



УКРАЇНА

(19) UA (11) 40595 (13) C2

(51) 7 B01J23/46

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ РОЗЧИНУ НА ОСНОВІ ІРИДІЮ І РОЗЧИН, ОДЕРЖАНИЙ ЦИМ СПОСОБОМ

(21) 94129162

(22) 09.12.1994

(24) 15.08.2001

(31) 9314844

(32) 10.12.1993

(33) FR

(46) 15.08.2001, Бюл. № 7, 2001 р.

(72) Нобель Домінік, FR

(73) ПАРДІС АСЕТІК, FR

(56) 1. EP 0511126, A2, 28.10.92.

2. SU 1107374, A, 15.11.85.

3. EP 0536064, A, 07.04.93.

4. WO 93/12063, A, 24.06.93.

5. US 3772380.

(57) 1. Способ получения раствора на основе иридия, используемого в качестве катализатора или для приготовления катализатора, **отличающийся** тем, что гидратированный или негидратированный оксид или гидроксид иридия или их смесь приводят в контакт в жидкой фазе в присутствии растворителя с йодистоводородной кислотой или соединением, способным высвобождать йодистоводородную кислоту, при отношении числа молей йодистоводородной кислоты к числу молей иридия 1 - 100 при температуре 50 - 200°C.

2. Способ по п.1, **отличающийся** тем, что контактирование осуществляют при отношении числа молей йодистоводородной кислоты к числу молей иридия 1 - 50.

3. Способ по любому из пп.1 и 2, **отличающийся** тем, что используют растворитель, выбранный из воды, насыщенных или ненасыщенных, линейных или разветвленных карбоновых кислот с 1 - 10 атомами углерода, сложных эфиров насыщенных или ненасыщенных, линейных или разветвленных карбоновых кислот с 2 - 20 атомами углерода или их смеси.

4. Способ по любому из пп.1 - 3, **отличающийся** тем, что контактирование осуществляют на воздухе.

5. Способ по любому из пп.1 - 3, **отличающийся** тем, что контактирование осуществляют в присутствии монооксида углерода.

6. Способ по любому из пп.1 - 3, **отличающийся** тем, что контактирование осуществляют в присутствии водорода, азота и/или инертного газа, например аргона или гелия.

7. Способ по любому из пп.1 - 6, **отличающийся** тем, что контактирование осуществляют под давлением 1 - 200 бар.

8. Раствор на основе иридия, используемого в качестве катализатора или для приготовления катализатора, **отличающийся** тем, что он представляет собой продукт, полученный способом по любому из пп.1 - 7.

9. Раствор по п.8, **отличающийся** тем, что он является катализатором или частью каталитической системы для реакций в гомогенной фазе и в таком виде используется.

10. Раствор по п.8, **отличающийся** тем, что его используют для получения твердого катализатора, с носителем или без него.

11. Раствор по п.9, **отличающийся** тем, что реакцией в гомогенной фазе является реакция карбонилирования углеводородных линейных или разветвленных, или циклических, насыщенных или ненасыщенных соединений, таких, как алкены, алкины с 2 - 10 атомами углерода, спирты с 1 - 10 атомами углерода, галогенированные производные вышеуказанных спиртов, простые эфиры с 2 - 20 атомами углерода, карбоновые кислоты с 3 - 10 атомами углерода, сложные эфиры карбоновых кислот с 2 - 20 атомами углерода, галогенированные производные вышеуказанных сложных эфиров.

12. Раствор по п.11, **отличающийся** тем, что он является катализатором в реакции карбонилирования спирта, осуществляемой в присутствии монооксида углерода, с получением соответствующей карбоновой кислоты, при этом в реакционной смеси поддерживают содержание воды и галогенированного промотора не более 10%, содержание спирта и сложного эфира, соответствующего спирту и образующейся карбоновой кислоте, соответственно до 10% и 2 - 40%, остальное - карбоновая кислота.

Изобретение относится к получению раствора на основе иридия, а также к его использованию в качестве катализатора.

Иридий представляет собой хорошо известный и применяемый в многочисленных типах реакций катализатор. В качестве примера можно назвать использование каталитических систем на основе иридия в реакциях карбонилирования спиртов, простых эфиров, сложных эфиров карбоновых кислот, с целью получения особенно карбоновых кислот или ангидридов карбоновых кислот.

Также известен применение иридия в качестве катализатора в реакциях гидроформилирования олефинов для получения альдегидов. Этот тип катализатора также может быть использован для получения уксусной кислоты путем изомеризации метилформиата, или в реакции водяного газа.

В патенте США № 3772380 описывается получение карбоновых кислот путем карбонилирования с использованием каталитической системы, находящейся в растворимой или нерастворимой в реакционной среде форме. Эта каталитическая система представляет собой систему на основе иридия, который может быть ассоциирован с галогеном, и на основе ковалентного галогенида, такого как, например, алкилгалогенид. Иридий может быть введен в реакционную смесь либо непосредственно в виде содержащего галоген соединения, либо в виде двух различных соединений в качестве предшественников целевого соединения, содержащего иридий и галоген.

Однако согласно этому патенту при осуществлении способа в промышленном масштабе, имеет место ряд недостатков, особенно при катализе в гомогенной фазе. В самом деле, указанные в вышеприведенном патенте соединения большей частью недоступны в промышленном масштабе, и их синтез очень сложный и дорогостоящий. Кроме того, эти соединения могут содержать чужеродные системные элементы, которые вызывают опасность загромождения реакционной среды или нарушения проведения реакции.

В этом патенте также указывается возможность использования твердых соединений и введение их прямо в контакт с реакционной средой. Однако промышленная практика не сообразуется с таким способом работы. В самом деле, она включает период иницирования реакции (следовательно, менее рентабельное производство), соответствующий времени, необходимому для получения целевого растворимого катализатора. Этот период также может быть причиной ингибирования катализатора или увеличения выхода побочных продуктов.

Наконец, в том, что касается преимущественно содержащих иридий и кислород соединений, в этом патенте не описываются условия работы, при которых вышеуказанные соединения могут быть солюбилизованы, с целью получения каталитического гомогенного раствора, в реакционной среде.

Целью настоящего изобретения является устранение вышеуказанных недостатков. Таким образом, в настоящем изобретении описывается путь получения содержащего иридий раствора, который может быть применен в промышленном

масштабе, т.е. не требующий ни осуществления ряда сложных и/или дорогостоящих стадий, ни использования не имеющих в продаже реагентов.

Изобретение позволяет, кроме того, решить проблему растворения содержащих иридий и кислород соединений, с одной стороны, и их превращение в непосредственно активное соединение, с другой стороны.

В самом деле, хорошо известно, что этот тип соединений очень трудно растворим, особенно в кислотах, даже нерастворим в смесях, таких как царская водка, как это имеет место в случае безводного оксида иридия - (IV).

Наконец, изобретение позволяет получать раствор, используемый непосредственно в качестве катализатора, по крайней мере так же эффективный, как и известные катализаторы, в идентичных условиях, и, кроме того, не имеющий периода иницирования во время его использования.

Таким образом, предметом настоящего изобретения является способ получения раствора на основе иридия, в котором, в жидкой фазе, по крайней мере гидратированный или нет оксид или гидроксид иридия, в присутствии растворителя вводят в контакт с иодводородной кислотой или соединением, способным высвобождать иодводородную кислоту, в таком количестве, что число молей иодводородной кислоты, относящееся к числу молей иридия, составляет 1-100.

Настоящее изобретение, кроме того, относится к раствору на основе иридия, который можно получать при осуществлении вышеуказанного способа. и его использованию в качестве катализатора.

Другие преимущества и характеристики настоящего изобретения будут более ясны при ознакомлении с описанием и примерами, приведенными ниже.

Так, как это было указано выше, способ согласно изобретению состоит во введении в контакт в жидкой фазе соединения иридия с иодводородной кислотой или соединением, способным высвобождать иодводородную кислоту, причем вышеуказанное соединение выбирают среди оксидов или гидроксидов иридия гидратированных или негидратированных, используемых индивидуально или в виде смеси.

Преимущественно степень окисления иридия в этих соединениях изменяется в пределах (III)-(IV).

Для осуществления способа, согласно изобретению, пригодны следующие соединения: $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; $\text{IrO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$; причем в этих формулах "x" обозначает 0-10, а "y" составляет 0-5.

Само собой разумеется, соединения на основе иридия, пригодные для осуществления изобретения, не ограничиваются этим одним перечнем, основной интерес к которому вызван тем, что соединения, которые входят в него, имеются в продаже. Следовательно, в способе пригодны все, содержащие главным образом кислород, иридиевые соединения, в случае необходимости с молекулами воды.

Оксиды или гидроксиды иридия находятся в порошкообразной форме.

Предпочтительно используют порошок, granulometria которого ниже 300 нм. Следует за-

метить, что соединения, размер частиц которых выше этого значения, также могут быть использованы в рамках настоящего изобретения. Однако по соображениям кинетики во время осуществления способа согласно изобретению, может быть предпочтительным их измельчение перед использованием.

Неожиданно было обнаружено, что оксиды и/или гидроксиды, иридогидратированные или негидратированные, вводимые в контакт в жидкой фазе с иодводородной кислотой в присутствии растворителя, позволяют получать раствор, в котором по крайней мере 20%, предпочтительно по крайней мере 40% первоначально взятого иридия находятся в растворимой форме.

Тот факт, что введенный таким образом иридий не находится полностью в растворе, не вызывает особой проблемы. В самом деле, в большей части промышленных способов основной задачей является не получение наиболее высокого возможного выхода, а нахождение компромисса, между производительностью (рентабельностью) и выходом. Однако в этом определенном случае, солублизация по крайней мере 20% и преимущественно по крайней мере 40% введенного иридия обозначает хороший компромисс, заключающийся в том, что остаток в твердой форме может быть рециркулирован во время последующего осуществления производства.

Иодводородная кислота может быть использована в газообразной форме, в виде раствора или в форме предшественника.

В качестве предшественника, способного высвобождать иодводородную кислоту, в качестве примера можно указать иод, алкилиодиды с 1-10 атомами углерода.

Согласно оптимальному варианту реализации изобретения, иодводородную кислоту используют в форме водного раствора. Хотя все степени разбавления кислоты пригодны для осуществления способа, предпочтительно использовать водные растворы, имеющие содержание кислоты в пределах 40-70%.

Количество иодводородной кислоты, используемой в способе согласно изобретению, изменяется в широких пределах и должно быть достаточным для получения по крайней мере раствора на основе иридия, описанного выше. Так, способ, согласно изобретению, осуществляют таким образом, что число молей кислоты, по отношению к числу молей иридия, варьирует в пределах 1-100. Под терминами "количество иодводородной кислоты" понимают количество кислоты, используемой как таковая, или количество, высвобождаемое предшественником, если используют это соединение.

Согласно предпочтительному варианту, число молей кислоты, по отношению к имеющемуся числу молей иридия, составляет 1-50.

Как это было указано выше, соединение на основе иридия вводят в контакт с иодводородной кислотой или предшественником в присутствии растворителя.

Все продукты могут быть использованы в соответствии с тем, чтобы они растворяли, по крайней мере частично, иодводородную кислоту и соединение на основе иридия. Однако преи-

мущественно используют растворители, выбираемые среди воды; насыщенных или ненасыщенных, линейных или разветвленных карбоновых кислот с 1-10 атомами углерода; сложных эфиров ненасыщенных или насыщенных, линейных или разветвленных карбоновых кислот с 2-20 атомами углерода или их смеси.

Предпочтительно, выбор растворителя определяют в зависимости от последующего применения полученного раствора. Так, в качестве примера, в случае получения уксусной кислоты можно выбирать уксусную кислоту и/или метилацетат. Для получения адипиновой кислоты можно использовать адипиновую кислоту и/или метилдипат или пентеновую кислоту или метилпентенат.

Согласно первому варианту, способ предпочтительно осуществляют на воздухе.

Второй вариант осуществления способа состоит в проведении реакции в присутствии монооксида углерода.

Последний вариант способа, согласно изобретению, заключается в осуществлении контакта иридиевого соединения или иридиевых соединений с иодводородной кислотой в присутствии водорода и/или такого газа, как азот, или инертных газов, как гелий или аргон.

Само собой разумеется, способ, согласно изобретению, можно осуществлять путем комбинирования вышеуказанных вариантов.

Введение в контакт реализуется в широкой области давлений. Так, реакцию можно осуществлять под давлением 1-200 бар.

Собственно так называемое введение в контакт реагентов может быть реализовано всеми известными специалисту способами.

Так, соединение на основе иридия можно вводить в иодводородную кислоту, так же, как возможно обратное введение или одновременное введение в контакт обоих реагентов.

Кроме того, то и/или другое из этих двух соединений могут быть введены в контакт непосредственно или, каждое, в виде смеси с одним или несколькими вышеуказанными растворителями.

При осуществлении способа согласно тому и/или другому из трех указанных вариантов реализации, атмосфера монооксида углерода, водорода, азота и/или инертного газа может быть установлена до, во время или после введения в контакт реагентов.

Обычно способ осуществляют при перемешивании.

Продолжительность контактирования не критическая, и специалист в состоянии фиксировать ее, согласно чему он получает преимущество в рентабельности способа или в максимальной солублизации иридиевого соединения. Продолжительность изменяется от десятка минут до примерно двадцати часов.

Обычно температура, при которой осуществляют способ, составляет 50-200°C.

Вторым объектом настоящего изобретения является раствор на основе иридия, который можно получать при осуществлении вышеописанного способа.

Наконец, изобретение относится к применению вышеуказанного раствора на основе иридия в качестве катализатора.

Так, раствор, согласно изобретению, может применяться таким, какой есть, для реакции, как это имеет место для катализаторов в гомогенной фазе.

Точно также его можно использовать для приготовления твердого катализатора (нанесенного на носитель или нет), используя классические способы.

Также можно использовать высушивание полученного раствора, в случае необходимости в присутствии носителя, пригодного для реакции, в которой должен использоваться катализатор, с целью получения частиц на основе иридия. Кроме того, возможно импрегнирование вышеуказанного носителя, причем каждая из вышеуказанных стадий (высушивание, импрегнирование) сопровождается или нет последующими периодами нагревания/стекания.

Однако согласно предпочтительному варианту реализации изобретения, раствор применяют в качестве катализатора или части каталитической системы для осуществления реакций в гомогенной фазе.

Раствор, являющийся предметом настоящего изобретения, может быть прямо введен в контакт с реакционной смесью или его еще можно предварительно обрабатывать для того, чтобы сделать его полностью совместимым с вышеуказанной реакционной средой. Под предварительной обработкой понимают особенно регулирование содержаний некоторых из соединений раствора или дополнение состава раствора путем добавления в него составляющих, которых в нем нет, по окончании способа его приготовления, или еще модификацию атмосферы, при которой находится раствор.

Раствор, согласно изобретению, особенно можно применять в качестве катализатора реакций карбонилирования, гидроформилирования, изомеризации.

Однако настоящий раствор преимущественно адаптируют для осуществления реакций карбонилирования в присутствии монооксида углерода, в жидкой фазе, с целью получения карбоновых кислот и/или ангидридов карбоновых кислот. Следует заметить, что этот тип реакции хорошо известен и составляет предмет многочисленных патентов и публикаций. Следовательно, вышеприведенные условия реакций даются только в общем виде и не могут рассматриваться как ограничительные.

Используемые для этого рода реакции реагенты выбирают среди углеводородных, линейных, разветвленных или циклических, насыщенных или нет, соединений. В качестве иллюстрации, можно назвать алкены или алкины с 2-10 С-атомами; спирты с 1-10 С-атомами; галогенированные производные вышеуказанных спиртов; простые эфиры с 2-20 С-атомами; карбоновые кислоты с 3-10 С-атомами; сложные эфиры карбоновых кислот с 2-20 С-атомами, так же, как галогенированные производные вышеуказанных сложных эфиров.

Классическим образом, каталитическая система включает, с одной стороны, раствор на осно-

ве иридия и, с другой стороны, галогенированный промотор (активатор), выбираемый предпочтительно среди иодсодержащих производных, как алкилиодиды.

Обычно способ состоит во введении во взаимодействие одного из вышеуказанных реагентов в присутствии каталитической системы и монооксида углерода при температуре в пределах 50-300°C и под общим давлением 5-200 бар.

Реакцию обычно проводят в присутствии растворителя, который преимущественно выбирают среди используемых в реакции продуктов и/или реагентов.

В зависимости от того, является ли целью реакции получение карбоновой кислоты (или соответствующего сложного эфира) или ангидрида карбоновой кислоты, реакцию осуществляют в безводных или водных условиях. Так, в первом случае, реакционная среда включает обычно воду, тогда как этого не может быть в случае получения ангидрида.

Предпочтительное применение каталитического раствора, согласно изобретению, заключается в осуществлении карбонилирования спиртов или соответствующих галогенированных производных для получения карбоновых кислот.

В этом последнем случае реакцию проводят предпочтительно путем поддержания в реакционной среде содержания - воды галогенированного промотора не более 10%, содержания спирта и сложного эфира, соответствующего спирту и образующейся карбоновой кислоте, соответственно 0-10% и 2-40%, причем остальное образовано вышеуказанной полученной кислотой.

Далее приводятся конкретные примеры, не ограничивающие объема охраны изобретения.

Пример 1.

Получение раствора из оксида иридия - (III) $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

В стеклянную ампулу вводят 0,168 г оксида иридия (STREM), 2,59 г иодводородной кислоты в виде 57%-ного раствора в воде; 12 г уксусной кислоты. Ампулу затем помещают в автоклав, в котором создают давление 5 бар монооксида углерода. Доводят температуру до 180°C, затем устанавливают по достижении требуемой температуры полное давление 50 бар посредством монооксида углерода.

Продолжительность реакции 8 часов. В автоклаве затем снижают давление, после чего реакционную среду охлаждают. Получают красного цвета раствор, который декантируют. Содержание иридия, растворенного в жидкой фазе, определяют путем атомно-абсорбционной спектроскопии. Солюбилизируются 71% исходного иридия.

Пример 2.

Получение раствора из негидратированного диоксида иридия IrO_2 .

Поступают таким же образом, как в примере 1, за исключением того, что вводимый в ампулу состав смеси следующий: 0,311 г диоксида иридия (STREM); 9 г иодводородной кислоты в виде 57%-ного раствора в воде, 22 г уксусной кислоты. После протекания реакции в течение 17 часов в автоклаве снижают давление и получают раствор красного цвета, который декантируют. Количественный анализ путем атомно-абсорбционной

спектроскопии показывает, что в растворе находится 40% исходного иридия.

Пример 3.

Получение раствора из гидратированного диоксида иридия $\text{IrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Методика осуществления идентична таковой, используемой в примере 1. за исключением того, что состав реагирующей смеси следующий: 0,437 г гидратированного диоксида иридия (ДЕГУССА); 9 г иодводородной кислоты в виде 57%-ного раствора в воде; 22 г уксусной кислоты. Реакцию проводят в течение 8 часов. После снятия давления в автоклаве и охлаждения реакционной среды получают красного цвета раствор. Анализ с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии показывает, что 100% исходного иридия находится в растворе.

Пример 4.

Получение раствора из гидратированного диоксида иридия $\text{IrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

В колбу вводят следующие соединения: 0,437 г гидратированного диоксида иридия (ДЕГУССА); 9 г иодводородной кислоты в виде 57%-ного раствора в воде; 22 г уксусной кислоты. Смесь доводят до 100°C и оставляют реагировать в течение 10 минут на воздухе. После охлаждения реакционной смеси анализ путем атомно-абсорбционной спектроскопии полученного раствора, окрашенного в красный цвет, показывает, что 100% исходного иридия находятся в растворе.

Сравнительный пример 5.

В ампулу вводят: 0,14 г диоксида иридия Ir^2O (STREM); 0,5 г метилиодида; 20 г метанола; 52 г уксусной кислоты. Ампулу затем помещают в автоклав, в котором создают давление 5 бар монооксида углерода. Доводят температуру до 195°C, затем, по достижении требуемой температуры, создают полное давление 70 бар посредством монооксида углерода. Продолжительность реакции 3 часа.

По окончании реакции в автоклаве снижают давление, затем реакционную среду охлаждают. Получают бесцветный раствор и осадившееся

твердое вещество на дне ампулы. Количественный анализ иридия путем атомно-абсорбционной спектроскопии показывает, что весь исходный иридий остается в твердой форме. Кроме того, следует отметить, что в этих условиях не констатируется никакого карбонилирования.

Пример 6.

Предметом этого примера является применение полученного в примере 1 каталитического раствора для карбонилирования метанола в уксусную кислоту. Этот опыт реализуют периодически. В стеклянную ампулу вводят: 1,85 г полученного в примере 1 раствора; 0,33 г воды; 0,87 г метанола; 0,33 г метилацетата; 0,77 г метилиодида; 11,6 г уксусной кислоты.

Ампулу затем помещают в автоклав, в котором создают давление 5 бар монооксида углерода.

Доводят температуру до 185°C, затем, после достижения требуемой температуры, создают полное давление 30 бар посредством монооксида углерода. В этих условиях скорость карбонилирования метанола, получаемая путем измерения дебита потребления монооксида углерода, составляет 4 моль/час.л. Не констатируют наличия периода иницирования реакции (вышеуказанная скорость достигается немедленно).

Пример 7.

Применение каталитического раствора, полученного по примеру 2, для карбонилирования метанола в уксусную кислоту.

Поступают таким же образом, как в примере 7, за исключением того, что состав реакционной смеси следующий: 2,24 г полученного в примере 2 раствора; 0,38 г воды; 1,3 г метанола; 0,5 г метилацетата; 1,15 г метилиодида; 17,9 г уксусной кислоты.

В этих условиях скорость карбонилирования метанола составляет 4 моль/час.л. Не констатируют наличия периода иницирования реакции (вышеуказанная скорость достигается немедленно).

Тираж 50 экз.

Відкрите акціонерне товариство «Патент»
Україна, 88000, м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101
(03122) 3 – 72 – 89 (03122) 2 – 57 – 03
