

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C07C 53/08

C07C 51/12



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96121909.2

[43]公开日 1997年6月18日

[11] 公开号 CN 1151983A

[22]申请日 96.10.19

[30]优先权

[32]95.10.20[33]GB[31]9521501.8

[71]申请人 英国石油化学品有限公司

地址 英国英格兰

[72]发明人 M·D·乔恩斯

A·D·普尔

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 谭明胜

权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 通过二甲醚的羰基化作用制备乙酸的方法

[57]摘要

一种乙酸的制备方法，包括将一氧化碳和一种羰基化反应剂导入反应器中进行反应，羰基化反应剂含有大于10%重量百分比、一般为30%至100%的二甲醚，反应器中保持高温的液态反应组合物含有一种例如铑或铱的Ⅷ族贵金属催化剂、碘代甲烷促进剂、一种可任选的协同促进剂和浓度为液态反应组合物的0.1%至10%重量百分比的水。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1 一种乙酸的制备方法，该方法包括将一氧化碳和一种羰基化反应剂异入反应器中进行反应，反应器中保持高温的液态反应组合物含有第V I I I族贵金属催化剂、碘代甲烷促进剂、一种可选的协同促进剂、和至少有限浓度的水，其特征在于：羰基化反应剂含有大于1 0 %重量百分比的二甲醚，液态反应组合物中水的浓度为0 .1 %至1 0 %重量百分比。

2 根据权利要求1的方法，所述羰基化反应剂中含有二甲醚，以及甲醇和/或乙酸甲酯。

3 根据权利要求2的方法，所述羰基化反应剂中含有二甲醚和甲醇，该甲醇是在一种甲醇合成催化剂和一种甲醇脱水催化剂的存在下，使一氧化碳与氢气的混合物发生反应得到的。

4 根据上述权利要求中的任何一种方法，所述液态反应组合物中水的浓度范围为1 %至8 %重量百分比。

5 根据上述权利要求中的任何一种方法，所述液态反应组合物中第V I I I族贵金属催化剂包含一种铈化合物，该铈化合物可溶于所述液态反应组合物中。

6 根据权利要求5的方法，所述液态反应组合物中铈化合物的浓度范围以铈重量计，为1 0至1 5 0 0 p p m。

7 根据权利要求5或6的方法，所述第V I I I族贵金属催化剂是铈，并使用了一种协同促进剂，该协同促进剂选自含有钒、钼、铈或锰的化合物。

8 根据权利要求5至7中任一项权利要求的方法，所述第V I I I族贵金属催化剂是铈，并使用了一种协同促进剂，该协同促进剂选自第I A和I I A族金属碘化物、四元铵的碘化物及铈的碘化物。

9 根据权利要求1至4中任一项权利要求的方法，所述液态反应组合物中第V I I I族贵金属催化剂包含一种铈化合物，该铈化合物可溶于所述液态反应组合物中。

1 0 根据权利要求9的方法，所述液态反应组合物中铈化合物的浓度范围以铈重量计，为1 0 0至6 0 0 0 p p m。

1 1 根据权利要求9 或1 0 的方法, 所述第V I I I 族贵金属催化剂是铱, 并使用了一种协同促进剂, 该协同促进剂选自钨、钼、铈、镉、汞、铟、铊、铋和铪。

1 2 根据上述权利要求的任何一种方法, 所述羰基化反应剂含有3 0 % 至1 0 0 % 重量百分比的二甲醚。

说 明 书

通过二甲醚的羰基化作用 制备乙酸的方法

本发明涉及一种通过含有二甲醚的羰基化反应剂的羰基化作用制备乙酸的方法。

欧洲专利EP 0 5 6 6 3 7 0 -A2 和EP 0 5 6 6 3 7 1 -A2 公开的加氢甲酰化反应中，二甲醚、乙酸、氢气和一氧化碳反应生成二乙酸亚乙酯，根据这些专利申请，催化剂系统基本上由第VI I I 族金属、碘代甲烷、碘化锂组成，还可任选地包括乙酸锂。反应所需的一氧化碳和氢气的摩尔比优选为1 : 1 至4 : 1 。虽然水可以加入反应器进料中，但最终反应条件基本上是无水的。

美国专利US 5 1 8 9 2 0 3 和US 5 2 8 6 9 0 0 公开了由合成气制得的二甲醚/甲醇混合物的羰基化反应。羰基化反应产物为乙酸、乙酸甲酯和/或乙酐，这取决于水是否也被加入到反应器中。均相或多相催化剂均据说也可适用，不过在实施例1 9 中，只提到了多相的铑-活性炭。在上述专利中没有说明使用二甲醚对于提高液相羰基化反应速率有什么益处。

US 3 7 6 9 3 2 9 涉及一种在催化剂系统的存在下，醇及其酯、醚及其卤代物和一氧化碳反应，选择性且有效地生成羧酸和/或酯的方法，催化剂系统中的活性成分为铑和卤素。US 3 7 7 2 3 8 0 涉及一种类似的方法，其中催化剂系统中的活性成分为铱和卤素。在US 3 7 6 9 3 2 9 和US 3 7 7 2 3 8 0 中，二甲醚被列为羰基化反应进料的多种原料之一。US 3 7 6 9 3 2 9 的实施例1 9 和US 3 7 7 2 3 8 0 的实施例1 9 使用的甲醇原料中含有1 0 %重量百分比的二甲醚，不过，使用上述混合原料仅是为了不给反应带来有害影响。

GB 1 2 3 4 6 4 1 涉及一种反应剂的处理方法，反应剂选自乙醇、卤化物、酯、醚或酚，在一种催化剂和一种促进剂的存在下，反应剂和一氧化碳反应，生成有机酸和/或酯，该催化剂含有选自铱、铂、钨、钨及其化合物的贵金属成分，该促进剂为卤素或卤素的化合物。作为副产物的二甲醚是不希望产

生的，因为它抑制了一氧化碳分压，最终导致羰基化反应速率的降低。在GB 1234641 实施例7 的铈催化反应中，甲醇原料含有10%重量百分比的二甲醚，一氧化碳分压为约700磅/英寸²，反应温度为175°C，反应使用了碘代甲烷作促进剂。该实施例证明，在醇原料中加入醚，对反应没有有害影响。

上述任一专利都没有公开在液相羰基化反应进料中，使用二甲醚对于提高羰基化反应速率有什么有益效果。

本发明意外地发现，通过液相羰基化反应制备乙酸，在第VIII族贵金属催化剂、碘代甲烷促进剂和有限浓度水的存在下，二甲醚羰基化反应速率大于乙酸甲酯和/或甲醇羰基化反应。

按照本发明的一种乙酸的制备方法，它包括将一氧化碳和一种羰基化反应剂导入反应器中进行反应，反应器中保持高温的液态反应组合物含有一种第VIII族贵金属催化剂、碘代甲烷促进剂、一种可任选的协同促进剂(Co-promoter)，及至少有限浓度的水，其特征在于，羰基化反应剂中含有大于10%重量百分比的二甲醚，液态反应组合物中水的浓度为0.1%至10%重量百分比。

羰基化反应剂含有大于10%重量百分比的二甲醚，一般为30%至100%，例如，50%至100%重量百分比的二甲醚。

优选地，羰基化反应剂含有二甲醚以及甲醇和/或乙酸甲酯。优选地，羰基化反应剂中含有二甲醚和甲醇。

在第VIII族贵金属催化剂、碘代甲烷促进剂和有限浓度水的存在下，通过二甲醚的液相羰基化反应制备乙酸的过程中，二甲醚被强酸(如就地生成的氢碘酸)催化水解。强酸催化水解二甲醚就地生成的甲醇，以及作为协同促进剂的甲醇，在液态反应组合物中主要与乙酸产物或溶液反应，生成乙酸甲酯。酯和醇之间的平衡发表在《有机化学》，约翰·麦克莫里(John Mc Murry)，第777页，布鲁克斯/科尔公司(Brooks/Cole) 1984年第1版；文中指出，在较高醇浓度或较低的水浓度下据说对酯是有利的。

在一种甲醇合成催化剂和一种甲醇脱水催化剂的存在下，使一氧化碳和氢气的混合物发生反应，可得到含有二甲醚和甲醇的羰基化反应剂。制备该反应

剂的另一种方法是，第一步，在一种甲醇合成催化剂的存在下，使一氧化碳和氢气发生反应，然后，第二步，将在第一步中生成的一部分甲醇与一种甲醇脱水催化剂进行反应。优选地，甲醇合成催化剂通常为含有以氧化铝为载体的氧化铜和氧化锌的催化剂。优选地，甲醇脱水催化剂为一种酸催化剂，更优选地，为一种沸石催化剂，如ZSM-5。制备含有二甲醚的羰基化反应剂的适宜方法在US 5 2 8 6 9 0 0 US 5 1 8 9 2 0 3 和US 4 4 1 7 0 0 0 中均有描述。

水可以在液态反应组合物中就地生成，例如，通过甲醇和乙醇产物/乙酸溶液的酯化反应，所述甲醇来自二甲醚水解就地生成的，或甲醇协同促进剂。不过，当二甲醚水解为甲醇时，水也就在液态反应组合物中就地消耗掉了。也可以将水与液态反应组合物中的其它成分一起或分别导入反应器中。水可以与液态反应组合物中的其它成分分离，从反应器中回收，循环使用，并控制用量，以保持液态反应组合物中所需的水的浓度。优选地，液态反应组合物中水的浓度为1%至10%，更优选地，为1%至8%重量百分比。

已发现本发明的方法在水浓度相对较低时尤其有利于乙酸的制备。在这种条件下，本发明的优点在于提高了羰基化反应速率，和/或提高了催化剂在反应中的稳定性，而在反应过程中并没有将二甲醚用作反应剂。上文提到的铑和铱催化的液相羰基化反应中，水浓度优选为1%至10%，更优选为1%至8%重量百分比。已发现对于反应剂中含有大于10%重量百分比的二甲醚和铑催化剂的羰基化反应，可以使水浓度达到如此之低以致于不需使用协同促进剂，协同促进剂的例子为一种第I A 或第I I A 族金属碘化物、一种四元铵的碘化物或一种磷的碘化物。

优选地，液态反应组合物中的第V I I I 族贵金属催化剂含有一种可溶于液态反应组合物的铑或铱化合物。铑或铱化合物可以以任何适当形式加入到液态反应组合物中，并在其中溶解或转化为可溶解的形式。

可加入到液态反应组合物中的铱化合物的恰当例子包括： IrCl_3 ， IrI_3 ， IrBr_3 ， $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}]_2$ ， $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ， $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$ ， $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ ， $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2]^-$ ， $[\text{Ir}(\text{CH}_3)\text{I}_3(\text{CO})_2]^-$ ， $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ ， $\text{IrCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{IrBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{Ir}_3(\text{CO})_{12}$ ，铱金

属, Ir_2O_3 , IrO_2 , $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$, $\text{Ir}(\text{acac})_3$, 乙酸铱, $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{OAc}]$, 和六氟铱酸 $[\text{H}_2\text{IrCl}_6]$ 。优选为铱的无氟配合物, 如乙酸、草酸和乙酰乙酸。

优选地, 液态反应组合物中铱化合物的浓度范围, 以铱重量计, 为100至6000 ppm。

可加入到液态反应组合物中的铑化合物的恰当例子包括: $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}]_2$, $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ 氯化铑 (III), 三水合氯化铑 (III), 溴化铑 (III), 碘化铑 (III), 乙酸铑 (III), 二羰基乙酰丙酮铑, $\text{RhCl}_3(\text{pph}_3)_3$ 和 $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{pph}_3)_2$ 。

优选地, 液态反应组合物中铑化合物的浓度范围, 以铑重量计, 为10至1500 ppm。

当第VII族贵金属催化剂为铱时, 可任选的协同促进剂选自钌、铑、铈、镉、汞、锌、镓、铟及钨。可任选的协同促进剂可以包括任何可溶于液态反应组合物的钌、铑、铈、镉、汞、锌、镓、铟或钨化合物。可任选的协同促进剂可以以任何适当形式加入到液态反应组合物中, 并在其中溶解或转化为可溶解的形式。

可用作可任选的协同促进剂的钌化合物的适当例子包括: 氯化钌 (III), 三水合氯化钌 (III), 氯化钌 (IV), 溴化钌 (III), 钌金属, 氧化钌, 甲酸钌 (III), $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_3]^{-}\text{H}^+$, $\text{RuI}_2(\text{CO})_4$, 四(乙酰)氯代钌 (I, III) 乙酸钌 (III), 丙酸钌 (III), 丁酸钌 (III), 五羰基钌, 十二羰基三钌, 和混合的卤代羰基钌, 如二氯三羰基钌 (I) 二聚物, 二溴三羰基钌 (I) 二聚物, 及其它有机钌配合物, 如四氯双(4-甲基异丙基苯)二钌 (I), 四氯双(苯)二钌 (I), 二氯(环辛-1,5-二烯)钌 (I) 聚合物, 三(乙酰丙酮)钌 (III)。

可用作可任选的协同促进剂的铑化合物的适当例子包括: 水合氯化铑 (III) 及无水氯化铑 (III), 铑金属, 四氧化铑, 十二羰基三铑, 五氯- μ -硝基 dodi 铑, 和混合的卤代羰基铑, 如 $\text{OsI}_2(\text{CO})_4$,

三羰基二氯铑 (I I) 二聚物, 及其它有机铑配合物。

可用作可任选的协同促进剂的铑化合物的适当例子包括: $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}$, $\text{ReCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 和 $\text{ReCl}_5 \cdot \text{YH}_2\text{O}$ 。

可用作可任选的协同促进剂的镉化合物的适当例子包括: $\text{Cd}(\text{OAc})_2$, CdI_2 , CdBr_2 , CdCl_2 , $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 和乙酰丙酮镉。

可用作可任选的协同促进剂的汞化合物的适当例子包括: $\text{Hg}(\text{OAc})_2$, HgI_2 , HgBr_2 , Hg_2I_2 和 HgCl_2 。

可用作可任选的协同促进剂的锌化合物的适当例子包括: $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ZnI_2 , ZnBr_2 , ZnCl_2 , 和乙酰丙酮锌。

可用作可任选的协同促进剂的镓化合物的适当例子包括: 乙酰丙酮镓, 乙酸镓, GaCl_3 , GaBr_3 , GaI_3 , Ga_2Cl_4 , 和 $\text{Ga}(\text{OH})_3$ 。

可用作可任选的协同促进剂的铟化合物的适当例子包括: 乙酰丙酮铟, 乙酸铟, InCl_3 , InBr_3 , InI_3 , InI , 和 $\text{In}(\text{OH})_3$ 。

可用作可任选的协同促进剂的钨化合物的适当例子包括: $\text{W}(\text{CO})_6$, WCl_4 , WCl_6 , WBr_5 , WI_2 , $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{W}(\text{CO})_3$, 或任何钨的氯代羰基化物、溴代羰基化物或碘代羰基化物。

优选地, 铈化合物和可任选的协同促进剂化合物均不含钠。

每一种可任选的协同促进剂与铈催化剂的摩尔比范围为 0.1 至 20:1。

当第 VI I I 族贵金属催化剂为铈时, 可任选的协同促进剂选自钨、铈、铑和锰。适当的钨、铈、铑化合物的例子如上所述。适当的锰化合物的例子包括 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, 乙酸锰 (I I), 溴化锰 (I I), 四水合溴化锰 (I I), 氯化锰 (I I), 水合氯化锰 (I I), 碘化锰 (I I), 氧化锰 (I I), 氧化锰 (I I I), 氧化锰 (I V), $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ 和 $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{I}$ 。

每一种可任选的协同促进剂与铈催化剂的适宜的摩尔比范围为 0.1 至 20:1, 例外的是锰与铈的摩尔比范围为 0.2 至 20:1。

当第V I I I 族贵金属催化剂为铑时，可任选的协同促进剂也可选自第I A 和I I A 族金属碘化物、四元铵的碘化物及磷的碘化物。液态反应组合物中可任选的协同促进剂的浓度相当优选为以碘化锂重量计可达20%。

促进剂为碘代甲烷。当第V I I I 族贵金属催化剂为铱时，液态反应组合物中碘代甲烷的浓度范围优选为1%至20%，更优选为2%至15%重量百分比。当第V I I I 族贵金属催化剂为铑时，液态反应组合物中碘代甲烷的浓度范围优选为1%至30%，更优选为1%至20%，更优选为5%至20%重量百分比。

一氧化碳反应剂基本上是纯净的，或者允许含有惰性杂质，如二氧化碳、甲烷、氮气、稀有气体、水，和C₁至C₄链烷烃。一氧化碳中氢气的含量，及由煤气轮换反应就地生成的氢气量最好很少，因为氢气的存在可导致氢化产物的生成。

当第V I I I 族贵金属催化剂为铑时，羰基化反应适宜的压力范围为1至100 barg，优选为20至50 barg。羰基化反应适宜的温度范围为130°C至250°C，优选为170至200°C。

当第V I I I 族贵金属催化剂为铱时，羰基化反应适宜的压力范围为10至200 barg，优选为10至100 barg，更优选为15至50 barg。羰基化反应适宜的温度范围为100至300°C，优选为150至220°C。

乙酸可用作反应溶剂。

本发明的方法可分批进行，或以连续过程进行，优选为以连续过程进行。

通过回收液态反应组合物，并分离其中的乙酸产物和其它成分，可以从反应器中得到乙酸产物。分离过程可由一个或几个闪蒸和/或分馏阶段完成，液态反应组合物中的其它成分有铱或铑催化剂、可选的共促进剂、碘代甲烷、水和尚未消耗掉的反应剂，这些成分可在反应器中循环使用，以保持它们在液态反应组合物中的浓度。乙酸产物也可从反应品中以蒸汽状态得到。

下面，将结合实施例对本发明作进一步说明。在例1和例2及试验A至D中要用到下述方法和设备：

一系列以乙酸甲酯或二甲醚进料的分批羰基化反应试验使用150 ml 耐蚀镍基合金B2（注册商标）制的压热器，压热器装备了Magne Drive（

注册商标) 搅拌器、注射口和冷却旋管。每一批以乙酸乙酯进料的羰基化反应试验中, 液体注射设备与压热器的注射口连接。每一批以二甲醚进料的羰基化反应试验中, Wh it e y (注册商标) 样品弹与压热器的注射口连接。压热器的供气由气镇管 (g a s b a l l a s t v e s s e l) 提供, 所提供的原料气使压热器保持恒压, 原料气摄入速率由气镇管中压力下降速率计算得到 (精确至 $\pm 1\%$)。二甲醚羰基化反应的分批压热器试验所使用的压力通常高于连续过程, 这是由于前者需要充足的一氧化碳分压, 对于铈催化系统来讲尤其如此。

每一批以二甲醚进料、铈催化的羰基化反应试验中, 液态反应组合物中除二甲醚以外的可选的共促进剂、铈催化剂和液体成分向压热器中进料。

二甲醚预先进料到 Wh it e y (注册商标) 弹中, 即, 将大于进料所需重量的二甲醚从钢瓶 (A l d r i c h 提供) 中转移到样品弹中, 样品弹要预先称重并在 c a r d i c e 中冷却。样品弹缓慢释放, 直到弹中剩余的二甲醚达到进料所需重量为止, 然后将样品弹与压热器的注射口连接。

压热器以氮气洗涤两次, 一氧化碳洗涤一次, 密封。然后对压热器的内容物加热, 同时搅拌 (每分钟 1 0 0 0 转), 至反应所需温度。系统稳定约 3 0 分钟后, 以一氧化碳过压处理样品弹, 然后打开压热器的注射口, 将二甲醚进料到压热器中。接着, 气镇管供应一氧化碳, 并使压热器中的压力保持在反应所需的水平上。

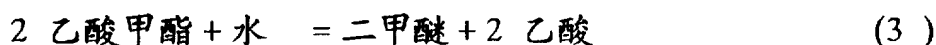
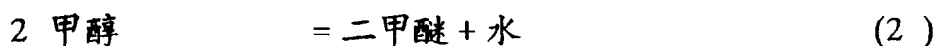
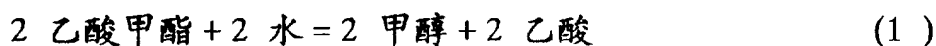
每一批以二甲醚进料、铈催化的羰基化反应试验中, 上述过程同样适用, 但是催化剂并不与液态反应组合物中除二甲醚以外的液体成分和促进剂一起进料到压热器中。实际上, 通过与压热器连接的入口阀上的 G i l s o n (注册商标) H P L C 泵将乙酸液中的铈催化剂导入压热器, 然后立即导入二甲醚。

每一批以乙酸甲酯进料的羰基化反应试验中, 上述过程同样适用, 但是乙酸甲酯与液态反应组合物中可选的共促进剂、除乙酸和/或水部分以外的成分一起进料到压热器中, 乙酸和/或水部分中溶解了铈和铈催化剂。

系统稳定约 3 0 分钟后, 在一氧化碳压力下, 铈或铈催化剂溶液由液体注射设备注入到压热器中。

以二甲醚进料和以乙酸甲酯进料的反应相比, 如果反应进行完全, 那么一氧化碳消耗量等状况应该相同。根据下列平衡, 对分批羰基化反应试验的起始

组合物进行了计算:



因此, 通过等式 (3), 很容易计算出置换一定量乙酸甲酯所需二甲醚的摩尔数量。例如, 液态反应组合物中2 摩尔乙酸甲酯和1 摩尔水应被1 摩尔二甲醚和2 摩尔乙酸置换。

每30 秒钟测量一次从气镇管中摄入的气体量, 据此可计算出羰基化反应速率, 以每小时一氧化碳毫摩尔数表示 (mmol/hr)。从气镇管中停止摄入一氧化碳后或反应进行40 分钟后, 满足二者之一, 即可使压热器与供气分离。压热器的内容物冷却至室温, 小心地排出, 进行气相色谱进样分析。液态反应组合物从压热器中释放出, 对液体产物及副产物进行气相色谱进样分析。

为得到可靠的基线, 等同的基线要描多次, 以调节压热器, 使反应速率稳定。调节周期因压热器而异。

试验A

使用铑催化剂、不用促进剂、水浓度较高 (从最初进料的17.0%降至计算量的11.6%重量百分比, 假定100%转化为反应物) 的条件下进行基线试验。从气镇管中摄入一氧化碳的速率经计算为628 mmol/hr。在整个反应过程中保持此速率不变, 直到全部乙酸甲酯反应物消耗掉为止。本试验并不是按照本发明的实施例, 因为二甲醚没有用作羰基化反应进料。

试验B

重复试验A (同上, 水浓度从14.4%降至11.6%重量百分比), 但是以二甲醚进料, 其用量根据上式(3)算出。从气镇管中摄入一氧化碳的速率经计算为610 mmol/hr。在整个反应过程中保持此速率不变。本试验并不是按照本发明的实施例, 因为羰基化反应中使用了大于10%重量百分比的水。和试验A比较, 本试验证明当以大于10%重量百分比的二甲醚代替乙酸甲酯进料时, 若反应混合物中水浓度较高(如大于10%重量百分比), 并没有提高羰基化反应速率。

试验C

与试验A相比, 基线试验的水浓度较低(同上, 水浓度从5.1%降至0.5%重量百分比)。5分钟后测量发现, 从气镇管中摄入一氧化碳的速率为594 mmol/hr。并发现随水浓度不断下降, 反应过程中气体摄入速率也不断降低, 这是由于在水浓度较低的情况下, 渐进的催化剂减活化作用的结果。本试验并非按照本发明的实施例, 因为二甲醚没有用作羰基化反应进料。

实施例1

重复试验C (同上, 水浓度从2.8%降至0.4%重量百分比), 但是以二甲醚进料, 其用量根据上式(3)算出。5分钟后发现, 从气镇管中摄入一氧化碳的速率为350 mmol/hr。与试验C相比, 反应中没有观察到一氧化碳摄入速率的降低。本例是按照本发明的实施例; 本例说明, 在水浓度较低的情况下, 使用二甲醚可提高铑催化剂的稳定性, 而无需使用碘化物之类的共促进剂, 如碘化锂。

试验D

使用铈催化剂、钆共促进剂、以乙酸甲酯为羰基化反应进料进行基线试验(同上, 水浓度从10.8%降至2.7%重量百分比)。5分钟后发现, 从气镇管中摄入一氧化碳的速率为1615 mmol/hr。本试验并非按照本发明的实施例, 因为二甲醚没有用作羰基化反应进料。

实施例 2

重复试验 D(同上, 水浓度从 7.0% 降至 2.7% 重量百分比), 但是以二甲醚进料, 其用量根据上式(3)算出。5 分钟后发现, 从气镇管中摄入一氧化碳的速率为 1969mmol/hr。本例是按照本发明的实施例; 本例证明, 二甲醚用作羰基化反应进料可提高羰基化反应速率。

试验 A 至 D 和例 1、例 2 的压热器进料、反应温度和压力见表 1。试验结束后, 从压热器中排出的不可凝气体的分析结果见表 2。试验结束后的液态反应组合物的分析结果显示, 对全部试验来说, 乙酸为主要产物(大于 99% 重量百分比)。

表1 压热器进料和反应条件

试验	进料	温度 (°C)	压力 (barg)	反应时间 (分钟)	乙酸甲酯 (mmol)	二甲醚 (mmol)	碘代甲烷 (mmol)	水 (mmol)	乙酸 (mmol)	银 (mmol)	钨 (mmol)	铈 (mmol)
试验A	乙酸甲酯	185	27.5	27.5	244	-	101	772	744	-	-	0.40 ^a
试验B	二甲醚	185	27.8	27.5	-	122	102	622	981	-	-	0.40 ^b
试验C	乙酸甲酯	185	27.8	40	244	-	101	272	894	-	-	0.20 ^c
实施例1	二甲醚	185	27.3	40	-	124	101	7	1164	-	-	0.40 ^d
试验D	乙酸甲酯	190	38.0	23	389	-	41	261	739	0.94 ^e	0.62 ^f	-
实施例2	二甲醚	190	38.2	20.5	-	195	41	346	477	0.94 ^g	0.63 ^f	-

- a. 为溶解于139 mmol 水和42 mmol 乙酸中的 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- b. 为溶解于167 mmol 水和50 mmol 乙酸中的 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- c. 为溶解于83 mmol 乙酸中的 $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$
- d. 为溶解于139 mmol 水和58 mmol 乙酸中的 $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- e. 为溶解于278 mmol 水中的 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- f. 为 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$
- g. 为 $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

表2 不可凝气体的分析结果

试验	甲烷 (% v/v)	二氧化碳 (% v/v)	二甲醚 (% v/v)
试验A	0.2	2.6	-
试验B	0.3	2.2	1.5
试验C	痕量	痕量	-
实施例1	-	2.0	-
试验D	4.4	2.9	-
实施例2	4.3	1.9	5.1

余量为氢气(未测定)、氮气和一氧化碳。

高压红外测定池 (c e l l) 试验

用一只高压红外测定池进行下列试验。试验中，反应速率以气体总摄入量计并且目的并不是二甲醚在气相和液相中分布的补偿。

试验E ——使用铑催化剂的乙酸甲酯的羧基化反应

下列溶液进料到高压红外测定池中。

测定池进料

乙酸甲酯	4 .7 0 g
碘代甲烷	3 .6 0 g
水	1 .2 8 g
乙酸	1 3 .2 9 g
注射进料	
乙酸	2 .0 0 g
$[\text{Rh} (\text{CO})_2 \text{Cl}]_2$	0 .0 2 5 g

溶液用一氧化碳冲洗、加压，并加热至 185°C ，一氧化碳的作用也使催化剂注入溶液中。这样测定池中压力共计 30 bar g 。通过从气镇管中摄入的一氧化碳来保持压力不变，对反应的监测是通过测量气镇管中压力下降来进行的。记录下反应中铑物质的红外光谱图。气体摄入停止后，产物溶液进行气相色谱分析。

伴随着活泼的催化物质 $[\text{Rh} (\text{CO})_2 \text{I}_2]^-$ 的减少和不活泼的催化物质 $[\text{Rh} (\text{CO})_2 \text{I}_4]^-$ 的增多，羧基化反应速率先呈直线，后稳定下降。

计算得出的乙酸 甲酯浓度 (%)	羰基化反应速率 (mol /hr)	以 Rh(CO) ₂ I ₂ 形式 存在的Rh (%)
18.4	0.161	100
15	0.151	88
10	0.126	70
5	0.092	50
1	0.023	17

本试验并非按照本发明的实施例，因为二甲醚没有用作羰基化反应进料。

实施例3 ——使用铑催化剂的二甲醚羧基化反应

以二甲醚代替乙酸甲酯，按上述方法重复试验D。

测定池进料

二甲醚	1 . 4 7 g
水	0 . 6 9 g
乙酸	1 8 . 1 4 g
注射进料	
碘代甲烷	3 . 7 5 g
$[R h (C O) _ 2 C l] _ 2$	0 . 0 2 5 g

羧基化反应速率为 $0 . 1 6 9 \text{ mol /hr}$ ，并呈直线直到接近反应结束时为止。铑催化剂全部以 $[R h (C O) _ 2 I _ 2] ^ -$ 形式存在。

与试验E相比，本例是按照本发明的实施例，因为二甲醚存在于进料中。本例证明，在含水量较低时，由于二甲醚的存在，不仅加快了一氧化碳摄入速率，而且使催化剂稳定了。

试验F、G和实施例4、5的实施方式与试验A至D和实施例1、2类似，不过，使用的300 ml耐蚀镍基合金B2（注册商标）制的压热器，并且，连接在压热器上的注射口上的双液体注射设备允许导入铑或铱催化剂，如上述例子所述，使用过压一氧化碳气导入二甲醚后导入催化剂。而且，从气镇管中摄入气体速率每2秒测量一次，而不是每30秒测量一次。

试验F

使用铱催化剂，以乙酸甲酯为羧基化反应进料，进行基线试验（反应过程中水浓度从9.7%降至1.6%重量百分比，假定100%转化为反应物）。5分钟后发现从气镇管中摄入气体的速率为 $2 2 2 6 \text{ mmol /hr}$ 。本试验并非按照本发明的实施例，因为没有使用二甲醚。

实施例4

重复试验F（同上，水浓度从5.7%降至1.6%重量百分比），但是以二甲醚进料，其用量根据上式（3）算出。5分钟后发现一氧化碳摄入速率为

2722 mmol/hr。本例是按照本发明的实施例，本例证明，与试验F使用乙酸甲酯的情况不同，使用二甲醚作为羰基化反应进料可获得较快的羰基化反应速率。

试验G

使用碘化锂和氢气（二者在加热至反应温度前预先进料到压热器中），并用一种铑催化剂进行试验。乙酸甲酯为羰基化反应进料，水浓度从5.1%降至0.5%重量百分比。5分钟后发现，从气镇管中摄入一氧化碳速率为1773 mmol/hr。本试验并非按照本发明的实施例，因为没有使用二甲醚。

实施例5

重复试验G（同上，水浓度从2.8%降至0.5%重量百分比），但是以二甲醚进料。5分钟后发现，一氧化碳摄入速率为2100 mmol/hr。本例是按照本发明的实施例。与试验G相比，使用二甲醚提高了羰基化反应速率。

试验F、G和实施例4、5的压热器进料、反应温度和压力见表3，试验结束后从压热器中排出的不可凝气体的分析结果见表4。

表3

试验	进料	温度 (°C)	压力 (barg)	反应时间 (分钟)	乙酸甲酯 (mmol)	二甲醚 (mmol)	碘代甲烷 (mmol)	水 (mmol)	乙酸 (mmol)	依 (mmol)	铈 (mmol)	氢气 (mmol)	锂 (mmol)
试验F	乙酸甲酯	185	34.8	34.5	777	-	82	583	1496	1.89 ^a	-	-	-
实施例4	二甲醚	185	34.8	25.8	-	386	85	200	2267	1.89 ^b	-	-	-
试验G	乙酸甲酯	185	50	19.1	475	-	203	542	1505	-	0.40 ^c	1.5	149
实施例5	二甲醚	185	50	16.5	-	240	202	298	1979	-	0.40 ^d	1.6	148

(a) 溶解于370 mmol 水中的 H_2IrCl_6

(b) 溶解于364 mmol 水中的 H_2IrCl_6

(c) 溶解于117 mmol 乙酸; 13 mmol 乙酸甲酯的

$Rh_2(CO)_4Cl_2$

(d) 溶解于133 mmol 乙酸的 $Rh_2(CO)_4Cl_2$

表4

试验	甲烷 (% v/v)	二氧化碳 (% v/v)	氢气 (% v/v)	二甲醚 (% v/v)
试验F	6.03	3.0	4.0	-
实施例4	0.9	4.0	1.77	(a)
试验G	(b)	(b)	(b)	(b)
实施例5	(b)	(b)	(b)	(b)

余量：氮气和一氧化碳。

(a) 二甲醚不可能精确检测

(b) 没有记录