

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 23/46

C07C 51/12 C07C 67/36



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00811812.4

[45] 授权公告日 2004 年 2 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1136969C

[22] 申请日 2000.8.11 [21] 申请号 00811812.4

[30] 优先权

[32] 1999.8.25 [33] US [31] 09/382461

[86] 国际申请 PCT/US00/22161 2000.8.11

[87] 国际公布 WO01/14056 英 2001.3.1

[85] 进入国家阶段日期 2002.2.19

[71] 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·卡维尔

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 王其灏

权利要求书 2 页 说明书 17 页

[54] 发明名称 第 IVB 族金属改进的铈羰基化催化剂

[57] 摘要

一种适用于低级脂族醇、醚、酯和酯-醇混合物,最好是甲醇的蒸汽相羰基化反应制备乙酸、乙酸甲酯及其混合物的固体载体上的催化剂。所述固体载体上的催化剂包括与固体载体材料缔合的有效量的铈和至少一种选自元素周期表第 4 族金属的第二金属、其相应的盐及其混合物。理想的是,该载体材料选自碳、活性炭、浮石、氧化铝、氧化硅、氧化硅-氧化铝、氧化镁、硅藻土、铝土矿、二氧化钛、氧化锆、粘土、硅酸镁、碳化硅、沸石、陶瓷及其组合。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种羰基化催化剂，其适用于在蒸汽相羰基化方法中由包括低级烷基醇、醚、酯和酯-醇混合物的反应剂制备酯和羧酸，所述催化
5 剂的特征在于：所述催化剂主要由 0.01%重量到 10%重量的各个铈和选自钛、锆、钪、其相应的盐及其混合物的第二金属组成，其中所述铈和所述第二金属与固体碳催化剂载体材料缔合。

2. 权利要求 1 的羰基化催化剂，其中所述碳载体为活性炭。

3. 权利要求 1 的羰基化催化剂，其中所述催化剂各包括 0.1%重
10 量到 2%重量的所述铈和至少一种所述第二金属。

4. 权利要求 1 的羰基化催化剂，其中所述第二金属为锆、其相应的盐及其混合物。

5. 权利要求 1 的羰基化催化剂，其进一步包括含有卤化物促进组分的第二种组分，所述卤化物促进组分选自包括 I_2 、 Br_2 和 Cl_2 的分
15 子卤化物、卤化氢、气态氢碘酸、具有多达 12 个碳原子的烷基和芳基卤化物及其混合物。

6. 权利要求 5 的羰基化催化剂，其中所述卤化物促进组分选自碘化氢、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、苄基碘及其混合物。

7. 权利要求 5 的羰基化催化剂，其中所述卤化物促进组分选自碘
20 化氢、甲基碘、溴化氢、甲基溴及其混合物。

8. 一种制备固体承载催化剂组合物的方法，所述催化剂适用于低级烷基醇、醚和酯-醇混合物的蒸汽相羰基化反应来制备酯和二羧酸，所述方法的特征在于以下步骤：

- 25 a. 提供选自碳的固体载体材料；
b. 使所述载体材料与含有铈和至少一种选自钛、锆、钪、其相应的盐及混合物的第二金属的溶液接触；
c. 干燥所述固体载体材料，其中 0.01%重量到 10%重量的所述铈

和至少一种第二金属与固体催化剂载体材料缔合。

9. 权利要求 8 的方法，其进一步包括使所述载体材料与至少一种组分接触，所述组分选自 I_2 、 Br_2 、 Cl_2 、碘化氢、甲基碘、乙基碘、1-碘丙烷、2-碘丁烷、1-碘丁烷、甲基溴、乙基溴、苄基碘及其混合物。

5 10. 权利要求 8 的方法，其中所述载体材料为活性炭。

第 IVB 族金属改进的铈羰基化催化剂

5

发明背景

发明领域

本发明涉及一种固相催化剂并特别涉及一种用于烷基醇、醚和酯-醇混合物的蒸汽相羰基化反应生产酯和羧酸的催化剂。本发明更特别涉及一种载体上的催化剂，其包括有效量的铈和至少一种选自元素周期表第 IVB 族金属的第二金属。该催化剂尤其适用于甲醇的羰基化反应来生产乙酸、乙酸甲酯及其混合物。

10

发明背景

人们已经知道低级羧酸和酯(如乙酸和乙酸甲酯)作为化工原料许多年了。乙酸用来生产多种中间产物和终产物。例如，一种重要的衍生物为乙酸乙烯酯，其可用作许多聚合物的单体或共聚单体。在生产对苯二甲酸时，乙酸本身用作溶剂，所述对苯二甲酸广泛用于包装物工业，特别是 PET 饮料包装物的生产。

15

在使用金属催化剂对低级烷基醇(如甲醇)和醚的羰基化反应转化为其相应的羧酸和酯(如下列方程式 1-3 所示)的过程中，已进行了相当的研究工作，

20



25

甲醇的羰基化是一个众所周知的反应，通常采用催化剂在液相中实施。Howard 等人在 *Catalysis Today*, 18(1993) 325-354 页中描述了这些商业方法和其他从单碳源实现形成乙酰化物(acetyl)的方法。通常用甲醇制备乙酸的液相羰基化反应通过使用包括第 VIII 族金属

和碘或含碘化合物(如碘化氢和/或甲基碘)的均相催化剂体系而完成。铈是最普遍的第 VIII 族金属, 甲基碘是最普通的助催化剂。这些反应在水的存在下实施以防止催化剂沉淀。

5 美国专利第 5,144,068 号描述了含铈的催化剂体系, 其允许在铈-碘均相方法中使用较少的水。铈对于甲醇的羰基化反应也是一种活性催化剂, 但通常提供低于在其他方面相似的条件使用铈催化剂所呈现的反应速率。

美国专利第 5,510,524 号指出铈的添加改善了铈-碘及铈-碘均相催化剂体系的速率和稳定性。

10 欧洲专利申请 EP 0 752 406 A1 指出钨、钼、铌、铍、铈、汞、镓、铟或钨改善了液相铈-碘催化剂体系的速率和稳定性。通常现在制备乙酸所用均相羰基化方法提供相对高的生产速率和选择性。但是多相催化剂呈现出较简单的产品分离、较低的建造成本物料、易再循环和甚至更高速率的潜在优势。

15 Schultz 在美国专利第 3,689,533 号中公开了在蒸汽相反应中使用载体上的铈多相催化剂对醇进行羰基化以形成羧酸。Schultz 还进一步公开了卤化物助催化剂的存在。

Schultz 在美国专利第 3,717,670 号中描述了相似的载体上的铈催化剂, 其结合了选自周期表第 IB、IIIB、IVB、VB、VIB、VIII、镧系和铜系元素的助催化剂。

20 Uhm 在美国专利第 5,488,143 号中描述了在卤化物促进的、蒸汽相甲醇羰基化反应中将碱金属、碱土金属或过渡金属作为载体上的铈的助催化剂的用法。Pimblett 在美国专利第 5,258,549 中指出铈和镍在碳载体上的组合比其中任何一种金属本身更有活性。

25 除了将铈用作均相醇类羰基化催化剂外, Paulik 等人在美国专利第 3,772,380 中描述了在蒸汽相、卤化物促进的多相醇羰基化方法中将铈作为惰性载体上的催化剂的用法。

欧洲专利申请 EP 0 120 631 A1 和 EP 0 461 802 A2 描述了作为单

过渡金属组分羰基化催化剂的载体的特殊碳的用法。

欧洲专利申请 EP 0 759 419 A1 涉及一种醇和/或其一种活性衍生物的羰基化方法。

EP 0 759 419 A1 公开了一种羰基化方法，其包括一个第一羰基化反应器，在该反应器中醇在液相中在均相催化剂体系的存在下发生羰基化作用，来自第一反应器的废气随后与过量的醇混合并送到含有载体上的催化剂的第二反应器中。第一反应器中所用的均相催化剂体系包括卤化物成分和选自铑和铱的第 VIII 族金属。当第 VIII 族金属是铱时，均相催化剂体系也可以包括任选的选自钌、钨、钼、汞、锌、镉和镓的共促进剂。第二反应器所用的载体上的催化剂包括选自铑、铑和镍的第 VIII 族金属和任选的碳载体上的金属助催化剂。该任选的金属助催化剂可以是铁、镍、锂和钴。第二羰基化反应器内的条件使得第二反应器中存在混合的蒸汽相和液相。第二反应器中液相组分的存在必然导致活性金属从载体上的催化剂上的沥滤，其转而导致催化剂的活性显著降低。

该文献包括几个将含铑的沸石在一巴的气压下在卤化物助催化剂的存在下用作蒸汽相醇羰基化催化剂的报道。Maneck 等人在 *Catalysis Today*, 3(1988), 421-429 页中提出了关于这类催化剂的主要参考文献。Gelin 等人在 *Pure&Appl. Chem.*, 第 60 卷, 第 8 期, (1988) 1315-1320 页中提供了使用沸石中含有铑或铱作为甲醇在卤化物助催化的存在下发生蒸汽相羰基化反应的催化剂的实施例。Krzywicki 等人在 *Journal of Molecular Catalysis*, 6(1979)431-440 页中描述了在甲醇的卤化物促进的蒸汽相羰基化反应过程中将二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝和二氧化钛作为铑的载体，但是这些载体通常没有碳有效。Luft 等人在美国专利第 4,776,987 号和相关的公开文献中描述了将化学相连于不同载体的螯合配位体用作一种连接第 VIII 族金属至多相催化剂的方式，所述多相催化剂用于醚或酯的卤化物促进的蒸汽相羰基化反应来制备羧酸酐。

Evans 等人在美国专利第 5,185,462 号中描述了用于甲醇的卤化物促进的蒸汽相羰基化中的多相催化剂, 其基于连接于氮或磷配位体(连接于氧化物载体)的贵金属。

5 Panster 等人在美国专利第 4,845,163 号中描述了将含铑的有机聚硅氧烷铵化合物作为醇的卤化物促进的液相羰基化反应的多相催化剂的用法。

Drago 等人在美国专利第 4,417,077 号中描述了将与单过渡金属的阴离子形式结合的阴离子交换树脂作为许多羰基化反应(包括甲醇的卤化物促进的羰基化)的催化剂的用法。虽然载体上的配位体和阴离子交换树脂可以具有一些在液相羰基化反应中固定金属的作用, 10 但通常在醇的蒸汽相羰基化反应过程中使用载体上的配位体和阴离子交换树脂, 比起将碳用作活性金属成分的载体不具优势。

人们已经研究了将活性炭上的镍作为甲醇的卤化物促进的蒸汽相羰基化的多相催化剂, 同时向原料混合物中添加氢气时观察到增大的速度。Fujimoto 等人在 *Chemistry Letters*(1987)895-898 页和 *Journal of Catalysis*, 133(1992)370-382 页以及这里所含的参考文献中提供了关于镍在碳上的催化剂系统的相关参考文献。Liu 等人在 *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33(1994)488-492 页报道了锡可提高镍在碳上的催化剂的活性。Mueller 等人在美国专利第 4,918,218 号公开了在甲醇的卤化物 15 促进的羰基化反应中向载体上的镍催化剂添加钨和任选的铜。通常在相同条件下操作时, 镍基催化剂所提供的反应速度低于由类似的铑基催化剂所提供的反应速度。

Fujimoto 等人在 *Catalysis Letters*, 2(1989)145-148 页中报道了在甲醇的卤化物促进的蒸汽相羰基化反应中具有有限活性的其它碳上 20 所载的单金属。这些金属中最活跃的是锡。锡以下按活性递减的顺序依次是 Pb, Mn, Mo, Cu, Cd, Cr, Re, V, Se, W, Ge 和 Ga。这些其它的单金属催化剂基本上都没有以 Rh, Ir, Ni 为基础的或本发明的催化剂活跃。

有报道说许多固体材料可催化甲醇的羰基化反应而不必加入卤化物助催化剂。Gates 等人在 *Journal of Molecular Catalysis*, 3(1977/78)1-9 页中描述了一种含铑的用于甲醇的液相羰基化反应的催化剂, 所述铑附于聚合物上, 所述聚合物与多氯化噻吩结合。最近在欧洲专利申请 EP 0 130 058 A1 中描述了将含有任选钼的硫化的镍作为醚、氢和一氧化碳转化为相应酯和醇的多相催化剂的用法。

Smith 等人在欧洲专利申请 EP 0 596 632 A1 中描述了将含 Cu, Ni, Ir, Rh 或 Co 的丝光沸石作为醇的无卤化物的羰基化反应的催化剂的用法。Feitler 在美国专利第 4,612,387 号中描述了将不含过渡金属的某种沸石作为蒸汽相中醇和其它化合物的无卤化物的羰基化反应的催化剂的用法。

Wegman 在美国专利第 5,218,140 号描述了通过醇和醚与一氧化碳在惰性载体上载有的金属离子交换的杂多酸的存在下的羰基化反应, 将醇和醚转化为羧酸和酯的蒸汽相方法。反应所用催化剂包括多金属氧酸盐(polyoxometalate)阴离子, 其中金属至少是一种第 V(a) 和 VI(a)族与至少一种 VIII 族阳离子如 Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd 或 Pt 络合作为蒸汽相中醇和其它化合物的无卤化物的羰基化反应的催化剂。该方法实际应用中所用的优选形式的杂多酸的通式为 $M[Q_2PO_4]_n$, 其中 M 为第 VIII 族金属或第 VIII 族金属的组合, Q 为钨、钼、钒、铌、铬和钽中的一种或多种, P 为三价磷, O 为氧。

先前技术所具有的某些缺陷包括羰基化催化剂的不稳定性、产品缺乏选择性, 并且在有液相存在时, 需要大量昂贵的回收设备和必要的程序来从催化剂溶液中分离产品, 回收催化剂以及将催化剂循环到反应区。而且, 通常还有催化剂的处理损耗。

因此, 需要一种能用于制备羧酸及其酯的蒸汽相羰基化反应中的催化剂, 并且其中催化剂保留在固相中。

发明综述

简单地说, 本发明涉及一种用于以蒸汽相羰基化方法制备酯和羧酸的固态载体上的催化剂以及生产催化剂组合物的方法。合适的接触固体催化剂的反应剂包括低级烷基醇、醚和酯-醇混合物。所述
5 催化剂包括有效量的铈和至少一种选自元素周期表 第 IVB 族金属、其相应的盐及其混合物的第二金属。铈和至少一种选自钛、锆、钍、其相应的盐及其混合物的第二金属与固态载体材料缔合, 所述载体材料理想地对羰基化反应是惰性的。

本发明的另一方面涉及用于蒸汽相羰基化方法生产酯和羧酸的羰基化催化剂, 其具有固态载体上的催化剂组分并进一步包括含卤
10 素和/或卤化物的化合物(这里共同指卤化物)。

本发明的一个目的是提供与固态载体材料缔合的含铈和选自元素周期表中 第 IVB 族金属的第二金属的羰基化催化剂组合物。

本发明的另一个目的是提供一种用于甲醇的蒸汽相羰基化反应
15 生成乙酸或乙酸甲酯的固相催化剂组合物。

本发明的另一个目的是提供一种更具选择性和活性的生产羧酸的羰基化催化剂组合物。

但是本发明的另一个目的是提供一种催化剂组合物, 其导致较高的乙酸收率和最少量的醚、醛和其它不需要的副产品的产生。

20 提供一种制备本发明的催化剂组合物的方法是本发明的另一个目的。

通过所附的详细说明书, 本发明的这些和其它目的及优点对于本领域的技术人员来说将是显而易见的。

25

发明详述

本发明的固态载体上的催化剂对通过使低级烷基醇、醚和酯-醇混合物在蒸汽相羰基化方法中反应来连续生产羧酸和酯特别有用。该固态载体上的催化剂包括与固态载体材料缔合的有效数量的铈和

至少一种选自元素周期表 第 IVB 族(钛、锆、铪)金属、它们相应的盐及其混合物的第二金属。在一个优选的实施方案中, 催化剂对蒸汽相羰基化方法连续生产乙酸、乙酸甲酯及其混合物特别有用。蒸汽相羰基化反应典型地在高于产品混合物露点的温度(即在冷凝作用发生时的温度)下进行。但是, 由于露点是稀释、产品组成和气压的复值函数, 特别涉及不可凝结的气体(如未反应的一氧化碳、氢气或惰性稀释气体), 该方法还可在宽范围的温度下进行, 条件是温度超过产品流出液的露点。实际生产时, 通常指温度范围为约 100℃到 500℃, 优选温度范围在 100℃到 325℃, 特别有效的温度是约 150℃到 275℃。具有优势的是, 在蒸汽相中的操作消除了催化剂的溶解, 即金属从催化剂载体沥滤, 其发生在液态化合物存在下进行的已知的多相方法中。

关于温度, 有效的压力范围由产品混合物的露点限制。但条件是反应在足够防止产品流出液液化的温度下进行, 可使用大范围的压力, 如压力在约 0.1 到 100 巴(绝对)的范围。优选在范围为约 1 到 50 巴(绝对), 更优选约 3 到 30 巴(绝对)的压力下实施该方法。

合适的羰基化反应的原料包括可通过使用本发明的催化剂羰基化的低级烷基醇、醚、酯和酯-醇混合物。非限制性的原料实施例包括醇和醚, 其中一个脂族碳原子直接与化合物中的醇羟基中的氧原子或化合物中的醚氧原子连接, 并可进一步包括芳族部分。优选的原料为一种或多种含有从 1 到 10 个碳原子优选具有从 1 到 6 个碳原子的低级烷基醇、具有 2 到 6 个碳原子的烷烃多元醇、具有 3 到 20 个碳原子的烷基亚烷基聚醚以及具有 3 到 10 个碳原子的烷氧基链烷醇。最优选的反应剂是甲醇。尽管甲醇是优选的与本发明固态载体上的催化剂一起使用的原料并且通常以甲醇加入, 但可以能产生甲醇的材料的组合形式供应。这些材料的实例包括(i)乙酸甲酯和水以及(ii)二甲基醚和水。在羰基化反应中, 乙酸甲酯和二甲基醚都在反应器内形成, 除非乙酸甲酯是想要的产品, 否则将它们与水一起回流

到反应器内，在那里它们将转化成乙酸。因此本领域的技术人员将进一步认识到可以利用本发明的催化剂从酯原料物质生产羧酸。

当使用甲醇时，气态原料混合物中没必要存在水，一些水的存在可以抑制乙酸甲酯和/或二甲基醚的形成。当使用甲醇生产乙酸时，
5 水与甲醇的摩尔比可以为 0:1 到 10:1，但优选在 0.01:1 到 1:1 的范围。当使用其它甲醇源(如乙酸甲酯或二甲基醚)，通常因为考虑到甲醇替代物的水解所需的水的摩尔数而增加水的量。因此，当使用乙酸甲酯或二甲基醚时，水与酯或醚的摩尔比在 1:1 到 10:1 的范围，但优选在 1:1 到 3:1 的范围。制备乙酸时，很明显甲醇、甲基酯和/或二甲
10 基醚的组合是相等的，条件是加入适量的水来水解醚或酯以提供甲醇反应剂。

当催化剂用于蒸汽相羰基化方法中生产乙酸甲酯时，可不加入水，二甲基醚是优选的原料。而且，在制备乙酸甲酯将甲醇用作原料时，必须去除水。但是本发明催化剂的主要用途是生产乙酸。

15 固体载体上的催化剂具有有效数量的与固态载体材料缔合的铱和至少一种选自元素周期表的钛、锆、钨金属、它们相应的盐及其混合物的第二金属。

用于制备固体载体上的催化剂的铱的化合物或形式通常并不重要，催化剂可由大量含铱的化合物中的任何一种制备。铱化合物确实含有卤化物、三价氮、三价磷的有机化合物、一氧化碳、氢和 2,4-
20 戊二酮，彼此单独或组合。可商业获得这样的物质，并可用于制备本发明所用的催化剂。而且如果铱的氧化物能溶解于合适的介质，就可以使用。优选铱的一种氯化物的盐，如三氯化铱或水合三氯化铱、hexachloro-iridate 及许多 hexachloroiridate(IV)盐中的任何一种。
25 本领域的技术人员明白优选铱的络合物的使用应该在成本、溶解性和性能的基础上具有可比性。

同样用于制备固态载体上的催化剂的第二金属化合物的化合物或形式通常并不重要。固态载体上的催化剂可通过使用大量含钛、

5 锆、钪、它们相应的化合物及其盐的任何一种来制备。例如这些金属的卤化物、氧化物、硫酸盐、硝酸盐、环戊二烯和 2,4-戊二酮(彼此独立或组合)。可商业获得这些化合物,并可将其用于制备本发明方法所用的催化剂。可以使用这些物质的氧化物,如果其可溶解于合适的介质中。用于提供第二金属的理想的化合物是该金属的水溶性形态。优选的来源包括氧化物、硝酸盐及其卤化物。由这些盐溶解性(优选水溶性)决定其中最优选的,所列的有用的第二组分的溶解性可以变化很大。这些优选的第二金属的氧化物、氟化物或氯化物的盐通常可商业获得,并且是水溶性的,在这方面络合物的铵盐特别有用。优选使用锆和钪的盐来制备催化剂,因为其溶解性和易于施用。但是当第二金属为钛、钛盐及其混合物时,仍然改进了活性,且成本不是极高。

15 对充当铈和至少一种第二金属的载体有效的固体载体由多孔固体组成,其大小适合用于固定床或流动床反应器。典型的载体材料具有从约每英寸 400 目到约 1/2 英寸 400 目的尺寸。载体优选表面积大的碳(包括活性炭)。活性炭在本领域中众所周知,其可以由密度为约 0.03 克/立方厘米(g/cm^3)到约 2.25 克/立方厘米的煤或泥煤获得。碳可以具有约 200 平方米/克(m^2/g)到约 1200 平方米/克的表面积。按照本发明也可以使用其它固体载体材料(单独或组合使用),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、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,可以是规则或不规则状,包括反应器内放置的挤出物、棒状、球状、碎片及类似物。

25 载体上的铈和第二金属的量可以在约 0.01%(重量)到约 10%(重量)之间,优选每种成分从约 0.1%(重量)到约 2%(重量)之间变化。

优选通过将铈和第二金属组分溶解或分散于合适的溶剂中实施固体载体催化剂的制备。随后将固体载体材料与含铈和第二金属的溶液接触。理想的是铈和第二金属与载体材料之间缔合,其是铈和

第二金属的可溶性浸渍的结果，这样可产生铈和/或金属的盐、铈和/或金属的氧化物、或如沉积在载体上的游离金属。可以使用许多使载体材料与铈和第二金属接触的方法。例如在浸渍载体材料之前，可将含铈的溶液与第二金属的溶液掺和。或者在用第二种溶液浸渍载体材料前分别用各个溶液浸渍载体材料或与载体材料缔合。例如可以将第二金属成分沉积在先前制备的、已经加入铈组分的催化剂载体上。在该选择性实施方案中，理想的是将载体在接触第二种溶液前干燥。同样铈和第二金属可以多种形式与载体材料缔合。例如可以将铈和至少一种第二金属的淤浆倾泻在载体材料上。或者将载体材料浸渍于过量的活性组分溶液中，接着用本领域的技术人员所知的技术去除多余部分。将溶剂或液体蒸发，即干燥固体载体，以使得至少一部分铈和第二金属与固体载体缔合。干燥温度的范围可以以为约 100℃ 到约 600℃。本领域技术人员明白干燥时间依赖于温度、湿度和溶剂。通常较低的温度需要较长的加热时间以有效地将溶剂从固体载体中蒸发掉。

所用的以溶液、分散液或悬浮液形式传递铈和第二金属的液体具有低沸点，即在约 10℃ 到约 140℃ 的温度下具有高蒸汽压。合适的溶剂例子包括四氯化碳、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、四氢呋喃和优选的水。

在本发明的另一个实施方案中，羰基化催化剂还可以包括两个不同的相组分，即上述活性固相催化剂金属组分和含蒸汽态卤素和/或卤化物的化合物的助催化剂成分，其具有催化活性并且有助于羰基化反应。通常使用术语“卤化物”，并可与“卤素”、“卤化物”或“含卤化物的化合物”互换并包括单数或复数形式。卤化物助催化剂可在催化剂的制备步骤中引入或优选与反应剂一起引入羰基化反应器。活性金属组分与卤化物助催化剂接触的结果是：铈和第二金属的最终活性物质以其一种或多种配位化合物或卤化物的形式存

在。

实际将含有至少一种单独或组合的低级烷基醇、醚、酯和酯-醇混合物的反应物、一氧化碳和上述卤化物的气体混合物加入含有载于载体上的上述铈和第二金属的催化剂的羰基化反应器内。使蒸汽相中反应剂与固体载体上的催化剂接触。将反应器维持在羰基化反应的5 温度和压力条件下。如果乙酸是想要的产物，原料应包括甲醇、二甲醚、乙酸甲酯、甲基卤化物或其任何组合。如果想要增加所生产酸的比例，可以将酯和水一起回流到反应器中或与水一起引入独立的反应器以在独立区域产生酸。

10 一氧化碳可以是纯化的一氧化碳或可以包括其它气体。一氧化碳不必具有高纯度，可以含约 1%(体积)到约 99%(体积)，优选约 70%(体积)到约 99%(体积)的一氧化碳。气体混合物的其余部分包括一些气体如氮气、氢气、二氧化碳、水和具有 1 到 4 个碳原子的石蜡烃。尽管氢气不是反应化学计量的一部分，但氢气可能有助于维持最佳的催化剂活性。一氧化碳与氢气的优选比率通常在约 99:1 到15 约 2:1 的范围，但更高的氢气水平范围也可能是有用的。

原料的卤化物成分包括氯、溴和/或碘中的一种或多种，优选包括在蒸汽相羰基化的温度和压力条件下呈蒸汽的溴和/或碘。合适的卤化物包括卤化氢(如碘化氢)和气态氢碘酸、具有高达 12 个碳原子的20 烷基和芳基卤化物(如甲基碘、乙基碘、1-碘丙烷、2-碘丁烷、1-碘丁烷、甲基溴、乙基溴和苄基碘)。理想的卤化物是卤化氢或具有高达 6 个碳原子的烷基卤化物。非限制性实施例中优选的卤化物包括碘化氢、甲基溴和甲基碘。卤化物也可以是 I₂、Br₂ 或 Cl₂。

这里产生有效羰基化反应的卤化物的量在摩尔比为约 1:1 到25 10000:1 的范围，甲醇或甲醇等价物与卤化物的比率优选在约 5:1 到约 1000:1 的范围。

在本发明的一个优选的方面，本发明的蒸汽相羰基化催化剂可用于制备乙酸、乙酸甲酯或其混合物。该方法包括使含有甲醇和一

氧化碳的气态混合物与上述铈/第二金属催化剂在羰基化区中接触和从羰基化区回收气态产品的步骤。

下面的具体实施例将非常详细地说明本发明。应该知道这些实施例是说明性的实施方案，并不是对本发明的限制，而会在所附的
5 权利要求书的范围和内容中更清楚解释本发明。

下面的实施例中，所有的催化剂都是用相似的方法制备，除非有特别说明。

催化剂 1

10 按照本发明含铈和铈的催化剂，按以下方法制备：

室温下将八水合二氯化铈 (0.376 克, 1.16 毫摩尔) 溶解于 30 毫升蒸馏水中。随后将该溶液加入 20 克 12X40 目从 CALGON 获得的、BET 表面积超过 800 平方米/克的活性炭颗粒。使用蒸汽浴将混合物在蒸发皿上加热并不断搅拌直至颗粒可以自由流动。将自由流动的
15 颗粒转移至 106 厘米(cm)长、外径约为 25 毫米(mm)的石英管中。将含有混合物的填充石英管放在三元管式电炉中从而将混合物定位于电炉 61 厘米长加热区的接近中间的位置。氮气以每分钟 100 标准立方厘米的速度不断流经催化剂床，同时在 2 小时内将填充管从室温加热到 300℃，在 300℃保持 2 小时，再使其冷却至室温。将活性炭
20 上的铈从石英管取出，并用于下面的步骤。

将水合氯化铈(III)(0.412 克, 1.16 毫摩尔)溶解于 30 毫升蒸馏水中，随后将该溶液加入蒸发皿内的在活性炭颗粒上的铈(从上所获)。使用蒸汽浴加热混合物并不断搅拌直至颗粒可以自由流动。将自由流动的颗粒转移至 106 厘米(cm)长、外径约为 25 毫米(mm)的石英管
25 中。将含有混合物的填充石英管放在三元管式电炉中从而将混合物定位于电炉的 61 厘米长加热区的近似中间的位置。氮气以每分钟 100 标准立方厘米的流速不断流经催化剂床，同时在 2 小时内将填充管由室温加热到 300℃，在 300℃保持 2 小时，再使其冷却至室温。催

化剂含 0.53% 的 Zr, 1.12% 的 Ir, 密度为 0.57 克/毫升。

对比催化剂 A

对于对比催化剂 A, 活性炭载体上的铱的制备方法如下:

- 5 将水合氯化铱(III)(0.418 克, 1.17 毫摩尔 Ir)溶解于 30 毫升蒸馏水中。随后将该溶液加入 20 克 12X40 目从 CALGON 获得的、BET 表面积超过 800 平方米/克的活性炭颗粒。使用蒸汽浴将混合物在蒸发皿上加热并不断搅拌直至颗粒可以自由流动。将自由流动的颗粒转移至 106 厘米(cm)长、外径约为 25 毫米(mm)的石英管。将含有混合物的填充石英管放在三元管式电炉上以便将混合物定位于电炉 61 厘米长加热区的近似中间的位置。氮气以每分钟 100 标准立方厘米的流速不断流经催化剂床, 同时在 2 小时内将填充管从室温加热到 300 °C, 在 300 °C 保持 2 小时, 再使其冷却至室温。对比催化剂 A 含 1.10% 的 Ir, 密度为每毫升 0.57 克。
- 10

15

对比催化剂 B

对于对比催化剂 B, 活性炭载体上的铱的制备方法如下:

- 重复制备对比催化剂 A 所用的操作法, 不同之处为用八水合二氯化铈 (0.376 克, 1.16 毫摩尔)代替水合氯化铱(III)。八水合二氯化铈的溶解在室温下完成。对比催化剂 B 含 0.53% 的 Zr, 密度为 0.57 克/毫升。
- 20

催化剂 2

按照本发明含有铪和铱的又一种催化剂用下列方法制备:

- 25 重复催化剂实施例 1 所用的制备方法, 不同之处为用水合二氯一氧化铪(0.309 克, 1.16 毫摩尔)代替八水合二氯化铈。水合二氯一氧化铪的溶解在室温下完成。催化剂 2 含 1.04% 的 Hf, 1.12% 的 Ir, 密度为 0.57 克/毫升。

对比催化剂 C

对于对比催化剂 C, 活性炭载体上的钪用如下方法制备:

重复制备对比催化剂 A 所用的操作法, 不同之处为用水合二氯
5 一氧化钪 (0.309 克, 1.16 毫摩尔)代替水合氯化铈(III)。水合二氯一
氧化钪的溶解在室温下完成。对比催化剂 C 含 1.04%的 Hf, 密度为
0.57 克/毫升。

甲醇的羰基化反应

反应器系统由一个 800 到 950 毫米(31.5 和 37 英寸)、直径为 6.35
10 毫米(1/4 英寸)的以 Hastelloy 合金制造的管部分组成。管的上面部分
组成预热和反应(羰基化)区, 其通过从反应器顶部插入 410 毫米的石
英棉垫(充当催化剂的载体)进行装配, 后面依次为(1)0.7 克细石英片
床(840 微米), (2)0.5 克一种如上述实施例中所制备的催化剂, 和(3)
另外的 6 克细石英片。管的顶部附有用于引入液体和气体原料的入
15 口歧管。

6 克细石英片充当热交换表面以蒸发液体原料。小心处理以使任
何液体原料在任何时间(包括装配、启动、操作和关机)不与催化剂床
接触。试管剩余较低部分(产品回收段)包括一个涡流冷却器, 其长度
依据所用管的原始长度变化, 在操作期间温度保持在大约 0-5℃。

20 使用 Brooks 流量控制器加入气体, 使用高性能液相色谱泵加入
液体。在 0-5℃下使用涡流冷却器冷凝从反应区出来的气态产物。产
品存储器是一个安置在反应器体系下游的罐。使用反应器系统出口
处的 Tescom 44-2300 调节器来维持压力, 反应段的温度通过使用反
应系统外部的加热带来维持。

25 开始向反应器加入氢气和一氧化碳, 同时保持反应器的温度在
240℃, 压力为 17.2bara(250psia)。设定氢气流速为每分钟 25 标准立
方厘米(cc/min), 设定一氧化碳的流速为每分钟 100 标准立方厘米。
反应器部分在这样的条件下保持 1 小时或直至温度和压力已稳定(无

论哪个更长)。随后启动高压液体色谱泵,以每分钟 12 毫升的速率(溶液的密度为 1 克/毫升)加入由 70%(重量)甲醇和 30%(重量)甲基碘组成的混合物。收集液态产品样本,用气相色谱技术周期性地分析。

5

羰基化实施例

表 1 阐述了在上述用到催化剂 1 的方法中周期性采样的样本的组成和重量,其中“时间”指从加入甲醇开始直到采集特定样品的羰基化反应进行的总时间(以小时计)。下面所示“MeI”(甲基碘)

“MeOAc”(乙酸甲酯)“MeOH”(甲醇)“HOAc”(乙酸)的数值是每
10 种存在于样品中的这些化合物的重量百分比。每个样品的重量以克表示。

表 1

样品编号	实验时间 (小时)	MeI %(重量)	MeOAc %(重量)	MeOH %(重量)	HOAc %(重量)	样品重量 (克)
1	3.00	15.71	33.71	3.57	28.27	37.1
2	7.00	15.75	38.83	3.85	34.46	49.3
3	10.00	-	4.26	1.53	50.4	37.1
4	15.00	14.04	33.92	3.72	29.73	63.2
5	17.00	17.05	32.13	2.78	30.54	25.6
6	23.00	17.12	31.32	2.54	29.97	73.1
7	27.00	19.13	32.7	2.98	30.67	48.9
8	31.00	18.69	31.64	2.35	33.45	47.9
9	34.00	18.58	31.58	2.53	33.35	37.8
10	39.00	18.96	31.88	2.15	33.63	62.1
11	41.00	18.06	31.43	2.23	33.02	25.6
12	47.00	18.11	30.09	1.78	34.94	71.9
13	51.00	17.94	30.21	1.76	35.71	48.9
14	55.00	17.72	30.34	2.17	35.73	49.1
15	58.00	18.45	30.35	2.2	34.88	37.2
16	63.00	19.32	30.24	1.9	35.17	61.9
17	65.00	18.32	30.83	1.64	35.32	24.9
18	71.00	17.9	31.37	1.91	36.03	73.5

表 2 显示了以前面所用催化剂 1 的实验为基础生产乙酰化物的速率。样品编号和时间数值对应表 1。“所生产的乙酰化物”指每个时间增量所产生的乙酸甲酯和乙酸的量，以毫摩尔计。生产的乙酰化物由下式计算：

$$\text{生产的乙酰化物} = (\text{样品重量(克)}) \times 10 \times ((\text{乙酸甲酯\% (重量)}/74) + (\text{乙酸\% (重量)}/60))。$$

“生产速率”是每个时间增量(时间增量)(即在样品之间的操作时间)期间每升催化剂(体积)每小时产生的乙酰化物的摩尔数。计算每升催化剂(体积)每小时(时空产率)所产生乙酰化物的摩尔数由下式计算：

$$\frac{((\text{催化剂密度(克/毫升)}) \times (\text{所生产的乙酰化物}))}{((\text{所用催化剂的克数}) \times (\text{时间增量}))}$$

表 2

样品编号	所产生的乙酰化物 (毫摩尔)	速率 (摩尔/升-小时)
1	344	131
2	542	154
3	333	127
4	603	137
5	241	138
6	675	128
7	466	133
8	472	134
9	371	141
10	616	140
11	250	142
12	711	135
13	491	140
14	494	141
15	369	140
16	616	140
17	250	143
18	753	143

在测试的 71 小时内, 催化剂产生了 8.60 摩尔的乙酰化物。这表示每千克的催化剂每小时的生产速率为 242 摩尔乙酰化物(乙酰化物/千克催化剂-小时), 或表示时空产率为 138 摩尔乙酰化物/升催化剂-小时。

5 使用催化剂 2 和对比催化剂 A-C 的羰基化反应

用与上述相同的程序和参数对甲醇进行羰基化反应, 该反应使用催化剂 2 和对比催化剂 A-C。生产速率, 以每千克催化剂每小时产生的乙酰化物摩尔数, 或每升催化剂(体积)每小时的摩尔数表示, 每种催化剂的生产速率在下面表 3 显示。

10

表 3

羰基化实施例	催化剂	生产速率	
		摩尔/千克催化剂-小时	摩尔/升催化剂-小时
1	1	242	138
CE-1	A	93	53
CE-2	B	12	7
2	2	212	121
CE-3	C	25	14

从表 3 可看出, 含有铈和至少一种来自第 IVB 族金属(Ti, Zr, Hf)的羰基化催化剂产生了特别的、非常意想不到的高乙酰化物生产率。

15

尽管已依据近来优选的实施方案显示并描述了本发明, 但应当知道那些技术人员可对其部件、组分和方法步骤进行许多改良和替代和重排而不偏离本发明的新精神和范围。