



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 88664

(13) C2

(51) МПК

C07C 51/12 (2006.01)

C07C 53/08 (2006.01)

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

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ПРОДУКТІВ КАРБОНІЛЮВАННЯ

1

(21) а200707746

(22) 17.11.2005

(24) 10.11.2009

(86) PCT/GB2005/004452, 17.11.2005

(31) 0427021.1

(32) 09.12.2004

(33) GB

(46) 10.11.2009, Бюл.№ 21, 2009 р.

(72) ЕЛЛІС БРАЙАН, GB

(73) БП КЕМІКАЛЗ ЛІМІТЕД, GB

(56) US, 6521783, B1, 18.02.2003

(57) 1. Спосіб карбонілювання з одержанням продукту карбонілювання шляхом взаємодії монооксиду вуглецю із сировиною, яка містить спирт і/або його реакційноздатну похідну, у паровій фазі з використанням як гетерогенного катализатора гетерополікіслоти, яку піддають іонному обміну з одним або більшою кількістю металів, вибраних із групи, що містить родій, іридій, мідь і паладій, і металом групи ІА, вибраним із групи, що містить літій, натрій, калій та рубідій.

2. Спосіб за п. 1, у якому метал групи ІА вибраний із групи, що містить літій і рубідій.

3. Спосіб за п. 2, у якому метал групи ІА являє собою рубідій.

4. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому катализатор - гетерополікіслота описана формулою $H_3M_{12}XO_{40}$, де М означає вольфрам, молібден, хром, ванадій, тантал або ніобій і Х означає фосфор або кремній.

5. Спосіб за п. 4, у якому М означає вольфрам або молібден і Х означає фосфор або кремній.

6. Спосіб за п. 4, у якому гетерополікіслота вибрана із групи, що містить 12-вольфрамофосфорну кислоту $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$, 12-молібдофосфорну кислоту $H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$, 12-вольфрамокремнієву кислоту $H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$ і 12-молібдокремнієву кислоту $H_4[SiMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$, де х - кількість молекул води.

7. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому повна кількість атомів металів, які включені в гетерополікіслоту або піддані іонному обміну з нею, є такою, що гетерополікіслота містить не менш ніж 0,5 протона.

8. Спосіб, у якому катализатор - гетерополікіслота нанесений на інертну підкладку.

2

9. Спосіб за п. 8, у якому підкладкою є оксидна або неоксидна підкладка.

10. Спосіб за п. 8 або 9, у якому гетерополікіслота присутня в кількості, що становить 20-80 мас. % у перерахунку на повну масу гетерополікіслоти та підкладки.

11. Спосіб за п. 10, у якому гетерополікіслота присутня в кількості, що становить 30-70 мас. %.

12. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому спирт являє собою аліфатичний спирт C_1 - C_{12} .

13. Спосіб за п. 12, у якому спирт являє собою аліфатичний спирт C_1 - C_6 .

14. Спосіб за п. 13, у якому спирт вибраний із групи, яка включає метанол, етанол, пропанол, ізопропанол, бутаноли, пентаноли та гексаноли.

15. Спосіб за п. 14, у якому спирт являє собою метанол.

16. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому реакційноздатна похідна спирту являє собою один або більше діалкілових простих ефірів, складних ефірів і алкілгалогенідів.

17. Спосіб за п. 1, у якому використовують реакційноздатну похідну метанолу та у якому зазначена реакційноздатна похідна являє собою принаймні одну з наступних: метилацетат, диметиловий ефір і метилйодид.

18. Спосіб за п. 1, у якому сировина містить метанол і метилацетат.

19. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому годинна об'ємна швидкість газу (ГОШГ) знаходиться в діапазоні від 100 до 10000 год.⁻¹.

20. Спосіб за п. 19, у якому ГОШГ знаходиться в діапазоні від 500 до 5000 год.⁻¹.

21. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому спосіб здійснюють при тиску, що знаходиться в діапазоні від 1 до 100 бар надлишкового тиску.

22. Спосіб за п. 21, у якому тиск знаходиться в діапазоні від 1 до 20 бар надлишкового тиску.

23. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому спосіб здійснюють при температурі, що знаходиться в діапазоні від 100 до 300°C.

24. Спосіб за п. 23, у якому температура знаходиться в діапазоні від 150 до 250°C.

(13) C2

(11) 88664

(19) UA

25. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому продуктом карбонілювання є карбонова кислота і/або ефір карбонової кислоти.

26. Спосіб за п. 25, у якому карбоною кислотою є оцтова кислота й ефіром карбонової кислоти є метилацетат.

27. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, у якому спосіб здійснюють у вигляді безперервного або періодичного способу.

28. Спосіб за п. 27, у якому спосіб являє собою безперервний спосіб.

29. Спосіб за п. 1, у якому продуктом карбонілювання є оцтова кислота і/або метилацетат, сировина містить метанол і/або метилацетат і каталізатором є вольфрамофосфорна гетерополікислота на підкладці, яка піддана іонному обміну з родієм і металом групи IA, вибраним із групи, що містить літій і рубідій, або в яку включені ці метали.

Даний винахід в цілому стосується одержання продукту карбонілювання шляхом карбонілювання спирту і/або його реакційноздатної похідної та, зокрема, одержання продукту карбонілювання шляхом карбонілювання спирту і/або його реакційноздатної похідної в паровій фазі в присутності гетерополікислоти як гетерогенного каталізатор карбонілювання.

Оцтову кислоту можна одержати шляхом карбонілювання метанолу, яке каталізується родієм та промотується йодом в гомогенному рідинофазовому реакційному середовищі, як це описано, наприклад, в US 3769329. Рідинофазове карбонілювання метанолу, яке каталізується родієм та промотується йодом є добре відомою технологією, яка використовується в промисловому масштабі. Також встановлена бажаність використання гетерогенних каталізаторів карбонілювання для покращення відділення продукту від каталізатора.

Гетерогенні каталізатори карбонілювання і їх застосування описані в цілому ряді патентів, включаючи, наприклад, WO 98/57918, EP 0885870 A1 та EP 0353722 A2.

В WO 98/57918 описаний спосіб одержання карбонової кислоти шляхом карбонілювання спирту і/або його реакційноздатної похідної в рідкій фазі над гетерогенним каталізатором карбонілювання, який включає сполуки благородного металу групи VIII на полімерній смолі, яка містить функціональні групи, вибрані із числа азотовмісних гетероциклічних груп. Для зменшення вилугування активних каталітичних сполук з матеріалу підкладки під час карбонілювання в реакційну суміш додають водень.

В EP 0885870 A1 описаний спосіб одержання карбонової кислоти і/або ангідридів карбонових кислот, який включає взаємодію спирту і/або ефіру карбонової кислоти, необов'язково води, першого гідрокарбілгалогеніду і/або гідрокарбільного простого ефіру та другого гідрокарбілгалогеніду як промотора з монооксидом вуглецю в присутності каталізатора, який включає сполуки металу групи VIII на підкладці зі смоли, яка містить імідазол. Спосіб можна здійснювати в рідкій або паровій фазі.

В EP 0353722 A2 описаний спосіб карбонілювання в паровій фазі одного або більшої кількості спиртів, простих ефірів або простих гідроксоефірів у складні ефіри та необов'язково в карбонові кислоти над твердофазовим каталізатором, який включає поліоксометалатний аніон, у якому мета-

лом є принаймні один метал, вибраний із групи V та VI періодичної системи, такий як Mo, W, V, Nb, Cr і Ta, що утворив комплекс принаймні з одним катіоном елемента групи VIIIA, такого як Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd і Pt.

В US 6127432 описані способи перетворення сировини, яка включає монооксид вуглецю та водень, у потік продукту, який включає принаймні один складний ефір, кислоту, ангідрид кислоти і їх суміші. В US 6127432 також описаний спосіб перетворення спирту, простого ефіру і/або простого гідроксоефіру в оксигеновані продукти, такі як складні ефіри, кислоти, ангідриди кислот і їх суміші, який можна проводити в паровій фазі над гетерогенним каталізатором карбонілювання спирту, вибраного із групи, яка включає тверду суперкислоту, глину, цеоліт і молекулярне сито. Каталізатор карбонілювання спирту включає гетерополікіслоту, яка містить поліоксометалатний аніон, у якому метал або суміш металів, вибрані із числа металів груп 4, 5, 6 і 7, утворює комплекс із катіоном металу групи 7, 8, 9 10 і/або 11, такого як Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd і Pt. Краща гетерополікислота має вигляд $MW_{12}PO_{40}$, де M означає Ir, Ru, Rh, Pd і їх комбінації. В US 6127432 стверджують, що стабільність гетерогенного каталізатора карбонілювання спирту поліпшується, якщо при карбонілюванні використовувати водень або сировину, яка містить водень.

Відповідно до винаходу встановлено, що спосіб гетерогенного карбонілювання з використанням як каталізатора гетерополікислоти, яка піддана іонному обміну з однією або більшою кількістю металів, вибраних із групи, яка включає родій, іридій, мідь і паладій, або в яку включені ці метали, і промотору групи IA приводить до поліпшеного способу карбонілювання. Ступінь перетворення реагенту-спирту підвищується, що дозволяє використовувати меншу кількість каталізатора для одержання певної кількості продукту карбонілювання, а також знижує капітальні витрати та витрати на енергію при спорудженні та експлуатації реактора й споживання тепла.

Відповідно до цього даний винахід стосується способу карбонілювання, призначеного для одержання продукту карбонілювання шляхом взаємодії монооксиду вуглецю із сировиною, яка включає спирт і/або його реакційноздатну похідну, у паровій фазі з використанням як гетерогенного каталізатора гетерополікислоти, яка піддана іонному обміну з одним або більшою кількістю металів,

вибраних із групи, яка включає родій, іридій, мідь і паладій, і металом групи IA, вибраним із групи, яка включає літій, натрій, калій і рубідій, або в яку включені ці метали.

Гетерополікислоти добре відомі. Звичайно аніон гетерополікислоти включає 2-18 зв'язаних з атомами кисню атомів багатовалентних металів, які в даній галузі техніки називаються периферичними атомами. Ці периферичні атоми симетрично оточують одну або більшу кількість центральних атомів. Периферичними атомами звичайно є одна або більша кількість атомів молібдену, вольфраму, ванадію, ніобію, хрому або танталу, але ними можуть бути й атоми інших металів. Центральними атомами звичайно є атоми кремнію або фосфору, але ними можуть бути й будь-які з множини атомів груп I-VIII періодичної системи елементів. Вони включають, наприклад, іони двовалентної міді; іони двовалентних берилію, цинку, кобальту або нікелю; іони тривалентних бору, алюмінію, галію, заліза, церію, миш'яку, сурми, фосфору, вісмуту, хрому або родію; іони чотирьохвалентних кремнію, германію, олова, титану, цирконію, ванадію, сірки, телуру, марганцю, нікелю, платини, торію, гафнію, церію та іони інших рідкісноземельних елементів; іони п'ятивалентних фосфору, миш'яку, ванадію, сурми; іони шестивалентного телуру та іони семи-валентного йоду. Такі гетерополікислоти також відомі, як "поліоксоаніони", "поліоксометалати" і "кластери оксидів металів". Структури деяких добре відомих аніонів названі за прізвищами дослідників у даній галузі техніки, як, наприклад, структури, відомі, як структури Кеггіну, Уелса-Доусона та Андерсона-Еванса-Перлова. Гетерополікислоти можна представити формулою $H_3M_{12}XO_{40}$, у якій M означає вольфрам, молібден, хром, ванадій, тантал або ніобій і X означає фосфор або кремній.

Краще, якщо гетерополікислоти вибрані із групи, яка включає кремнієвольфрамові кислоти, кремніємолібденові кислоти, фосфовольфрамові кислоти, фосфомолібденові кислоти, такі як наступні гетерополікислоти:

12-вольфрамофосфорна	кислота
$H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$	
12-молібдофосфорна	кислота
$H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$	
12-вольфрамокремнієва	кислота
$H_4[Si_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$	
12-молібдокремнієва	кислота
$H_4[SiMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$	

Гетерополікислоти, призначені для застосування в способі, пропонованому в даному винаході, являють собою гетерополікислоту, яка піддана іонному обміну з однією або більшою кількістю металів, вибраних із групи, яка включає родій, іридій, мідь і паладій, і металом групи IA або в яку включені ці метали. Метал групи IA вибраний із групи, яка включає літій, натрій, калій і рубідій, бажано - рубідій.

Повна кількість атомів металів (тобто повна кількість атомів родію, міді, іридію і/або паладію та кількість атомів металів групи IA), які включені в гетерополікислоту або піддані іонному обміну з нею, може змінюватися залежно від гетерополікислоти, яка використовується. Однак краще, щоб

повна кількість атомів металів, включених у гетерополікислоту, була такою, щоб гетерополікислота зберегла певну кислотність, наприклад, зберегла не менш ніж 0,5 протону. Таким чином, якщо застосовується 12-вольфрамофосфорна кислота $H_3[PW_{12}O_{40}]$, то можна замінити на метали до 2,5 протонів, а якщо застосовується 12-вольфрамокремнієва кислота $H_4[Si_{12}O_{40}]$, то можна замінити на метали до 3,5 протонів.

Перед застосуванням як каталізатора гетерополікислоту піддають іонному обміну принаймні з одним металом, вибраним із групи, яка включає родій, іридій, мідь і паладій, і металом групи IA, або іншим способом включають у неї ці метали за відомими методиками. Типовим прикладом є наступний. В атмосфері азоту при кімнатній температурі ацетат родію (1г) розчиняли в 50мл метанолу та перемішували протягом 1год. Додавали $H_3W_{12}PO_{40}$ (13г) і цей розчин перемішували протягом 1год. До цього розчину додавали 5,9г діоксиду кремнію (ex Grace grade G57) і перемішували протягом 4 год. Потім метанол видаляли на роторному випарнику у вакуумі (330мбар) протягом 1год і потім у вакуумі 100мбар протягом 1год. Емпірична формула композиції має вигляд $Rh_xH_{3-x}W_{12}PO_{40}/SiO_2$.

Гетерополікислоту бажано наносити на інертну підкладку. Таку підкладку переважно можна вибрати із числа оксидних підкладок, таких як діоксид кремнію, діоксид кремнію/оксид алюмінію, цеоліти, глини, діатомові землі, оксид титану та оксид алюмінію. Інші неоксидні підкладки, які можна використовувати, включають карбід кремнію, органічні полімери, такі як зшиті полістироли, і вуглецеві матеріали. Бажано, щоб підкладка, така як кремнієвмісна підкладка, являла собою гранули, кульки, глобули, екструдати або пелети.

Якщо гетерополікислота нанесена на підкладку, то звичайно гетерополікислота міститься в кількості, що становить 20-80мас.% у перерахунку на повну масу гетерополікислоти з підкладкою, тобто гетерополікислота становить 20-80мас.% у перерахунку на повну масу гетерополікислоти та підкладки. Якщо гетерополікислота нанесена на підкладку, то переважно, якщо гетерополікислота міститься в кількості, що становить 30-70мас.% у перерахунку на повну масу гетерополікислоти з підкладкою.

Бажано, якщо спиртом є аліфатичний спирт, який містить від 1 до 12 атомів вуглецю, більш краще - від 1 до 6 атомів вуглецю, включаючи метанол, етанол, пропанол, ізопропанол, бутаноли, пентаноли та гексаноли. Кращим спиртом є метанол.

Реакційноздатні похідні спирту, які можна використовувати як альтернатива спирту або на додаток до нього, включають одну або більшу кількість діалкілових простих ефірів, складних ефірів спирту й алкілгалогенідів. Придатні реакційноздатні похідні метанолу, наприклад, включають метилацетат, диметиловий ефір і метилйодид. Також можна використовувати суміш спирту і його реакційноздатної похідної, наприклад, суміш метанолу з метилацетатом.

Продуктом карбонілювання є карбонова кислота і/або відповідний ефір карбонової кислоти. Таким чином, при використанні метанолу як спиртову сировину продукт карбонілювання включає оцтову кислоту і/або метилацетат. При карбонілюванні як побічний продукт етерифікації може утворюватися вода. Цю воду можна рециркулювати у реактор.

Монооксид вуглецю, який використовується як реагент, може бути в основному чистим або може містити домішки, такі як діоксид вуглецю, метан, азот, інертні гази та парафінові вуглеводні C₁-C₄.

Монооксид вуглецю (CO) може міститися в реакційній суміші при будь-якому придатному парціальному тиску, такому як парціальний тиск, що дорівнює не менш ніж 0,1 бар. Більш краще, якщо CO можна завантажувати в реактор у придатному молярному відношенні зі спиртовою сировиною (і/або реакційноздатним похідним), краще, якщо молярне відношення CO:спирт становить не менш ніж 1:1, таке як не менш ніж 5:1, і/або до 20:1, найкраще, якщо воно знаходиться в діапазоні від 5:1 до 15:1.

Спосіб запропонований у даному винаході, можна здійснювати при тиску, меншому атмосферного, але краще використовувати повний тиск, який знаходиться в діапазоні від 1 до 100 бар ман., краще - від 1 до 20 бар ман.

Спосіб краще здійснювати при температурі, що знаходиться в діапазоні від 100 до 300°C, практичне верхнє значення робочої температури залежить від термічної стабільності каталізатора. Крайню є температура в діапазоні від 150 до 250°C, найкраще - у діапазоні від 200 до 250°C.

Спосіб краще здійснювати шляхом введення реагентів у взаємодію з каталізатором при годинній об'ємній швидкості газу (ГОШГ), що знаходиться в діапазоні від 100 до 10000 год⁻¹, більш краще, якщо ГОШГ знаходиться в діапазоні від 500 до 5000 год⁻¹.

Спосіб можна здійснювати у вигляді періодичного або безперервного способу, бажано - у вигляді безперервного способу.

Даний винахід буде проілюстровано з посиланням на наступні приклади.

Приклади

Приготування каталізатора А

Каталізатор у вигляді заміщеної родієм гетерополікислоти приготували в такий спосіб. В атмосфері азоту при кімнатній температурі ацетат родію (Aldrich, FW=221,00, 1г) розчиняли в метанолі (50мл) при перемішуванні протягом 60хв. Після перемішування суміші, яка містить родій при перемішуванні протягом 1год додавали 12-вольфрамофосфорну кислоту (H₃[PW₁₂O₄₀]·xH₂O, Aldrich, FW 2280, 13г). Потім додавали 5,9г діоксиду кремнію (Grace, grade G57). Потім розчин перемішували протягом 4год. Через 4год колбу переносили в роторний випарник і метанол видаляли при зниженому тиску, який дорівнював 330мбар, протягом 1год і потім при тиску, який дорівнював 100мбар, протягом ще 60хв. Молярне відношення

Rh:гетерополікислота становило 1:1 і вміст гетерополікислоти становив 65,4мас.% у перерахунку на повну масу каталізатора та підкладки.

Емпірична формула каталізатора має вигляд Rh₁H₂W₁₂O₄₀ на діоксиді кремнію.

Приготування каталізатора 1

В атмосфері азоту при кімнатній температурі ацетат родію (Aldrich, FW=221,00, 0,5г) розчиняли в метанолі (50мл) при перемішуванні протягом 30хв. Після перемішування суміші, яка містить родій, при перемішуванні протягом 30хв додавали 0,23г ацетату літію. До цієї суміші при перемішуванні протягом 1год додавали 12-вольфрамофосфорну кислоту (H₃[PW₁₂O₄₀]·xH₂O, Aldrich, FW 2280, 13г). Потім додавали 5,9г діоксиду кремнію (Grace, grade G57). Потім розчин перемішували протягом 4год. Через 4год колбу переносили в роторний випарник і метанол видаляли при зниженому тиску, який дорівнював 330мбар, протягом 1год і потім при тиску, який дорівнював 100мбар, протягом ще 60хв. Молярне відношення Rh:гетерополікислота становило 0,5:1, молярне відношення Rh:Li становило 1:1 і вміст гетерополікислоти становив 67,1мас.% у перерахунку на повну масу каталізатора та підкладки.

Емпірична формула каталізатора має вигляд Rh_{0,5}Li_{0,5}H₂W₁₂O₄₀ на діоксиді кремнію.

Приготування каталізатора 2

Повторювали методику, описану для каталізатора 1, за тим виключенням, що замість ацетату літію використовували 0,22г ацетату калію. Емпірична формула каталізатора має вигляд Rh_{0,5}K_{0,5}H₂W₁₂O₄₀ на діоксиді кремнію.

Приготування каталізатора 3

Повторювали методику, описану для каталізатора 1, за тим виключенням, що замість ацетату літію використовували 0,33г ацетату рубідію. Емпірична формула каталізатора має вигляд Rh_{0,5}H₂W₁₂O₄₀ на діоксиді кремнію.

Методика дослідження каталізатора

5г Каталізатора поміщали в скляний реактор діаметром 1 дюйм, оснащений підтримуючою фритою, розташованою в середині трубки. Потім реактор над каталізатором заповнювали скляною ватою. Іншу частину верхньої секції реактора заповнювали карборундом для зменшення мертвого об'єму реактора.

У верхню частину реактора протягом 5хв подавали монооксид вуглецю при швидкості потоку, яка дорівнює 150мл/хв. Температуру підвищували до 230°C із кроком в 50°C, на кожному кроці витримуючи протягом 10 хв.

Систему витримували при цій температурі протягом 15хв до повного встановлення рівноваги й потім у верхню частину реактора за допомогою шприцевого насоса при швидкості 1,6мл/год подавали рідкий метанол.

Газовий потік, який виходить із реактора, аналізували за допомогою газового хроматографа, оснащеного колонкою Poragask QS і детектором за теплопровідністю.

Рідкі продукти збирали в охолоджувані скляні пастки, розбавляли за допомогою 1г ацетонітрилу й аналізували за допомогою рідинного хроматографа (колонка Carbowax 52).

Продуктами реакції були оцтова кислота та метилацетат.

Реакцію проводили при 230°C, тиску 1атм. і значенні ГОШГ=1850/год. Відношення кількості монооксиду вуглецю до кількості метанолу дорівнювало 9. Результати наведені нижче в таблиці 1.

Таблиця 1

Каталізатор	Конверсія метанолу (%)	Час до зниження активності перетворення на 20% (год)
A	26,1	6,1
1	49,7	7,8
2	27,5	8,0
3	52,6	9,1

Результати, наведені в таблиці 1, показують, що спосіб, пропонується у даному винаході, забезпечує підвищену конверсію реагенту-метанолу та збільшений термін використання каталізатора.