



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **90785** (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 ВІНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

1

(21) а200810370
(22) 10.01.2007
(24) 25.05.2010
(86) РСТ/GB2007/000056, 10.01.2007
(31) 0601863.4
(32) 30.01.2006
(33) GB
(46) 25.05.2010, Бюл.№ 10, 2010 р.
(72) МІЛЛЕР ЕНДРЮ ДЖОН, GB, СМІТ СТВІВЕН
ДЖЕЙМС, GB
(73) БП КЕМІКАЛЗ ЛІМІТЕД, GB
(56) EP 0749948 A1, 27.12.1996
WO 0114055 A1, 01.03.2001
(57) 1. Спосіб одержання оцтової кислоти карбоні-
луванням метанолу і/або його реакційноздатної
похідної монооксидом вуглецю в щонайменше
одній зоні реакції карбонілування, що містить рідку
реакційну композицію, що включає іридієвий ката-
лізатор карбонілування, метилйодидний співката-
лізатор, воду в обмеженій концентрації, оцтову
кислоту, метилацетат і як промотори - рутеній і
щонайменше один з ніобію і танталу.
2. Спосіб за п. 1, в якому рутенієвий промотор і
щонайменше один з ніобію і танталу кожен міс-
титься в рідкій реакційній композиції при молярно-
му співвідношенні промотору до іридію (від більше
0 до 15):1.
3. Спосіб за п. 1, в якому молярне співвідношення
іридію:рутенію:(ніобію або танталу) знаходиться в
інтервалі 1:(від 1 до 10):(від 1 до 10).
4. Спосіб за п. 3, в якому молярне співвідношення
іридію:рутенію:(ніобію або танталу) знаходиться в
інтервалі 1:(від 2 до 6):(від 2 до 6).

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 реакцій-
на композиція містить воду в концентрації в інтер-
валі від 0,1 до 20 мас. %.
8. Спосіб за п. 7, в якому концентрація води зна-
ходиться в інтервалі від 1 до 15 мас. %.
9. Спосіб за п. 8, в якому концентрація води зна-
ходиться в інтервалі від 1 до 10 мас. %.
10. Спосіб за одним з пп. 1-9, в якому рідка реак-
ційна композиція містить метилацетат в концент-
рації в інтервалі від 1 до 70 мас. %.
11. Спосіб за одним з пп. 1-10, в якому рідка реак-
ційна композиція містить метилйодид в концент-
рації в інтервалі від 1 до 20 мас. %.
12. Спосіб за одним з пп. 1-11, в якому реакцію
карбонілування проводять під загальним маноме-
тричним тиском в інтервалі від 1 до 20 МПа.
13. Спосіб за одним з пп. 1-12, в якому реакцію
карбонілування проводять при температурі в інте-
рвалі від 150 до 220 °С.
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 одер-
жання оцтової кислоти, зокрема до способу одер-
жання 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 карбонілу-
вання метанолу і/або його реакційноздатної похід-
ної у присутності оцтової кислоти, іридієвого ката-
лізатору, метилйодиду, води в щонайменше
обмеженій концентрації, метилацетату і промото-
ру, вибраного з рутенію і осмію.

(19) **UA** (11) **90785** (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.

Технічна проблема, яку необхідно вирішити, полягає в розробці вдосконаленого способу карбонілування з одержанням оцтової кислоти. Було встановлено, що використанням ніобію під час проведення процесу карбонілування при одержанні оцтової кислоти, каталізованого іридієм, зменшують кількості рідких і газоподібних побічних продуктів і, отже, підвищують селективність відносно цільової оцтової кислоти при одночасному збереженні швидкості реакції.

Відповідно, об'єктом дійсного винаходу є 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 рутеній і щонайменше один з ніобію і танталу.

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 , $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_4\text{I}]^+\text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]^+\text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^+\text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CH}_3)_3(\text{CO})_2]^+\text{H}^+$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{IrCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{IrBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ir}_3(\text{CO})_{12}$, 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 гексахлороіридієву кислоту $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$, переважно вільні від хлориду комплекси іридію, такі як ацетати, оксалати і ацетоацетати.

Переважна концентрація іридієвого каталізатору в рідкій реакційній композиції знаходиться в інтервалі від 100 до 6000 мас.част./млн. іридію. Рідка реакційна композиція додатково включає рутеній і щонайменше один з ніобієвого і танталового промоторів. 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 рутенійвмісних сполук, які можуть бути використані як джерела промотору, включають хлорид рутенію(III), тригідрат хлориду рутенію(III), хлорид рутенію(IV), бромід рутенію(III), металічний рутеній, оксиди рутенію, форміат рутенію(III), $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_3]^+\text{H}^+$, $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{I}_2]_n$, $[\text{Ru}(\text{CO})_4\text{I}_2]$, $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_2]_2$, тетра(ацето)хлоррутеній(II, III), ацетат рутенію(III), пропіонат рутенію(III), бутират рутенію(III), пентакарбоніл рутенію, трирутенійдодекакарбоніл і змішані галокарбоніли рутенію, такі як димер дихлоротрикарбонілрутенію(II), димер дибромотрикарбонілрутенію(II) та інші рутенійорганічні комплекси, такі як тетрахлоробіс-(4-цимен) дирутеній(II), тетрахлоробіс-(бензол) дирутеній(II), полімер дихлоро(циклоокта-1,5-дієн) рутенію(II) і трис-(ацетилацетонат) рутенію(III).

Приклади прийнятних ніобійвмісних сполук, які можна використовувати, включають хлорид ніобію(V), йодид ніобію(V) і бромід ніобію(V).

Приклади прийнятних танталвмісних сполук, які можна використовувати, включають хлорид танталу(V), йодид танталу(V) і бромід танталу(V).

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 реак-

тор 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 1 до 10]:1, наприклад [від 2 до 6]:1. У доцільному варіанті кожен промотор міститься в рідкій реакційній композиції в концентрації менше 8000 част./млн.

У доцільному варіанті молярне співвідношення іридію/рутенію/ніобію може знаходитися в інтервалі 1:[від більше 0 до 15]:[від більше 0 до 15], зокрема 1:[від 1 до 10]:[від 1 до 10], наприклад 1:[від 2 до 6]:[від 2 до 6].

У доцільному варіанті молярне співвідношення іридію/рутенію/танталу може знаходитися в інтервалі 1:[від більше 0 до 15]:[від більше 0 до 15], зокрема 1:[від 1 до 10]:[від 1 до 10], наприклад 1:[від 2 до 6]:[від 2 до 6].

У переважному варіанті іридій-, рутеній- і ніобійовмісні сполуки вільні від домішок, які створюють або утворюють *in situ* іоногенні йодиди, які здатні інгібувати реакцію, наприклад солі лужних або лужноземельних 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 I^- , які надають негативну дію на швидкість реакції. Деякі кородуючі металічні домішки, наприклад такі, як молібден, виявляються, як було встановлено, менш чутливими до виділення іонів I^- . 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 композиції, або, що переважно, потоку з каталізатором, що повертається в процес. Такий спосіб видалення кородуючих металів описаний в US 4007130. 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. I^- , переважно менше 250 част./млн. I^- .

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 знаходить-

ся 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, рутеній і щонайменше один з ніобієвого і танталового промоторів, 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 реакції карбонілування 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 промотори, 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 постійну 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 швидкості 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 холодно 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. За звичайними методами газової хроматографії проводили аналіз газоподібних побічних продуктів охолодженого газу у вільному просторі над рідиною, селективність відносно метану діоксиду вуглецю розраховували в перерахунку на використання метилацетату, а селективність відносно діоксиду вуглецю розраховували в перерахунку на використання монооксиду вуглецю.

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, представ-

лені 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 в автоклав завантажували також розчин ацетату ванадію. Кількості, завантажені в автоклав, приведені в таблиці 1, а результати цього експерименту приведені в таблиці 2.

Приклад 1

Експеримент А повторювали, за винятком того, що в автоклав завантажували також розчин хлориду ніобію(V). Кількості, завантажені в автоклав, представлені в таблиці 1, а результати цього експерименту представлені в таблиці 2.

Приведені в таблиці 2 результати показують, що поєднання рутенію і ніобію промотує процес карбонілування метанолу, каталізованого іридієм, з утворенням зменшених кількостей побічних продуктів при одночасному збереженні швидкості реакції. Проте поєднання ванадію (з тієї ж групи Періодичної таблиці елементів, що і ніобій і тантал) і рутенію не зберігає швидкість карбонілування, якщо порівняти із застосуванням лише одного рутенію.

Приклад 2

Експеримент А повторювали, за винятком того, що в автоклав завантажували також розчин хлориду танталу(V). Кількості, завантажені в автоклав, представлені в таблиці 1, а результати цього експерименту представлені в таблиці 2.

Приведені в таблиці 2 результати показують, що поєднання рутенію і танталу промотує процес карбонілування метанолу, каталізованого іридієм, із значним зменшенням кількостей побічних продуктів при одночасному збереженні прийнятної швидкості реакції.

Таблиця 1

Вміст автоклаву

Експеримент	Каталітична система (молярне співвідношення)	Ацетат Ir (г)	Ацетат Ru (г)	Сіль Nb/Ta (г)	Метил-ацетат (г)	Вода (г)	Метил-йодид (г)	Оцтова кислота (г)
Експеримент А	Ir/Ru (1:2)	0,33	0,35	0	48,0	15,5	13,33	70,2
Експеримент Б	Ir/Ru/V (1:2:2)	0,33	0,35	1,21	48,0	15,5	16,30	68,0
Приклад 1	Ir/Ru/V (1:2:2)	0,33	0,35	0,94	48,0	16,7	15,78	68,8
Приклад 2	Ir/Ru/Ta (1:2:2)	0,33		2,84	48,0	15,5	13,30	66,4

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 (Ir/Ru)	19	400	1,4	0,9
Експеримент Б (Ir/Ru/V)	13,7	325	1,8	1,3
Приклад 1 (Ir/Ru/Nb)	19	250	0,8	0,5
Приклад 2 (Ir/Ru/Ta)	17,1	240	0,8	1,0

