



УКРАЇНА

(19) UA (11) 91113 (13) C2
(51) МПК (2009)
C07C 51/12 (2006.01)
C07C 53/08 (2006.01)
B01J 23/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

1

(21) а200810371
(22) 10.01.2007
(24) 25.06.2010
(86) PCT/GB2007/000054, 10.01.2007
(31) 0601865.9
(32) 30.01.2006
(33) GB
(46) 25.06.2010, Бюл.№ 12, 2010 р.
(72) МІЛЛЕР ЕНДРЮ ДЖОН, GB, ПЕЙН МАРК ДЖОН, GB
(73) БП КЕМІКАЛЗ ЛІМІТЕД, GB
(56) EP 0749948 A1, 27.12.1996
GB 2327420 A, 27.01.1999
(57) 1. Спосіб одержання оцтової кислоти карбонілуванням метанолу і/або його реакційноздатної похідної монооксидом вуглецю в щонайменше одній зоні реакції карбонілування, що містить рідку реакційну композицію, що включає іридієвий каталізатор карбонілування, метилйодидний співкаталізатор, воду в обмеженій концентрації, оцтову кислоту, метилацетат і як промотори індій і реній.
2. Спосіб за п. 1, в якому рідка реакційна композиція містить індійовий промотор і ренієвий промотор при молярному співвідношенні промотору до іридію (від більше 0 до 15):1.
3. Спосіб за п. 1, в якому молярне співвідношення іридію:індію:ренію знаходиться в інтервалі 1:(від 2 до 10):(від 2 до 10).
4. Спосіб за п. 3, в якому молярне співвідношення іридію:індію:ренію знаходиться в інтервалі 1:(від 2 до 5):(від 2 до 5).

2

5. Спосіб за одним з пп. 1-4, в якому концентрація кожного промотору в рідкій реакційній композиції складає менше 8000 част./млн.
6. Спосіб за одним з пп. 1-5, в якому концентрація іридію в рідкій реакційній композиції знаходиться в інтервалі від 100 до 6000 част./млн.
7. Спосіб за одним з пп. 1-6, в якому рідка реакційна композиція містить воду в концентрації в інтервалі від 0,1 до 20 мас.%.
8. Спосіб за п. 7, в якому концентрація води знаходиться в інтервалі від 1 до 15 мас.%.
9. Спосіб за п. 8, в якому концентрація води знаходиться в інтервалі від 1 до 10 мас.%.
10. Спосіб за одним з пп. 1-9, в якому рідка реакційна композиція містить метилацетат в концентрації в інтервалі від 1 до 70 мас.%.
11. Спосіб за одним з пп. 1-10, в якому рідка реакційна композиція містить метилйодид в концентрації в інтервалі від 1 до 20 мас.%.
12. Спосіб за одним з пп. 1-11, в якому реакцію карбонілування проводять під загальним манометричним тиском в інтервалі від 1 до 20 МПа.
13. Спосіб за одним з пп. 1-12, в якому реакцію карбонілування проводять при температурі в інтервалі від 150 до 220 °C.
14. Спосіб за одним з пп. 1-13, в якому реакцію карбонілування проводять в єдиній зоні реакції карбонілування.
15. Спосіб за одним з пп. 1-13, в якому реакцію карбонілування проводять в щонайменше двох зонах реакції карбонілування.
16. Спосіб за одним з пп. 1-15, який здійснюють у вигляді безперервного процесу.

Дійсний винахід відноситься до способу одержання оцтової кислоти, зокрема до способу одержання оцтової кислоти карбонілуванням метанолу і/або його реакційноздатної похідної у присутності промотованого іридієвого каталізатору.

Одержання оцтової кислоти карбонілуванням метанолу у присутності іридієвого каталізатору і промотору, такого як рутенієвий, описано, напри-

клад, в EP-A-0752406, EP-A-0849248, EP-A-0849249 і EP-A-1002785.

У EP-A 0643034 описаний спосіб карбонілування метанолу і/або його реакційноздатної похідної у присутності оцтової кислоти, іридієвого каталізатору, метилйодиду, води в щонайменше обмеженій концентрації, метилацетату і промотору, вибраного з рутенію і осмію.

(19) UA (11) 91113 (13) C2

У ЕР-А 0749948 описаний спосіб карбонілування аліфатичного спирту, такого як метанол, і/або його реакційноздатної похідної з одержанням відповідної карбонової кислоти і/або складного ефіру у присутності іридієвого каталізатору, алкілгалогеніду, води і щонайменше одного промотору, вибраного з кадмію, ртуті, цинку, галію, індію і вольфраму, необов'язково з співпромотором, вибраним з рутенію, осмію і ренію.

В процесі карбонілування із застосуванням іридієвого каталізатору, промотованого рутенієм, було встановлено, що чим вище концентрація промотору, тим вище швидкість реакції. Проте було також встановлено, що в певних умовах може відбуватися випадання каталітичної системи в осад.

Таким чином, зберігається потреба в розробці способу каталізованого іридієм промотованого карбонілування, в якому вищезазначені недоліки зменшені.

Виконання дійсного винаходу дозволяє вирішити вищезгадану технічну проблему використанням промотованої не рутенієм іридієвої каталітичної системи, яка включає іридій, індію і реній.

Відповідно, об'єктом дійсного винаходу є спосіб одержання оцтової кислоти карбонілуванням метанолу і/або його реакційноздатної похідної монооксидом вуглецю в щонайменше одній реакційній зоні карбонілування, що містить рідку реакційну композицію, що включає іридієвий каталізатор карбонілування, метилйодидний співкаталізатор, воду в обмеженій концентрації, оцтову кислоту, метилацетат і як промотори індію і реній.

Було встановлено, що завдяки використанню промотованої індієм і ренієм іридієвої каталітичної системи усувається потреба в рутенієвому промоторі при одночасному збереженні швидкості карбонілування. Крім того, існують екологічні переваги, пов'язані з пропонованою каталітичною системою, оскільки вона володіє нижчою токсичністю в порівнянні з промотованою рутенієм іридієвою каталітичною системою.

У способі за дійсним винаходом прийнятні реакційноздатні похідні метанолу включають метилацетат, диметиловий ефір і метилйодид. Як реагенти в способі за дійсним винаходом можна використовувати суміш метанолу і його реакційноздатних похідних. Як співреагент для простих ефірних або складноефірних реагентів потрібна вода. У переважному варіанті як реагенти використовують метанол і/або метилацетат.

Унаслідок реакції з отримуваною карбоною кислотою або розчинником щонайменше деяка кількість метанолу і/або його реакційноздатної похідної зазвичай перетворюється і, отже, міститься в рідкій реакційній композиції у вигляді метилацетату. У переважному варіанті концентрація метилацетату в рідкій реакційній композиції знаходиться в інтервалі від 1 до 70мас.%, переважніше від 2 до 50мас.%, найпреважніше від 3 до 35мас.%.

У рідких реакційних композиціях *in situ* може утворюватися вода, наприклад унаслідок реакції естерифікації між метанольним реагентом і отримуваною оцтовою кислотою. Воду можна вводити

в реакційну зону карбонілування спільно або окремо від інших компонентів рідкої реакційної композиції. Воду можна відділяти від інших компонентів рідкої реакційної композиції, що відводиться з реакційної зони, і можна повертати в процес в регульованих кількостях для того, щоб підтримати в рідкій реакційній композиції необхідну концентрацію води. У переважному варіанті концентрація води в рідкій реакційній композиції знаходиться в інтервалі від 0,1 до 20мас.%, переважніше від 1 до 15мас.% і проте ще переважніше від 1 до 10мас.%.

У переважному варіанті концентрація метилйодидного співкаталізатору в рідкій реакційній композиції знаходиться в інтервалі від 1 до 20мас.%, переважно від 2 до 16мас.%.

Іридієвий каталізатор в рідкій реакційній композиції може включати будь-яку іридійвмісну сполуку, яка розчинна в цій рідкій реакційній композиції. Іридієвий каталізатор можна додавати в рідку реакційну композицію в будь-якій прийнятній формі, в якій він розчиняється в рідкій реакційній композиції або здатний перетворюватися на розчинну форму. У переважному варіанті іридій можна використовувати у вигляді вільної від хлориду сполуки, такої як ацетати, які розчинні в одному або декількох компонентах рідкої реакційної композиції, наприклад у воді і/або оцтовій кислоті, і, таким чином, можна вводити в реакцію у вигляді розчинів в них. Приклади прийнятних іридійвмісних сполук, які можна додавати в рідку реакційну композицію, включають IrCl_3 , IrI_3 , IrBr_3 , $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_4\text{I}_2]^+\text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2]^+\text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^+\text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CH}_3)_3\text{I}_3(\text{CO})_2]^+\text{H}^+$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{IrCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{IrBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ir}_3(\text{CO})_{12}$, металічний іридій, Ir_2O_3 , IrO_2 , $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$, $\text{Ir}(\text{acac})_3$, ацетат іридію, $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{OAc}]$ і гексахлоріридієву кислоту $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$, переважно вільні від хлориду комплекси іридію, такі як ацетати, оксалати і ацетоацетати.

Преважна концентрація іридієвого каталізатору в рідкій реакційній композиції знаходиться в інтервалі від 100 до 6000мас.част./млн. іридію.

Рідка реакційна композиція додатково включає індієвий і ренієвий промотори. Промотори можна додавати в рідку реакційну композицію для реакції карбонілування в будь-якій прийнятній формі, в якій вони розчиняються в рідкій реакційній композиції або здатні перетворюватися на розчинну форму.

Приклади прийнятних індієвмісних сполук, які можуть бути використані, включають ацетилацетонат індію, ацетат індію, InCl_3 , InBr_3 , InI_3 , InI , $\text{In}(\text{OH})_3$.

До прикладів придатних ренієвмісних сполук, які можуть бути використані як джерела промотору, відносяться $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}$, $\text{ReCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{I}]_2$, $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{I}_2]^+\text{H}^+$ і $\text{ReCl}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$.

У переважному варіанті кожен промотор міститься в ефективній кількості, аж до межі його розчинності в рідкій реакційній композиції і/або будь-яких рідких технологічних потоках, що повертаються із стадії виділення оцтової кислоти в реактор для карбонілування. Доцільний вміст кожного

промотору в рідких реакційних композиціях такий, що молярне співвідношення між промотором та іридієм складає [від більше 0 до 15]:1, зокрема в інтервалі [від 2 до 10]:1, наприклад [від 2 до 5]:1. Прийнятна концентрація кожного промотору складає менше 8000 част./млн.

У доцільному варіанті молярне співвідношення іридію/індію/ренію може знаходитися в інтервалі 1:[від більше 0 до 15]:[від більше 0 до 15], зокрема 1:[від 2 до 10]:[від 2 до 10], наприклад 1:[від 2 до 5]:[від 2 до 5].

У переважному варіанті іридій-, індій- і реній-місні сполуки вільні від домішок, які створюють або утворюють *in situ* іоногенні йодиди, які здатні інгібувати реакцію, наприклад солі лужних або лужно-земельних металів, або інших металів.

У рідкій реакційній композиції слід підтримувати мінімальну концентрацію іоногенних забруднюючих домішок, таких як, наприклад, (а) кородуючі метали, зокрема нікель, залізо і хром, і (б) фосфіни, азотовмісні сполуки або ліганди, які здатні до кватернізації *in situ*, оскільки вони загалом роблять небажаний вплив на протікання реакції унаслідок утворення в рідкій реакційній композиції іонів Γ , які надають негативну дію на швидкість реакції. Деякі кородуючі металічні домішки, наприклад такі, як молібден, виявляються, як було встановлено, менш чутливими до виділення іонів Γ . Вміст кородуючих металів, які роблять негативний вплив на швидкість протікання реакції, можна звести до мінімального використання прийнятних стійких до корозії конструкційних матеріалів. Подібним же чином слід підтримувати мінімальну концентрацію таких домішок, як йодиди лужних металів, наприклад йодиду літію. Концентрацію кородуючих металів та інших іоногенних домішок можна зменшувати з використанням шару іонообмінних смол, прийнятних для обробки реакційної суміші, або, що переважно, потоку з каталізатором, що повертається в процес. У переважному варіанті вміст іоногенних домішок підтримують на рівні нижче за концентрацію, при якій вони володіли б можливістю виділення в рідкій реакційній композиції менше 500 част./млн. Γ , переважно менше 250 част./млн.

Монооксид вуглецю як реагент для реакцій карбонілування може бути практично чистим або може включати інертні домішки, такі, як діоксид вуглецю, метан, азот, благородні гази, вода і парафінові C_1 - C_4 вуглеводні. У переважному варіанті концентрацію водню, що міститься в монооксиді вуглецю і утворюється *in situ* під час реакції конверсії водяного газу, підтримують на низькому рівні; наприклад, його парціальний тиск складає менше 1 бар, оскільки його присутність може привести до утворення продуктів гідрогенізації. Прийнятний парціальний тиск монооксиду вуглецю знаходиться в інтервалі від 1 до 70 бар, переважно від 1 до 35 бар, а переважніше від 1 до 15 бар.

Сукупний манометричний тиск реакції карбонілування в доцільному варіанті знаходиться в інтервалі від 1,0 до 20,0 МПа (від 10 до 200 бар), переважно від 1,0 до 10,0 МПа (від 10 до 100 бар), переважніше від 1,5 до 5,0 МПа (від 15 до 50 бар). Переважна температура реакції карбонілування знаходиться в інтервалі від 150 до 220°C.

Спосіб за дійсним винаходом можна здійснювати у вигляді періодичного або безперервного процесу, переважно у вигляді безперервного процесу.

Отримувану карбонову кислоту можна виділяти із зони реакції карбонілування відведенням рідкої реакційної композиції і відділенням отримуваної оцтової кислоти шляхом здійснення однієї або декількох стадій однократного рівноважного випарювання і/або фракційної перегонки від інших компонентів рідкої реакційної композиції, таких як іридієвий каталізатор, індієвий і ренієвий промотори, метилйодид, вода і невитрачені реагенти, які можуть бути повернені в зону реакції карбонілування для того, щоб зберегти їх концентрації в рідкій реакційній композиції.

Спосіб за дійсним винаходом може бути здійснений в єдиній реакційній зоні або він може бути здійснений в двох або більшому числі реакційних зон. Коли використовують дві або більше число реакційних зон, рідка реакційна композиція і реакційні умови в цих реакційних зонах можуть бути однаковими або різними.

Дійсний винахід далі проілюстрований лише як приклад з посиланням на наступні приклади.

Загальний метод проведення реакції

Всі експерименти здійснювали в цирконієвому автоклаві ємністю 300 см³, обладнаному мішалкою і пристосуванням для інжекції рідини. Автоклав випробовували манометричним тиском азоту мінімум 30 бар, а потім три рази продували монооксидом вуглецю під манометричним тиском до 3 бар. У автоклав завантажували вихідний матеріал, що включав метилацетат, оцтову кислоту, метилйодид, воду і промотор, і на додаток до вихідного матеріалу вводили невелику кількість монооксиду вуглецю. У баластну ємність вводили монооксид вуглецю під надлишковим тиском.

Автоклав нагрівали з перемішуванням (1500 об./хв.) до 190°C. Систему для інжекції каталізатору заповнювали розчином ацетату іридію (приблизно 5 мас.% іридію, 26% води, 62,7% оцтової кислоти) і оцтової кислоти і вміст інжектували під тиском монооксиду вуглецю з доведенням манометричного тиску в автоклаві до 28 бар.

За швидкістю реакції стежили за падінням тиску монооксиду вуглецю, що подається з баластної ємності. Під час проведення всієї реакції в автоклаві підтримували постійні температуру 190°C і манометричний тиск 28 бар. Після припинення поглинання монооксиду вуглецю з баластної ємності автоклав відділяли від засобу подачі газу і охолоджували. Після охолодження відбирали пробу газу для аналізу і автоклав вентильовали. Рідкі компоненти витягували і аналізували на рідкі побічні продукти за відомими методами газової хроматографії, що зарекомендували себе. Виявлені компоненти визначали кількісно інтеграцією піків цих компонентів відносно зовнішнього еталону і виражали в масових частинах на мільйон (част./млн.). Основним продуктом, що отримується в кожному з експериментів з процесом карбонілування, була оцтова кислота.

Швидкість поглинання газу в деякій точці під час реакції використовували для розрахунку швид-

кості карбонілування у вигляді числа моль витраченого реагенту на літр холодної дегазованої композиції в реакторі за годину (моль/л/год.) при конкретному складі композиції в реакторі (вся композиція в реакторі в перерахунку на об'єм холодної дегазованого матеріалу).

Концентрацію метилацетату під час проведення реакції розраховували за вихідним складом, передбачаючи, що на кожен моль монооксиду вуглецю, який був витрачений, витрачали один моль метилацетату. Жодної поправки на органічні компоненти у вільному просторі над рідиною в автоклаві не робили. Газовою хроматографією проводили аналіз газоподібних побічних продуктів, а результати розраховували у вигляді селективності у % у перерахунку на використання метилацетату для метану і використання CO для CO₂.

Приклади

Експеримент А

Базовий експеримент проводили із застосуванням автоклаву, в який завантажували розчин ацетату іридію і розчин ацетату рутенію (5% рутенію, 18% води і 72% оцтової кислоти). Кількості компонентів, завантажених в автоклав, представлені в приведеній нижче таблиці 1. Швидкість реакції для розрахункової реакційної композиції, що включала 12% метилацетату, представлена в таблиці 1.

Експеримент Б

Експеримент А повторювали, за винятком того, що замість рутенієвого розчину в автоклав завантажували розчин ацетату індію. Кількості, завантажені в автоклав, приведені в таблиці 1, а результати цього експерименту приведені в таблиці 2.

Експеримент В

Експеримент А повторювали, за винятком того, що замість рутенієвого розчину в автоклав завантажували розчин диренійдекакарбонілу. Кількості, завантажені в автоклав, приведені в таблиці 1, а результати цього експерименту приведені в таблиці 2.

Приклади 1 і 2

Експеримент А повторювали, за винятком того, що замість рутенієвого розчину в автоклав завантажували розчин ацетату індію і розчин диренійдекакарбонілу.

Кількості, завантажені в автоклав, приведені в таблиці 1, а результати цього експерименту приведені в таблиці 2.

Результати в таблиці 2 показують, що поєднання індію і рутенію протікає процес карбонілування метанолу, каталізованого іридієм, без зменшення швидкості карбонілування.

Таблиця 1

Вміст автоклаву

Експеримент	Каталітична система (молярне співвідношення)	Ацетат Ir (г)	Ацетат Ru (г)	Ацетат In (г)	Диреній-декакарбоніл (г)	Метил-ацетат (г)	Вода (г)	Метил-йодид (г)	Оцтова кислота (г)
Експеримент А	Ir/Ru (1:2)	6,6	6,87	0	0	48,0	12,64	13,33	65,28
Експеримент Б	Ir/In (1:2)	6,6	0	1,02	0	48,0	13,8	14,81	64,7
Експеримент В	Ir/Re (1:2)	6,6	0	0	1,14	48,0	13,8	15,78	64,7
Приклад 1	Ir/In/Re (1:3:3)	6,6	0	1,53	1,70	48,0	13,	19,21	60,65
Приклад 2	Ir/In/Re (1:2:2)	6,6	0	1,01	1,14	48,0	13,	17,77	52,7

Таблиця 2

Дані швидкості і про побічні продукти

Експеримент	Швидкість при 12мас.% MeOAc моль/л/год.	Пропіонова кислота (част./млн.)	Селективність у відношенні метану %	Селективність у відношенні CO ₂ %
Експеримент А	19	400	1,5	1,0
Експеримент Б	14,8	640	1,5	2,4
Експеримент В	10,0	420	0,6	1,3
Приклад 1	19	550	2,3	1,0
Приклад 2	18,5	560	1,0	1,8