

[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 02812378.6

[51] Int. Cl.

C07C 67/36 (2006.01)

C07C 67/37 (2006.01)

C07C 51/12 (2006.01)

C07C 53/08 (2006.01)

C07C 69/14 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006年5月10日

[11] 授权公告号 CN 1255373C

[22] 申请日 2002.6.17 [21] 申请号 02812378.6

[30] 优先权

[32] 2001.6.20 [33] US [31] 09/884,938

[86] 国际申请 PCT/US2002/018990 2002.6.17

[87] 国际公布 WO2003/000639 英 2003.1.3

[85] 进入国家阶段日期 2003.12.19

[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·措勒 A·H·辛莱顿

G·C·图斯丁 D·L·卡弗

审查员 常晓屿

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 王其灏

权利要求书 2 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

使用钨促进的Ⅷ族催化剂的低级烷基醇的汽相羰基化

[57] 摘要

本发明公开了一种由包含低级烷基醇，产生低级烷基醇的化合物，和其混合物的反应物生产酯和羧酸的汽相羰基化方法。该方法包括：将反应物和一氧化碳在羰基化反应器的羰基化区中在汽相羰基化条件与具有与固体催化剂载体材料接合的催化有效量的选自铂或钨的族Ⅷ金属和钨的催化剂接触。

1. 一种汽相羰基化方法，其中由选自具有1-10个碳原子的低级烷基醇，具有2-6个碳原子的链烷烃多元醇，具有3-20个碳原子的烷基亚烷基多醚、具有3-10个碳原子的烷氧基链烷醇、二甲醚和其混合物的反应物生产酯和羧酸，所述方法包括将反应物和一氧化碳与催化剂在羰基化反应器的羰基化区中在汽相条件下接触，其中所述催化剂基本上由作为金属0.1%重量-10%重量的选自铂和钨的金属和作为金属0.1%重量-10%重量的钨组成，其中金属的重量%基于催化剂的总重，并且其中所述金属与选自碳、浮石、氧化镁、硅藻土、矾土、二氧化钛、氧化锆、粘土、硅酸镁、沸石和陶瓷的固体催化剂载体材料接合。

2. 权利要求1的方法，其中所述反应物是甲醇。

3. 权利要求1的方法，其中由所述汽相羰基化方法制成的酯和羧酸包括乙酸、乙酸甲酯和其混合物。

4. 权利要求1的方法，其中所述羰基化区保持在100℃-350℃的温度和1-50绝对巴的压力。

5. 权利要求1的方法，其中所述催化剂包括作为金属0.1%重量-2%重量的所述铂或钨和作为金属0.1-5%重量的所述钨。

6. 权利要求1的方法，还包括使所述反应物在所述羰基化区中与蒸气状卤化物促进剂接触，其中该卤化物促进剂是至少一种选自I<sub>2</sub>、Br<sub>2</sub>和Cl<sub>2</sub>、卤化氢、气态氢碘酸、和具有最高12个碳原子的烷基和芳基卤的化合物。

7. 权利要求6的方法，其中所述卤化物促进剂是至少一种选自碘化氢、甲基碘、乙基碘、1-碘丙烷、2-碘丁烷、1-碘丁烷、溴化氢、甲基溴、乙基溴和苄基碘的化合物。

8. 权利要求1的方法，其中所述选自铂和钨的金属包括至少一种选自六氯合铂(IV)酸盐、二氯化铂、氯化铂和六氯合铂酸盐配合物的含铂化合物。

9. 权利要求3的汽相羰基化方法，用于生产乙酸、乙酸甲酯或其混合物，该方法包括如下步骤：

b. 从气态产物中回收乙酸、乙酸甲酯或其混合物。

10. 权利要求3的汽相羰基化方法，用于生产乙酸、乙酸甲酯或

其混合物，该方法包括如下步骤：

- a. 在汽相羰基化温度和压力条件下，使包含甲醇、一氧化碳、和卤化物促进剂的气态混合物与固体催化剂在羰基化反应器的羰基化区中接触，其中所述固体催化剂包含作为金属0.1%重量-2%重量的选自铂和钨的金属和作为金属0.1%重量-5%重量的钨，其中金属的重量%基于催化剂的总重，并且其中所述金属与选自碳、浮石、氧化镁、硅藻土、矾土、二氧化钛、氧化锆、粘土、硅酸镁、沸石和陶瓷的固体催化剂载体材料接合；和
  - b. 从气态产物中回收乙酸、乙酸甲酯或其混合物。
11. 权利要求10的方法，其中所述卤化物促进剂是一种或多种选自碘，碘化氢，甲基碘，溴，溴化氢和甲基溴的化合物。
  12. 权利要求10的方法，其中所述选自铂和钨的金属是铂。
  13. 权利要求10的方法，其中所述选自铂和钨的金属是钨。
  14. 权利要求12的方法，其中所述选自铂和钨的金属包括至少一种选自六氯合铂(IV)酸盐、二氯化铂、氯化铂和六氯合铂酸盐配合物的含铂化合物。
  15. 权利要求10的方法，其中所述卤化物的存在量是甲醇或甲醇的等同物与卤化物的摩尔比为1:1-10000:1。

## 使用钨促进的VIII族催化剂的 低级烷基醇的汽相羰基化

### 5 技术领域

本发明涉及一种用于由包括低级烷基醇、产生低级烷基醇的组合物、和其混合物的反应物生产酯和羧酸的汽相羰基化方法。更尤其，本发明涉及一种使用具有催化有效量的选自铂或钨的VIII族金属和钨的催化剂的甲醇和/或甲醇生产源的汽相羰基化以生产乙酸、乙酸甲酯和其混合物的方法，其中金属与固体载体材料接合。

### 背景技术

低级羧酸和酯如乙酸和乙酸甲酯多年来已知为化工原料。乙酸用于制造各种中间和最终产物。例如，一种重要的衍生物是可用作各种聚合物的单体或共聚单体的乙酸乙烯酯。乙酸自身在生产广泛用于容器工业，和尤其用于形成PET饮料容器的对苯二甲酸时用作溶剂。

已经开展了广泛的研究活动以将金属催化剂用于低级烷基醇，如甲醇，和醚至其相应的羧酸和酯的羰基化。

甲醇的羰基化是熟知的反应，通常是在液相中使用催化剂进行。对这些工业方法和其它用于由单个碳源形成乙酰基的方案详细评估由Howard等人描述于Catalysis Today, 18(1993)325-354。一般，使用甲醇用于制备乙酸的液相羰基化反应使用包含VIII族金属和碘或含碘的化合物如碘化氢和/或甲基碘的均相催化剂体系而进行。铑是最常用的VIII族金属催化剂，甲基碘是最常用的促进剂。这些反应在存在水的情况下进行以防催化剂沉淀。例如，U.S. 专利5,510,524(Garland等人)描述了一种通过烷基醇和/或反应性衍生物的羰基化而生产羧酸的液相羰基化工艺，其中将醇与一氧化碳在包括铑催化剂或铑催化剂，烷基卤，水和铑促进剂的液体反应组合中接触。

均相羰基化工艺的缺点在于需要另外的步骤用于将产物从催化剂溶液中分离，且催化剂总是存在使用损失。催化剂中的金属的损失可归因于几个因素，如活性金属在管道和工艺设备上的镀出，这样使得金属用于羰基化时呈惰性和由于催化剂从产物中的不完全分离而损

失。金属组分的这些损失是昂贵的，因为金属自身是非常昂贵的。

U. S. 专利5, 144, 068描述了将铱包含在催化剂体系中以使在Rh-I均相工艺中使用较少的水。铱还是一种用于甲醇羰基化反应的活性催化剂但通常得到的反应速率低于由铑催化剂在其它方面类似的条件下使用时得到的值。

欧洲专利申请EP 0 752 406 A1教导，钌，铑，铼，铈，镉，汞，镓，铟，或钨提高液相Ir-I催化剂体系的速率和稳定性。一般，目前用于制备乙酸的均相羰基化工艺提供相对较高的生产速率和选择性。但多相催化剂提供较容易的产物分离，较低成本的组成材料，便利的回收，和甚至更高的速率的潜在优点。

Schultz在U. S. 专利3, 689, 533中公开，在汽相反应中使用承载的铑多相催化剂用于羰基化醇以形成羧酸。Schultz进一步公开了卤化物促进剂的存在。

Schultz在U. S. 专利3, 717, 670中描述了一种结合有选自周期表IB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIII族，铜系和钴系元素的促进剂的类似的承载的铑催化剂。

Uhm在U. S. 专利5, 488, 143中描述了用碱、碱土或过渡金属作为承载的铑的促进剂在卤化物促进的汽相甲醇羰基化反应中的应用。Pimblett在U. S. 专利5, 258, 549教导，铑和镍在碳载体上的组合比任一金属自身更为活性。

除了使用铱作为均相醇羰基化催化剂，Paulik等人在U. S. 专利3, 772, 380中描述了铱在惰性载体上作为催化剂在汽相，卤素促进的，多相醇羰基化工艺中的应用。

欧洲专利申请EP 0 120 631 A1和EP 0 461 802 A2描述了特殊碳作为载体用于单个过渡金属组分羰基化催化剂的应用。

欧洲专利申请EP 0 759 419 A1涉及一种用于醇和/或其反应性衍生物的羰基化的工艺。

EP 0 759 419 A1公开了一种羰基化工艺，包括其中醇在液相中在存在均相催化剂体系的情况下进行羰基化的第一羰基化反应器，然后将该第一反应器的尾气随后与附加的醇混合并加料到包含承载催化剂的第二反应器中。用于第一反应器的均相催化剂体系包含卤素组分和选自铑和铱的VIII族金属。如果VIII族金属是铱，均相催化剂体系

还可包含选自钨, 钼, 铼, 钨, 汞, 铋, 铟和铊的任选的共促进剂。用于第二反应器的承载催化剂包含选自铀, 钍, 和镍的VIII族金属, 和在碳载体上的任选的金属促进剂。任选的金属促进剂可以是铁, 镍, 锂和钴。第二羰基化反应器区内的条件使得混合蒸气和液相存在于第二反应器中。液相组分在第二反应器中的存在不可避免地导致活性金属从承载催化剂中浸析, 这又导致催化剂活性的显著下降和昂贵的活性催化剂组分更换。

文献中有几篇有关在1巴压力下在存在卤化物促进剂的情况下使用含铈的沸石作为汽相醇羰基化催化剂的报道。有关这种催化剂的重要参考文件由Maneck等人在Catalysis Today, 3(1988), 421-429中提出。Gelin等人在Pure & Appl. Chem., Vol 60, No. 8, (1988)1315-1320中提供了使用包含在沸石中的铈或铀作为催化剂用于甲醇在卤化物促进剂存在下的汽相羰基化的例子。Krzywicki等人在Journal of Molecular Catalysis, 6(1979)431-440中描述了硅石, 矾土, 硅石-矾土和二氧化钛作为铈的载体在甲醇的卤化物促进的汽相羰基化中的应用, 但这些载体一般不如碳有效。Luft等人在U.S. 专利4, 776, 987和在相关公开内容中描述了化学接合到各种载体上的螯合配体作为一种将VIII族金属接合到多相催化剂上的方式用于醚或酯至羧酸酐的卤化物促进的汽相羰基化的应用。

Evans等人在U.S. 专利5, 185, 462中描述了基于接合到氮或磷配体(接合到氧化物载体上)上的贵金属的用于卤化物促进的汽相甲醇羰基化的多相催化剂。

Panster等人在U.S. 专利4, 845, 163中描述了含铈的有机聚硅氧烷-铵化合物作为多相催化剂用于醇的卤化物促进的液相羰基化的应用。

Drago等人在U.S. 专利4, 417, 077中描述了键接到阴离子形式的单个过渡金属上的阴离子交换树脂作为催化剂用于许多羰基化反应(包括甲醇的卤化物促进的羰基化)的应用。尽管承载配体和阴离子交换树脂可多少用于在液相羰基化反应中固定金属, 但一般来说, 承载配体和阴离子交换树脂的使用与碳作为用于活性金属组分的载体的使用相比在醇的汽相羰基化方面没有提供优点。通常, 这些催化剂在升高的温度下不稳定, 使得它们不太适用于汽相工艺。

已经研究了活性炭上的镍作为多相催化剂用于甲醇的卤化物促进的汽相羰基化，而且发现当氢被加入加料混合物时速率增加。有关碳上镍催化剂体系的参考文件由Fujimoto等人在Chemical Letters (1987) 895-898和在Journal of Catalysis, 133 (1992) 370-382  
5 和在其中所含的参考文件中提供。Liu等人在Ind. Eng. Chem. Res., 33 (1994) 488-492中报道，锡增加碳上镍催化剂的活性。Mueller等人在U. S. 专利4, 918, 218中公开，将钯和任选地将铜加入承载的镍催化剂用于甲醇的卤化物促进的羰基化。一般来说，如果在类似条件下操作，镍基催化剂所提供的反应速率低于由类似的铑基催化剂所提  
10 供的速率。

Fujimoto等人在Catalysis Letters, 2(1989)145-148中报道，承载在碳上的其它单个金属在甲醇的卤化物促进的汽相羰基化中具有有限活性。这些金属中最活性的是Sn。按照活性下降的顺序，Sn之后是Pb, Mn, Mo, Cu, Cd, Cr, Re, V, Se, W, Ge和Ga。这些其它单个  
15 金属催化剂无一与基于Rh, Ir, Ni的那些或本发明催化剂具有几乎一样活性。

许多固体材料已经报道用于催化甲醇的羰基化而没有加入卤化物促进剂。Gates等人在分子Journal of Molecular Catalysis, 3(1977/78)1-9中描述了一种用于甲醇的液相羰基化的催化剂，其包  
20 含接合到聚合物键接的聚氯化苯硫酚上的铑。当前，欧洲专利申请EP 0 130 058 A1描述了包含任选的钨的硫化镍作为多相催化剂用于将醚，氢和一氧化碳转化成相应的酯和醇的应用。

Smith等人在欧洲专利申请EP 0 596 632 A1中描述，使用包含Cu, Ni, Ir, Rh, 或Co的丝光沸石作为催化剂用于醇的无卤化物的羰基化。  
25 Feitler在U. S. 专利4, 612, 387中描述，使用不含过渡金属的某些沸石作为催化剂用于醇和其它化合物在汽相中的无化物的卤羰基化。

U. S. 专利5, 218, 140(Wegman)描述了一种用于将醇和醚转化成羧酸和酯的汽相工艺，其中将醇和醚与一氧化碳在承载在惰性载体上的金属离子交换的杂多酸的存在下进行羰基化。用于反应的催化剂包  
30 括其中金属是V(a)和VI(a)族中的至少一种的多金属氧酸盐阴离子，它与至少一种VIII族阳离子如Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd或Pt配合，用作醇和其它化合物在汽相中的无卤化物的羰基化的催化剂。

用于实施该工艺的杂多酸的优选形式的通式是 $M[Q_{12}PO_{40}]$ ，其中M是一种VIII族金属或VIII族金属的组合，Q是钨，钼，钒，铌，铬，和钽中的一种或多种，P是磷，O是氧。

5 U.S. 专利5, 900, 505 (Tustin等人)描述了一种沉积在催化剂载体材料上的具有铈和至少一种选自钨，钼，钨，钼，铂和铱的第二金属的汽相羰基化催化剂。

U.S. 专利5, 414, 161 (Uhm等人)描述了一种利用甲醇的气相羰基化而用于生产乙醇的方法。用于工艺的催化剂包括沉积在载体材料上的铈化合物和选自碱金属，碱土金属或过渡金属的第二金属组分。

10 因此，需要一种用于生产羧酸和其酯的多相羰基化工艺，其中催化剂保持在固相。

#### 发明内容

15 简要地，本发明是一种用于包含低级烷基醇、产生低级烷基醇的组合物、和其混合物的反应物的汽相羰基化方法。该方法包括将反应物在汽相羰基化反应条件下与具有催化有效量的选自铂或钯和/或含其相应的金属的化合物的VIII族金属和钨和/或含钨的化合物的多相催化剂接触的步骤。所述金属与固体载体材料接合，后者最好对羰基化反应惰性。在优选的实施方案中，所述方法还包括使反应物在固体催化剂存在下与气态卤化物促进剂接触。本文所用的术语"与...接合"包括使铂或钯金属和/或包含该金属的化合物，如其盐，和钨金属和/或含钨的化合物留在固体载体上或中的任何方式。其中金属可与固体载体接合的非限定性例子包括顺序地用包含VIII族金属的溶液并随后用含钨的溶液进行浸渍、浸入、喷雾、和涂布该载体。或者，VIII族和钨金属可通过用包含VIII族金属和钨的混合物的溶液进行浸渍、浸20 入、喷雾、或涂布载体而与固体载体接合。

25 本发明涉及一种汽相羰基化方法，其中由选自具有1-10个碳原子的低级烷基醇，具有2-6个碳原子的链烷烃多元醇，具有3-20个碳原子的烷基亚烷基多醚、具有3-10个碳原子的烷氧基链烷醇和其混合物的反应物生产酯和羧酸，所述方法包括将反应物和一氧化碳与催化剂在羰基化反应器的羰基化区中在汽相条件下接触，其中所述催化剂基本上由作为金属0.1%重量-10%重量的选自铂和钯的金属和作为金属0.1%重量-10%重量的钨组成，其中金属的重量%基于催化剂的总30



重，并且其中所述金属与选自碳、浮石、氧化镁、硅藻土、矾土、二氧化钛、氧化锆、粘土、硅酸镁、沸石和陶瓷的固体催化剂载体材料接合。

5 本发明的一个目的是提供一种用于低级烷基醇、醚、和酯-醇混合物的汽相羰基化以生产酯和羧酸的方法。更尤其，本发明的一个目的是提供一种由甲醇和/或产生甲醇的组合物生产乙酸、乙酸甲酯和其混合物的汽相羰基化方法。

本发明的另一目的是提供一种工艺，其中催化剂保持在固相，以减少或消除通常与均质羰基化工艺有关的催化剂的使用损失。

10 本发明的另一目的是提供一种用于生产乙酸和乙酸甲酯的汽相羰

基化工艺，它采用更稳定的催化剂并减少对催化剂回收和再循环以及对溶剂回收的需求。

本领域熟练技术人员根据以下的详细描述显然得出本发明的这些和其它目的和优点。

5 本发明的具体实施方式

按照本发明，提供了一种通过将低级烷基醇和产生低级烷基醇的组合物，如醇的醚和/或酯衍生物，和酯-醇混合物，和一氧化碳与固体承载催化剂接触而连续生产羧酸和酯的汽相羰基化方法。固体承载催化剂包括有效量的选自铂或钨的VIII族金属和/或包含相应的金属的化合物和钨和/或含钨的化合物，其中金属与固体载体材料接合。理想地，固体载体材料对羰基化反应为惰性。在汽相羰基化工艺实践中，在汽相羰基化的温度和压力条件下，反应物在羰基化反应器的羰基化区段与固体承载催化剂接触。在本发明方法的优选实施方案中，反应物与气态卤化物促进剂一起进料。在优选实施方案中，本发明提供了甲醇和/或甲醇产生源的汽相羰基化以连续生产乙酸、乙酸甲酯及其混合物。

理想地，汽相羰基化工艺在高于反应物和产物混合物的露点即发生冷凝时的温度的温度下操作。但因为露点是稀释作用(尤其对非可凝性气体如未反应的一氧化碳，氢，或惰性稀释剂气体)、产物组成和压力的复杂结果，该工艺仍可在宽温度范围内操作，只要该温度超过反应物和产物排放物的露点。实际上，这一般表示温度范围约100℃-约500℃，其中温度约100℃-约350℃是优选的，温度约150℃-275℃是尤其有用的。

如同温度，有用的压力范围由产物混合物的露点限定。前提是反应在足以防止反应物和产物液化的温度下操作，可以使用宽范围的压力，如，压力约0.1-100绝对巴(bara)。该工艺优选在压力约1-50绝对巴，最优选约3-30绝对巴下进行。

可使用本发明催化剂羰基化的合适的加料原料包括低级烷基醇，产生低级烷基醇的组合物，如在汽相羰基化条件下生成低级烷基醇的低级烷基醇的醚和酯衍生物，和其混合物。加料原料的非限定性例子包括醇和醚，其中脂族碳原子直接键接到该化合物的醇羟基基团的氧原子或该化合物的醚氧上，且可进一步包括芳族部分。优选地，加料

原料是一种或多种具有1-10个碳原子和优选具有1-6个碳原子的低级烷基醇，具有2-6个碳原子的链烷烃多元醇，具有3-20个碳原子的烷基亚烷基多醚和具有3-10个碳原子的烷氧基链烷醇。最优选的反应物是甲醇。尽管甲醇是与本发明固体承载催化剂一起使用的优选原料且通常作为甲醇而加料，但它可作为产生甲醇的材料组合形式而供给。这些材料的例子包括(i)乙酸甲酯和水和(ii)二甲醚和水。在羧基化过程中，乙酸甲酯和二甲醚都在反应器内形成，除非乙酸甲酯是所需的产物，它们用水再循环至反应器，在反应器中它们被转化成乙酸。

水在气态加料混合物中的存在当使用甲醇时不是必要的，一些水的存在对于抑制形成乙酸甲酯和/或二甲醚是理想的。如果使用甲醇生产乙酸，水与甲醇的摩尔比可以是0:1-10:1，但优选是0.01:1-1:1。如果使用甲醇的替代源如乙酸甲酯或二甲醚，水的加入量通常增加以达到甲醇替代物水解所需的水的摩尔数。因此，如果使用乙酸甲酯或二甲醚，水与酯或醚的摩尔比是1:1-10:1，但优选1:1-3:1。在制备乙酸时，甲醇、甲酯和/或二甲醚的组合显然是相当的，只要加入适量的水以水解醚或酯得到甲醇反应物。

如果催化剂用于汽相羧基化工艺以生产乙酸甲酯，则不应加入水且二甲醚成为优选的加料原料。另外，如果甲醇用作制备乙酸甲酯的原料，则需要去除水。但本发明催化剂的主要用途是制造乙酸。

所述固体承载催化剂包括催化有效量的与固体载体材料接合的铂或钨。用于制备固体承载催化剂的铂或钨的化合物或形式一般并不重要且该催化剂可由各种各样的包含铂或钨的任何化合物制成。例如，铂或钨化合物可以是单独的或包含卤化物、三价氮、三价磷的有机化合物、一氧化碳、氢、和2,4-戊二酮的组合。这些材料是可购得的并可用于制备用于本发明中的催化剂。另外，如果溶解在合适的介质中，可以使用铂或钨的氧化物。优选铂或钨是一种其相应的氯化物的盐。例如，基于可用性、成本和高水溶解度，优选的铂或钨是六氯合铂(IV)酸盐的各种盐中的任一种或二氯化铂在HCl水溶液或氨水中的溶液。其它合适的材料包括二氯化铂、氯化铂或六氯合铂酸盐配合物。本领域熟练技术人员可以理解，优选的铂或钨配合物的使用应该在成本、溶解度、和性能方面是相当的。

铂或钨(作为金属)在载体上的量可以是基于固体承载催化剂的总重在约0.01%重量-约10%重量间变化,其中约0.1%重量-约2%重量的铂或钨是优选的。

5 固体承载催化剂还包括预定量的钨作为第二金属组分。用于制备催化剂的钨的形式一般并不重要。催化剂的固相组分可由各种各样的含钨的化合物制成。例如,包含卤化物、各种各样的有机(烷基和芳基)羧酸盐、键接到钨上的羰基和烷基或芳基基团的钨化合物以及各种其混合物是熟知的,是商业上可得的,和可以是用于制备用于本发明中的催化剂。另外,如果溶解在合适的介质中,可以使用各种各样的氧化钨。基于其可用性、成本、较低毒性和在水(优选的溶剂介质)中的高溶解度,优选的钨源是钨酸铵。

钨作为金属在载体上的含量可在宽范围内变化,例如基于固体承载催化剂的总重约0.01-10%重量的钨。但钨在催化剂中的优选量是基于固体承载催化剂总重的约0.1-5%重量的钨。

15 可用作铂或钨和钨的载体的固体载体由多孔固体组成,其尺寸使得它可用于固定或流化床反应器。载体材料可具有尺寸约400目/英寸-约1/2英寸。优选地,载体是碳,包括活性炭,具有大于约200平方米/克( $m^2/g$ )的表面积。活性炭是本领域熟知的和可得自密度为约0.03克/立方厘米( $g/cm^3$ )-约2.25  $g/cm^3$ 的煤或泥煤。碳可具有表面积约200平方米/克-约1200  $m^2/g$ 。其它固体载体材料可单独或组合使用,按照本发明包括浮石,矾土,硅石,硅石-矾土,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。固体载体的形状并不特别重要且可以规则或不规则,包括被置于反应器内的挤出物,杆,球,碎片和类似物。

25 固体载体催化剂的制备通过优选将铂或钨和钨金属组分溶解或分散在合适的溶剂中而进行。固体载体的载体材料随后与含金属的溶液接触。理想地,VIII族金属,即,铂或钨,和钨通过金属的可溶浸渍而与载体材料接合,这样可得到金属的盐,金属的氧化物,或沉积在载体上的游离金属。可以使用将载体材料与铂或钨和钨接触的各种方法。例如,包含铂或钨的溶液可与包含钨的溶液在浸渍载体材料之前混合。或者,前述各个溶液可单独浸渍到载体材料中或与其接合,然后将载体材料用第二含金属的溶液浸渍。例如,含钨的溶液可沉积到

已在其上引入铂或钨组分的已制成的催化剂载体上。理想地，在该替代实施方案中，载体在接触第二溶液之前干燥。类似地，铂或钨和钨可以各种各样的形式与载体材料接合。例如，金属的淤浆可倾倒在载体材料上，喷雾到载体材料上或载体材料可浸入包含过量铂或钨和钨的溶液中，其中过量物质随后使用本领域熟练技术人员已知的技术去除。溶剂被蒸发，以使至少一部分铂或钨和钨与固体载体接合。干燥温度可以是约100℃-约600℃。本领域熟练技术人员可以理解，干燥时间取决于温度，湿度，和溶剂。一般，较低温度需要较长的加热时间以有效地从固体载体上蒸发溶剂。

用于将铂或钨和钨以溶液、分散体、或悬浮液形式传输的液体最好是一种具有低沸点约10℃-约140℃的液体。合适的溶剂的例子包括四氯化碳，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，四氢呋喃和优选水。

在优选的实施方案中，催化剂体系进一步包括将反应剂在固体催化剂的存在下与选自氯、溴和碘化合物的蒸气状卤化物促进剂接触。优选地，蒸气状卤化物选自在汽相羰基化的温度和压力条件下是蒸气状的溴和碘化合物。合适的卤化物包括卤化氢如碘化氢和气态氢碘酸；具有最高12个碳原子的烷基和芳基卤如甲基碘、乙基碘、1-碘丙烷、2-碘丁烷、1-碘丁烷、甲基溴、乙基溴、苄基碘和其混合物。理想地，卤化物是卤化氢或具有最高6个碳原子的烷基卤。优选的卤化物的非限定性例子包括碘化氢，甲基碘，溴化氢，甲基溴和其混合物。卤化物也可以是卤分子如 $I_2$ 、 $Br_2$ 或 $Cl_2$ 。优选地，卤化物与反应物一起被引入羰基化反应器。由于活性金属组分与卤化物促进剂接触，铂或钨和钨的最终活性物质可作为一种或多种配位化合物或其卤化物存在。

实际上，将具有低级烷基醇和/或产生低级烷基醇的组合物；一氧化碳和卤化物的至少一种反应物的气体混合物加料到包含上述固体承载铂或钨和钨催化剂的羰基化反应器中。使汽相的反应物接触固体承载催化剂。反应器保持在汽相羰基化的温度和压力条件下。蒸气状产物随后回收。如果需要增加所得酸的比例，酯可与水一起被再循环至反应器或与水一起被引入一个单独的反应器以在单独区中生成酸。

在本发明的优选的方面，本发明的汽相羰基化方法可用于制造乙酸、乙酸甲酯或其混合物。该工艺包括如下步骤：将包含甲醇或产生甲醇的组合物、一氧化碳和蒸气状卤化物促进剂的气体混合物与固体承载的VIII族金属和钨催化剂在羰基化区中接触并由羰基化区回收气态产物。

用于产生有效的羰基化的甲醇或甲醇等同物与卤化物的摩尔比是约1:1-10000:1，其中优选的范围是约5:1-约1000:1。

一氧化碳可以是纯化一氧化碳或包括其它气体。一氧化碳无需具有高纯度，并可包含约1%体积-约99%体积一氧化碳，优选约70%体积-约99%体积一氧化碳。气体混合物的其余部分可包括氮、氢、二氧化碳、水和具有1-4个碳原子的链烷烃之类的气体。尽管氢不是反应化学计量的一部分，但氢可用于保持最佳催化剂活性。一氧化碳与氢的优选的比率一般是约99:1-约2:1，但也可使用具有甚至更高氢水平的范围。

本发明通过以下给出的具体例子更详细描述。可以理解，这些实施例是说明性的实施方案且无意于限定本发明，而是在所附权利要求书的范围和内容内广义地解释。

在以下实施例中，所有的催化剂除另外说明之外按照类似方式制备。

#### 实施例

##### 催化剂1

在制备催化剂时，将579毫克(mg)具有Pt分析含量为39.23% (1.17 mmol Pt)的六氯合铂酸溶解在30毫升(mL)蒸馏水中。该溶液随后加入装在蒸发皿中的20.0克12×40目活性炭粒剂(得自Calgon)中。活性炭粒剂的BET表面积超过800 m<sup>2</sup>/g。该混合物使用蒸汽浴干燥并连续搅拌，直至载体粒剂变成自由流动的为止。将该浸渍催化剂随后转移至尺寸为106cm长×25mm外径的石英管。石英管随后放在三元件管式电炉中，使混合物位于该炉的61 cm长加热区的近似中心。氮在速率100标准立方厘米/分钟下连续流经催化剂床。管在2小时内由室温加热至300℃，在300℃下保持2小时并随后冷却回到室温。

第二溶液通过将0.331克钨酸铵(1.17mm的W)溶解在30 mL已受热至50℃的蒸馏水中以完全溶解钨酸铵而制成。将它随后加入以上制备

的Pt浸渍催化剂中。将催化剂按照上述步骤干燥并转移至石英管。

按照本发明的固体承载催化剂(催化剂1)包含1.09% Pt, 1.03% W, 和具有密度0.57 g/mL。

#### 催化剂实施例II

5 第二催化剂通过将0.331克钨酸铵(1.17 mmol)溶解在30 mL受热至50℃的蒸馏水中以完全溶解钨酸铵而制成。该溶液随后加入装在蒸发皿中的20.0克12×40目活性炭粒剂(得自Calgon)中。活性炭粒剂的BET表面积超过800 m<sup>2</sup>/g。混合物随后如以上实施例1所述进行干燥并放在石英管中。

10 第二溶液通过将0.207克氯化钯(1.16 mmol的Pd)溶解在15 mL蒸馏水和15 mL 11.6 M HCl中而制成。将它随后加入以上制备的钨浸渍催化剂。混合物使用蒸汽浴在连续搅拌下再次加热,直至粒剂变成自由流动的并随后按照上述的步骤转移至石英管。

按照本发明的固体承载催化剂(催化剂2)具有密度0.57 g/mL。

#### 15 对比催化剂实施例I

在制备仅包含铂作为活性金属的对比催化剂时,将569 mg具有Pt分析含量为40% Pt(1.17 mmol的Pt)的六氯合铂酸溶解在30毫升(mL)蒸馏水中。该溶液被加入装在蒸发皿中的20.0克12×40目活性炭粒剂中。活性炭粒剂的BET表面积超过800 m<sup>2</sup>/g。该混合物使用蒸汽浴加热和连续搅拌,直至载体粒剂变成自由流动的为止。将该浸渍催化剂随

20 后转移至尺寸106 cm长×25 mm 外径的石英管中。石英管随后放在三元管式电炉中,使混合物位于该炉的61 cm长加热区的近似中心。氮在速率100标准立方厘米/分钟下连续流经催化剂床。管在2小时内由室温加热至300℃,在300℃下保持2小时并随后冷却回到室温。

25 催化剂(对比催化剂C-I)包含1.10% Pt和具有密度0.57 g/mL。

#### 对比催化剂实施例II

第二对比催化剂(对比催化剂C-II)按照以上实施例1的步骤制成,只是用0.206克钼酸铵(1.17 mmol)替代了钨酸铵。钼酸铵在室温下溶解和无需加热至50℃。

#### 30 对比催化剂实施例III

第三对比催化剂(对比催化剂C-III)按照以上实施例1的步骤制备,只是用0.288克乙酸铬(III)(1.117 mmol)替代了钨酸铵。

#### 对比催化剂实施例IV

第四对比催化剂(对比催化剂C-IV)按照以上对比催化剂实施例1的步骤制成,只是用290 mg四水合乙酸镍(1.18 mmol Ni)替代了六氯合铂酸。催化剂包含0.34% Ni。

#### 5 对比催化剂实施例V

第五对比催化剂(对比催化剂C-V)通过将0.331克钨酸铵(1.17 mmol的W)溶解在30 mL受热至50℃的蒸馏水中以完全溶解钨酸铵而制成。该溶液被加入装在蒸发皿中的20克Davison硅石级57(得自W. R. Grace)中。硅石具有BET表面积300 m<sup>2</sup>/g为止。将该混合物使用蒸汽浴干燥和连续搅拌,直至载体粒剂变成自由流动的。该浸渍催化剂随后转移至尺寸106 cm长×25 mm外径的石英管中。石英管随后放在三元件管式电炉中,使混合物位于该炉的61 cm长加热区的近似中心。氮在速率100标准立方厘米/分钟下连续流经催化剂床。管在2小时内由室温加热至300℃,在300℃下保持2小时并随后冷却回到室温。

15 第二溶液通过将0.579克六氯合铂(IV)酸(1.16 mmol的Pt)溶解在30 mL蒸馏水中而制成。将它随后加入以上的钨浸渍催化剂中。将催化剂按照上述步骤干燥并转移至石英管。

#### 对比催化剂实施例VI

20 第六对比催化剂(对比催化剂C-VI)按照实施例1的步骤制成,只是用20 g具有BET表面积为3-5 m<sup>2</sup>/g的 $\alpha$ -矾土(Engelhard  $\alpha$ -矾土Al-3920T)替代了活性炭。

#### 对比催化剂实施例VII

25 第七对比催化剂(对比催化剂C-VII)按照实施例2的步骤制成,只是用溶解在30 mL蒸馏水中的0.29克四水合乙酸镍替代了氯化钯在1:1的浓HCl:水中的溶液。催化剂具有密度0.57 g/mL。

#### 对比催化剂实施例VIII

30 第八对比催化剂(对比催化剂C-VIII)按照以上对比比例I的步骤制成,只是用207 mg氯化钯(1.17 mmol的Pd)替代了六氯合铂酸并另外加入10 mL浓HCl以溶解氯化钯。该步骤得到一种催化剂。该催化剂包含0.61% Pd和具有密度0.57 g/mL。

#### 对比催化剂实施例IX

第九对比催化剂(对比催化剂C-IX)按照以上对比催化剂实施例I



的步骤制成，只是用418 mg水合三氯化铱(1.17 mmol的Ir)替代了六氯合铂酸。催化剂包含1.10%重量Ir。

### 甲醇的羰基化

反应器体系由Hastelloy C合金所构成的6.35 mm(1/4英寸)直径管线的800-950 mm(31.5和37英寸)部分组成。管的上部构成预热和反应(羰基化)区，它这样组装：在距离反应器顶部410 mm处插入石英棉衬垫以用作催化剂载体，然后顺序地插入(1)0.7克细石英屑(840微米)床，(2)0.5克一种如前述实施例所述制成的催化剂，和(3)另外6克细石英屑。管的顶部接合到用于引入液体和气态加料的入口歧管。

6克细石英屑用作热交换表面以蒸发液体加料。小心不要使任何液体加料在包括组装、启动、操作和停工的任何时候接触催化剂床。其余的下部管线长度(产物回收部分)由涡流冷却器组成，其长度随着所用管线的原始长度管线而变化并在操作过程中保持在约0-5℃。

气体利用Brooks流动控制器加料，液体利用高效液相色谱泵加料。离开反应区的气态产物利用在0-5℃下操作的涡流冷却器进行冷凝。产物储器是放在反应器体系下游的罐。压力利用在反应器体系的出口侧的Tescom 44-2300调节器而保持，反应部分的温度利用在反应体系之外的加热带而保持。

氢和一氧化碳开始加料到反应器，同时保持反应器处于温度240℃和压力17.2 bara(250 psia)。氢的流速设定为25标准立方厘米/分钟(cc/min)，一氧化碳流速设定为100 cc/min。反应器部分在这些条件下保持1小时或直至温度和压力已稳定(无论哪种时间较长)。高压液相色谱泵随后启动，将由70%重量甲醇和30%重量甲基碘组成的混合物在速率12 ml/min下加料(溶液具有密度1 g/mL)。定期收集液体产物的样品并使用气相色谱技术进行分析。

### 羰基化实施例1

在其中使用催化剂1的上述步骤过程中定期取得的样品的组成和重量在表1中给出，其中"时间"是从加入甲醇开始直至取得特定样品为止时的羰基化操作的总时间(小时)。以下给出的值"MeI"(甲基碘)，"MeOAc"(乙酸甲酯)，"MeOH"(甲醇)和"HOAc"(乙酸)是存在于样品中的每种化合物的重量百分数。每种样品的重量以克给出。

表I

| 样品数 | 已耗时间<br>(h) | MeI<br>(Wt. %) | MeOAc<br>(Wt. %) | MeOH<br>(Wt. %) | HOAc<br>(Wt. %) | 样品重量<br>(g) |
|-----|-------------|----------------|------------------|-----------------|-----------------|-------------|
| 1   | 3.5         | 16.11          | 35.79            | 19.73           | 15.46           | 46.2        |
| 2   | 5.5         | 15.99          | 36.48            | 19.89           | 15.37           | 29.8        |
| 3   | 8.5         | 16.15          | 36.43            | 19.72           | 15.27           | 30.9        |
| 4   | 10.5        | 17.97          | 31.22            | 30.24           | 6.82            | 29.6        |
| 5   | 15.5        | 17.8           | 31.34            | 30.27           | 6.8             | 75.6        |
| 6   | 18.0        | 15.85          | 36.19            | 19.59           | 15.19           | 32.9        |
| 7   | 23.5        | 15.87          | 35.76            | 19.57           | 15.31           | 70.2        |
| 8   | 26.5        | 17.11          | 33.42            | 25.75           | 9.83            | 29.9        |
| 9   | 30.5        | 16.63          | 33.22            | 25.73           | 9.93            | 60.9        |
| 10  | 35.0        | 16.86          | 31.09            | 30.59           | 8.06            | 41.5        |
| 11  | 19.5        | 18.09          | 31.13            | 29.55           | 8.45            | 80.1        |
| 12  | 41.5        | 18.13          | 31.15            | 29.48           | 8.34            | 28.5        |
| 13  | 47.5        | 18.09          | 31.14            | 29.5            | 8.39            | 76.5        |
| 14  | 49.5        | 18.5           | 31.82            | 30.35           | 8.62            | 26.2        |
| 15  | 51.5        | 18.72          | 31.48            | 29.89           | 8.42            | 23.9        |

5 基于采用催化剂1的在前实验的乙酰基生产的速率在下表2中给出。样品数和时间值对应于表1中的值。"所得乙酰基"表示在每次时间增加过程中所得的乙酸甲酯和乙酸的量(毫摩尔)。所得乙酰基由下式计算:

所得乙酰基=(样品重量(克)) $\times$ 10 $\times$ ((MeOAc的%重量/74)+(AcOH的%重量/60))。

10 "生产速率"是在每次时间增加(时间增加),即,样品之间的操作时间过程中每升催化剂体积每小时所得的乙酰基的摩尔数。用于确定每升催化剂体积每小时所得乙酰基的摩尔数(空时产率)的公式确认如下:

$$\frac{((\text{催化剂的密度}(g/ml)) \times (\text{所得乙酰基}))}{((\text{所用催化剂的克数}) \times (\text{时间增量}))}$$

表II

| 样品数 | 所得乙酰基<br>(mmol) | 速率<br>(mol/L-h) |
|-----|-----------------|-----------------|
| 1   | 342.5           | 112             |
| 2   | 223.2           | 127             |
| 3   | 230.8           | 88              |
| 4   | 158.5           | 90              |
| 5   | 405.9           | 93              |
| 6   | 244.2           | 111             |
| 7   | 518.4           | 107             |
| 8   | 184.0           | 70              |
| 9   | 374.2           | 107             |
| 10  | 230.1           | 58              |
| 11  | 449.8           | 114             |
| 12  | 159.6           | 91              |
| 13  | 428.9           | 81              |
| 14  | 150.3           | 86              |
| 15  | 135.2           | 77              |

5

在51.5小时试验过程中，催化剂产生4.24摩尔乙酰基。这表示速率为165摩尔乙酰基每千克催化剂每小时(乙酰基/kg<sub>cat</sub>-h)或，以空时产率表示，为94 mol乙酰基/L<sub>cat</sub>-h。

#### 对比羰基化实施例

10

催化剂2和对比催化剂C-I至C-IX使用上述的相同的步骤和参数用于甲醇的羰基化。每种催化剂的生产速率在下表3中给出，表示为每千克催化剂每小时和每升催化剂体积每小时所得的乙酰基的摩尔数。

表III

| 羰基化实施例 | 催化剂    | 生产速率                    |                        |
|--------|--------|-------------------------|------------------------|
|        |        | 摩尔/kg <sub>cat</sub> -h | 摩尔/L <sub>cat</sub> -h |
| 1      | 1      | 165                     | 94                     |
| C-1    | C-I    | 89                      | 45                     |
| C-2    | C-II   | 36                      | 21                     |
| C-3    | C-III  | 21                      | 12                     |
| 2      | 2      | 77                      | 44                     |
| C-4    | C-IV   | 3.0                     | 1.7                    |
| C-5    | C-V    | 0.9                     | -                      |
| C-6    | C-VI   | 0                       | 0                      |
| C-7    | C-VII  | 61                      | 35                     |
| C-8    | C-VIII | 1.7                     | 0.8                    |
| C-9    | C-IX   | 93                      | 53                     |

从表III可以看出，具有在活性炭上的铂和钨的固体承载催化剂明显比仅衍生自铂的催化剂更活性。另外惊人的是，钨的促进作用在6族(Cr, Mo, W)金属中是独特的。

羰基化实施例2表明，如果与对比例C-IV相比，通过加入钨也可明显促进钨催化反应。

另外，从羰基化实施例C-9可以看出，铂与钨的组合优于其中钨是活性金属的对比催化剂C-IX。惊人地，本发明的催化剂在基本上不存在其它VIII族化合物和尤其是包含铑、铱和钌的化合物时具有商业可接受的羰基化速率。

尽管本发明已根据目前优选的实施方案显示和描述，但可以理解，本领域熟练技术人员在不背离本发明的新颖主旨和范围的情况下可以进行部件、组分和工艺步骤的各种改进和替代、重排。