



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 56159

(13) C2

(51) 7 C07C53/08, C07C51/353, C07C69/14,
C07C67/293МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ ТА/АБО МЕТИЛАЦЕТАТУ ШЛЯХОМ ІЗОМЕРИЗАЦІЇ МЕТИЛФОРМІАТУ

1

2

(21) 98094983

(22) 27 03 1997

(24) 15 05 2003

(86) PCT/FR97/00553, 27 03 1997

(31) 96/03781

(32) 27 03 1996

(33) FR

(46) 15 05 2003, Бюл. № 5, 2003 р

(72) Патоис Карл, FR, Перрон Роберт, FR, Тібаут
Даніель, FR

(73) АЦЕТЕКС ШИМІ, FR

(56) US 4613693, A, 23 09 1986

EP 0045637, B, 10 02 1982

DE 3048899, A, 10 09 1981

(57) 1 Способ получения уксусной кислоты и/или метилацетата посредством реакции изомеризации метилформиата в присутствии воды, монооксида углерода, растворителя и каталитической системы, содержащей, по меньшей мере, один галогенированный промотор и, по меньшей мере, одно соединение на основе иридия, отличающийся тем, что парциальное давление монооксида углерода поддерживают между $0,1 \times 10^5$ Па и 25×10^5 Па и количество метилформиата поддерживают ниже 20% мас реакционной смеси

2 Способ по п. 1, отличающийся тем, что реакцию выполняют при поддержании парциального давления монооксида углерода более или равным $0,5 \times 10^5$ Па, предпочтительно более или равным 10^5 Па

3 Способ согласно одному из пп. 1 - 2, отличающийся тем, что реакцию проводят при поддержании парциального давления монооксида углерода менее или равным 15×10^5 Па, предпочтительно менее или равным 10×10^5 Па

4 Способ согласно одному из пп. 1 - 3, отличающийся тем, что реакцию проводят при поддержании количества метилформиата менее 10% мас реакционной смеси, предпочтительно менее 5% мас реакционной смеси

5 Способ согласно одному из пп. 1 - 4, отличающийся тем, что реакцию проводят при поддержании количества воды до 5% мас реакционной сме-

си, предпочтительно до 2% мас реакционной смеси

6 Способ согласно одному из пп. 1 - 5, отличающийся тем, что реакцию проводят при поддержании количества галогенированного промотора между 0,1 и 20% мас реакционной смеси, предпочтительно между 1 и 15% мас реакционной смеси

7 Способ согласно одному из пп. 1 - 6, отличающийся тем, что реакцию проводят в присутствии растворителя, который выбран из алифатических карбоновых кислот, имеющих 2 - 10 атомов углерода

8 Способ согласно одному из пп. 1 - 7, отличающийся тем, что реакцию проводят в присутствии муравьиной кислоты при ее содержании, поддерживаемом ниже 15% мас реакционной смеси, предпочтительно ниже 12% мас реакционной смеси

9 Способ по п. 8, отличающийся тем, что содержание муравьиной кислоты поддерживают ниже 10% мас реакционной смеси

10 Способ согласно одному из пп. 7 - 9, отличающийся тем, что количество свободных карбоновых кислот, присутствующих в реакционной смеси, больше чем 25% мас указанной смеси, и все составляющие реакционной смеси представляют 100% мас реакционной смеси

11 Способ согласно одному из пп. 1 - 10, отличающийся тем, что реакцию проводят в присутствии сорастворителя, которым является метилацетат

12 Способ по п. 11, отличающийся тем, что массовое содержание растворителя ниже или равно массовому содержанию уксусной кислоты

13 Способ согласно одному из пп. 1 - 12, отличающийся тем, что реакцию проводят в присутствии галогенированного промотора, выбранного из йодированных соединений или предшественников таких соединений

14 Способ согласно одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что реакцию проводят непрерывно

(13) C2

(11) 56159

(19) UA

Задачей настоящего изобретения является получение уксусной кислоты и/или метилацетата, используя реакцию изомеризации метилформиата

В промышленности известны и используются различные средства получения уксусной кислоты. Среди них - реакции карбонилирования метанола. Эта реакция карбонилирования может быть выполнена в жидкой фазе, под давлением монооксида углерода, который является одним из реагентов, в присутствии гомогенной каталитической системы, содержащей соединение на основе родия и/или иридия и йодированного промотора.

Другое средство получения заключается в реакции изомеризации метилформиата в присутствии катализатора на основе родия или иридия.

В способах изомеризации с иридиевым катализатором реакцию выполняют с растворителем, который выбирают из карбоновых кислот, и более конкретно, полученной кислоты. Реакцию, кроме того, выполняют в атмосфере, содержащей азот. Фактически было отмечено, что монооксид углерода не вносит никакого особенного преимущества в течение реакции и мог даже быть причиной некоторого замедления реакции изомеризации, способствуя побочным реакциям. Следует отметить, что такое поведение полностью отличается от того, которое наблюдается, когда имеется каталитическая система на основе родия, в этом случае присутствие монооксида углерода существенно для сохранения металла в гомогенной фазе. Этот способ, выгода которого не подвергается сомнению, не представляет какого-либо реального промышленного преимущества, так как описанная реакция недостаточно эффективна. Фактически, скорости реакции составляют порядка 2 моль/час/л полученных кислоты и/или сложного эфира.

Чтобы улучшить результаты вышеупомянутого способа, было предложено использовать реакцию изомеризации в присутствии сильной кислоты типа сульфоновой кислоты, такой как, например, паратолуолсульфоновой кислоты. В условиях этого способа реакцию выполняют, используя значительные количества метилформиата, который должен быть изомеризован, и, следовательно, также используется в качестве растворителя для реакции. Хотя это усовершенствование способствует улучшению активности реакции, оно, однако, имеет недостаток, заключающийся в необходимости использования дополнительных соединений, которые не упрощают способ.

Далее, возможно, что эта кислота ухудшается по качеству в условиях реакционной среды.

Задача настоящего изобретения состоит в том, чтобы предложить способ изомеризации метилформиата в уксусную кислоту и/или метилацетат, производительность которого улучшена по отношению к двум вариантам изомеризации, описанным выше, без необходимости с этой целью использовать дополнительные соединения.

Кроме того, способ согласно изобретению, является очень селективным. Эти и другие задачи решаются настоящим изобретением, которое

имеет, следовательно, в качестве задачи получения уксусной кислоты и/или метилацетата посредством реакции метилформиата в присутствии воды, растворителя и каталитической системы, содержащей, по меньшей мере, один галогенизированный промотор и, по меньшей мере, одно соединение на основе иридия. Реакция, согласно настоящему изобретению, отличается тем, что выполняется при поддержании парциального давления монооксида углерода между $0,1 \cdot 10^5$ Па и $25 \cdot 10^5$ Па и при поддержании количества метилформиата менее 20% вес реакционной смеси.

Фактически было отмечено, вопреки тому, что утверждалось для предшествующего уровня техники, присутствие монооксида углерода было существенным для реакции изомеризации сложного эфира в присутствии иридия.

Кроме того, другой важной характеристикой реакции является то, что количество метилформиата, которое реагирует, должно быть максимум 20%, чтобы получить наилучшую производительность.

Таким образом, комбинация из этих двух характеристик дает возможность увеличения производительности первого способа, описанного выше, в 10 раз, просто поддерживая условия парциального давления монооксида углерода и концентрацию сложного эфира во время реакции в указанных пределах. Кроме того, производительность способа, согласно изобретению, лучше чем производительность в варианте, который содержит сильную кислоту, так как те же самые скорости реакции, даже величины большего порядка, были получены при более низких температурах.

Для большей ясности сначала должен быть описан характер реагентов.

Таким образом, реакцию выполняют с метилформиатом.

Способ, согласно изобретению, выполняют в присутствии каталитической системы, которая содержит, по меньшей мере, один галогенизированный промотор и, по меньшей мере, одно соединение на основе иридия.

Галогенизированный промотор, который представляет собой одно из составляющих каталитической системы, выбирают предпочтительно из йодированных соединений.

Галогенизированный промотор может быть в форме йода, одного или в комбинации с другими элементами, такими как, например, водород, C_1 - C_{10} алкильный радикал, C_1 - C_{10} ацильный радикал, C_6 - C_{10} арильный радикал, или даже йодидами щелочного металла или йодидами металла, такими как йодиды переходного металла, или йодиды металлов группы IIA периодической классификации элементов.

Следует отметить, что галогенизированный промотор может состоять из смеси нескольких из указанных выше промоторов.

Контекст настоящего изобретения не должен заключаться только в получении указанных галогенизированных промоторов *in situ* при помощи соответствующих предшественников.

В качестве примеров промоторов, которые яв-

ляются подходящими для настоящего изобретения, без ограничения могут быть приведены йод, йодистоводородная кислота, йодид метила, йодид этила, 1,1-дйодэтан, ацетил йодид, йодид алюминия, йодид хрома, йодид лития, йодид калия

Согласно специфическому варианту осуществления изобретения, используемый промотор содержит водород или C_1 - C_{10} алкильный радикал. Предпочтительно, галогенизированный промотор содержит йод и радикал типа метила

Второй элемент каталитической системы, используемой в способе согласно изобретению, состоит из, по меньшей мере, одного соединения на основе иридия

Прежде всего, реакцию согласно изобретению более конкретно выполняют в присутствии гомогенного катализатора. Другими словами, это означает, что соединение на основе иридия находится особенно в форме, которая является растворимой в реакционной смеси. Следует отметить, что присутствие части указанного соединения на основе иридия в нерастворенной форме не представляет никакого большого препятствия для реализации реакции

Могут быть использованы все иридиевые соединения, которые являются растворимыми или которые способны растворяться в реакционной среде, в условиях реализации реакции. В качестве примеров и без ограничения могут особенно подходить при реализации изобретения металлический иридий, его простые соли, его оксиды или даже комплексные соединения с координационными связями

В качестве простых солей иридия обычно используют галиды иридия. Галоген конкретно выбирают из хлора, брома и йода, последний является предпочтительным. Таким образом, в способе согласно изобретению могут использоваться соединения, такие как IrI_3 , $IrBr_3$, $IrCl_3$, $IrI_3 \cdot 4H_2O$, IrI_4 , $IrBr_3 \cdot 4H_2O$

Оксиды, выбранные из IrO_2 , $Ir_2O_3 \cdot xH_2O$ могут также подходящим образом использоваться в способе согласно изобретению

Относительно растворимых комплексных соединений иридия с координационными связями, соединениями, которые наиболее часто используются, являются те, что имеют лиганды, выбранные из монооксида углерода, или комбинации монооксида углерода/галоген, причем галоген выбирают из хлора, брома или, более конкретно, йода. Однако, не является исключительным использовать растворимые комплексные соединения иридия, чьи лиганды выбирают, например, из органофосфорных соединений и органоазотных соединений

В качестве известных специалистам комплексных соединений с координационными связями, которые являются особенно подходящими для реализации изобретения, могут быть приведены без ограничения $Ir_4(CO)_{12}$, $Ir(CO)_2I_2 Q^+$, $Ir(CO)_2Br_2 Q^+$, $Ir(CO)_2Cl_2 Q^+$, в которых обозначения Q могут быть конкретно водородом, группой NR_4 , или группой PR_4 с R, выбранным из водорода или углеводородного радикала

Эти катализаторы могут быть получены любым способом, известным специалистам. Так, мо-

гут быть упомянуты патенты EP 657 386 и WO 95/17963 для получения основанных на иридии каталитических растворов, которые являются подходящими для реализации настоящего изобретения

Следует отметить, что реакция, согласно изобретению, может быть выполнена с каталитической системой, которая содержит, кроме иридия, один или более других металлов из группы VIII. Более конкретно, реакция может быть выполнена с ассоциацией родия и иридия, или даже ассоциацией рутения и иридия, или даже каталитической системой, основанной на этих трех металлах

Если принимают такой вариант, молярное отношение иридия и других ассоциированных металлов более конкретно составляет от 1/10 до 10/1. Предпочтительно, оно составляет более, чем 1/1

Как было указано выше, реакцию изомеризации, согласно изобретению, выполняют в присутствии воды и растворителя

Что касается растворителя, он может содержать одну или более карбоновых кислот, также как и другие соединения, обозначенные в настоящем изобретении как со-растворители

Более конкретно, указанный растворитель выбирают из карбоновых кислот. Согласно специфическому варианту осуществления настоящего изобретения, карбоновую кислоту выбирают из алифатических кислот, имеющих от 2 до 10 атомов углерода, предпочтительно от 2 до 5 атомов углерода. Согласно особенно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения, указанной карбоновой кислотой является уксусная кислота. Контекст настоящего изобретения не должен оставить без внимания использование смеси вышеуказанных кислот

Реакцию, согласно изобретению, кроме того выполняют в присутствии муравьиной кислоты, которая присутствует в среде, и следовательно, рассматривается как принадлежащая карбоновым кислотам. Муравьиная кислота составляет интегральную часть растворителей, включенных в используемую реакцию

Контекст настоящего изобретения, конечно, не должен оставить без внимания использование дополнительного растворителя, который является инертным в условиях реакции. В качестве примера растворителя этого типа могут быть указаны сложные эфиры, простые эфиры, кетоны, амиды, сульфоксиды или даже углеводороды. Предпочтительным со-растворителем является метилацетат

Если используют со-растворители, то количество карбоновой кислоты предпочтительно является большим, чем количество со-растворителя

Способ изобретения, следовательно, состоит в поддержании специфического парциального давления монооксида углерода и специфической концентрации метилформиата во время реакции

Таким образом, парциальное давление монооксида углерода поддерживается между 0,1 10^5 Па и 25 10^5 Па

Давление выражено в абсолютных значениях и измерено в активном состоянии, то есть при условиях температуры реакции

Согласно более специфическому варианту реализации изобретения, парциальное давление монооксида углерода поддерживается более $0,5 \cdot 10^5$ Па и, предпочтительно, более, чем 10^5 Па.

Выгодно, когда парциальное давление монооксида углерода составляет ниже $15 \cdot 10^5$ Па. Более конкретно, оно составляет ниже $10 \cdot 10^5$ Па.

Второй важной характеристикой настоящего изобретения является то, что содержание метилформиата сохраняется ниже 20% вес реакционной смеси.

Предпочтительно, указанное содержание вышеуказанного сложного эфира не превосходит 10% вес реакционной смеси. Согласно особенно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения, содержание метилформиата не превосходит 5% вес реакционной смеси.

Когда реакцию выполняют непрерывно, вышеуказанные характеристики предпочтительно сохраняются постоянными во время реакции. Следует отметить, что парциальное давление монооксида углерода может изменяться «круговым образом» во время реакции постольку, поскольку оно всегда находится внутри вышеуказанного диапазона.

Когда реакцию выполняют периодически, количество метилформиата сохраняется ниже, чем указанные значения, хотя и уменьшается, так как указанный сложный эфир потребляется во время реакции. Что касается парциального давления монооксида углерода, оно может сохраняться или может не сохраняться постоянным при условии, что оно находится в диапазоне указанных выше значений.

Обе характеристики, которые были приведены, являются существенными для реализации способа, производительность которого значительно улучшается.

Способ изомеризации, согласно изобретению, выполняют в присутствии воды. Более конкретно, количество воды, выраженной по весу от реакционной смеси, находится от 0 (исключая) и 5%. Предпочтительно, когда указанное содержание находится между 0 (исключая) и 2% вес.

Следует отметить, что вода играет важную роль в способе. Фактически, она участвует в сохранении катализатора в растворе, особенно в зоне частичного испарения (мгновенного испарения) смеси, которая будет описана ниже. Она также позволяет ограничить побочные реакции, известные для способов, выполняемых в безводных условиях.

Кроме того, количество галогенизированного промотера, поддерживаемого во время реакции, составляет более конкретно от 0,1 до 20% вес реакционной смеси. Предпочтительно, содержание галогенизированного промотера составляет между 1 и 15% вес реакционной смеси.

Следует отметить, что количества промотера, указанные выше, приведены в качестве иллюстрации. Фактически, специалист имеет все, чтобы найти оптимальный компромисс между максимальной эффективностью этого соединения с одной стороны, который оказывает благоприятный эффект на активность и стабильность катализатора, и, с другой стороны, экономическими вопроса-

ми, связанными со стоимостью, вызванной рециркуляцией этого соединения в способе.

Остаток до 100% составляет растворитель реакции. Более конкретно, остаток содержит полученную кислоту, необязательно полученный сложный эфир и муравьиную кислоту.

Согласно специфическому варианту изобретения, количество муравьиной кислоты, присутствующей в реакционной среде, сохраняется менее 15% вес реакционной смеси. Предпочтительно, содержание муравьиной кислоты сохраняется ниже 12% и, более конкретно, ниже 10% вес реакционной смеси.

Кроме того, согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения, количество свободных карбоновых кислот, присутствующих в реакционной смеси, составляет больше 25% вес указанной смеси и так, что все составляющие реакционной смеси представляют 100% вес реакционной смеси. Более конкретно, количество свободных карбоновых кислот составляет более 30% вес реакционной смеси, и предпочтительно - более 40% вес реакционной смеси.

В случае, когда присутствует со-растворитель, предпочтительно метилацетат, его весовое содержание предпочтительно ниже или равно содержанию уксусной кислоты.

Следует отметить, что молярное отношение муравьиная кислота/метилацетат может отличаться от 1 в условиях реакции, то есть быть большим или меньшим, чем это значение. Реакция может, очевидно, быть выполнена с молярным отношением, равным 1.

Вообще, общая концентрация иридия в реакционной среде составляет между 0,1 и 100 ммоль/л, предпочтительно, между 1 и 25 ммоль/л.

Реакцию изомеризации, что является задачей настоящего изобретения, предпочтительно выполняют в присутствии коррозирующих металлов с содержанием ниже, чем 2000 ppm (частей на миллион).

Корродирующими металлами в особенности являются железо, никель, хром, молибден. Содержание коррозирующих металлов в реакционной смеси поддерживается известными специалистами способами, таким как, например, селективное осаждение, экстракция жидкости жидкостью, прохождение через ионообменные смолы.

Реакцию обычно выполняют при температуре между 150 и 250°C. Более конкретно, температура реакции находится между 175 и 210°C. Предпочтительно, она составляет между 175 и 200°C.

Общее давление, при котором выполняют реакцию, обычно больше, чем атмосферное давление. Более конкретно, оно ниже, чем $100 \cdot 10^5$ Па и предпочтительно ниже или равно $50 \cdot 10^5$ Па. Значения давления выражены в абсолютных значениях, и измеряются в активном состоянии, то есть при условиях температуры реакции.

Реакцию выполняют в устройствах, которые являются стойкими к коррозии, создаваемой средой. Таким образом, цирконий или даже сплавы Hastelloy (R) типа В или С особенно удобны в условиях выполнения реакции.

Во время запуска реакции различные состав-

ляющие вводят в соответствующий реактор, оборудованный средством перемешивания, чтобы гарантировать хорошую однородность реакционной смеси. Следует отметить, что, если реактор предпочтительно содержит механическое средство перемешивания реакционной смеси, это не исключает функционирование без такого средства, это является возможным для гомогенизации смеси, которая будет произведена введением монооксида углерода в реактор.

Следует отметить, что реакция может быть удобно выполнена в реакторе поршневого типа.

Комбинация нескольких реакторов перемешивающего и поршневого типов является, конечно, предусматриваемой.

Реакционную смесь, покидающую реактор, обрабатывают соответствующим способом для отделения продуктов реакционной смеси, которые содержат катализатор.

Для этого, и в случае выполнения реакции непрерывным способом, может использоваться стандартный способ, например, который заключается в расширении смеси таким способом, чтобы вызвать частичное испарение последней. Эта операция может быть выполнена, используя клапан, который допускает расширение смеси, последнюю затем вводят в сепаратор (известный как сепаратор с мгновенным испарением). Операция может происходить с участием или, предпочтительно, без участия тепла, то есть в адиабатных условиях.

Согласно варианту изобретения, содержание воды в зоне частичного испарения сохраняется для испаренной части равным значению, по меньшей мере 0,5% вес. по отношению к весу не-испаренной части. Это может происходить, если имеется потребность во введении воды в указанную зону частичного испарения, то есть в сепаратор с мгновенным испарением.

Испаренная часть, которая содержит уксусную кислоту и/или полученный метилацетат, может быть приведена в контакт и промыта в верхней части сепаратора с мгновенным испарением жидкостью, поступающей из устройства очистки ниже по технологической линии.

Выгодно, чтобы после выхода из сепаратора с мгновенным испарением неисправленная часть, которая в особенности содержит катализатор, оставшийся в растворе, полностью или частично, подавалась обратно в реактор, обычно посредством насоса.

Испаренную часть, которая содержит полученную уксусную кислоту и/или метилацетат, затем подают в зону очистки, которая обычно содержит различные ректификационные колонны.

Согласно варианту изобретения, могут быть выполнены дополнительное размещение в контакте и промывка в первой ректификационной колонне при помощи жидкости, приходящей из устройств очистки.

Согласно другому варианту изобретения, реакционная смесь после выхода из реактора может быть непосредственно расширена в первой ректификационной колонне зоны очистки.

Различные потоки отделенного вещества в зоне очистки могут быть рециркулированы в реак-

тор или обработаны независимо.

Уксусная кислота или метилацетат, полученные этим способом, имеют достаточное качество для продажи без очистки, в отличие от тех, что известны специалистам и уже опубликованы.

Введение монооксида углерода может происходить непосредственно в реактор, а также в зону рециркуляции неиспаренной жидкой фракции, так что монооксид углерода не является дегазированным при подаче непосредственно к зоне частичного испарения реакционной смеси. С этой целью введение монооксида углерода, согласно этой последней возможности, более конкретно выполняют ниже по технологической линии относительно насоса рециркуляции реакционной смеси.

Частный, но не ограничивающий, пример изобретения представлен ниже.

Пример

Прежде всего готовят каталитический раствор следующим образом:

В автоклав вводят

105г йодида иридия,

90г йодистоводородной кислоты в виде 57% раствора в воде,

910г уксусной кислоты

В автоклаве затем повышают давление монооксида углерода до 50×10^5 Па (50 бар)

Температуру поднимают до 150°C

Продолжительность реакции составляет 4 часа

В автоклаве затем понижают давление и затем реакционную среду охлаждают

Получают окрашенный в красный цвет раствор, который фильтруют, чтобы получить каталитический раствор

Реакцию изомеризации выполняют следующим образом

В автоклав в Hastelloy® В2 непрерывно вводят раствор иридия в уксусной кислоте, приготовленного, как указано выше, уксусную кислоту, метил йодид, метилформиат и воду

Парциальное давление монооксида углерода сохраняют постоянным и равным значению 6×10^5 Па (6 бар)

Общее давление после выхода из реактора составляет 25×10^5 Па (25 бар)

Температуру сохраняют равной $190^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ\text{C}$

Композиция реакционной смеси при устойчивых условиях состояния является следующей

вода	0,20%
метилацетат	7,8%
метил йодид	12%
муравьиная кислота	3,7%
метилформиат	0,72%
концентрат иридия	3080 частей на млн
уксусная кислота	до 100%

Композиция реакционной смеси в вес. процентах, заданная с точностью порядка 2%, определяется измерением хроматографией паровой фазы.

Вычисление скорости изомеризации выполняют по жидкости, выходящей из реактора, охлажденной до температуры окружающей среды и собранной в течение времени между 30 и 60 минутами по отношению к потокам соединений, введенных в реактор в течение того же периода, как только получают устойчивые условия состояния.

Получают скорость изомеризации 25моль/час/л в полученной уксусной кислоте, последняя находится в форме кислоты и метилацетата

Пропорция из этих двух продуктов является следующей 75% уксусной кислоты и 25% метил-

ацетата

Единственными соединениями, обнаруженными во время анализа реакционной смеси, являются метил йодид, муравьиная кислота, метилформиат, метилацетат, вода и уксусная кислота