



УКРАЇНА

(19) UA (11) 41987 (13) C2

(51) 7 C07C53/08, C07C51/10

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

## (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

(21) 96103937

(22) 17 10 1996

(24) 15 10 2001

(31) 9521501 8

(32) 20 10 1995

(33) GB

(46) 15 10 2001, Бюл. № 9, 2001 р

(72) Джонс Майкл Давід, GB, Пул Ендру Давід, GB

(73) БП КЕМІКЕЛС ЛІМІТЕД, GB

(56) 1 EP, 0566371, B1, 1993

2 EP, 0566370, B1, 1993

3 EP, 0643034, B1, 1994

4 US, 5189203, 1988

5 US, 5286900, 1994

6 US, 5003104, 1991

(57) 1 Способ получения уксусной кислоты, включающий взаимодействие монооксида углерода с карбонилируемым реагентом, вводимым в реактор, в котором при повышенной температуре выдерживают жидкую реакционную смесь, содержащую катализатор на основе благородного металла группы VIII, метилиодидный промотор, необязательный сопромотор и воду по меньшей мере в ограниченной концентрации, отличающийся тем, что карбонилируемый реагент содержит более 10 мас % диметилового эфира, а концентрацию воды в жидкой реакционной смеси поддерживают в пределах от 1 до 10 мас %

2 Способ по п 1, отличающийся тем, что карбонилируемый реагент содержит диметиловый эфир совместно с метанолом и/или метилацетатом

3 Способ по п 2, отличающийся тем, что карбонилируемый реагент содержит диметиловый эфир и метанол, которые получают взаимодействием в смеси монооксида углерода и водорода в присутствии катализатора синтеза метанола и катализатора дегидратации метанола

4 Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что концентрация воды в жидкой реакционной смеси составляет от 1 до 8 мас %

5 Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что катализатор на основе благородного металла группы VIII в жидкой реакционной смеси включает родийсодержащее соединение, которое растворимо в реакционной смеси

6 Способ по п 5, отличающийся тем, что концентрация родийсодержащего соединения в жидкой реакционной смеси составляет 10-1500 мас част /млн в пересчете на родий

7 Способ по любому из пп 5-6, отличающийся тем, что катализатор на основе благородного металла группы VIII представляет собой родий и используют сопромотор, который выбирают из рутений-, осмий-, рений- или марганецсодержащих соединений

8 Способ по любому из пп 5-7, отличающийся тем, что катализатор на основе благородного металла группы VIII представляет собой родий и используют сопромотор, который выбирают из группы, состоящей из иодидов металлов группы IA и группы IIA, иодидов четвертичного аммония и иодидов фосфония

9 Способ по любому из пп 1-4, отличающийся тем, что катализатор на основе благородного металла группы VIII в жидкой реакционной смеси представляет собой иридийсодержащее соединение, которое растворимо в жидкой реакционной смеси

10 Способ по п 9, отличающийся тем, что концентрация иридийсодержащего соединения в жидкой реакционной смеси составляет от 100 до 6000 мас част /млн в пересчете на иридий

11 Способ по любому из пп 9-10, отличающийся тем, что катализатор на основе благородного металла группы VIII представляет собой иридий и используют сопромотор, который выбирают из группы, состоящей из рутения, осмия, рения, кадмия, ртути, цинка, галлия, индия и вольфрама

12 Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что карбонилируемый реагент включает 30-100 мас % диметилового эфира

Настоящее изобретение относится к способу получения уксусной кислоты карбонилирова-

нием карбонилируемого реагента, включающего диметиловый эфир

Гидрокарбонилирование, включающее взаимодействие диметилового эфира, уксусной кислоты, водорода и монооксида углерода с получением этилидендиацетата, описано в Европейских патентных публикациях 0566370-A2 и 0566371-A2. В соответствии с этими заявками на патент каталитическая система состоит по существу из металла группы VIII, метилиодида, литийиодида и необязательно ацетата лития. Взаимодействие, как указано в этих публикациях, предпочтительно проводить с использованием молярного соотношения между монооксидом углерода и водородом от 1:1 до 4:1. Хотя в направляемый в реактор исходный материал можно добавлять воду, конечные реакционные условия оказываются практически безводными.

Карбонилирование смесей диметиловый эфир/метанол, получаемых из синтез-газа, описано в патентах США 5189203 и 5286900. В зависимости от того, вводят ли в реактор также воду, продуктами такого процесса карбонилирования являются, как описано в этих патентах, уксусная кислота, метилацетат и/или уксусный ангидрид. Как утверждается в этих публикациях, могут быть использованы гомогенные или гетерогенные катализаторы, однако в экспериментальных примерах используют только гетерогенную систему родия на активированном угле. Какие-либо упоминания о положительном эффекте, который оказывает на скорость жидкофазного карбонилирования применение диметилового эфира, отсутствуют.

Патент США 3769329 относится к способу взаимодействия спиртов и сложного эфира, простого эфира и их галогенированных производных с монооксидом углерода в присутствии каталитических систем, включающих в качестве активных ингредиентов родиевый компонент и галогеновый компонент, с селективным и эффективным получением карбоновых кислот и/или сложных эфиров. Патент США 3772380 относится к простому способу, в котором активными ингредиентами каталитической системы служат иридиевый компонент и галогеновый компонент. В обоих патентах США 3769329 и 3772380 в качестве одного из ряда пригодных для реакции карбонилирования исходных материалов указан диметиловый эфир. В примере 19 патента США 3769329 и примере 19 патента США 3772380 описано применение метанольного исходного материала, содержащего 10 вес % диметилового эфира, однако при этом просто говорится о том, что использование такого смешанного сырья не оказывает нежелательного влияния на ход реакции.

Патент Великобритании 1234641 относится к способу обработки реагента, выбранного из спирта, галогенида, сложного эфира, простого эфира или фенола, монооксидом углерода с получением органических кислот и/или сложных эфиров в присутствии катализатора, включающего в качестве компонента благородный металл, выбранный из иридия, платины, палладия, осмия, рутения и их соединений, и промоторного вещества, которое, как указано в этом патенте, представляет собой галоген или галогеновое соединение. В патенте Великобритании 1234641 утверждается, что диметиловый эфир как побочный продукт нежелателен, так как он снижает парциальное давление

монооксида углерода и, как следствие, вызывает снижение скорости целевой реакции карбонилирования. В примере 7 патента Великобритании 1234641 описана катализируемая иридием реакция, в которой метанольное сырье, содержащее 10 вес % диметилового эфира, карбонируют при парциальном избыточном давлении монооксида углерода приблизительно 700 фунтов/кв дюйм и реакционной температуре 175°C в присутствии метилиодидного промотора. Этот пример, как говорится, свидетельствует о том, что неочищенное спиртовое сырье, содержащее в спирте простой эфир, не оказывает нежелательного влияния на ход реакции.

Ни в одном из вышеперечисленных патентов не говорится о том, что использование диметилового эфира в качестве сырья в реакции жидкофазного карбонилирования оказывает какой-либо положительный эффект на скорость карбонилирования.

Неожиданно было установлено, что при получении уксусной кислоты путем жидкофазного карбонилирования в присутствии катализатора на основе благородного металла группы VIII, метилиодидного промотора и воды в ограниченной концентрации скорость реакции карбонилирования диметилового эфира может быть выше, чем скорость реакции карбонилирования метилацетата и/или метанола.

Таким образом, в соответствии с настоящим изобретением предлагается способ получения уксусной кислоты, предусматривающий взаимодействие монооксида углерода с карбонируемым реагентом, вводимым в реактор, в котором поддерживают при повышенной температуре жидкую реакционную смесь, включающую катализатор на основе благородного металла группы VIII, метилиодидный промотор, необязательный сопромотор и воду по меньшей мере в ограниченной концентрации, отличающийся тем, что карбонируемый реагент включает свыше 10 вес % диметилового эфира, а концентрация воды в жидкой реакционной смеси составляет 0,1–10 вес %.

Карбонируемый реагент содержит более 10 вес % диметилового эфира, обычно в пределах 30–100 вес % диметилового эфира, например, 50–100 вес % диметилового эфира.

Предпочтительный карбонируемый реагент содержит диметиловый эфир совместно с метанолом и/или метилацетатом. В предпочтительном варианте карбонируемый реагент содержит диметиловый эфир и метанол.

При получении уксусной кислоты путем жидкофазного карбонилирования диметилового эфира в присутствии катализатора на основе благородного металла группы VIII, метилиодидного промотора и воды в ограниченной концентрации можно предположить, что реакция протекает по механизму катализируемого сильной кислотой (например, образующимся *in situ* HI) гидролиза диметилового эфира. Метанол, образующийся *in situ* вследствие катализируемого сильной кислотой гидролиза диметилового эфира, вместе со всем остальным метанольным совместным реагентом из-за взаимодействия с получаемой уксусной кислотой или растворителем должен был бы в жидкой реакционной смеси подвергаться, как полагают,

конверсии преимущественно в метилацетат. Равновесие между сложным эфиром и спиртом описано John McMurry в *Organic Chemistry*, стр. 777, Brooks/Cole, 1984, издание 1-е, где сказано, что при высокой концентрации спирта или низкой концентрации воды превалирует сложный эфир.

Карбонилируемый реагент, включающий диметилловый эфир и метанол, целесообразно получать взаимодействием в смеси моноокси углерода и водорода в присутствии катализатора синтеза метанола и катализатора дегидратации метанола. По другому варианту этот реагент может быть получен взаимодействием моноокси углерода и водорода в присутствии катализатора синтеза метанола на первой стадии и последующим взаимодействием части метанола, образующегося на первой стадии, с катализатором дегидратации метанола на второй стадии. Предпочтительный карбонилируемый реагент, включающий диметилловый эфир и метанол, получают из синтез-газа (смесь моноокси углерода с водородом в молярном соотношении 1:1). Предпочтительный катализатор синтеза метанола представляет собой обычный катализатор, включающий окись меди и окись цинка, нанесенные на алюминийоксид. Предпочтительным катализатором дегидратации метанола служит кислотный катализатор, более предпочтительно цеолитный катализатор, такой, как ZSM-5. Соответствующие способы получения карбонилируемого реагента, включающего диметилловый эфир, описаны, например, в патентах США 5286900, 5189203 и 4417000.

Воду можно получать в жидкой реакционной смеси *in situ*, например, реакцией этерификации между метанолом, образующимся *in situ* за счет гидролиза диметиллового эфира/метанольного совместного реагента, и получаемой уксусной кислотой/уксуснокислотным растворителем. Однако когда диметилловый эфир гидролизует до метанола, в жидкой реакционной смеси *in situ* расходуется также вода. Воду можно также вводить в реактор для карбонилирования либо совместно с другими компонентами жидкой реакционной смеси, либо отдельно от них. Воду можно отделять от других компонентов реакционной смеси, удаляемой из реактора, и можно возвращать в процесс в регулируемых количествах, поддерживая требуемую концентрацию воды в этой жидкой реакционной смеси. Предпочтительная концентрация воды в жидкой реакционной смеси составляет 1–10 вес %, более предпочтительно 1–8 вес %.

Было установлено, что способ по настоящему изобретению особенно эффективен при получении уксусной кислоты при относительно низких концентрациях воды. В таких условиях преимущество способа по изобретению заключается в обеспечении повышенной скорости карбонилирования и/или повышенной стабильности катализатора в процессах, в которых в качестве реагента не используют диметилловый эфир. При вышеупомянутом катализируемом как родием, так и иридием жидкофазном карбонилировании предпочтительная концентрация воды составляет 1–10 вес %, более предпочтительно 1–8 вес %. Было установлено, что при карбонилировании реагентов, включающих более 10 вес % диметиллового эфира, с использованием родиевых катализато-

ров такая низкая концентрация воды может быть достигнута без необходимости использования сопромотора, такого, как иодид металла группы IA или IIA, иодид четвертичного аммония или иодид фосфония.

В предпочтительном варианте катализатор на основе благородного металла группы VIII в жидкой реакционной смеси включает родий- или иридийсодержащее соединение, которое растворимо в жидкой реакционной смеси. Это родий- или иридийсодержащее соединение можно добавлять в жидкую реакционную смесь в любой приемлемой форме, в которой оно растворяется в жидкой реакционной смеси или способно переходить в растворимое состояние.

Примеры соответствующих иридийсодержащих соединений, которые можно вводить в жидкую реакционную смесь, включают  $\text{IrCl}_3$ ,  $\text{IrI}_3$ ,  $\text{IrBr}_3$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{CH}_3)_3(\text{CO})_2]$ ,  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{IrCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{IrBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ir}_3(\text{CO})_{12}$ , иридий металлический,  $\text{Ir}_2\text{O}_3$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$ ,  $\text{Ir}(\text{acac})_3$ , ацетат иридия,  $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{OAc}]$  и гексапориридиевую кислоту  $[\text{H}_2\text{IrCl}_6]$ .

Предпочтительны не содержащие хлоридов комплексы иридия, такие, как ацетаты, оксалаты и ацетоацетаты.

Предпочтительная концентрация иридийсодержащего соединения в жидкой реакционной смеси составляет 100–6000 вес. част./млн в пересчете на иридий.

Примеры пригодных родийсодержащих соединений, которые можно вводить в жидкую реакционную смесь, включают  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ,  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}]_2$ ,  $[\text{Rh}(\text{COd})\text{Cl}]_2$ , хлорид родия(III), тригидрат хлорида родия(III), бромид родия(III), иодид родия(III), ацетат родия(III), дикарбонилацилацетонат родия,  $\text{RhCl}_3(\text{PPh}_3)_3$  и  $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ .

Предпочтительная концентрация родийсодержащего соединения в жидкой реакционной смеси составляет 10–1500 вес. част./млн в пересчете на родий.

Когда катализатором на основе благородного металла группы VIII служит иридий, необязательный сопромотор можно выбирать из группы, состоящей из рутения, осмия, рения, кадмия, ртути, цинка, галлия, индия и вольфрама. Необязательный сопромотор может включать любое рутений-, осмий-, рений-, кадмий-, ртуть-, цинк-, галлий-, индий- или вольфрамсодержащее соединение, которое растворимо в жидкой реакционной смеси. Необязательно сопромотор можно вводить в жидкую реакционную смесь реакции карбонилирования в любой приемлемой форме, в которой он растворяется в этой жидкой реакционной смеси или переходит в растворимое состояние.

Примеры пригодных рутенийсодержащих соединений, которые могут быть использованы в качестве необязательного сопромотора, включают хлорид рутения(II), тригидрат хлорида рутения(III), хлорид рутения(IV), бромид рутения(III), рутений металлический, окислы рутения, формиат рутения(III),  $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_3]\text{H}^+$ ,  $\text{RuI}_2(\text{CO})_4$ , тетра(ацето)хлоррутеней(II,III), ацетат рутения(III), пропионат рутения(III), бутират рутения(III), пентакарбонил рутения, трирутенейдодекарбонил и смешанные рутенийгалогидкарбонилы, такие, как димер

дихлортрикарбонил рутения(II), димер дибромтрикарбонил рутения(II) и другие рутенийорганические комплексы, такие, как тетрагидрохлорбис(4-цимен)дирутений(II), тетрагидрохлорбис(бензол)дирутений(II), полимер дихлор(циклоокта-1,5-диен)рутения(II) и трис(ацетилацетонат)рутений(II)

Примеры пригодных осмийсодержащих соединений, которые могут быть использованы в качестве необязательного сопромотора, включают гидрат хлорида осмия(III) и безводный хлорид осмия(III), осмий металлический, тетраоксид осмия, триосмийдодеккарбонил, пентахлор-μ-нитродидосмий и смешанные осмийгаллоидкарбонилы, такие, как  $\text{OsI}_2(\text{CO})_4$ , димер трикарбонилдихлоросмия(II) и другие осмийорганические комплексы

К примерам пригодных ренийсодержащих соединений, которые могут быть использованы в качестве необязательного сопромотора, относятся  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ,  $\text{Re}_2(\text{CO})_5\text{Cl}$ ,  $\text{Re}_2(\text{CO})_5\text{Br}$ ,  $\text{Re}_2(\text{CO})_5\text{I}$ ,  $\text{ReCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{ReCl}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$

Примеры пригодных кадмийсодержащих соединений, которые могут быть использованы в качестве необязательного сопромотора, включают  $\text{Cd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{CdI}_2$ ,  $\text{CdBr}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  и ацетилацетонат кадмия

Примеры пригодных ртутисодержащих соединений, которые могут быть использованы в качестве необязательного сопромотора, включают  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{HgI}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  и  $\text{HgCl}_2$

Примеры пригодных цинксодержащих соединений, которые могут быть использованы в качестве необязательного сопромотора, включают  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{ZnI}_2$ ,  $\text{ZnBr}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  и ацетилацетонат цинка

Примеры пригодных галлийсодержащих соединений, которые могут быть использованы в качестве необязательного сопромотора, включают ацетилацетонат галлия, ацетат галлия,  $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{GaBr}_3$ ,  $\text{GaI}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{Cl}_4$  и  $\text{Ga}(\text{OH})_3$

Примеры пригодных индийсодержащих соединений, которые могут быть использованы в качестве необязательного сопромотора, включают ацетилацетонат индия, ацетат индия,  $\text{InCl}_3$ ,  $\text{InBr}_3$ ,  $\text{InI}_3$ ,  $\text{InI}$  и  $\text{In}(\text{OH})_3$

Примеры пригодных вольфрамсодержащих соединений, которые могут быть использованы в качестве необязательного сопромотора, включают  $\text{W}(\text{CO})_6$ ,  $\text{WCl}_4$ ,  $\text{WCl}_6$ ,  $\text{WBr}_5$ ,  $\text{WI}_2$ ,  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{W}(\text{CO})_3$  и любые вольфрамхлор-, -бром- и -иодкарбонильные соединения

В предпочтительном варианте как иридийсодержащее, так и необязательное сопромоторное соединения не содержат натрия

Молярное соотношение между каждым необязательным сопромотором и иридиевым катализатором составляет (0,1–20) 1

Когда катализатором на основе благородного металла группы VIII служит родий, необязательный сопромотор можно выбирать из рутения, осмия, рения и марганца. Примеры пригодных рутений-, осмий- и ренийсодержащих соединений приведены выше. Примерами пригодных для использования марганцесодержащих соединений служат  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ , ацетат марганца(II), бромид марганца(II), тетрагидрат бромид марганца(II), хлорид марганца(II), гидрат хлорида марганца(II), иодид

марганца(II), оксид марганца(II), оксид марганца(III), оксид марганца(IV),  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$  и  $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{I}$

Приемлемое молярное соотношение между каждым необязательным сопромотором и родиевым катализатором составляет (0,1–20) 1, исключая соотношение марганец родий, которое составляет (0,2–20) 1

Когда катализатором на основе благородного металла группы VIII служит родий, необязательный сопромотор можно также выбирать из группы, состоящей из иодидов металлов группы IA и группы IIA, иодидов четвертичного аммония и фосфонийиодидов. Предпочтительная концентрация такого необязательного сопромотора в жидкой реакционной смеси эквивалентна содержанию до 20 вес % иодида лития

Промотором служит метилиодид. Когда катализатором на основе благородного металла группы VIII является иридий, предпочтительная концентрация метилиодида в жидкой реакционной смеси находится в пределах 1–20 вес %, более предпочтительно 2–15 вес %. Когда катализатором на основе благородного металла группы VIII является родий, предпочтительная концентрация метилиодида в жидкой реакционной смеси находится в интервале 1–30 вес %, более предпочтительно 1–20 вес %, наиболее предпочтительно 5–20 вес %

Моноксид углерода в качестве реагента может быть практически чистой или может включать инертные примеси, такие, как двуокись углерода, метан, азот, благородные газы, воду и парафиновые  $\text{C}_1$ – $\text{C}_4$  углеводороды. В предпочтительном варианте концентрацию водорода, содержащегося в моноксиде углерода и образующегося *in situ* в ходе реакции конверсии водяного газа, поддерживают на низком уровне, поскольку его присутствие может привести к образованию продуктов гидрогенизации

Когда катализатором на основе благородного металла группы VIII является родий, приемлемое избыточное давление при реакции карбонилирования составляет 1–100 бар, предпочтительно 20–50 бар. Приемлемая температура реакции карбонилирования составляет 130–250°C, предпочтительно 170–200°C

Когда катализатором на основе благородного металла группы VIII является иридий, приемлемое избыточное давление при реакции карбонилирования составляет 10–200 бар, предпочтительно 10–100 бар, наиболее предпочтительно 15–50 бар. Приемлемая температура реакции карбонилирования составляет 100–300°C, предпочтительно 150–220°C

В качестве растворителя для проведения реакции может быть использована уксусная кислота

Способ по настоящему изобретению можно осуществлять проведением периодического или непрерывного процесса, предпочтительно непрерывного процесса

Получаемую уксусную кислоту можно удалять из реактора отводом жидкой реакционной смеси и отделением получаемой уксусной кислоты на одной или нескольких стадиях однократной равновесной и/или фракционной перегонки от других компонентов этой жидкой реакционной смеси,

таких, как иридиевый или родиевый катализатор, необязательный сопромотор, метилиодид, вода и неизрасходованные реагенты, которые можно возвращать в реактор для поддержания их концентраций в жидкой реакционной смеси. Получаемую уксусную кислоту можно также удалять из реактора в виде пара.

Ниже изобретение более подробно поясняется на примерах, приведенных только с иллюстративной целью. В примерах 1 и 2 и экспериментах А–Г использовали нижеследующие метод и установку.

Для ряда экспериментов с периодическим процессом карбонилирования, в котором сырьем служил метилацетат или диметиловый эфир, применяли 150-миллилитровый автоклав из сплава Hastelloy B2 (товарный знак), оборудованный мешалкой Magnedrive (товарный знак), охлаждающими змеевиками и имеющий отверстие для ввода материала. В каждом эксперименте с периодическим процессом карбонилирования с использованием в качестве сырья метилацетата к отверстию в автоклаве для ввода материала подсоединяли устройство для подачи жидкости. В каждом эксперименте с периодическим процессом карбонилирования с использованием в качестве сырья диметилового эфира к отверстию в автоклаве для ввода материала присоединяли сосуд высокого давления для проб Whitey (товарный знак). Подачу газа в автоклав обеспечивали с помощью газового расходного сосуда, причем исходный газ вводили для поддержания в автоклаве постоянного давления, а скорость потощения газа определяли (с предполагаемой точностью  $\pm 1\%$ ) по скорости падения давления в этом газовом расходном сосуде. Давление, создаваемое в автоклаве для экспериментов с периодическими процессами карбонилирования диметилового эфира, обычно может превышать то, которое предполагается для использования в непрерывном процессе, из-за необходимости достижения достаточного парциального давления монооксида углерода, прежде всего для катализируемой иридием системы.

В каждом эксперименте с периодическим процессом карбонилирования, в котором в качестве сырья использовали диметиловый эфир, а в качестве катализатора – иридий, в автоклав загружали необязательный сопромотор, иридиевый катализатор и жидкие компоненты жидкой реакционной смеси, исключая диметилэфирное сырье.

Диметиловый эфир вначале вводили в сосуд высокого давления Whitey (товарный знак) путем подачи некоторого количества диметилового эфира, которое превышало требуемое весовое количество сырья, из баллона (фирмы Aldrich) в сосуд высокого давления, который предварительно взвешивали и сильно охлаждали в твердой углекислоте. Газ из сосуда высокого давления осторожно стравливали до того момента, пока в этом

сосуде не оставалось требуемое весовое количество диметилэфирного сырья, после чего его подключали к отверстию в автоклаве для ввода материала.

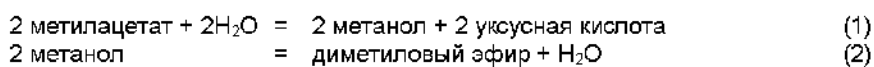
Автоклав дважды продували азотом и один раз моноокисью углерода, а затем герметизировали. Далее содержимое автоклава нагревали при перемешивании (1000 об/мин) до требуемой реакционной температуры. После выдержки системы для стабилизации в течение приблизительно 30 мин в автоклав за счет давления монооксида углерода, преобладающего в сосуде повышенного давления, вводили диметилэфирное сырье, а затем открывали отверстие в автоклаве для ввода материала. Давление в автоклаве в дальнейшем поддерживали на уровне требуемого реакционного давления с помощью монооксида углерода, подаваемой по мере потребности из газового расходного сосуда.

В каждом эксперименте с периодическим процессом карбонилирования, в котором в качестве сырья использовали диметиловый эфир и родий в качестве катализатора, применяли вышеописанную методику, за исключением того, что катализатор не загружали в автоклав совместно с жидкими компонентами и промотором для жидкой реакционной смеси, кроме диметилэфирного сырья. Вместо этого в автоклав с помощью насоса для высокоэффективной жидкостной хроматографии Gilson (товарный знак), подключенного к впускному клапану автоклава, родиевый катализатор вводили в водной уксусной кислоте непосредственно перед подачей в автоклав диметилэфирного сырья.

В каждом эксперименте с периодическим процессом карбонилирования, в котором в качестве сырья использовали метилацетат, применяли вышеописанную методику, за исключением того, что метилацетат загружали в автоклав совместно с необязательным сопромотором и компонентами жидкой реакционной смеси, кроме части уксусной кислоты и/или водного компонента, в котором был растворен родиевый или иридиевый катализатор.

После выдержки системы для стабилизации в течение приблизительно 30 мин с помощью устройства для подачи жидкости в автоклав вводили под давлением монооксида углерода раствор родиевого или иридиевого катализатора.

Реакции с использованием диметилового эфира и метилацетата в качестве сырья сопоставляли в условиях, в которых количества израсходованной монооксида углерода, если реакции протекали до конца, были, как, полагают, одинаковыми. Более того, полагают, что, вероятно, были одинаковыми конечные жидкие реакционные смеси. Исходные смеси для экспериментов с периодическим процессом карбонилирования рассчитывали с учетом нижеследующих равновесных состояний.



Таким образом, молярное количество диметилэфирного сырья, необходимое для замещения

определенного количества метилацетатного сырья, можно легко рассчитать с помощью уравнения

(3) Так, например, 2 моля метилацетата и 1 моль воды в жидкой реакционной смеси следует замещать 1 молем диметилового эфира и 2 молями уксусной кислоты

Поглощение газа из расходного сосуда измеряли каждые 30 с и по полученным данным рассчитывали скорость карбонилирования, выраженную в миллимолях моноокси углерода в час (ммоль/ч). После прекращения поглощения моноокси углерода из расходного сосуда или по истечении 40 мин реакции, в зависимости от того, что наступало раньше, автоклав от подачи газа отключали. Содержимое автоклава охлаждали до комнатной температуры и газы из автоклава осторожно выпускали, отбирали их пробы и анализировали газовой хроматографией. Жидкую реакционную смесь выгружали из автоклава, отбирали ее пробы и анализировали газовой хроматографией на содержание жидких продуктов и побочных продуктов.

Для получения надежной базовой линии можно провести для идентичных базовых экспериментов с целью такого кондиционирования автоклава, в результате которого достигаются соответствующие скорости. Периоды кондиционирования у различных автоклавов часто различны.

#### Эксперимент А

Базовый эксперимент проводили с использованием родиевого катализатора без промотора при высокой концентрации воды (уменьшение от начального содержания 17,0 вес % до расчетной величины 11,6 вес %, позволяющее предполагать 100%-ную конверсию сырья). Скорость поглощения моноокси углерода из расходного сосуда согласно расчетам составляла 628 ммоль/ч, и эта скорость оставалась постоянной в ходе проведения всей реакции до полного расхода метилацетатного сырья. Этот эксперимент не является примером, соответствующим настоящему изобретению, поскольку в качестве сырья для реакции карбонилирования не использовали диметиловый эфир.

#### Эксперимент Б

Эксперимент А повторяли (как указано выше, со снижением концентрации воды с 14,4 до 11,6 вес %), за исключением того, что в качестве сырья использовали диметиловый эфир, причем количество используемого диметилового эфира рассчитывали с помощью вышеприведенного уравнения (3). Согласно расчетам скорость поглощения моноокси углерода из расходного сосуда составляла 610 ммоль/ч. Скорость поглощения моноокси углерода оставалась постоянной в течение всей реакции. Этот эксперимент не является примером, соответствующим настоящему изобретению, поскольку в реакционной смеси использовали свыше 10 вес % воды. При сопоставлении с экспериментом А он показывает, что при высокой концентрации воды (т.е. более 10 вес %) в реакционной смеси в том случае, когда в качестве сырья метилацетат заменяют диметиловым эфиром в количестве свыше 10 вес % в пересчете на сырье, повышения скорости карбонилирования не достигают.

#### Эксперимент В

Базовый эксперимент проводили при более низкой концентрации воды (как указано выше, со

снижением с 5,1 до 0,5 вес %), чем использованная в эксперименте А. Было установлено, что скорость поглощения моноокси углерода из расходного сосуда, измеренная по истечении 5 мин, составляла 594 ммоль/ч. Было установлено, что по мере неизменного снижения концентрации воды скорость поглощения газа в течение реакции постоянно понижалась, что, как полагали, являлось следствием постепенной дезактивации катализатора при низкой концентрации воды. Этот эксперимент не является примером, соответствующим настоящему изобретению, поскольку при реакции карбонилирования диметиловый эфир в качестве сырья не использовали.

#### Пример 1.

Повторяли эксперимент В (со снижением, как указано выше, концентрации воды с 2,8 до 0,4 вес %), за исключением того, что в качестве сырья использовали диметиловый эфир, причем количество используемого диметилового эфира рассчитывали по уравнению (3). Было установлено, что скорость поглощения моноокси углерода из расходного сосуда по истечении 5 мин составляла 350 ммоль/ч. В противоположность эксперименту В при этой реакции никакого снижения скорости поглощения моноокси углерода не наблюдали. Этот пример соответствует настоящему изобретению и показывает, что использование диметилового эфира при низкой концентрации воды оказывает благоприятное влияние на стабильность родиевого катализатора без необходимости использования сопромотора, такого, как иодидная соль, например, иодид лития.

#### Эксперимент Г

Базовый эксперимент проводили (со снижением, как указано выше, концентрации воды с 10,8 до 2,7 вес %), используя для реакции карбонилирования иридиевый катализатор и рутениевый сопромотор совместно с метилацетатом в качестве сырья. Скорость поглощения газа из расходного сосуда по истечении 5 мин составляла, как определяли, 1615 ммоль/ч. Этот пример не соответствует настоящему изобретению, поскольку в ходе проведения реакции карбонилирования в качестве сырья диметиловый эфир не использовали.

#### Пример 2

Повторяли эксперимент Г (со снижением, как указано выше, концентрации воды с 7,0 до 2,7 вес %), за исключением того, что в качестве сырья использовали диметиловый эфир, причем количество этого диметилового эфира рассчитывали по уравнению (3). Было установлено, что по истечении 5 мин скорость поглощения моноокси углерода из расходного сосуда составляла 1969 ммоль/ч. Этот пример соответствует настоящему изобретению и показывает, что применение диметилового эфира в качестве сырья для реакции карбонилирования позволяет достичь повышенных скоростей карбонилирования.

Количества загруженных в автоклав материалов, реакционные температуры и давление для экспериментов А–Г и примеров 1 и 2 представлены в таблице 1. Результаты анализа неконденсируемых газов, сбрасываемых из автоклава по завершении эксперимента, приведены в таблице 2. Результаты анализа жидких реак-

ционных смесей по завершении экспериментов показали, что уксусная кислота являлась основ-

ным продуктом (свыше 99 вес %) для всех экспериментов

Таблица 1

Загружаемые в автоклав материалы и реакционные условия

Эксперимент	Сырье	Темп-ра (°C)	Избыточное давление (бар)	Время эксперимента (мин)	MeOAc (ммоль)	DMZ (ммоль)
Эксперимент А	MeOAc	185	27,5	27,5	244	—
Эксперимент Б	DMZ	185	27,8	27,5	—	122
Эксперимент В	MeOAc	185	27,8	40	244	—
Пример 1	DMZ	185	27,3	40	—	124
Эксперимент Г	MeOAc	190	38,0	23	389	—
Пример 2	DMZ	190	38,2	20,5	—	195

Продолжение табл. 1

Эксперимент	MeI (ммоль)	Вода (ммоль)	AcOH (ммоль)	Ir (ммоль)	Ru (ммоль)	Rh (ммоль)
Эксперимент А	101	772	744	—	—	0,40 <sup>а</sup>
Эксперимент Б	102	622	981	—	—	0,40 <sup>б</sup>
Эксперимент В	101	272	894	—	—	0,20 <sup>в</sup>
Пример 1	101	7	1164	—	—	0,40 <sup>г</sup>
Эксперимент Г	41	261	739	0,94 <sup>д</sup>	0,62 <sup>е</sup>	—
Пример 2	41	346	477	0,94 <sup>ж</sup>	0,63 <sup>е</sup>	—

а RhCl<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O, растворенный в 139 ммольях воды и 42 ммольях уксусной кислоты,

б RhCl<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O, растворенный в 167 ммольях воды и 50 ммольях уксусной кислоты,

в Rh<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, растворенный в 83 ммольях уксусной кислоты,

г RhCl<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O, растворенный в 139 ммольях воды и 58 ммольях уксусной кислоты,

д IrCl<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O, растворенный в 278 ммольях воды,

е Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub>,

ж IrCl<sub>3</sub> · 3H<sub>2</sub>O

Таблица 2

Результаты анализа неконденсируемых газов

Эксперимент	Метан (об. %)	CO <sub>2</sub> (об. %)	DMZ (об. %)
Эксперимент А	0,2	2,6	—
Эксперимент Б	0,3	2,2	1,5
Эксперимент В	Следы	Следы	—
Пример 1	—	2,0	—
Эксперимент Г	4,4	2,9	—
Пример 2	4,3	1,9	5,1

Баланс приходится на водород (не определяли), азот и моноокись углерода

Эксперименты в инфракрасной камере высокого давления

Нижеследующие эксперименты проводили в инфракрасной камере высокого давления. В этих экспериментах скорости определяли по общему поглощению газа и не предпринимали никаких попыток компенсировать разделение диметилевого эфира между газовой и жидкой фазами

#### Эксперимент Д

Карбонилирование метилацетата с использованием родиевого катализатора

В инфракрасную камеру высокого давления загружали нижеследующий раствор

Загружаемые в камеру материалы

Метилацетат 4,70 г

Метилиодид 3,60 г

Вода 1,28 г

Уксусная кислота 13,29 г

Материалы, загружаемые через инжектор

Уксусная кислота 2,00 г

[Rh(CO)<sub>2</sub>Cl]<sub>2</sub> 0,025 г

Раствор вводили струей и создавали над ним давление моноокисью углерода, а затем нагревали до 185°C, после чего с помощью моноокси-

си углерода катализатор инжестировали таким образом, чтобы общее избыточное давление в камере составляло 30 бар. Это давление поддерживали подачей моноокси углерода из расходного сосуда, а за ходом реакции следили путем измерения падения давления в расходном сосуде. По мере протекания реакции фиксировали инфракрасную спектрограмму присутствовавших родиевых компонентов. Когда поглощение газа прекраща-

лось, полученный раствор анализировали газовой хроматографией.

Вначале скорость карбонилирования была линейной с последующим устойчивым ее снижением, что соответствовало уменьшению количества активных каталитических компонентов  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$  и увеличению количества неактивных каталитических компонентов  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_4]^-$ .

Расчетная концентрация метилацетата (%)	Скорость карбонилирования (моль/ч)	Rh в форме $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2$ (%)
18,4	0,161	100
15	0,151	88
10	0,126	70
5	0,092	50
1	0,023	17

Этот пример не соответствует настоящему изобретению, поскольку для реакции карбонилирования диметиловый эфир не использовали.

#### Пример 3

Карбонилирование диметилового эфира с использованием родиевого катализатора.

Повторяли эксперимент Г согласно описанному выше с использованием диметилового эфира вместо метилацетата.

Загружаемые в сосуд материалы

Диметиловый эфир 1,47 г

Вода 0,69 г

Уксусная кислота 18,14 г

Материалы, загружаемые через инжектор

Метилиодид 3,75 г

$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  0,025 г

Скорость карбонилирования составляла 0,169 моль/ч, и она оставалась линейной до момента, близкого к завершению реакции. Родиевый катализатор содержался полностью в форме  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ .

В противоположность эксперименту Д этот пример соответствует настоящему изобретению, поскольку в состав сырья входил диметиловый эфир. Он показывает, что скорость поглощения моноокси углерода увеличивается благодаря присутствию диметилового эфира при низкой концентрации воды и что катализатор стабилизирован.

Эксперименты Е и Ж и примеры 4 и 5 проводили аналогично описанному выше в экспериментах А–Г и примерах 1 и 2, за исключением того, что применяли 300-миллилитровый автоклав из сплава Hastelloy B2 (товарный знак). Кроме того, к отверстию в автоклаве для ввода материала подключали двойное устройство для инъекции жидкости, что с помощью преобладающего давления газобразной моноокси углерода, как это описано в предыдущих примерах, позволяло вводить либо Rh-, либо Ir-катализатор, а затем ДМЭ-сырье. Более того, поглощение газа из расходного сосуда определяли каждые 2 с, а не раз в 30 с, как указано в предыдущих примерах.

#### Эксперимент Е

Базовый эксперимент проводили (при снижении концентрации воды в ходе проведения реакции с 9,7 до 1,6 вес %, что позволяло предпо-

ложить 100%-ную конверсию сырья), используя для реакции карбонилирования иридиевый катализатор с метилацетатом в качестве сырья. Скорость поглощения газа из расходного сосуда по истечении 5 мин составляла, как определяли, 2226 ммоль/ч. Этот пример не соответствует настоящему изобретению, поскольку диметиловый эфир не использовали.

#### Пример 4

Повторяли эксперимент Е (со снижением, как указано выше, концентрации воды с 5,7 до 1,6 вес %), за исключением того, что в качестве сырья использовали диметиловый эфир, причем используемое количество рассчитывали по уравнению (3). Было установлено, что скорость поглощения моноокси углерода по истечении 5 мин составляла 2722 ммоль/ч. Этот пример, который соответствует настоящему изобретению, демонстрирует более высокую скорость карбонилирования, которой можно достичь с использованием диметилового эфира в качестве сырья для реакции карбонилирования, а не метилацетата, который применяли в эксперименте Е.

#### Эксперимент Ж

Эксперимент проводили с использованием литийиодида и водорода (оба вещества предварительно загружали в автоклав перед нагревом до реакционной температуры), а также родиевого катализатора. В качестве сырья для карбонилирования использовали метилацетат, а концентрация воды, как указано выше, снижалась с 5,1 до 0,5 вес %. Было установлено, что скорость поглощения моноокси углерода из расходного сосуда по истечении 5 мин составляла 1773 ммоль/ч. Это не соответствует настоящему изобретению, так как диметиловый эфир не использовали.

#### Пример 5

Повторяли эксперимент Ж (при снижении, как указано выше, концентрации воды с 2,8 до 0,5 вес %), за исключением того, что в качестве сырья использовали диметиловый эфир. Было установлено, что скорость поглощения моноокси углерода по истечении 5 мин составляла 2100 ммоль/ч. Это соответствует настоящему изобретению. Если сопоставить с экспериментом Ж, то использование диметилового эфира повышает скорость карбонилирования.



Количества загруженных в автоклав материалов, реакционные температуры и давление для экспериментов Е и Ж и примеров 4 и 5 представлены в

таблице 3, а результаты анализа неконденсируемых газов, сбрасываемых из автоклава по завершении экспериментов, приведены в таблице 4

Таблица 3

Эксперимент	Сырье	Темп-ра (°C)	Избыточное давление (бар)	Время эксперимента (мин)	MeOAc (ммоль)	DMZ (ммоль)
Эксперимент Е	MeOAc	185	34,8	34,5	777	–
Пример 4	DMZ	185	34,8	25,8	–	386
Эксперимент Ж	MeOAc	185	50	19,1	475	–
Пример 5	DMZ	185	50	16,5	–	240

Продолжение табл. 3

Эксперимент	MeI (ммоль)	Вода (ммоль)	AcOH (ммоль)	Ir (ммоль)	Rh (ммоль)	Водород (бар избыточного давления)	Rh (ммоль)
Эксперимент Е	82	583	1496	1,89 <sup>a</sup>	–	–	–
Пример 4	85	200	2267	1,89 <sup>b</sup>	–	–	–
Эксперимент Ж	203	542	1505	–	0,40 <sup>b</sup>	1,5	149
Пример 5	202	298	1979	–	0,40 <sup>c</sup>	1,6	148

(a) H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>, растворенный в 370 ммольях H<sub>2</sub>O,

(b) H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>, растворенный в 364 ммольях H<sub>2</sub>O,

(в) Rh<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, растворенный в 117 ммольях уксусной кислоты, 13 ммольях метилацетата,

(г) Rh<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, растворенный в 133 ммольях уксусной кислоты

Таблица 4

Эксперимент	Метан (об. %)	CO <sub>2</sub> (об. %)	H <sub>2</sub> (об. %)	DMZ (об. %)
Эксперимент Е	6,03	3,0	4,0	–
Пример 4	0,9	4,0	1,77	(a)
Эксперимент Ж	(б)	(б)	(б)	(б)
Пример 5	(б)	(б)	(б)	(б)

Баланс азот и моноокись углерода,

(a) Диметилловый эфир невозможно было определить точно,

(б) Не фиксировали

Тираж 50 экз

Відкрите акціонерне товариство «Патент»

Україна, 88000, м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101

(03122) 3 – 72 – 89 (03122) 2 – 57 – 03

