

A process for the preparation of methyl acetate and/or acetic acid by carbonylating dimethyl ether and/or methanol with carbon monoxide in the presence of a catalyst, which catalyst is a H-mordenite bound with a mesoporous binder selected from silicas, aluminas, silica-aluminas, magnesium silicates and magnesium aluminum silicates.

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 98 135 405

※申請日： 98.10.20

※IPC 分類： C07C 25/06 (2006.01)

C07C 69/14 (2006.01)

B01J 29/18 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

使用經鍵結之H-絲光沸石催化劑的羰基化製程

CARBONYLATION PROCESS USING A BOUND H-MORDENITE CATALYST

二、中文發明摘要：

本發明係有關於藉在催化劑存在下以一氧化碳羰基化二甲醚及/或甲醇而製備乙酸甲酯及/或乙酸之方法，該催化劑為經選自氧化矽、氧化鋁、氧化矽-氧化鋁、矽酸鎂及矽酸鋁鎂之接合劑鍵結的H-絲光沸石。

三、英文發明摘要：

A process for the preparation of methyl acetate and/or acetic acid by carbonylating dimethyl ether and/or methanol with carbon monoxide in the presence of a catalyst, which catalyst is a H-mordenite bound with a mesoporous binder selected from silicas, aluminas, silica-aluminas, magnesium silicates and magnesium aluminum silicates.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

本發明係有關於經鍵結之絲光沸石及其等在可羰基化反應物，諸如二甲醚及甲醇之羰基化反應中作為催化劑的用途。

【先前技術】

發明背景

絲光沸石屬於被稱為沸石之材料種類。許多沸石(其包括絲光沸石)之結構已為吾人所熟知且定義在，例如 The Atlas of Zeolite Framework Types (C. Baerlocher, W.M.Meier, D.H. Olson, 第5版, Elsevier, Amsterdam, 2001) 中。以網際網路為主之版本 (<http://www.iza-structure.org/databases/>) 為有關於包括絲光沸石之沸石的形貌及結構細節之手冊。

一般而言，沸石業經用以催化各種不同化學製程，其包括烴轉化製程及以一氧化碳使醇與醚進行羰基化反應以產生羧酸及/或酯之製程。

經接合劑材料鍵結之絲光沸石業經證明適於作為烴轉化製程，諸如如美國專利US 6,486,372號中所述之芳香烴的烷基轉移反應、及如WO 97/13826中所述之高沸點烴進料的加氫裂解反應中之催化劑。

US 4,612,387揭示用於製備單羧酸及酯之方法，其包括在至少一大氣壓之壓力下，在具有至少約6之氧化矽：氧化

鋁比及大約1至12範圍內之限制指點的結晶性矽酸鋁鹽沸石存在下，使一氧化碳與含有1至4個碳原子之單羥基醇接觸。

絲光沸石亦業經揭示可作為使用二甲醚作為可羰基化反應物之氣相羰基化製程中之催化劑。例如 WO 2006/121778描述藉在絲光沸石或鎂鹼沸石(ferrierite)催化劑存在下，在實質上無水條件下，以一氧化碳羰基化低碳烷醚而製備低碳脂肪族羧酸之低碳烷酯的方法。WO 2006/121778中並未揭示經接合劑材料鍵結之絲光沸石的用途。

無機氧化物材料，諸如氧化鋁、氧化矽、氧化矽-氧化鋁、氧化鈦及氧化鋇，通常被認為是惰性材料，因此可預期一體積之經接合劑材料鍵結之催化劑的催化活性低於相同體積但不含接合劑材料之催化劑。非可預期地，現在已發現含經中孔狀接合劑之中孔狀無機氧化物複合之呈酸形式的絲光沸石之用於二甲醚或甲醇之羰基化反應的催化劑可得到改良之催化性能，亦即優於使用不含接合劑材料之該絲光沸石所獲得之催化性能，主要為催化活性及/或選擇性。

【發明內容】

發明概要

因此，本發明提供用於製備乙酸甲酯及/或乙酸產物之方法，該方法包括在催化劑存在下，以一氧化碳接觸選自二甲醚及甲醇之可羰基化反應物，其中該催化劑為經選自

氧化矽、氧化鋁、氧化矽-氧化鋁、矽酸鎂及矽酸鋁鎂之中孔狀接合劑鍵結之H-絲光沸石。

本發明亦提供中孔狀接合劑用以改良H-絲光沸石在選自二甲醚及甲醇之可羰基化反應物，與一氧化碳之羰基化反應中的催化性能之用途，其中羰基化反應所使用之催化劑為經該接合劑結合之H-絲光沸石且其中該接合劑選自氧化矽、氧化鋁、氧化矽-氧化鋁、矽酸鎂及矽酸鋁鎂。

用於本發明之該催化劑包含經選自氧化矽、氧化鋁、氧化矽-氧化鋁、矽酸鎂及矽酸鋁鎂之中孔狀接合劑鍵結的H-絲光沸石。

H-絲光沸石(亦稱為絲光沸石之酸形式或氫形式)在市面上有售。其它絲光沸石形式，諸如鈉形式或銨形式，亦在市面上有售。可藉已為吾人所熟知之技術而使絲光沸石之鈉形式及銨形式轉化成H-絲光沸石。例如可藉於高溫下煅燒銨形式而使該銨形式轉化成H-形式。可藉以銨鹽，諸如硝酸銨，進行離子交換而首先使該鈉形式轉化成銨形式，然後於高溫下煅燒該銨鹽而使其轉化成H-形式。

典型上，絲光沸石具有10至100:1之範圍內的氧化矽:氧化鋁比率且此等絲光沸石適用於本發明。然而，用於本發明之H-絲光沸石的氧化矽:氧化鋁比率較佳在10至40:1之範圍內，諸如15至30:1。

如藉氮吸收作用所測定，該H-絲光沸石之布魯諾-埃梅特-特勒(Brunauer-Emmett-Teller)(BET)表面積在100至500米²/克之範圍內。BET表面積之測定法係由Charles N.

Satterfield 描述在 Heterogeneous Catalysis in Practice, McGraw-Hill Book company, 1980 p. 100-106 中。

作為用於本發明之方法中之催化劑，H-絲光沸石係經選自氧化矽、氧化鋁、氧化矽-氧化鋁、矽酸鎂及矽酸鋁鎂之中孔狀接合劑鍵結。可藉合併H-絲光沸石與接合劑，或可以合併呈其銨形式之絲光沸石與接合劑而獲得該經鍵結之H-絲光沸石，且藉煅燒該合併之銨形式絲光沸石/接合劑混合物而獲得經鍵結之H-絲光沸石。

用於本發明之該中孔狀接合劑係選自至少一由氧化矽、氧化鋁、氧化矽-氧化鋁、矽酸鎂及矽酸鋁鎂所組成之群組。合適氧化鋁之實例包括水軟鋁石(boehmite)型氧化鋁及 γ 氧化鋁。若使用氧化矽-氧化鋁，其氧化矽含量較在5至40重量%之範圍內、適合在5至10重量%之範圍內。該氧化矽-氧化鋁較佳為非晶形。

該接合劑較佳為耐熱無機氧化物，因此於高溫下，該無機氧化物具安定性。且，尤其於可用以煅燒該催化劑之溫度下，諸如至少400°C之溫度，例如在400至550°C範圍內之溫度，具安定性。

用於本發明之該接合劑具中孔狀。就本發明而言，中孔為具有2至50奈米範圍內之直徑的細孔且該詞語“中孔度”意指如藉氮BET所測定之該等中孔之總表面積及該接合劑之外表面積的總和。該接合劑之中孔度適合在1至500米²/克之範圍內。

該接合劑較佳具有微孔度。就本發明而言，微孔為具

有小於2奈米之直徑之細孔且該詞語“微孔度”意指如藉氮 BET所測定之該接合劑之微孔的總表面積。該接合劑材料之微孔度適合在1至100米²/克之範圍內、較佳在1至10米²/克之範圍內。

可用於該催化劑之接合劑數量雖然可不同，但是該數量適合為可在羰基化反應中獲得最高羰基化速率的數量。以催化劑重量為基準計，該接合劑之存在量為10至80重量%、較佳在20至60重量%範圍內或20至65重量%範圍內。更詳細地，催化劑內該接合劑之存在量在35至65重量%範圍內。若接合劑適合為氧化鋁，諸如水軟鋁石氧化鋁，則催化劑內該接合劑之存在量在35至65重量%範圍內。

業經發現含低量金屬雜質，諸如元素週期表第1及第2族之離子及金屬，例如鈉、鉀、鈣及鎂，特別可用於本發明。因此，存在於該接合劑內之金屬雜質總數量較佳在大於0至10重量%之範圍內且更佳在大約0至7重量%之範圍內。

在本發明之較佳實施例中，該接合劑為具有50至500米²/克範圍內之中孔度、小於10米²/克之微孔度且具有以0至1重量%之總量、較佳以0至0.2重量%之總量存在之第1族、第2族及離子金屬的氧化鋁或氧化矽-氧化鋁，且其中以催化劑之重量為基準計，該催化劑內接合劑之存在量在10至80重量%範圍內。

一般而言，可藉形成該接合劑及絲光沸石之H-形式或銨形式之緊密混合物而製成適用於本發明之催化劑，其製

法步驟為，例如漿體混合或乾混合該接合劑及絲光沸石組份，且混合後可煅燒經鍵結之絲光沸石。一般而言，係於400至500°C範圍內之溫度下進行煅燒，但是可使用較高溫度，諸如至高550°C之溫度。使用前，可壓製、粉碎並篩分該經煅燒催化劑以形成聚集體。

一種用於製備本發明催化劑之方法由以下步驟組成；漿體混合絲光沸石與該接合劑。可藉混合絲光沸石、接合劑及去離子水，費時足以獲得濕均勻糊狀物或漿體而進行漿體混合。然後，例如於80至120°C範圍內之溫度下乾燥該漿體，費時數小時以移除任何過量水及所有或實質上所有經物理水乾燥該漿體。可於常壓下或在減壓下進行乾燥。在該濕糊狀物或漿體之乾燥前，可選擇性藉壓製、擠製或粒化而使其成形以產生小粒、擠出物或珠粒。然後可以於400至550°C範圍內之溫度下煅燒經乾燥漿體之經成形形式，費時自約1至10小時以形成催化劑。

或者，可藉乾混合絲光沸石及接合劑組份而形成該催化劑。可藉緊密混合絲光沸石粉末與乾接合劑以形成經鍵結絲光沸石而進行乾混合。可藉任何合適機制，諸如藉滾磨或旋轉而進行該乾混合步驟。然後煅燒經鍵結絲光沸石。可於400至550°C範圍內之溫度下進行煅燒，費時自約1至10小時以形成該催化劑。

該催化劑係用於藉使用一氧化碳羰基化一選自二甲醚及甲醇之可羰基化反應物而製備乙酸甲酯及/或乙酸產物之方法。

若該可羰基化反應物為二甲醚，其可實質上具純性或可含有低量惰性雜質。在商業實施中，二甲醚係藉合成氣體(氫及一氧化碳之混合物)對甲醇合成及甲醇脫水催化劑之催化轉化而製成。本催化轉化可產生主要為二甲醚之產物，但是其亦可含有少量甲醇。就用於本發明之該製程而言，該二甲醚進料可包含少量甲醇，但其限制條件為該進料內之甲醇存在量並不足以抑制二甲醚轉化成乙酸甲酯產物之羰基化反應，業經發現在該二甲醚進料內可耐受5重量%或更少，諸如1重量%或更少之甲醇。

或者，可自任何合適來源，諸如碳酸二甲酯，當場產生二甲醚，例如可以使用 γ -氧化鋁接觸液體碳酸二甲酯以使該碳酸二甲酯分解成二甲醚及二氧化碳。

以總氣態進料(其包括任何再循環物)為基準計，該氣態氣料內之二甲醚濃度合適在0.1至20莫耳%範圍內。

該一氧化碳可以是實質上純一氧化碳，例如典型上藉工業氣體之供應商而提供之一氧化碳、或其可含有不會干擾該可羰基化反應物轉化成羰基化反應產物之轉化反應的雜質，諸如氮、氬、氫、甲烷及/或二氧化碳。

本發明該羰基化製程可選擇性在氫存在下進行。因此，該一氧化碳進料最好亦可含有氫。氫及一氧化碳之混合物在商業上係藉煙之蒸汽重組及藉煙之部份氧化反應而製成。此等混合物通稱為合成氣體。合成氣體主要包含一氧化碳及氫，但亦可含有少量二氧化碳。

一氧化碳：氫之莫耳濃度比適合在1：3至15：1之範圍

內，諸如1：1至10：1。

若氫存在於該製程內，其可存在於至少0.1巴，諸如1至30巴的分壓下。

一氧化碳對可羰基化反應物之莫耳濃度比合適在1：1至99：1之範圍內，諸如2：1至60：1。

若該可羰基化反應物為甲醇，可藉該甲醇轉化為醚之二聚合反應或藉該甲醇與乙酸產物之酯化反應而當場產生水。若必要，可添加水至該甲醇進料。水之添加量可致使甲醇：水之莫耳濃度比在50：1至2：1之範圍內。可各別與該甲醇進料一起添加水。可以以液體或蒸汽形式添加水。

二甲醚轉化為乙酸甲酯之羰基化反應並不會當場產生水。水業經發現可抑制二甲醚形成乙酸甲酯之羰基化反應。因此，儘可能維持少量水。因此，較佳以無水製程進行二甲醚之羰基化反應。為進行該反應，較佳在用於該製程前，乾燥該二甲醚、一氧化碳及催化劑。然而，在不會不利影響乙酸甲酯之形成的情況下，可耐受少量水。以總氣態氣料(其包括再循環物)為基準計，該製程內之氣態進料中的水存在量可以是2.5重量%或更少，諸如0.5重量%或更少。

本發明該製程適合於100°C至400°C，諸如150至350°C範圍內之溫度下進行。

本發明該製程可以於1至100巴，諸如10至100巴之範圍內的壓力下進行。

氣體時空速度(GHSV)適合在500至40,000小時⁻¹，諸如

2000至20,000小時⁻¹之範圍內。

該催化劑較佳在使用前，藉於高溫在流動氮、一氧化碳、氫或其等之混合物下經加熱而立即活化。

本發明該製程較佳實質上在鹵化物(諸如碘化物)不存在下進行。該名詞“實質上”意指該等反應物氣體(可羰基化反應物及一氧化碳)及催化劑之總鹵化物，例如碘化物含量小於500ppm、較佳小於100ppm。

最好藉使可羰基化反應物蒸汽、一氧化碳氣體及視需要選用之氫氣通過已維持於所欲溫度及壓力下之該催化劑的固定床、流化床或移動床而進行本發明該製程。

若必要，可以使該可羰基化反應物接觸氧化鋁(諸如剛玉(corundum))床，然後立即接觸催化劑床。

本發明該製程之產物為乙酸甲酯及/或乙酸。若該可羰基化反應物為甲醇，則根據甲醇之轉化程度，主要羰基化反應產物可以是乙酸，但是亦可產生少量乙酸甲酯。若該可羰基化反應物為二甲醚，則該製程之主要產物為乙酸甲酯，但是亦可產生少量乙酸。可以以蒸汽形式移除藉本發明該製程而製成之乙酸及/或乙酸甲酯且其後經凝縮成液體。

除乙酸及乙酸甲酯外，得自本發明該製程之產物物料流亦可包含未經轉化之二甲醚及/或未經轉化之甲醇。

可藉習知技術，諸如蒸餾，而自該產物物料流回收乙酸甲酯及/或乙酸。

該乙酸甲酯亦可以以可送至其它化學製程之形式銷

售，例如至少部份該乙酸甲酯產物可水解成乙酸。

或者可將本製程之全部產物物料流之至少一部份(其包含乙酸甲酯)送至水解階段，其後可自該階段分離乙酸。

可藉已知技術，諸如在酸催化劑存在下進行反應性蒸餾反應而進行乙酸甲酯之水解。

可使用習知純化技術，諸如蒸餾，純化自本發明之產物物料流所回收或後續藉乙酸甲酯之水解所產生的乙酸。

可以以連續或分批方法，較佳以連續方法操作本發明該製程。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

本發明現在可參考以下實例闡明。

實例1

催化劑製法

藉如下述之催化劑化劑製法1或催化劑化劑製法2而製備一系列以催化劑化劑之總重為基準計，含80重量% H-絲光沸石及20重量%接合劑之催化劑化劑。

所使用接合劑，該等接合劑之類型及來源之細節示於下表1內。該等接合劑之物理及化學性質示於表2內。

催化劑化劑製法1

使8克具有氧化矽對氧化鋁之比率為20之鉅-絲光沸石(CBV21A ex Zeolyst)與2克接合劑混合。添加足量之去離子水以製備濃稠漿體並徹底攪拌該混合物。於110°C下在烘箱內乾燥該漿體，費時至少20小時，然後在靜態空氣之氣壓

下在烘箱內進行煅燒。藉以 3°C /每分鐘之上升速率使溫度自室溫增至 90°C 並維持於本溫度下，費時2小時而進行煅燒。然後以約 0.6°C /每分鐘之上升速率使該溫度增至 110°C 並維持於本溫度下，費時2小時。最後，以約 3.3°C /每分鐘之上升速率使該溫度增至 500°C 並維持於本溫度下，費時3小時，然後使其冷卻至室溫。使用前，利用Specac壓機在33毫米模具內於12噸之力下壓實該經煅燒催化劑化劑，然後粉碎並篩分至250至500微米之粒度級。

催化劑化劑製法2

在500毫升Buchi粉末乾燥燒瓶內，使呈粉末形式之4克具有氧化矽對氧化鋁之比率為20的鉅絲光沸石(CBV21A ex Zeolyst)與2克接合劑混合並於環境溫度及壓力下以100rpm旋轉，費時一小時。然後根據上文催化劑化劑製法1中所述之程序煅燒該混合物。使用前，利用Specac壓機，在33毫米模組內於12噸之力下壓實該經煅燒催化劑化劑，然後粉碎並篩分至具250至500微米之粒度級。

表 1

接合劑	始源/來源	類型
Acti-Gel 208	Active Minerals International	矽酸鋁鎂
Pural SB	Sasol	水軟鋁石氧化鋁
M 907015	BASF	矽酸鋁鎂
Chinafill 100	Amberge Kaolinwerke	矽酸鋁黏土
Chinafill 200	Amberge Kaolinwerke	矽酸鋁黏土
皂土	Aldrich	矽酸鹽黏土
高嶺土-Aldrich	Aldrich	矽酸鋁黏土
Ludox	Aldrich	氯化矽
蒙脫石 K10	Aldrich	矽酸鹽黏土
CATALOX HTFa-101	Sasol	水軟鋁石氧化鋁
CATALOX HTa-101	Sasol	水軟鋁石氧化鋁
Puralox TH100/150	Sasol	水軟鋁石氧化鋁
Puralox SCFa-140	Sasol	水軟鋁石氧化鋁
Siral 40	Sasol	氧化矽-氧化鋁
Siral 20	Sasol	氧化矽-氧化鋁
Siral 10	Sasol	氧化矽-氧化鋁
Siral 5	Sasol	氧化矽-氧化鋁
高嶺土-Zeochem	Zeochem	矽酸鋁黏土
Pansil 400	Tolsa	矽酸鎂

表 2

接合劑	中孔度 (m ² /g)	微孔度 (m ² /g)	總金屬* 雜質(wt%)
Actigel	120	55	5.01
M 907015	111	33	6.67
Pural SB	274	<10	0.19
Chinafill 200	<10	<10	2.94
Puralox TH100/150	134	<10	0.05
Puralox SCFa-140	126	<10	0.14
Siral 5	332	<10	0.14
Siral 10	347	<10	0.14
Siral 20	376	<10	0.05
Siral 40	457	<10	0.05
Catalox HTFa 101	80	<10	0.08
蒙脫石 K-10	250	<10	4.35
Pansil 400	237	<10	4.70
高嶺土(Zeochem)	10	<10	2.01
Chinafill 100	<10	<10	4.42
高嶺土(Aldrich)	17	<10	0.86
皂土	42	24	7.09
Ludox	163	<10	0.96

*就接合劑為矽酸鎂或矽酸鋁鎂之接合劑而言，金屬雜質為Na、K、Ca、Mg及Fe，鎂並不被認為是金屬雜質。

羰基化反應

如下述，使用自上表1內所確認之各接合劑所製成之各該H，絲光沸石催化劑以催化二甲醚之羰基化反應。亦測試在接合劑不存在下之H-絲光沸石(經煅燒之CBV21A, ex Zeolyst)。在包含16個反應器之壓力流動式反應器裝置上進行該等羰基化反應。將0.6毫升催化劑及0.2克 γ 氧化鋁預製床裝入配備一體成形之電加熱套的赫史特合金(Hastelloy)反應器管內。將反應器及加熱套安置在加熱櫥內之該裝置上。藉該一整成形之加熱套而控制催化劑床之溫度並藉該加熱櫥而控制預製床之溫度。在加熱櫥內，於常壓在氮流

動下將該反應器加熱至130°C並維持於本溫度下。然後添加該進料氣體至80莫耳%一氧化碳及20莫耳%氫內並將該系統加壓至20巴。這些及所有後續步驟之氣體流率(GHSV)為5000小時⁻¹。以每分鐘3°C之上升速度將該反應器加熱至300°C並維持該反應器於這些條件下，費時2小時，其後，藉將含76莫耳%一氧化碳、19莫耳%氫及5莫耳%碳酸二甲酯之氣態進料導入該反應器內而開始羰基化反應。自該反應器之高壓側取出恆定流動之反應廢氣，於至少130°C之溫度下降低至常壓並送至氣相層析儀以分析乙醯基產物(乙酸甲酯及乙酸)。

該等羰基化反應之結果示於下表3內。如下計算乙醯基產物之時空產率(STY)：

$$\text{乙醯基產物 STY} = \text{AcOH STY} + 60/74 * \text{MeOAc STY}$$

乙醯基產物 STY(g kg_{cat}⁻¹ h⁻¹)為以H-絲光沸石及接合劑組份之總重為基準計之STY

乙醯基產物 STY(g kg_{MOR}⁻¹ h⁻¹)為以該合併H-絲光沸石及接合劑混合物內之H-絲光沸石的重量為基準計之STY。

表 3

接合劑	催化劑 製法	在第20小時之 乙醯基物STY (g kg _{cat} ⁻¹ h ⁻¹)	在第20小時之 乙醯基物STY (g kg _{MOR} ⁻¹ h ⁻¹)
全無(僅H-絲光沸石)		181	181
Actigel	1	206	258
Pural SB	1	346(a)	433(a)
M 907015	1	206	257
Chinafill 200	1	253(b)	317(b)
Chinafill 100	1	186	232
Pural SB	2	357	446
Chinafill 100	2	186	233
高嶺土(Aldrich)	2	210	262
高嶺土(Zeochem)	2	258	322
Siral 5	2	412	515
Siral 10	2	375	469
Siral 20	2	292	365
Siral 40	2	318	397
Puralox TH100/150	2	338	422
Puralox SCFa-140	2	342	427
Catalox HTFa 101	2	367	459
蒙脫石 K-10	2	317	396
Pansil 400	2	370	463
皂土	2	277	346
Ludox	2	310	387

(a)本結果為兩回羧基化反應之平均值

(b)本結果為3回羧基化反應之平均值

此外，進行一系列之如上述的羧基化反應，其中該羧基化反應係在不含H-絲光沸石之接合劑存在下進行。就所測試任何接合劑而言，並未發現羧基化活性。所測試接合劑為Pural SB, Siral 5, Siral 10, Siral 40, Chinafill 200, Puralox SCFa-140、高嶺土(Kaolin)、蒙脫石(Montmorillonite) K-10及Pansil 400。

如自上表3內之結果可知，含有接合劑之H-絲光沸石催化劑的催化活性優於不含接合劑之H-絲光沸石催化劑。

實例2

催化劑製法

催化劑A-H-絲光沸石

於500°C下在靜態空氣內煅燒10克含氧化矽：氧化鋁之比率為20的鉍絲光沸石(CBV21A, Zeolyst International)，費時3小時以獲得H-絲光沸石。

催化劑B-H-絲光沸石：Pural SCF(80：20)

將8克含氧化矽：氧化鋁之比率為20的鉍絲光沸石(CBV21A, Zeolyst International)及2克Pural SCF接合劑(Sasol)放入Büchi粉末乾燥燒瓶內。然後於環境溫度及壓力下在旋轉蒸發器上以100rpm摻合這兩種粉末，費時1小時，接著於500°C在靜態空氣之氣氛下煅燒經摻合鉍絲光沸石/接合劑以獲得該催化劑。Pural SCF為中孔度237 m²/克、微孔度<10 m²/克及總金屬雜質含量0.02重量%之水軟鋁石氧化鋁。

催化劑C-H-絲光沸石：Pural SCF(50：50)

除了使用10克含氧化矽：氧化鋁之比率為20的鉍絲光沸石(CBV21A, Zeolyst International)及10克Pural SCF接合劑(Sasol)不同外，重複催化劑B之製法。

催化劑D-H-絲光沸石：Siral(50：50)

除了使用10克含氧化矽：氧化鋁之比率為20的鉍絲光沸石(CBV21A, Zeolyst International)及10克Siral 5接合劑(Sasol)不同外，重複催化劑B之製法。

催化劑E-H-絲光沸石：Siral 5(20：80)

除了使用2克含氧化矽：氧化鋁之比率為20的鉅絲光沸石(CBV21A, Zeolyst International)及8克Siral 5(Sasol)不同外，重複催化劑B之製法。

二甲醚之羰基化反應

使用各催化劑A至E以催化在氫存在下利用下述之裝置及方法使二甲醚與一氧化碳進行之羰基化反應。使用前，利用氣動壓機在13毫米模具內以10噸之力壓實0.75克各催化劑，並粉碎且篩分至125至160微米之粒度級。

在由16個如WO 2005063372中所述之相同反應器類型所組成之壓力流反應器裝置內進行羰基化反應。將催化劑裝入該反應器前，將5厘米之篩分粒度級為100-350微米的塊滑石(steatite)床放入各催化劑座內。將5厘米之篩分粒度級為125-160微米的剛玉區放在該塊滑石床之上面。以乾質量計(藉以每分鐘30°C之上升速率，自室溫將該催化劑加熱至600°C而測定之相關試樣的引燃所造成之損失而測定)，接著將0.625克催化劑試樣放在剛玉床之上面。藉5厘米之粒度為125-160微米的剛玉床覆蓋該催化劑。將5厘米之篩分粒度級為100-350微米的塊滑石放在該剛玉床的上面。藉碰撞或振動而固結每一區以得到該催化劑區之穩定床及特定起始高度。然後使用4：1之莫耳濃度比及4升/每小時之流率的CO/H₂將該催化劑加壓至70巴之反應壓力。接著以0.5°C/每分鐘將該催化劑加熱至220°C之貯留溫度，維持於該溫度下，費時3小時，然後以0.5°C/每分鐘快速上升至300°C，繼而駐留3小時。然後以4.275升/每小時之流率將該氣

體進料流轉換成莫耳濃度比為77:18:10之一氧化碳:氫:二甲醚的混合物。以每分鐘0-50毫升之可變速率導入氮以使16個反應器出口間之壓力變動幅度相等。將得自反應器之出口物料流送至氣相層析儀以測定該等反應物及羰基化反應產物之濃度。在300°C、70巴、及4275小時⁻¹之氣體時空速度(GHSV)的條件下，使該反應持續169小時。自乙酸甲酯(MeOAc)之反應器流出液的氣相層析法分析可測定乙酸甲酯產物之時空產率(STY)，其係以每小時每公斤催化劑之乙酸甲酯克數表示。該羰基化反應產物主要為乙酸甲酯，且僅產生少量乙酸。該等羰基化反應之結果示於下表4內。

表4顯示經140小時後，催化劑A至E之結果。

表4

催化劑	接合劑	接合劑/wt. %	MeOAc STY/ g kg ⁻¹ 之催化劑h ⁻¹ (a)	MeOAc STY/ g kg ⁻¹ 之絲光沸石h ⁻¹ (b)
A	全無	0	199	199
B	Purisl SCF	20	753	941
C	Purisl SCF	50	780	1560
D	Siral 5	50	640	1280
E	Siral 5	80	284	1420

a)以每公斤催化劑表示之STY，其兼包括H-絲光沸石及接合劑組份

b)以每小時每公斤H-絲光沸石表示之STY，其不含該接合劑組份

表4表示H-絲光沸石與Pural SCF或Siral 5接合劑的組合之H-絲光沸石的活性顯著優於不含接合劑之H-絲光沸石。

實例3

催化劑F-銅絲光沸石

添加20克含有氧化矽:氧化鋁之比率為20的鉅絲光沸石(CBV21A, Zeolyst International)及Cu(NO₃)₂·2.5H₂O(3.56

克)至去離子水(50毫升)內並於室溫下攪拌12小時。於80°C下真空濃度該溶液，然後於110°C下乾燥20小時，接著在靜態空氣之氣氛下於500°C下煅燒3小時。相對於絲光沸石內所含之Al，該絲光沸石具有約55莫耳%之銅填充量。

催化劑G-銅絲光沸石：Pural SCF(80：20)

添加15克含氧化矽：氧化鋁之比率為20的鉍絲光沸石(CBV21A, Zeolyst International)及 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (2.67克)至去離子水(40毫升)內並於室溫下攪拌12小時。於80°C下真空濃度該溶液，然後於110°C下乾燥20小時，相對於絲光沸石內所含之Al，該絲光沸石具有約55莫耳%之銅填充量。溫和地研磨8克該經乾燥銅絲光沸石以獲得自由流動型粉末，然後添加至含2克Pural SCF(Sasol)之Büchi粉末乾燥燒瓶內並於環境溫度及壓力下以100r.p.m之速度在旋轉蒸發器上旋轉。費時一小時，然後於500°C在靜態空氣之氣氛下煅燒該經摻合之裝填銅的絲光沸石/接合劑，費時3小時。

二甲醚之羰基化反應

使用各催化劑F及G以催化利用上文實例2中所述之羰基化方法所進行之二甲醚的羰基化反應。經140小時反應時間後，與催化劑A及B比較之催化劑F及G的結果示於下表5內。

表 5

103年7月15日修正
劃線(頁)

催化劑	接合劑	接合劑/ wt. %	絲光沸石 催化劑 組份	乙醯基物 STY/g kg ⁻¹ 之催化劑 h ⁻¹ (a)	乙醯基物 STY/g kg ⁻¹ 之絲光沸石 h ⁻¹ (b)	對 MeOAc 之 選擇率 % (c)
A	全無	0	H-絲光沸石	164	164	93
B	Pural SCF	20	H-絲光沸石	610	763	95
F	全無	0	Cu-絲光沸石	805	805	92
G	Pural SCF	20	Cu-絲光沸石	644	805	88

(a)以每公斤催化劑表示之STY，其兼包括該絲光沸石及接合劑組份

(b)以每小時每公斤絲光沸石表示之STY，其不含該接合劑組份

(c)取決於所轉化二甲醚之對乙酸甲酯的選擇率

自表5之檢驗可知H-絲光沸石與接合劑之組合(催化劑B)可顯著改良H-絲光沸石(催化劑A)之活性，然而包含接合劑之銅絲光沸石(催化劑G)可降低該銅絲光沸石之活性。

當H-絲光沸石(催化劑A)與接合劑合併(催化劑B)時，可持對乙酸甲酯之高選擇率，然而當銅絲光沸石(催化劑F)與結合劑合併(催化劑G)時，對乙酸甲酯之選擇率降低。

而且比較催化劑B(經鏈結H-絲光沸石)與催化劑G(經鏈結銅絲光沸石)，顯示這兩種催化劑具有類似活性，但是催化劑B對乙酸甲酯具更顯著選擇性。

實例4

進行許多實驗以測定在羰基化反應中接合劑數量對H-絲光沸石之催化性能的影響。根據用於製備催化劑B之方法(在上文實例2中)製備一系列含10至80重量% Pural SCF(ex Sasol)接合劑之催化劑並篩分至125-160微米範圍內的大小。測試用於二甲醚之羰基化反應的這些催化劑及催化劑A(如上文實例2中所製成之H-絲光沸石)之性能。使用1.95

克催化劑及含6莫耳%二甲醚、0.5莫耳%乙酸甲酯及莫耳濃度比為4:1之一氧化碳與氫的氣態進料，如上文實例1中所述之方法進行該等羰基化反應。該等羰基化反應條件為300℃、70巴及4000小時之GHSV。經140小時反應時間後所獲得之結果示於下表6內。

表6

催化劑	接合劑	接合劑/ wt. %	MeOAc STY/g kg ⁻¹ 之催化劑h ⁻¹ (a)	MeOAc STY/g kg ⁻¹ 之絲光沸石h ⁻¹ (b)	對 MeOAc之 選擇率% (c)
A	全無	0	140	140	96.0
H	Pural SCF	10	379	310	97.2
I	Pural SCF	20	322	403	98.1
J	Pural SCF	35	446	686	98.6
K	Pural SCF	50	445	890	98.6
L	Pural SCF	65	437	1249	98.3
M	Pural SCF	80	232	1160	97.9

(a)以每公斤催化劑表示之STY，其兼包括該H-絲光沸石及接合劑組份

(b)以每小時每公斤H-絲光沸石表示之STY，其不含該接合劑組份

(c)取決於所轉化之DME之對MeOAc的選擇率

如自表6可知，隨著該催化劑內之接合劑數量的增加，該絲光沸石催化劑組份之活性亦增加，於約65重量%接合劑時，該活性增至最大。

【圖式簡單說明】

(無)

【主要元件符號說明】

(無)

99年2月10日修正
劃線(本)

七、申請專利範圍：

1. 一種用於製備乙酸甲酯及/或乙酸產物之方法，該方法包括在催化劑存在下，以一氧化碳接觸一選自二甲醚及甲醇之可羰基化反應物，其中該催化劑為一與選自氧化矽、氧化鋁、氧化矽-氧化鋁、矽酸鎂及矽酸鋁鎂之中孔狀接合劑鍵結的H-絲光沸石。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該接合劑係選自氧化鋁及氧化矽-氧化鋁。
3. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該氧化鋁為水軟鋁石型氧化鋁。
4. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該氧化矽-氧化鋁具有5至40重量%範圍內之氧化矽含量。
5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中如藉氮BET所測定，該接合劑具有1至500米²/克範圍內之中孔度。
6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中如藉氮BET所測定，該接合劑具有1至100米²/克範圍內之微孔度。
7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該接合劑含有總數量在大於0至10重量%之範圍內的元素週期表第1族及第2族之金屬、與鐵。
8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中以催化劑計，該接合劑係以10至80重量%範圍內之數量存在於該催化劑內。
9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中以H-絲光沸石及接合劑之總重為基準計，該H-絲光沸石係經35至65重量%

之數量的氧化鋁鍵結。

10. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該H-絲光沸石係經具有50至500米²/克範圍內之中孔度、小於10米²/克之微孔度、及總共0至1重量%第1族、第2族及鐵金屬之氧化鋁或氧化矽-氧化鋁接合劑鍵結，且其中以催化劑計，該接合劑係以10至80重量%之數量存在於該催化劑內。
11. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該接合劑具有總共0至0.2重量%鐵，及元素週期表第1族與第2族之金屬。
12. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該可羰基化反應物為二甲醚。
13. 如申請專利範圍第12項之方法，其中該方法係以無水方法形式進行。
14. 如申請專利範圍第1項之方法，在該方法中亦存在氫。
15. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該方法之產物包含乙酸甲酯，且至少部份該乙酸甲酯產物經水解成乙酸。