



УКРАЇНА

(19) UA (11) 52606 (13) C2

(51) 7 C07C51/12,53/08, B01J23/46

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

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ КАРБОНІЛЮВАННЯМ З КАТАЛІЗАЦІЄЮ ІРИДІЄМ

1

2

(21) 97126172

(22) 19 12 1997

(24) 15 01 2003

(31) 9626428 8

(32) 19 12 1996

(33) GB

(46) 15 01 2003, Бюл. № 1, 2003 р

(72) Санлі Джон Гленн, GB, Вотт Роберт Джон, GB

(73) БП КЕМІКЕЛЗ ЛІМІТЕД, GB

(56) Заявка 9611179 WO, C07C51/12, Заявл 04 10 95, Опубл 18 04 98

Пат 0643034 EP, C07C53/08, Заявл 01 09 94, Опубл 15 03 95

Пат 3772380 US, C07C51/12, Заявл 12 03 70, Опубл 13 11 73

(57) 1 Спосіб одержання оцтової кислоти, який включає карбонілювання метанолу і/або його реакційноздатного похідного монооксидом вуглецю практично у відсутності металовмісного промотору і/або іоногенного йодидного співпромотору в реакторі для карбонілювання, в якому знаходиться рідка реакційна суміш, що містить іридієвий катализатор карбонілювання, метилйодидний співкатализатор, воду, оцтову кислоту і метилацетат, який відрізняється тим, що при його здійсненні підтримують

(I) в рідкій реакційній суміші

(a) концентрацію води не більше 5,0ваг % і

(б) концентрацію метилйодиду не менше 12ваг % і

(II) у реакторі для карбонілювання загальний манометричний тиск менше 50 бар

2 Спосіб за п 1, який відрізняється тим, що карбонілюють метанол і/або метилацетат

3 Спосіб за п 1, який відрізняється тим, що концентрація метилацетату в рідкій реакційній суміші складає 1 - 50ваг %

4 Спосіб за п 3, який відрізняється тим, що концентрація метилацетату в рідкій реакційній суміші складає 10 - 40ваг %

5 Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що концентрація метилйодиду в рідкій реакційній суміші складає більше 14ваг %

6 Спосіб за п 5, який відрізняється тим, що верх-

ня межа концентрації метилйодиду складає 20ваг %

7 Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що концентрація води в рідкій реакційній суміші складає менше 4ваг %

8 Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що концентрація іридієвого катализатора в рідкій реакційній суміші складає 400-5000част /млн, в перерахунку на іридій

9 Спосіб за п 8, який відрізняється тим, що концентрація іридієвого катализатора складає 500 - 3000част /млн, в перерахунку на іридій

10 Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що загальний манометричний тиск в реакторі для карбонілювання складає менше 40 бар

11 Спосіб за п 10, який відрізняється тим, що загальний манометричний тиск складає менш 30 бар

12 Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що температура, при якій проводять процес, складає 150 - 220°C

13 Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що вміст водню в монооксиді вуглецю як реагенти складає менш 0,3мол %

14 Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що парціальний тиск водню в реакторі для карбонілювання складає менше 0,3 бар

15 Спосіб за п 1, який відрізняється тим, що рідка реакційна суміш включає 1 - 5ваг % води, 14 - 18ваг % метилйодиду, 14 - 31ваг % метилацетату, 400 - 3000част /млн іридієвого катализатора, перераховуючи на іридій, а інше по суті є оцтовою кислотою, і реакційними умовами є температура реакції карбонілювання 185 - 200°C, загальний манометричний тиск реакції карбонілювання до 40 бар і парціальний тиск монооксиду вуглецю 1 - 12 бар

16 Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що здійснюється проведенням безперервного процесу

Даний винахід стосується способу отримання оцтової кислоти, зокрема, способу отримання оц-

тової кислоти карбонілюванням у присутності іридієвого катализатора та метилйодидного співкатали-

(13) C2

(11) 52606

(19) UA

затора

Отримання карбонових кислот за допомогою процесів карбонілювання, що каталізуються іридієм, відомо та описано, наприклад, у патентах Великобританії 1234121, США 3772380, Німеччини 1767150, європейських заявках А-0616997, А-0618184, А-0618183, А-0657386 і міжнародній заявці WO 96/11179

Патенти Великобританії 1234121, США 3772380 та Німеччини 1767150 і міжнародна заявка WO 96/11179, як і даний винахід стосуються способів карбонілювання, що каталізуються іридієм, в яких промотори не застосовують

Зокрема, у міжнародній заявці WO 96/11179 описано спосіб отримання карбонових кислот, що містять  $(n+1)$  вуглецевих атомів, або споріднених з ними ефірів рідиннофазним карбонілюванням спирту, що містить  $(n)$  вуглецевих атомів, у присутності каталізатора, який містить, щонайменше, одну іридієву сполуку та у крайньому разі один галоїдований співкаталізатор Цей спосіб характеризується тим, що протягом реакції в суміші підтримують концентрацію ефіру, яка відповідає карбоновій кислоті та спирту, у межах 15 - 35%, концентрацію галоїдованого співкаталізатора в межах 10 - 20% та парціальний тиск монооксиду вуглецю в інтервалі 40 - 200 бар, причому цей останній тиск відповідає загальному тиску 50-250 бар

З європейської заявки А-0843034, відомо, наприклад, що на швидкість каталізованого іридієм і співкаталізованого метилйодидом карбонілювання метанолу в присутності оцтової кислоти, води в обмеженій концентрації та метилацетата корисний вплив здатний здійснювати промотор, вибраний з рутенію та осмію

Однак зберігається необхідність у створенні вдосконаленого способу каталізованого іридієм карбонілювання у відсутності металвмісного промотора, такого, як рутеній і/або осмій, і/або іоногенного йодидного співпромотора, такого, як йодиди четвертинного амонію та фосфонію

Таким чином, у відповідності з даним винаходом пропонується спосіб отримання оцтової кислоти, який включає карбонілювання метанолу і/або його реакційноздатного похідного монооксиду вуглецю практично при відсутності металвмісного промотора і/або іоногенного йодидного співпромотора в реакторі для карбонілювання, в якому знаходиться рідка реакційна суміш, що містить іридієвий каталізатор карбонілювання, метилйодидний співкаталізатор, воду, оцтову кислоту та метилацетат, який відрізняється тим, що при його здійсненні підтримують (I) в рідкій реакційній суміші

(а) концентрацію води не більше 5,0ваг % та

(б) концентрацію метилйодиду не менше 12ваг %

і (II) в реакторі для карбонілювання загальний манометричний тиск менш 50 бар

Даний винахід дозволяє вирішити технічну проблему, описану вище, підтриманням певної концентрації води і метилйодиду в рідкій реакційній суміші та певного загального тиску в реакторі для карбонілювання Це забезпечує досягнення декількох технічних переваг

Таким чином, підвищення концентрації метилйодиду при відносно низькій концентрації води виявляє корисний вплив на швидкість карбонілювання Додаткова перевага застосування метилйодиду у високій концентрації при відносно низькій концентрації води полягає в можливості зниження швидкості утворення одного або декількох таких побічних продуктів, як пропіонова кислота, метан, водень і діоксид вуглецю

При виконанні способу за даним винаходом карбонілюють метанол і/або його реакційноздатне похідне Прийнятні реакційноздатні похідні метанолу включають метилацетат, диметилловий ефір і метилйодид Як реагенти в способі, що пропонується може бути використана суміш метанолу з його реакційноздатними похідними У варіанті, якому надається перевага, як реагенти застосовують метанол і/або метилацетат Внаслідок взаємодії з оцтовою кислотою як з продуктом або розчинником, у крайньому разі, деяка кількість метанолу і/або його реакційноздатного похідного звичайно перетворюється до метилацетату, який, таким чином, міститься в рідкій реакційній суміші У способі за даним винаходом відповідна концентрація метилацетату в рідкій реакційній суміші складає 1 - 70ваг %, наприклад, 1 - 50ваг %, перевага надається 5 - 50ваг %, краще, коли 10 - 40ваг % У випадку застосування реакційноздатних похідних, таких, як метилацетат або диметилловий ефір, як співреагент необхідно використовувати воду

Монооксид вуглецю як реагент може бути практично чистим, або може містити домішки, такі, як діоксид вуглецю, метан, азот, благородні гази, вода і  $C_1$ - $C_4$ парафінові вуглеводні У варіанті, якому надається перевага, концентрацію водню, який уводиться з вхідним монооксидом вуглецю та зумовлений виділенням *in situ* в результаті реакції конверсії водяного газу, підтримують на низькому рівні, бо його присутність може призвести до утворення продуктів гідрогенізації Таким чином, переважному варіанті концентрацію водню в монооксиді вуглецю як реагенти підтримують на рівні не більше 1мол %, краще, коли не більше 0,5мол % та найкраще, коли не більше 0,3мол %, і/або переважний парціальний тиск водню в реакторі для карбонілювання складає менше 1 бар, краще, коли не більше 0,5 бар і найпереважніше менше 0,3 бар Прийнятний парціальний тиск монооксиду вуглецю в реакторі для карбонілювання знаходиться на такому рівні, який відповідає загальному манометричному тиску, що складає не більше 50 бар, звичайно, не більше 40 бар, переважно менше 30 бар Прийнятна температура, при якій проводять процес, складає 100 - 300°C, більш прийнятна 150 - 220°C

У варіанті способу за даним винаходом, якому надається перевага, іридієвий каталізатор карбонілювання міститься в рідкій реакційній суміші в концентрації 400 - 5000част/млн, перераховуючи на іридій, найпереважніше 500 - 3000част/млн, перераховуючи на іридій У засобі за даним винаходом з підвищенням концентрації іридію швидкість реакції карбонілювання зростає

Як іридієвий каталізатор в рідкій реакційній суміші може бути використане будь-яке іридійвмісна сполука, яка розчинена в реакційній суміші

Іридієвий каталізатор можна вводити в рідку реакційну суміш для реакції карбонілювання в будь-якій прийнятній формі, в якій він розчиняється в рідкій реакційній суміші або здатний переходити до розчинної форми. Приклади прийнятних іридій-вмісних сполук, які можна вводити до рідкої реакційної суміші, містять  $\text{IrCl}_3$ ,  $\text{IrI}_3$ ,  $\text{IrBr}_3$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2] \text{H}^+$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2] \text{H}^+$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_4] \text{H}^+$ ,  $[\text{Ir}(\text{CH}_3)_3(\text{CO})_2] \text{H}^+$ ,  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{IrBr}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ , іридій металевий,  $\text{Ir}_4\text{O}_3$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$ ,  $\text{Ir}(\text{acac})_3$ , ацетат іридію,  $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{OAc}]$  і гексахлоріридієву кислоту  $[\text{H}_2\text{IrCl}_6]$ , які переважно не містять хлоридів комплекси іридію, такі, як ацетатин, оксалатин і ацетоацетатин, які розчинні в одному або декількох компонентах реакції карбонілювання, таких, як вода, спирт і/або карбонова кислота. Особливо перевага надається зеленому ацетату іридію, який можна застосовувати в оцтовій кислоті або водно-му розчині оцтової кислоти.

Відокремлювальна ознака способу за даним винаходом полягає в тому, що концентрація метилйодиду в рідкій реакційній суміші перевищує 12ваг %. Переважна концентрація метилйодиду складає більш 14ваг %. Верхня межа концентрації метилйодиду може досягати 20ваг %, як правило, може досягати 18ваг %.

Інша відокремлювальна особливість способу за даним винаходом полягає в тому, що концентрація води складає не більше 5ваг %.

Вода може утворюватися в рідкій реакційній суміші *in situ*, наприклад, внаслідок реакції етерифікації між метанольним реагентом і одержуваною оцтовою кислотою. Невелика кількість води може також бути отримана за рахунок гідрогенізації метанола з утворенням метана і води. Воду можна вводити до реактора для карбонілювання спільно з іншими компонентами рідкої реакційної суміші або окремо від них. Воду можна відокремлювати від водню в реакторі для карбонілювання складає менше 1 бар, краще, коли не більше 0,5 бар і найпереважніше менше 0,3 бар. Прийнятний парціальний тиск монооксиду вуглецю в реакторі для карбонілювання знаходиться на такому рівні, який відповідає загальному манометричному тиску, що складає не більше 50 бар, звичайно, не більше 40 бар, переважно менше 30 бар. Прийнятна температура, при якій проводять процес, складає 100 - 300°C, більш прийнятна 150 - 220°C.

У варіанті способу за даним винаходом, якому надається перевага, іридієвий каталізатор карбонілювання міститься в рідкій реакційній суміші в концентрації 400 - 5000част./млн, перераховуючи на іридій, найпереважніше 500 - 3000част./млн, перераховуючи на іридій. У засобі за даним винаходом з підвищенням концентрації іридію швидкість реакції карбонілювання зростає.

Як іридієвий каталізатор в рідкій реакційній суміші може бути використане будь-яке іридій-вмісна сполука, яка розчинена в реакційній суміші. Іридієвий каталізатор можна вводити в рідку реакційну суміш для реакції карбонілювання в будь-якій прийнятній формі, в якій він розчиняється в рідкій реакційній суміші або здатний переходити до розчинної форми. Приклади прийнятних іридій-вмісних сполук, які можна вводити до рідкої реак-

ційної суміші, містять  $\text{IrCl}_3$ ,  $\text{IrI}_3$ ,  $\text{IrBr}_3$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2] \text{H}^+$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2] \text{H}^+$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_4] \text{H}^+$ ,  $[\text{Ir}(\text{CH}_3)_3(\text{CO})_2] \text{H}^+$ ,  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{IrBr}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ , іридій металевий,  $\text{Ir}_4\text{O}_3$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$ ,  $\text{Ir}(\text{acac})_3$ , ацетат іридію,  $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{OAc}]$  і гексахлоріридієву кислоту  $[\text{H}_2\text{IrCl}_6]$ , які переважно не містять хлоридів комплекси іридію, такі, як ацетатин, оксалатин і ацетоацетатин, які розчинні в одному або декількох компонентах реакції карбонілювання, таких, як вода, спирт і/або карбонова кислота. Особливо перевага надається зеленому ацетату іридію, який можна застосовувати в оцтовій кислоті або водно-му розчині оцтової кислоти.

Відокремлювальна ознака способу за даним винаходом полягає в тому, що концентрація метилйодиду в рідкій реакційній суміші перевищує 12ваг %. Переважна концентрація метилйодиду складає більш 14ваг %. Верхня межа концентрації метилйодиду може досягати 20ваг %, як правило, може досягати 18ваг %.

Інша відокремлювальна особливість способу за даним винаходом полягає в тому, що концентрація води складає не більше 5ваг %.

Вода може утворюватися в рідкій реакційній суміші *in situ*, наприклад, внаслідок реакції етерифікації між метанольним реагентом і одержуваною оцтовою кислотою. Невелика кількість води може також бути отримана за рахунок гідрогенізації метанола з утворенням метана і води. Воду можна вводити до реактора для карбонілювання спільно з іншими компонентами рідкої реакційної суміші або окремо від них. Воду можна відокремлювати від інших компонентів реакційної суміші, що виводиться з реактора, і можна повертати в процес в кількості, яка регулюється для підтримання необхідної концентрації води в цій рідкій реакційній суміші.

Концентрація води в рідкій реакційній суміші складає не більше 5ваг %, переважно менше 4ваг %.

Спосіб за даним винаходом здійснюють практично у відсутності метал-вмісних промоторів, наприклад, таких, як рутенієвий і осмієвий, і/або іоногенних йодидних співпромоторів, наприклад, таких, як йодиди четвертинного амонію та фосфонію. Необхідно відзначити, що термін "практично у відсутності метал-вмісних промоторів і/або іоногенних йодидних співпромоторів" означає відсутність метал-вмісних промоторів і/або іоногенних йодидних співпромоторів, що додаються навмисне, але можливо мимовільне попадання металів, що пояснюється, наприклад, корозією реактора для карбонілювання, і в цьому випадку метали, що уводяться не навмисно, можуть діяти як промотори.

Рідка реакційна суміш, якій надається особлива перевага, включає від приблизно 1 до 5ваг % води, 14 - 18ваг % метилйодидного співкаталізатора, 14 - 31ваг % метилацетату, іридієвий каталізатор у концентрації в інтервалі 400 - 3000част./млн, перераховуючи на іридій, причому інша частина цієї суміші є по суті оцтовою кислотою, а переважними реакційними умовами є температура реакції карбонілювання 185 - 200°C, загальний манометричний тиск реакції карбонілювання до 40 бар і парціальний тиск монооксиду вуглецю

1 - 12 бар

У рідкій реакційній суміші слід підтримувати мінімальну концентрацію іоногенних домішок, наприклад, таких, як (а) кородуючі метали, зокрема нікель, залізо і хром, і (б) фосфін, азотмісні сполуки або ліганди, які здатні до кватернізації *in situ*, оскільки вони можуть виявляти небажаний вплив на хід реакції через утворення в рідкій реакційній суміші іонів I, що здатні виявляти зворотний вплив на швидкість реакції. Деякі домішки проти корозії металів, наприклад, таких, як молібден, виявляються, як було встановлено, менше чутливими до виділення іонів I. Вміст кородуючих металів, які виявляють зворотний вплив на швидкість протікання реакції, можна звести до мінімального, застосовуючи прийнятних стійких до корозії конструкційних матеріалів. Аналогічним чином можна підтримувати мінімальну концентрацію таких домішок, як йодиди лужних металів, наприклад, йодиду літію. Концентрацію кородуючих металів та інших іоногенних домішок можна зменшувати з використанням шару йонообмінної смоли, придатної для обробки реакційної суміші, або потоку, що переважно повертається до процесу з каталізатором. Такий спосіб описаний в патенті США 4007130. Вміст іоногенних домішок можна підтримувати на рівні нижче концентрації, яка зумовлює можливість виділення в рідкій реакційній суміші 500 част./млн I, переважно 250 част./млн I.

У варіанті, якому надається перевага, спосіб за винаходом здійснюють проведенням безперервного процесу, але при необхідності його можна здійснювати проведенням періодичного процесу.

Одержувану оцтову кислоту з рідкої реакційної суміші можна виділяти виведенням з реактора для карбонілювання пару і/або рідини та виділенням оцтової кислоти з матеріалу, що виводиться. У варіанті, якому надається перевага, оцтову кислоту виділяють з рідкої реакційної суміші безперервним відведенням цієї рідкої реакційної суміші з реактора для карбонілювання та виділенням оцтової кислоти з рідкої реакційної суміші, що виводиться, в одну або декілька стадій одноразового рівноважного випаровування і/або фракційної перегонки, на яких оцтову кислоту відокремлюють від інших компонентів рідкої реакційної суміші, таких, як іридієвий каталізатор, метилйодидний співкаталізатор, метилацетат, непрореагировавший метанол, вода і оцтова кислота як розчинник, які можна повертати до реактора для підтримання їх концентрації в рідкій реакційній суміші. Для підтримання стабільності іридієвого каталізатора на стадії виділення одержуваної оцтової кислоти концентрацію води в технологічних потоках, що містять іридієвий каталізатор карбонілювання, який повертають до реактора для карбонілювання, слід підтримувати на рівні, що найменше, 0,5 ваг %.

Далі спосіб за даним винаходом проілюстрований з посиланням на наведені нижче приклади та на фіг 1 і 2, на яких подано графіки залежності швидкості реакції від концентрації води при різних концентраціях метилйодиду. У цих прикладах застосовували наступну методику проведення експериментів.

Методика проведення експериментів

Загальний опис експериментів з карбонілю-

ванням

Усі експерименти проводили з застосуванням 300-мілілітрового цирконієвого автоклаву, в якому є мішалка з магнітним приводом і газодиспергуючими лопатями, пристроєм для інжекції рідкого каталізатора і охолоджувальними змійовиками. Подачу газу до автоклаву забезпечувала видаткова ємність, з якої газ подавали для підтримання в автоклаві постійного тиску. Швидкість поглинання газу в певній точці в ході реакції використовували для розрахунку швидкості карбонілювання у вигляді числа молей на літр холодної дегазованої суміші в реакторі в годину (моль/л/год) в суміші конкретного складу, що міститься в реакторі (суміш, що містилася в реакторі, перераховуючи на об'єм холодної дегазованої маси).

Концентрацію метилацетату в ході проведення реакції розраховували за вхідною сумішшю, вважаючи, що один моль метилацетату витрачається на кожний моль витраченого монооксиду вуглецю. Наявність будь-яких органічних компонентів у просторі автоклаву над рідиною до уваги не приймали.

У ході проведення кожного експерименту з періодичним процесом карбонілювання в пристрої для інжекції рідини завантажували каталізатор  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$ , розчинений в порції рідкої маси оцтова кислота/вода, що завантажувалася до реактора. Далі в реакторі створювали тиск за допомогою азоту, скидали його через систему відбору проб газу і декілька раз продували монооксидом вуглецю (3 рази під манометричним тиском 3 - 10 бар). Інші рідкі компоненти реакційної суміші завантажували до автоклаву через пристрій для введення рідин. Автоклав необов'язково продували ще один раз монооксидом вуглецю (1 раз під манометричним тиском приблизно 5 бар). Далі за допомогою монооксиду вуглецю в автоклаві створювали підвищений тиск (звичайно 6 бар) і вміст нагрівали при змішуванні (1500 об./хв) до реакційної температури 190°C. Після цього загальний манометричний тиск подачею з витратної ємності монооксиду вуглецю підвищували до рівня, що приблизно на 3 бар нижче цільового робочого тиску. Після стабілізації при цій температурі (приблизно 15 хв) за допомогою надлишкового тиску монооксиду вуглецю інжектували каталізатор. Ефективність пристрою для інжекції каталізатора складала > 90%. Манометричний тиск в реакторі підтримували на постійному рівні ( $\pm 0,5$  бар) подачею газу з витратної ємності в ході проведення всього експерименту. Поглинання газу з витратної ємності протягом всього експерименту визначали за допомогою приладів реєстрації даних. Реакційну температуру підтримували в межах  $+1^\circ\text{C}$  відносно цільової реакційної температури за допомогою грюючого кожуха, підключеного до регулюючої системи Eurotherm (товарний знак). Крім того, надлишок тепла реакції виводили з застосуванням охолоджувальних змійовиків. Кожний експеримент проводили до припинення поглинання газу (тобто при витрачанні газу у витратної ємності менше 0,1 бар в хв). Після цього витратну ємність вимикали та вміст реактора за допомогою охолоджувальних змійовиків швидко охолоджували.

$\text{H}_2\text{IrCl}_6$  (у вигляді водного розчину з 22,2 або

10,6ваг % Іг) одержували від фірми Johnson Matthey. Оцтову кислоту одержували карбонілюванням змішаної сировини метанол/метилацетат, і вона містила дуже невелику кількість пропіонової кислоти та її попередників. Метилацетат (29, 699-6), воду (32, 007-2) і метилйодид (1-850-7) одержували від фірми Aldrich.

#### Приклади

Експерименти 1 - 9 демонструють вплив концентрації води, яка виражена у ваг %, на карбонілюючу активність у випадку застосування іридієвого каталізатора при 190°C і під загальним манометричним тиском 28 бар у ході проведення реакцій, які відбувалися при 16,9ваг % MeI і 30ваг % MeOAc. Склад суміші, яку завантажують, подано в таблиці 1. Дані швидкості при 30, 25, 20, 15, 10, 7,5 і 5ваг % MeOAc подані в таблиці 2.

Експерименти 1-6(а), 1-5(б), 1-4(в) і 1 і 2(г), (д) і (е), а також 1(ж) не відповідали даному винаходу, оскільки в них концентрація води не складала менше 5,0ваг %. Ці приклади включені до даного опису лише для порівняння.

Експерименти А-О демонструють вплив концентрації води, вираженої у ваг %, на карбонілюючу активність у випадку застосування іридієвого каталізатора при 190°C і під загальним манометричним тиском 28 бар у ході проведення реакцій,

що протікали при 8,4ваг % MeI і 30ваг % MeOAc. Склад суміші, що завантажуються, подано в таблиці 3. Дані швидкості при 30, 25, 20, 15, 10, 7,5 і 5ваг % MeOAc подано в таблиці 4.

Експерименти А-О не відповідали даному винаходу, оскільки концентрація метилйодиду не складала більш 12ваг %. Крім того, в експериментах А-К(а), А-Е(б), А-Д(в), А та Б(г), (д) і (е), а також А(ж) концентрація води була не нижче 5,0ваг %. Ці приклади включені до даного опису лише для порівняння. У графічній формі результати подані на фіг 1 і 2. На фіг 1 показано позитивний вплив підвищення концентрації MeI з 8,4 до 16,9ваг % при 30ваг % MeOAc і концентрації води менше 5ваг % під загальним манометричним тиском 28 бар.

На фіг 2 проілюстровано позитивний вплив підвищення концентрації MeI з 8,0 до 16,0ваг % при 15ваг % MeOAc і концентрації води менш 5ваг % під загальним манометричним тиском 28 бар.

Якщо виходити з фіг 1 і 2, то підвищення концентрації метилйодиду до рівня більше 12ваг % особливо ефективно, коли при вмісті метилйодиду 12ваг % швидкість реакції зі зменшенням концентрації води знижується при будь-якій конкретній концентрації метилацетату, загальному тиску та парціальному тиску монооксиду вуглецю.

Таблиця 1

Склад завантажуваної суміші для каталізуємих іридієм реакцій в 300-мілілітровому цирконієвому автоклаві для періодичних процесів

Експеримент №	Дослід №	MeOAc/г	AcOH/г	MeI/г	Вода/г	H <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub> /г а
1	684	60,02	34,07	27,03	28,26	0,643
2	624	59,98	42,26	27,03	20,22	0,643
3	685	60,00	46,34	27,04	16,00	0,642
4	702	60,07	47,48	27,04	14,88	0,644
5	696	60,00	48,74	27,05	13,56	0,641
6	614	60,02	50,43	27,01	11,90	0,642
7	683	60,01	52,86	27,03	9,47	0,642
8	686	60,00	54,40	27,03	7,96	0,641
9	682	60,03	55,92	27,03	6,40	0,641

а) Маса виражена в перерахунку на чисту H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>.

Таблиця 2

Дані швидкості для каталізуємих іридієм реакцій в 300-мілілітровому автоклаві, вплив концентрації води на швидкість при різних концентраціях MeOAc і при приблизно 16ваг % MeI\*

Експеримент	(А)		(Б)		(В)		(Г)		(Д)	
	Вода, ваг %	Швидкість, моль/л/г при 30% MeOAc	Вода, ваг %	Швидкість, моль/л/г при 25% MeOAc	Вода, ваг %	Швидкість, моль/л/г при 20% MeOAc	Вода, ваг %	Швидкість, моль/л/г при 15% MeOAc	Вода, ваг %	Швидкість, моль/л/г при 10% MeOAc
1	16,1	4,9	14,7	5,5	13,4	6,1	12,0	6,2	10,6	5,3
2	10,9	11,8	9,7	13,1	8,4	13,7	7,1	11,6	5,8	8,6
3	8,2	20,1	7,0	18,6	5,7	16,6	4,5	14,3	3,3	10,6
4	7,5	20,4	6,3	18,3	5,1	16,1	3,8	13,6	2,6	10,3
5	6,8	22,4	5,4	20,4	4,2	17,7	3,0	14,7	1,8	11,5
6	5,8	23,2	4,4	21,2	3,2	18,8	2,0	15,8	0,8	10,1
7	4,0	27,4	2,8	22,6	1,7	17,0	0,5	9,4	-	-
8	3,0	26,9	1,8	20,2	0,7	12,4	-	-	-	-
9	2,0	21,8	0,9	10,9	-	-	-	-	-	-

Таблиця 2 (продовження)

	(Е)		(Ж)	
	Вода, ваг %	Швидкість, моль/л/г при 7,5% MeOAc	Вода, ваг %	Швидкість, моль/л/г при 5% MeOAc
1	9,9	4,5	9,3	3,2
2	5,2	6,4	4,5	ДО
3	2,7	8,3	2,1	6,4
4	2,0	8,6	1,4	6,5
5	1,2	9,2	0,6	5,9
6	0,2	5,1	-	-

\*Всі реакції під загальним манометричним тиском 28 бар, при 190°C і швидкості обертання мішалки 1500об/хв

Приблизно 16,9% MeI при 30% MeOAc

Приблизно 16,0% MeI при 15% MeOAc

Концентрацію MeI регулюють, трохи її знижуючи, виходячи із апроксимації того, що кожний моль іридію здатний витратити максимум 4 моля метилйодиду з утворенням  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_4]$

ДО - дані відсутні, реакція завершувалася занадто рано

Таблиця 3

Склад завантажувальної суміші для реакцій в 300-мілілітровому цирконієвому автоклаві для періодичних процесів

Експеримент	Дослід №	MeOAc/г	AcOH/г	MeI/г	Вода/г	$\text{H}_2\text{IrCl}_6^*$
А	830	60,07	47,13	13,98	28,30	0,639
Б	609	59,99	55,32	13,97	20,11	0,640
В	641	60,01	59,40	13,96	16,06	0,641
Г	653	60,02	59,52	13,97	16,00	0,643
Д	675	60,02	59,42	13,98	15,99	0,643
Е	731	60,00	61,89	13,97	13,71	0,643
Ж	598	59,99	63,54	13,97	11,94	0,641
З	815	60,02	63,51	13,98	11,96	0,640
І	621	59,99	63,49	13,96	11,96	0,640
К	634	60,05	63,49	13,96	11,98	0,649
Л	640	60,03	65,95	13,97	9,51	0,644
М	643	60,01	66,15	13,96	9,52	0,646
Н	763	60,00	67,51	13,96	7,91	0,634
О	642	60,02	68,99	13,96	6,46	0,642

Масу виражено в перерахунку на чисту  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$

Таблиця 4

Дані швидкості для каталізуємих іридієм реакцій в 300-мілілітровому автоклаві періодичної дії, вплив концентрації води на швидкість при різних концентраціях MeOAc і при приблизно 8ваг % MeI

Експеримент	(А)		(Б)		(В)		(С)		(Д)	
	Вода, ваг %	Швидкість, моль/л/г при 30% MeOAc	Вода, ваг %	Швидкість, моль/л/г при 25% MeOAc	Вода, ваг %	Швидкість, моль/л/г при 20% MeOAc	Вода, ваг %	Швидкість, моль/л/г при 15% MeOAc	Вода, ваг %	Швидкість, моль/л/г при 10% MeOAc
А	16,1	7,1	14,8	7,5	13,4	8,0	12,0	7,7	10,7	6,9
Б	10,9	14,9	9,6	14,8	8,3	13,5	7,0	11,2	5,8	7,1
В	8,2	17,7	7,0	15,7	5,8	13,4	4,5	10,5	3,3	7,5
Г	8,2	18,2	7,0	17,0	5,7	15,1	4,5	11,7	3,3	8,4
Д	8,2	18,6	7,0	16,7	5,7	14,4	4,5	11,8	3,3	8,7
Е	6,7	19,6	5,5	17,4	4,3	14,9	3,1	12,0	1,9	8,7
Ж	5,6	20,4	4,4	17,0	3,2	13,8	2,0	9,5	0,8	4,9
З	5,6	19,7	4,4	17,6	3,2	14,3	2,0	9,9	0,9	5,0
І	5,6	20,5	4,4	17,4	3,2	14,0	2,0	10,5	0,9	5,5
К	5,6	21,1	4,4	17,9	3,2	14,8	2,0	11,1	0,9	6,0
Л	4,0	19,7	2,9	15,5	1,7	10,8	0,5	ДО	-	-
М	4,0	22,0	2,9	16,1	1,7	9,9	0,6	4,4	-	-
Н	3,0	20,4	1,9	14,1	0,7	6,9	-	-	-	-
О	2,1	12,1	0,9	5,9	-	-	-	-	-	-

Таблиця 4 (продовження)

Експе- римент	(е)		(ж)	
	Вода, ваг %	Швидкість, моль/л/г при 7,5% MeOAc	Вода, ваг %	Швидкість, моль/л/г при 5% MeOAc
А	10,0	6,0	9,3	4,8
Б	5,1	5,4	4,5	3,9
В	2,7	6,0	2,1	4,5
Г	2,7	6,9	2,0	5,4
Д	2,7	6,9	2,0	5,1
Е	1,3	6,5	0,7	3,4

Усі реакції під загальним манометричним тиском 28 бар, при 190°C і швидкості обертання мішалки 1500об/хв

Приблизно 8,4% MeI при 30% MeOAc

Приблизно 8,0% MeI при 15% MeOAc

Концентрацію MeI регулюють, трохи її знижуючи, виходячи їх апроксимації того, що кожний моль іридію здатний витратити максимум 4 моля метилйодиду з утворенням  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_4]$

ДО - дані відсутні, реакція завершувалася занадто рано, щоб можна було розрахувати швидкості в даній точці

