



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 53639

(13) C2

(51) 7 C07C51/42, B01J39/18

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

(54) ЗАРЯДЖЕНА ІОНООБМІННА СМОЛА, СПОСІБ ЇЇ ОДЕРЖАННЯ ТА СПОСІБ ВИЛУЧЕННЯ ЙОДИДНИХ СПОЛУК

1

- (21) 98074025
(22) 22 07 1998
(24) 17 02 2003
(31) 9715489 2
(32) 23 07 1997
(33) GB
(46) 17 02 2003, Бюл. № 2, 2003 р
(72) Кері Джон Лоуренс, GB, Джоунс Майкл Дейвід, GB, Пул Ендрю Дейвід, GB
(73) БП Кемікелс Лімітед, GB
(56) EP, 0296584, A, 28 12 1988
EP, 0196173, A, 01 10 1986
(57) 1 Заряджена іонообмінна смола, яка заряджена в стисненому стані
2 Заряджена іонообмінна смола за п. 1, що являє собою гелеподібну смолу
3 Заряджена іонообмінна смола за будь-яким з п. 1 або 2, яка заряджена іонами H⁺, щонайменше одним металом і/або групою атомів, які спільно утворюють заряджений залишок
4 Заряджена іонообмінна смола за п. 3, в яку метал введений у формі катіона металу
5 Заряджена іонообмінна смола за будь-яким з пп. 1-4, в яку введений метал групи Ib, IIb, III, Va, VIa, VIIa або VIII Періодичної таблиці елементів
6 Заряджена іонообмінна смола за будь-яким з пп. 1-5, в яку введено срібло, паладій або ртуть
7 Спосіб одержання зарядженої іонообмінної смоли за п. 1, який включає зарядження іонообмінної смоли в її стисненому стані

2

- 8 Спосіб за п. 7, в якому переведення смоли в її стиснений стан досягають шляхом зміни оточуючого смолу рідкого середовища із заміною середовища, викликаючого набрякання, викликаючим стиснення середовищем
9 Спосіб вилучення йодидних сполук з рідкої карбонової кислоти і/або ангідриду карбонової кислоти, одержаних шляхом карбонілювання спиртів і/або їхніх реакційноздатних похідних, каталізованого благородним металом групи VIII та співкаталізованого алкілйодидом, який включає контактування рідкої карбонової кислоти і/або ангідриду карбонової кислоти із зарядженою металом іонообмінною смолою за п. 1, в якій металом служить один або декілька таких металів, як срібло, паладій та ртуть
10 Спосіб за п. 9, в якому іонообмінна смола являє собою гелеподібну смолу
11 Спосіб або за п. 9, або за п. 10, в якому в смолу вводять срібло
12 Спосіб за будь-яким з пп. 9-11, в якому йодидні сполуки включають C₁-C₁₀-алкілйодиди, йодид водню і/або йодидні солі
13 Спосіб за п. 12, в якому йодидні сполуки включають метилйодид і/або C₅-C₇-йодиди
14 Спосіб за будь-яким з пп. 9-13, в якому йодидні сполуки вилучають з оцтової кислоти і/або оцтового ангідриду, одержаних каталізованим родієм та співкаталізованим метилйодидом карбонілюванням метанолу і/або метилацетату

Даний винахід відноситься до іонообмінних смол, до їх одержання та застосування у водних і неводних середовищах з розчинниками, зокрема до їх застосування для очистки оцтової кислоти і/або оцтового ангідриду, одержаних шляхом карбонілювання метанолу і/або метилацетату, яке каталізоване благородним металом групи VIII та промотоване метилйодидом, вилученням з продукту йодидних похідних, наприклад, алкілйодидів і т.п.

Іонообмінні смоли являють собою добре відомі продукти, що випускаються в промисловому

масштабі. Як правило, вони являють собою синтетичні нерозчинні зшиті полімери, що несуть кислотні або основні іонні групи, які мають високу іонообмінну спроможність. Вони знаходять застосування в багатьох галузях техніки, включаючи обробку води, екстракцію, розподіл, аналіз та каталіз. Особливість іонообмінних смол полягає в тому, що при зміні в оточуючому їх середовищі розчинника, наприклад, при заміні водного середовища органічним і навпаки, їхній обсяг може в більшій або меншій мірі змінюватися. Так, наприклад, при переводі іонообмінної гелеподібної смо-

(13) C2

(11) 53639

(19) UA

ли AMBERLITE IR 120 [TM] з водного середовища, в якому вона постачається на ринок, в її стан після срібного іонообміну в оцтовій кислоті, усадка може досягати 40%, а при зворотній заміні вона здатна відповідно набрякати. При заміні оточуючого макропористі смоли водного середовища неводним вони також здатні до усадки, хоча й менш помітної. В багатьох галузях техніки, які перелічені вище, іонообмінні смоли використовують в зарядженому стані, наприклад, зарядженими металами, звичайно шляхом іонообміну або просочення набряклої смоли. Як показала практика в процесі створення даного винаходу, коли іонообмінні гелеподібні смоли заряджають навіть в мінімальній мірі в набряклому стані, їхня ефективність після усадки виявляється не такою, якої можна було б очікувати від кількості вмісних залишків, що уведено при зарядженні.

Завданням, що було покладене в основу даного винаходу, є одержання зарядженої іонообмінної смоли, маючої поліпшену ефективність в стисненому стані. При створенні даного винаходу несподівано було встановлено, що вирішення цього завдання полягає в тому, що на відміну від зарядження в набряклому стані іонообмінну смолу пропонується заряджати у стисненому стані.

Таким чином, за даним винаходом пропонується заряджена іонообмінна смола, яка заряджена в стисненому стані.

Іонообмінною смолою може служити будь-яка прийнятна смола. Нею може служити, наприклад, іонообмінна гелеподібна смола, макропориста іонообмінна смола або фактично будь-яка інша смола, яка при зміні природи оточуючого розчинного середовища зазнає зміни обсягу. Винахід є особливо застосовуваним щодо гелеподібних смол, оскільки при заміні оточуючого їх водного середовища органічним вони виявляють помітну втрату ефективності.

Іонообмінна смола може бути заряджена іонами H^+ , щонайменше одним металом і/або групою атомів, які спільно утворюють заряджений залишок. Метал може перебувати у формі металевого катіона. Таким металом може служити будь-який метал груп I-VIII Періодичної таблиці елементів, наприклад, метал груп Ib, IIb, III, Va, VIa, VIIa і VIII. Посилання, що містяться в даному описі на Періодичну таблицю елементів, відносяться до цієї таблиці, яка наведена у Cotton та Wilkinson в *Advanced Inorganic Chemistry*, 4-е вид., 1980, вид-во John Wiley and Sons. Більш прийнятні метали включають срібло, паладій та ртуть. В іншому варіанті або в доповнення до цього в іонообмінну смолу можна вводити групу атомів, які спільно утворюють заряджений залишок. Цей заряджений залишок може бути аніонним або катіонним. Типовим аніонним зарядженням залишком може бути сульфокислотний аніон.

Не ґрунтуючись на якісь теорії, вважають, що іонообмінні смоли, заряджені в набряклому стані, здатні втрачати свою ефективність в стисненому стані з тієї причини, що в процесі стиснення, який є наслідком зміни розчинника, більша частка уведених залишків виявляється захопленою смолою і, отже, недосяжною для досягнення мети, з якою їх вводили.

За іншим варіантом виконання даного винаходу пропонується спосіб одержання зарядженої іонообмінної смоли згідно з описаним вище, який включає зарядження іонообмінної смоли в стисненому стані.

Прийнятні іонообмінні смоли та залишки, що вводяться, описані нижче.

Переведення смоли в її стиснений стан може бути ефективно досягнуте зміною оточуючого смолу рідкого середовища шляхом заміни викликаючого набрякання середовища викликаючим усадку середовищем. Так, наприклад, вилучення з гелеподібної смоли води та її заміна оцтовою кислотою забезпечує переведення смоли в стиснений стан. В більш прийнятному варіанті здійснення способу, що пропонується, після цього смолу заряджають у стисненій формі. Зарядження смоли в її стисненому стані доцільно здійснювати шляхом іонообміну і/або просочення. Зарядження можна здійснювати при кімнатній або підвищеній температурі.

Заряджені іонообмінні смоли за даним винаходом можна застосовувати в будь-якому процесі, в якому цю смолу звичайно використовують, зокрема в таких процесах, в яких при інших обставинах розчинне оточуюче середовище викликало б усадку гелю з пов'язаною з цим втратою ефективності.

Таким чином, за іншим варіантом виконання даного винаходу пропонується застосування описаної вище зарядженої іонообмінної смоли в процесі, в якому розчинне середовище викликає усадку смоли.

Таким процесом є вилучення йодидних сполук з рідких карбонових кислот і/або ангідридів карбонових кислот, одержаних каталізованим благородним металом групи VIII та співкаталізованим алкілйодидом карбонілюванням спиртів і/або їхніх реакціоздатних похідних. Відомо, що проблема, пов'язана з одержанням таким чином оцтової кислоти і/або її ангідриду, полягає в тому, що навіть після перегонки оцтова кислота і/або її ангідрид часто містить невеликі кількості йодидних домішок. Хоча достатньо точно конкретна природа цих сполук невідома, вони, певно, являють собою суміш метилйодиду з іншими, більш високомолекулярними алкілйодидами, HI та йодидними солями. Такі домішки особливо небажані, оскільки вони здатні отруювати багатьох каталізаторів, яких застосовують для наступних хімічних перетворень оцтової кислоти і/або оцтового ангідриду. Відповідним прикладом є каталізатори, що використовуються для одержання вінілацетату з етилену та оцтової кислоти, які надзвичайно чутливі до йодидних домішок.

Таким чином, за ще одним варіантом виконання даного винаходу пропонується спосіб вилучення йодидних сполук з рідкої карбонової кислоти і/або ангідриду карбонової кислоти, одержаних каталізованим благородними металами групи VIII і співкаталізованим алкілйодидом карбонілюванням спиртів і/або їхніх реакціоздатних похідних, при здійсненні якого передбачене контактування рідкої карбонової кислоти і/або її ангідриду із зарядженою металами та описаною вище іонообмінною смолою, в якому металом служить один або декі-

служить один або декілька таких металів, як срібло, паладій і ртуть

Способи одержання рідкої карбонової кислоти і/або ангідриду каталізованим благородним металом групи VIII та співкаталізованим алкілйодидом карбонілюванням спиртів і/або їхніх реакційноздатних похідних в даній галузі техніки добре відомі

За більш прийнятним варіантом виконання винаходу пропонується спосіб вилучення йодидних сполук з оцтової кислоти і/або оцтового ангідриду, одержаних каталізованим родієм та співкаталізованим метилйодидом карбонілюванням метанолу і/або метилацетату

Більш прийнятне іонообмінна смола являє собою іонообмінну гелеподібну смолу, наприклад, AMBERLITE IR 120 та AMBERLITE IR 118. Більш прийнятною іонообмінною смолою є смола, в яку введене срібло

Йодидні сполуки можуть являти собою C_1 - C_{10} алкілйодиди, йодид водню або йодидні солі, зокрема метилйодид і/або C_5 - C_7 йодиди

Цей спосіб доцільно здійснювати пропусканням потоку рідкої оцтової кислоти і/або оцтового ангідриду, забрудненого йодидними сполуками, з відповідною швидкістю через нерухомий шар смоли. В більш прийнятному варіанті перед застосуванням шар смоли гранулометричне класифікують зворотною промивкою. Витрата потоку оброблюваного матеріалу звичайно залежить від ряду змінних параметрів, включаючих вміст йодидних домішок в оцтовій кислоті і/або оцтовому ангідриді, потрібний ступінь чистоти оцтової кислоти і/або оцтового ангідриду та конкретно використовувану смолу. Типова витрата потоку складає від 0,5 до 50, більш прийнятне від 5 до 15 обсягів шару за годину

Оптимальна витрата потоку залежить від температури в шарі смоли, і її можна легко визначити

Температура, при якій проводять процес, повинна бути достатньо високою для того, щоб відвернути замерзання оцтової кислоти і/або її ангідриду при одному екстремальному значенні або кипінні при іншому. Типовий інтервал складає 20-120°C, більш прийнятне 25-115°C. Хоча звичайно процес слід проводити при максимально можливій температурі з метою забезпечити вилучення максимально можливої кількості йодидів, в певних обставинах з економічної точки зору процес доцільно вести при більш низькій температурі та модифікувати ті або інші змінні параметри процесу з тим, щоб досягти цільового ступеня вилучення йодидів. Верхня межа робочої температури може також визначатися стабільністю смоли

Заряджену сріблом іонообмінну смолу, призначену для використання в описаному вище способі, як правило, можна одержувати суспендуванням іонообмінної гелеподібної смоли спільно з оксидом срібла в оцтовій кислоті. Усадку такої гелеподібної смоли можна здійснювати тільки під час виконання стадії суспендування або попередньої стадії, на якій, наприклад, набряклу смолу обробляють оцтовою кислотою за відсутності оксиду срібла

При створенні даного винаходу було встановлено, що перевага застосування зарядженої сріблом іонообмінної гелеподібної смоли відповідно до

смоли відповідно до винаходу в ході проведення безперервного процесу вилучення йодидів згідно з викладеним вище полягає у тому, що термін служби смоли при вилученні йодидів може більше ніж удвічі перевищувати термін служби смоли, зарядженої водним середовищем, в якому смола набрякає, причому ця перевага може бути досягнута з використанням половини кількості оксиду срібла, призначеного для уведення в смолу

Суть винаходу нижче проілюстрована на прикладах

A. Уведення срібла в гелеподібну смолу

Приклад 1. В оцтовій кислоті

(I) Зважували 100-млітрову порцію змоченої водою смоли AMBERLITE IR 120 в протонній формі, після цього вміщували в конічну колбу, яка містила 100мл оцтової кислоти, і давали перемішуватися при кімнатній температурі протягом 3 хв

(II) Після цього смолу відфільтровували, додавали додатково 100мл оцтової кислоти і давали перемішуватися при кімнатній температурі протягом 3 хв

(III) Стадію (II) повторювали, а після цього смолу вміщували в 100 мл оцтової кислоти і давали перемішуватися при кімнатній температурі протягом 1 год

(IV) Стадію (II) повторювали ще тричі

(V) Далі смолу вміщували в конічну колбу разом з 180мл оцтової кислоти і підігрівали до 50°C. Протягом 30 хв в суспензію смоли поступово додавали 3,8г оксиду срібла (I), після чого смолу давали перемішуватися протягом ще 90 хв при 50°C

(VI) Колбі разом з її вмістом давали охолонути до кімнатної температури, після чого заряджену смолу відфільтровували з розчину та тричі промивали відповідно до стадії (II)

(VII) Після цього заряджену смолу, одержану на стадії (VI), зберігали в оцтовокислотному розчині до використання в робочому шарі смоли

Після висушування до постійної маси смола, як було встановлено, містила 7,4 мас % срібла

Порівняльне випробування 1 в суміші вода/оцтова кислота

(I) Зважували 100мл змоченої водою смоли AMBERLITE IR 120 в протонній формі і після цього вміщували в конічну колбу, яка містила 100мл деіонізованої води, і давали перемішуватися при кімнатній температурі протягом 3 хв

(II) Після цього смолу відфільтровували, додавали додатково 100мл деіонізованої води і давали перемішуватися при кімнатній температурі протягом 3 хв

(III) Стадію (II) повторювали

(IV) Далі смолу вміщували в конічну колбу з 80мл деіонізованої води. В смолу додавали 7,6г оксиду срібла (I), а після цього залишали перемішуватися при кімнатній температурі протягом 5 хв

(V) В суміш, що містила смолу, додавали 100мл оцтової кислоти і з перемішуванням витримували при 50°C протягом 90 хв

(VI) Колбі разом з її вмістом давали охолонути до кімнатної температури, після чого заряджену смолу відфільтровували з розчину і тричі промивали відповідно до стадії (II)

(VII) Після цього заряджену смолу, одержану

на стадії (V), ретельно промивали оцтовою кислотою перед використанням в робочому шарі смоли

Після висушування до постійної маси смола, як було встановлено, містила 12,7 мас % срібла

Цей приклад не відповідає даному винаходу, оскільки смолу заряджали сріблом в набряклому стані

Б Вилучення йодидів

Порівняльне випробування 2

Відповідно до стандартної схеми вилучення забруднень 50мл смоли, одержаної в ході проведення порівняльного випробування 1, вкладали у вигляді шару, через який з середньогодинною швидкістю подачі рідини, дорівнюючої 10, при робочій температурі 100°C пропускали оцтову кислоту, що містила гексилйодид в концентрації 200част /млрд

По закінченні 94 год роботи одержувана кислота містила 37част /млрд гексилйодиду

Приклад 2

Повторювали експеримент, який проводили в порівняльному випробуванні 2, за винятком того, що в процесі вилучення забруднень використовували смолу, одержану в прикладі 1

Було встановлено, що здатність цієї смоли вилучати йодиди була значно більш високою, ніж зазначена в описанні порівняльного випробування 2 По закінченні 288 год одержувана кислота містила не більше 2част /млрд гексилйодиду Вмісту гексилйодиду в одержуваній кислоті, який перевищував 37част /млрд, досягали тільки по закінченні

закінченні 580 5 год роботи

Даний приклад показує, що стиснена смола AMBERLITE IR 120, заряджена сріблом в оцтово-кислотному розчині, має більш високу здатність вилучати йодиди, ніж смола, підготовлена в суміші оцтова кислота/вода

Порівняльне випробування 3

Повторювали порівняльне випробування 1, за винятком того, що замість AMBERLITE IR 120 використовували смолу AMBERLITE IR 118, в яку вводили 20 9 мас % Ag Одержану заряджену Ag смолу досліджували на здатність вилучати гексилйодид з використанням сировини, що містила 20част /млн гексилйодиду По закінченні 3 год вміст гексилйодиду був знижений з 20част /млн до 729част /млрд

Приклад 3

Повторювали процес уведення срібла, описаний в прикладі 1, за винятком того, що замість AMBERLITE IR 120 використали смолу AMBERLITE IR 118, в яку вводили 7 0 мас % Ag Одержану заряджену Ag смолу випробували на здатність вилучати гексилйодид з використанням сировини, що містила 20част /млн гексилйодиду По закінченні 141 год вміст гексилйодиду був знижений з 20част /млн до 497част /млрд

Даний приклад свідчить, що стиснена смола AMBERLITE IR 118, заряджена сріблом в оцтово-кислотному розчині, має більш високу здатність вилучати йодиди, ніж смола, одержана в суміші оцтова кислота/вода