



УКРАЇНА

(19) UA (11) 93199 (13) C2  
(51) МПК  
C07C 51/12 (2006.01)  
C07C 53/08 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

### (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ

1

(21) a200710572  
(22) 10.02.2006  
(24) 25.01.2011  
(86) PCT/US2006/004772, 10.02.2006  
(31) 11/067,265  
(32) 24.02.2005  
(33) US  
(46) 25.01.2011, Бюл.№ 2, 2011 р.  
(72) ТОРРЕНС Г. ПОЛ, US  
(73) СЕЛАНИЗ ІНТЕРНЕШНЛ КОРПОРЕЙШН, US  
(56) WO, 2004060846, A1, 22.07.2004  
EP, 0936209, A1, 18.08.1999  
RU, 2197470, C2, 27.01.2003  
EP, 0728727, A1, 28.08.1996  
WO, 0024701, A1, 04.05.2000  
JP, 2005336105, A, 08.12.2005  
(57) 1. Спосіб одержання оцтової кислоти каталітичною реакцією карбонілювання, який **відрізняється** тим, що включає реакцію сполуки, вибраної з групи, що містить алкіловий спирт та його реакційноздатні похідні в реакційній суміші, в присутності монооксиду вуглецю і системи каталізатора на базі родію, що включає:  
а) родій,  
б) галогеновий промотор,  
с) співпромотор у вигляді йодидної солі в концентрації, яка генерує йодид-іон в концентрації більше 3 мас. % реакційної суміші, і  
д) стабілізатор у вигляді солі металу, вибраний з групи, що складається з солей рутенію, солей олова і суміші вказаних компонентів, де реакційна суміш містить від 0,1 мас. % до 14 мас. % води, та де солі рутенію, солі олова або суміші вказаних компонентів присутні у реакційній суміші в молярному співвідношенні рутенію і олова сумарно до родію від 0,1:1 до 20:1.  
2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що родій присутній в реакційній суміші в концентрації від 300 проміле до 5000 проміле.  
3. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що галогеновий промотор присутній в реакційній суміші в концентрації від 2 мас. % до 30 мас. % реакційної суміші.  
4. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що реакційна суміш містить від 2 мас. % до 8 мас. % води.

2

5. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що солі рутенію і солі олова та суміші вказаних компонентів присутні в молярному співвідношенні рутенію і олова сумарно до родію в реакційній суміші від 1:1 до 5:1.  
6. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що алкіловий спирт являє собою метанол і реакційна суміш містить від 2 мас. % до 6 мас. % води.  
7. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що галогеновий промотор являє собою метилйодид і присутній в концентрації від 5 мас. % до 15 мас. % реакційної суміші.  
8. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що алкіловий спирт є метанолом, реактивним похідним алкілового спирту є метилацетат, при цьому реакційна суміш містить від 0,5 мас. % до 30 мас. % метилацетату, і співпромотор у вигляді йодидної солі являє собою йодид літію та присутній в концентрації, яка генерує концентрацію йодид-іона від 4 мас. % до 20 мас. % реакційної суміші.  
9. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що реакційна суміш містить як мінімум 1000 проміле родію, і молярне співвідношення рутенію і олова сумарно до родію в реакційній суміші становить від 0,5:1 до 10:1.  
10. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що вода присутня в реакційній суміші в концентрації 1 мас. % до 4 мас. % реакційної суміші.  
11. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що солі рутенію та олова вибрані з групи, що містить йодидні солі, ацетатні солі і суміші вказаних компонентів.  
12. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що реакційна суміш містить щонайменше 1500 проміле родію.  
13. Спосіб за будь-яким з пп. 7-12, який **відрізняється** тим, що метилйодид присутній в концентрації від 5 мас. % до 10 мас. % реакційної суміші, та йодид літію присутній в концентрації, яка генерує концентрацію йодид-іона від 5 мас. % до 10 мас. % реакційної суміші.  
14. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що реакційна суміш містить як мінімум 2000 проміле родію.

(19) UA (11) 93199 (13) C2

15. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що стабілізатор у вигляді солі металу являє собою сіль рутенію, присутню в молярному співвідношенні рутенію до родію в реакційній суміші від 0,5:1 до 10:1.

16. Спосіб за будь-яким з пп. 1-14, який **відрізняється** тим, що стабілізатор у вигляді солі металу являє собою сіль олова, присутню в молярному співвідношенні олова до родію в реакційній суміші від 0,5:1 до 10:1.

17. Спосіб за будь-яким з пп. 1-14, який **відрізняється** тим, що стабілізатор у вигляді солі металу являє собою сіль рутенію, присутню в молярному співвідношенні рутенію до родію в реакційній суміші від 1:1 до 5:1.

18. Спосіб за будь-яким з пп. 1-14, який **відрізняється** тим, що стабілізатор у вигляді солі металу являє собою сіль олова, присутню в молярному співвідношенні олова до родію в реакційній суміші від 1:1 до 5:1.

Даний винахід стосується способів одержання оцтової кислоти з використанням систем каталізаторів на базі родію.

Великі об'єми комерційної оцтової кислоти виробляються шляхом карбонілювання алкільного спирту, особливо метанолу та його реакціноздатних похідних, за допомогою монооксиду вуглецю в рідкій реакційній суміші. Такі реакції карбонілювання загалом здійснюються в присутності каталізатора, часто каталізатора у вигляді металу Групи VIII, такого як родій та іридій, галогенвмісного промотору каталізатора, такого як метилйодид, і води. Патент США 3,769,329 Paulik et al. розкриває застосування каталізатора карбонілювання на базі родію, розчиненого або іншим чином диспергованого в рідкій реакційній суміші або нанесеного на інертну основу, разом з галогенвмісним промотором каталізатора, наприклад, метилйодидом. В Патенті США 3,769,329 Paulik et al., розкрито, що до реакційній суміші можна додавати воду для покращення швидкості реакції, і звичайно використовують концентрації води в реакційній суміші більше, ніж 14 % (мас). Цей спосіб іноді карбонілювання має назву способу "з високою концентрацією води".

Альтернативою способу карбонілювання "з високою концентрацією води" є спосіб карбонілювання "з низькою концентрацією води", як описано в Патентах США 5,001,259 Smith et al.; 5,026,908 Di Gioacchino et al.; і 5,144,068 Smith et al. Концентрація води в реакційній суміші 14 % (мас.) і нижче може бути використана в способі карбонілювання "з низькою концентрацією води". Використання низької концентрації води спрощує подальшу обробку цільової карбонової кислоти до її льодяної форми. Чим більше води знаходиться в реакційному потоку, тим більшими є операційні витрати для видалення води з одержаної оцтової кислоти і тим більшими є інвестиції капіталу в добування продукту та очищення устаткування. Досягнуті рівні ефективності при роботі з дуже низькими концентраціями води роблять привабливою роботу з найнижчою можливою концентрацією.

Однак, хоча зменшення концентрації води в реакційній суміші може мінімізувати змінні і постійні витрати, воно утруднює підтримку стабільності та активності каталізатора, як пояснено в Патентах США 5,001,259 Smith et al.; 5,026,908 Di Gioacchino et al.; і 5,144,068 Smith et al. При виробництві оцтової кислоти з використанням низької концентрації води, особливо в способах з використанням каталізаторів на базі родію, металеві ката-

лізатори мають тенденцію до осадження з реакційної суміші. Осадження каталізатора часто відбувається в системах добування продукту, особливо в модулях випарювача. Значне осадження каталізатора може призводити до втрат каталізатора, зменшення швидкості реакції, переривання роботи модуля, а також до повної зупинки. Відомо, що проблеми стабільності каталізатора можуть бути мінімізовані за допомогою використання стабілізатора каталізатора, такого як розчинний йодид металу або четвертинна сіль йодиду. Як обговорюється в Патентах США 5,001,259 Smith et al.; 5,026,908 Di Gioacchino et al.; і 5,144,068 Smith et al., особливо придатними солями є йодиди лужних металів, такі як літію йодид, оскільки вони є найбільш розчинними і термічно стабільними в реакційній суміші. EP A-0 161 874 Smith et al. описує реакційну систему, в якій метанол карбонілюють до похідного карбонової кислоти, такого як оцтова кислота, при використанні рідкої реакційної суміші з низьким вмістом води. Розкриття описує, що це досягається за допомогою використання визначених концентрацій йодидної солі, алкільйодиду і відповідного алкільного естеру в рідкій реакційній суміші з метою збереження стабільності родієвого каталізатора і продуктивності системи. EP 0 506 240 B1 Watson розкриває введення одного або більше йодидів елементів Групи IA і II або йодоводню до випарювача в зоні системи добування оцтової кислоти. Вказується, що введення йодидів збільшується з метою зменшення летучості води відносно оцтової кислоти для сприяння добуванню оцтової кислоти.

Деякі патентні посилання розкривають використання рутенію, осмію, кадмію, ртуті, цинку, галію, індію та вольфраму як промоторів в системах іридієвого каталізатора. Див. Патент США 5,510,524 Garland et al.; EP 728 726 A1 Garland et al.; EP 752 406 A1 Baker et al.; EP 849 249 A1 Ditzel et al.; і EP 849 250 A1 Williams. Так само, Патенти США 6,458,996 Muskett; 6,472,558 Key et al.; і 6,686,500 Watt і EP 643 034 A1 Garland et al. згадують застосування рутенію і осмію як промоторів для систем іридієвого каталізатора. Оpubлікована патентна заявка США 2004/0122257 Cheung et al. розкриває застосування солей рутенію, вольфраму, осмію, нікелю, кобальту, платини, паладію, марганцю, титана, ванадію, міді, алюмінію, олова і сурми як співпромоторів каталізатора з системами родієвого каталізатора в системах виробництва оцтової кислоти, що містять менше 2 % (мас.) води. Патент США 5,760,279 Poole розкриває інкор-

порацію марганцевого стабілізатора в поєднанні з каталізатором родію. Патенти США 4,433,166 Singleton et al. і 4,433,165 Singleton і EP 0 055618 Singleton et al. розкривають застосування олова як стабілізатора системи родієвого каталізатора, яку використовують в способі карбонілювання з високим вмістом води. Англомовний реферат публікації під назвою Stabilization of Stannous Chloride for Rhodium Complexes Catalyst, Journal of Xiamen University (Natural Science) Vol. 25 No 4 at pg. 488 (July 1986) також розкриває застосування олова як стабілізатора системи родієвого каталізатора. Використання олова як стабілізатора системи родієвого каталізатора в деяких інтервалами температури і тиску розкрито в публікації Zong, Xuezhang, et. al, Thermal Stability of Rh(I) Complex Catalyst In The Carbonylation of Methanol To Acetic Acid, Southwest Res. Inst. Chem. Ind, Naxi, Peop. Rep. China. Cuihua Xuebao (1982), 3 (2), 110-16. CODEN: THHPD3 ISSN: 0253-9837. Жодне з посилань, які розкривають застосування рутенію або олова, як стабілізатора системи родієвого каталізатора або промотору, не розкривають введення стабілізатора в систему з низьким вмістом води, в тому числі іона йодиду, забезпеченого у вигляді йодидної солі, в концентраціях більше, ніж 3 % (мас.) реакційної суміші.

EP 0 728 727 B1 Poole et al. та еквівалентний Патент США 5,939,585 Ditzel et al. розкривають застосування рутенію або осмію як промотору каталізатора з метою збільшення швидкості виробництва в комбінації з алкілгалогенідом, таким як метилйодид для виробництва ангідридів карбонових кислот та оцтової кислоти. Патент розкриває, що у випадку одержання ангідридів карбонових кислот, співпромотор йодиду може бути вибраний у вигляді N,N'-диметилімідазолію йодиду або літію йодиду, переважно присутнього в концентраціях до межі розчинності, наприклад 30 % (мас.) літію йодиду. Однак, якщо утворюється оцтова кислота, посилання розкривають, що йодидний співпромотор може являти собою літію йодид, але він повинен бути присутній тільки в концентраціях менше 3 % (мас.) літію йодиду. Такі співпромотори будуть зменшувати утворення летких видів промотору і, таким чином, полегшать добування та очищення продукту. На існує згадка щодо застосування літію йодиду як стабілізатора, а тільки як засобу для пригнічення летючості. Однак, посилання відзначають, що рутенієві або осмієві промотори діють як стабілізатори для родієвого каталізатора при низькому парціальному тиску монооксиду вуглецю. Експеримент "X" за EP 0 728 727 B1 Poole et al. розкриває 90,7 % родію, осажденного протягом 23 годин, без включення рутенію або осмію в систему автоклава. В прикладі 33 за EP 0 728 727 B1 Poole et al. розкрито, що включення 20 молярних еквівалентів рутенію трихлориду гідрату на реостат родію карбонілхлориду в системі автоклава зменшує осадження родію до 55,6 % родію з розчину.

Експеримент H за EP 0 728 727 B1 Poole et al. визначає що додавання літію йодиду до реакційної суміші для виробництва оцтової кислоти не дозволяє реакції залишатися постійною. Таким чином, як підкреслено в Експерименті H, рутеній або

осмій не додають до реакційної суміші, що містить літію йодид. Напевно, через помічену здатність літію йодиду в комбінації з низьким вмістом води дестабілізувати швидкість, EP 0 728 727 B1 Poole et al. радить при додаванні рутенію або осмію в комбінації з літію йодидом за умов низького вмісту води, це слід здійснювати тільки при концентраціях йодиду літію менше 3 % (мас.).

В публікації New Acetyls Technologies from BP Chemicals, Science and Technology in Catalysis 1999, M.J. Howard, et al., pp. 61-68 повідомляється, що "непромисловий приклад", як описано в EP 0 728 727 B1 Poole et al., на який посилаються в публікації, застосування рутенію як промотору з метою збільшення швидкості реакції в системах карбонілювання з низьким вмістом води з використанням родієвого каталізатора. Використання іншого промотору, такого як йодидної солі, як стабілізатора каталізатора, не розкривається.

Опубліковані PCT заявки WO 2004/101487 Gaemers et al. і WO 2004/101488 Gaemers et al. розкривають способи одержання оцтової кислоти із застосуванням металів родію та іридію у вигляді координаційних сполук з полідентатним лігандом, як систем каталізатора. Опубліковані заявки розкривають системи, де рутеній, осмій, реній, кадмій, ртуть, цинк, галій, індій і сполуки вольфраму інкорпоровані як промотори. Розкриті молярні співвідношення промотору до родію або іридію від 0,1:1 до 20:1. Також розкриті алкілгалогенідні співпромотори. Крім того, розкриті концентрації води від 0,1 % (мас.) до 10 % (мас.). Кінець кінцем, в опублікованих заявках вказано, що може бути включена "ефективна кількість" сполуки стабілізатора та/або промотору, вибраної з йодидів лужних металів, йодидів лужноземельних металів, металевих комплексів, здатних до утворення йодид-іонів, і солей, здатних до генерації йодид-іонів. Ніякої конкретної інформації щодо концентрації "ефективної кількості" не надається. Термін "ефективна кількість" розглядається як концентрації йодиду, розкриті в репрезентативному рівні техніки, як придатні до застосування в поєднанні з промоторними сполуками рутенію та олова. Іншими словами, концентрації йодидної солі менше 3 % (мас.) розглядаються як такі, що представляють ефективну кількість йодидних сполук.

Якщо коротко, деякі посилання розкривають застосування різних сполук рутенію і олова як промоторів та/або стабілізаторів каталізатора. Однак, вказані посилання також розкривають, що рутенієві і олов'яні промотори та/або стабілізатори мають використовуватися тільки в системах з інкорпорованими низькими рівнями співпромоторів каталізатора у вигляді йодидної солі або за повної відсутності співпромоторів у вигляді йодидної солі.

Фігура 1 представляє графічну форму концентрації родію в рутенійвмісних розчинах, а також в контрольних розчинах, існуючих протягом зазначених проміжків часу.

Фігура 2 представляє графічну форму концентрації родію в олововмісних розчинах, а також в контрольних розчинах, існуючих протягом зазначених проміжків часу.

Даний винахід стосується способів одержання

оцтової кислоти шляхом карбонілювання алкільних спиртів, реакційноздатних похідних алкільних спиртів, а також сумішей алкільних спиртів та їх реакційноздатних похідних в присутності системи каталізатора на базі родію в поєднанні з галогеновим промотором та співпромотором у вигляді йодидної солі при концентрації йодиду, еквівалентній більше, ніж 3 % (мас.), в реакційних сумішах з концентрацією води від 1 % (мас.) до 14 % (мас). Способи включають як мінімум одне з наступного: сіль рутенію, сіль олова або суміші вказаних компонентів в реакційній суміші в ролі стабілізатора каталізатора. Рівні концентрації співпромотору у вигляді йодидної солі, описані в даному описі, є вищими за ті, що традиційно вважаються придатним для застосування в поєднанні із стабілізаторами або промоторами, такими як сполуки рутенію та олова.

Як мінімум одна сіль рутенію, сіль олова або суміші вказаних компонентів стабілізують систему каталізатора на базі родію та мінімізують осадження родію в ході добування продукту оцтової кислоти, особливо в модулях випарювання схеми добування оцтової кислоти. Стабільність системи каталізатора на базі родію досягається навіть тоді, коли оцтова кислота утворюється в реакційних сумішах з низьким вмістом води. Стабілізуючі солі металів можуть бути присутні в реакційних на родії для одержання оцтової кислоти із співвідношенням молярних концентрацій металу до родію приблизно від 0,1:1 до 20:1. Стабілізатори у вигляді солей металів можуть бути поєднані з іншими стабілізаторами каталізатора, а також з промоторами каталізатора.

Даний винахід стосується способів одержання оцтової кислоти шляхом карбонілювання алкільних спиртів, реакційноздатних похідних алкільних спиртів та їх сумішей. Зокрема, даний винахід стосується таких способів карбонілювання, що мають місце при концентраціях води від приблизно 0,1 % (мас.) до приблизно 14 % (мас.) реакційної суміші, де має місце реакція карбонілювання. Крім того, описані в даному описі способи стосуються реакцій карбонілювання, що каталізуються системами каталізатора на базі родію в присутності галогенового промотору каталізатора, в також співпромотору каталізатора у вигляді йодидної солі при концентрації йодиду, еквівалентній більш, ніж приблизно 3 % (мас.) в реакційній суміші. Кінець кінцем, описані в даному описі способи включають як мінімум одну сіль рутенію, як мінімум одну сіль олова або суміші вказаних компонентів в реакційній суміші, з метою стабілізації систем каталізатора на базі родію, до яких введений галогеновий промотор і співпромотор каталізатора у вигляді йодидної солі.

Важливим аспектом способів, описаних в даному описі, є покращена стабільність каталізатора, забезпечена унікальною комбінацією галогенового промотору каталізатора, співпромотору у вигляді йодидної солі, а також стабілізатора у вигляді солі рутенію та/або олова, який використовують в середовищі карбонілювання з низьким вмістом води. В цій унікальній комбінації співпромотор у вигляді йодидної солі присутній в концентраціях більше, ніж приблизно 3 % (мас.) у реакційній суміші. Зок-

рема, концентрація співпромотору у вигляді йодидної солі, описаного в даному описі, є вищою за концентрацію співпромоторів у вигляді йодидної солі, що раніше вважалися придатними для застосування в поєднанні з рутенієвими та/або олов'яними стабілізаторами або промоторами. Комбінація вказаних трьох компонентів в середовищі з низьким вмістом води з присутністю співпромотору у вигляді йодидної солі при описаних концентраціях, що забезпечує несподівану збільшену стабільність каталізатора.

В деяких варіантах концентрація води в реакційних сумішах у відповідності до способів, описаних в даному описі, становить від приблизно 1 % (мас.) до 14 % (мас.). В деяких інших варіантах концентрації води в реакційних сумішах за способами, описаними в даному описі, становить від приблизно 1 % (мас.) до приблизно 8 % (мас.). В інших варіантах концентрація води в реакційних сумішах у відповідності до способів, описаних в даному описі, становить від приблизно 1 % (мас.) до приблизно 6 % (мас.). В подальших варіантах концентрація води в реакційних сумішах у відповідності до способів, описаних в даному описі, становить від приблизно 1 % (мас.) до приблизно 4 % (мас.).

Інкорпорація як мінімум однієї з металевих солей в реакційну суміш зменшує тенденцію родію в системі каталізатора на базі родію до осадження з розчину в ході виробництва і очищення оцтової кислоти. Сполуки родію є особливо чутливими до нестабільності, що призводить до осадження родієвого каталізатора у вигляді  $RhI_3$  в ході добування оцтової кислоти, особливо в модулі випарювача. Родій є дуже дорогим металом і втрата металу при осадженні може здійснювати значний негативний фінансовий вплив на способи комерційного виробництва оцтової кислоти, впливаючи на використання каталізатора і підтримку високої ефективності виробництва.

Хоча, як обговорюється вище, відоме застосування рутенію і олова як промоторів або стабілізаторів каталізатора в деяких системах, жодна з відомих систем не розкриває застосування рутенію або олова як стабілізаторів родієвого каталізатора в комбінації з галогеновим промотором і високими концентраціями співпромотору у вигляді йодидної солі, як визначається в даному описі, в умовах низького вмісту води. Описані в даному описі способи визнають, що ця унікальна комбінація компонентів системи карбонілювання забезпечує істотну стабільність систем каталізатора на базі родію.

Як обговорювалося, описані в даному описі способи стосуються застосування систем каталізатора на базі родію. Для цілей даного розкриття, "система каталізатора на базі родію" або "каталізатор на базі родію" означає систему каталізатора, яка забезпечує концентрацію металевого родію в реакційній суміші карбонілювання метанолу як мінімум 300 проміле.

В деяких варіантах системи каталізатора на базі родію, описані в даному описі, забезпечують від приблизно 300 проміле до приблизно 5,000 проміле родію в реакційній суміші. В інших варіантах, системи каталізатора на базі родію, описані в

даному описі, забезпечують від приблизно 1,000 проміле до приблизно 4,000 проміле родію в реакційній суміші. В подальших варіантах системи каталізатора на базі родію, описані в даному описі, забезпечують від приблизно 2,000 проміле до приблизно 3,000 проміле родію в реакційній суміші. В деяких варіантах, концентрація родію в реакційній суміші становить як мінімум 1000 проміле. В інших варіантах концентрація родію в реакційній суміші становить як мінімум 1500 проміле. Ще в інших варіантах концентрація родію в реакційній суміші становить як мінімум 2000 проміле.

На додаток до родію, реакційній суміші у відповідності до описаних в даному описі способів також включають галогеновий промотор, такий як йодоводень або органічний йодид та співпромотор у вигляді йодидної солі. В деяких варіантах органічний йодид являє собою алкілйодид, такий як метилйодид. Галогеновий промотор може бути присутній в реакційній суміші в концентрації від приблизно 2,0 % (мас.) до приблизно 30 % (мас.). В інших варіантах галогеновий промотор присутній в реакційній суміші в концентрації від приблизно 5,0 % (мас.) до приблизно 15 % (мас.). В подальших варіантах галогеновий промотор присутній в реакційній суміші в концентрації від приблизно 5 % (мас.) до приблизно 10 % (мас.).

Співпромотор у вигляді йодидної солі, який використовують в реакційних сумішах у відповідності до описаних в даному описі способів, може мати форму розчинної солі лужного металу або лужноземельного металу або четвертинної амонієвої або фосфонієвої солі. В деяких варіантах співпромотор каталізатора являє собою літію йодид, літію ацетат або суміші вказаних компонентів. Співпромотор у вигляді солі може бути доданий як нейодидна сіль, яка буде генерувати йодидну сіль. Йодидний стабілізатор каталізатора може бути введений безпосередньо в систему реакції. Альтернативно, йодидна сіль може бути утворена на місці, оскільки за робочих умов в реакційній системі широкий інтервал прекурсорів нейодидної солі буде реагувати з метилйодидом для утворення відповідного стабілізатора співпромотору йодидної солі. Додаткові подробиці стосовно генерації йодидної солі див. в Патентах США 5,001,259 Smith et al.; 5,026,908 Di Gioacchino et al.; і 5,144,068 Smith et al.

Концентрація співпромотору є такою, що він генерує йодид-іон в концентрації в реакційній суміші більше, ніж приблизно 3 % (мас.). В інших варіантах концентрація співпромотору є такою, що він утворює концентрацію йодид-іону в реакційній суміші від приблизно 4 % (мас.) до приблизно 20 % (мас.). В додаткових варіантах концентрація співпромотору є такою, що він генерує йодид-іон в реакційній суміші з концентрацією від приблизно 5,0 % (мас.) до приблизно 20 % (мас.). В інших варіантах концентрація співпромотору є такою, що він генерує йодид-іон в реакційній суміші з концентрацією від приблизно 10 % (мас.) до приблизно 20 % (мас.). В подальших концентрація співпромотору є такою, що він генерує йодид-іон в реакційній суміші з концентрацією від приблизно 5 % (мас.) до приблизно 10 % (мас.).

Як обговорювалося вище, в реакційні суміші за способами, розкритими в даному описі, також введено як мінімум одну сіль рутенію, як мінімум одну сіль олова або суміші вказаних компонентів з метою стабілізації систем каталізатора на базі родію. Стабілізуючі солі металів можуть бути присутні в реакційних сумішах в молярному співвідношенні металу до родію від приблизно 0,1:1 до приблизно 20:1. В інших варіантах стабілізуючі солі металів можуть бути присутні в реакційних сумішах в молярному співвідношенні металу до родію від приблизно 0,5:1 до приблизно 10:1. В подальших варіантах стабілізуючі солі металів можуть бути присутні в реакційних сумішах в молярному співвідношенні загального металу до родію від 1:1 до 5:1.

Наприклад, не обмежуючись ними, солі рутенію та олова, придатні для застосування в ролі стабілізаторів каталізатора у відповідності до даного опису, включають галогенід, ацетат, нітрат, оксид та амонієві солі рутенію і олова.

Слід зазначити, що при вміщенні до реакційної суміші солі рутенію та олова перетворюються як мінімум на одну форму йодидної солі, ацетатної солі або суміш вказаних компонентів. Таким чином, ідентичність солей рутенію або олова, доданих до реакційної суміші з метою стабілізації металічного родію, може варіювати. Для цілей даного винаходу, посилання на концентрацію або молярні співвідношення солей рутенію та олова посилається на суму всіх форм солей рутенію і олова, незважаючи на те, чи є конкретна сіль йодидної сіллю, ацетатною сіллю або сумішшю йодидної і ацетатної солі. У випадку молярних співвідношень, молярне співвідношення рутенію або олова, звичайно залежить від концентрації відповідного металу, незважаючи на форму, в якій він існує.

Для забезпечення реакції карбонілювання, як описано в даному описі, всі вибрані компоненти реакційної суміші розчинені або дисперговані в реакційній судині або реакторі. Під час активної реакції метанол і монооксид вуглецю безперервно подають до реактора, що містить реакційну суміш, де підтримується цільовий парціальний тиск монооксиду вуглецю. Реактор карбонілювання типово являє собою автоклав, обладнаний засобами для перемішування, в якому концентрація рідких компонентів реакції підтримується на постійному рівні. В реактор безперервно вводять свіжий метанол, достатню кількість води для підтримки бажаної концентрації води в реакційному середовищі, рецикуваний розчин каталізатора з основи випарювача, і, звичайно, рецикуваний метилйодид і метилацетат з верхнього погону колони розділення метилйодиду/оцтової кислоти. В деяких варіантах вміст метилацетату в реакційній суміші підтримується на рівні приблизно 0,5 % (мас.) до приблизно 30 % (мас.). Змінні системи дистиляції можуть бути використовуватися до тих пір, поки засоби забезпечують добування сирови оцтової кислоти і рециклізації в розчин каталізатора в реакторі, метилйодиду і метилацетату. Монооксид вуглецю безперервно вводять в реактор безпосередньо нижче мішалки, яку використовують для перемішування вмісту. Монооксид вуглецю цілком

диспергується в реакційній суміші. Потік газу виходить з верхньої частини реактора для запобігання відкладенню газоподібних і для підтримання визначеного парціального тиску монооксиду вуглецю в даному загальному тиску реактора. Температуру реактора контролюють і монооксид вуглецю вводять із швидкістю, достатньою для підтримання постійного загального тиску в реакторі. Загальний абсолютний тиск в реакторі становить від приблизно 1,5 МПа до приблизно 4,5 МПа, з температурою реакції, яку звичайно підтримують в інтервалі від приблизно 150 °C до приблизно 250 °C.

Рідкий продукт витягають з реактора карбонілювання із швидкістю, достатньою для підтримки постійного рівня в реакційній суміші, і вводять у модуль випарювача. В модулі випарювача розчин каталізатора витягають як базовий потік, що включає в основному оцтову кислоту, що містить родієвий каталізатор, співпропортор у вигляді йодидної солі, а також рутенієвий та/або олов'яний стабілізатор, разом з меншими кількостями метилацетату, галогенового промотору і води. Верхній потік з випарювача переважно містить продукт оцтової кислоти разом з метилйодидом, метилацетатом і водою. Частина монооксиду вуглецю разом з газоподібними побічними продуктами, такими як метан, водень і діоксид вуглецю, виходять з верхньої частини випарювача. Додаткову інформацію щодо систем і схем виробництва оцтової кислоти див. в Патентах США 4,433,166 Singleton et al.; 5,144,068 Smith et al.; і 6,677,480 Huckman et al. Щодо більш конкретної інформації стосовно конкретного способу одержання оцтової кислоти за допомогою реакцій карбонілювання, див. публікацію: Graub, M., Seidel, Tongrepe, P., Heymanns, P., Graub, M., Seidel, A., Torrence, P., Heymanns, P., Synthesis of Acetic Acid and Acetic Acid Anhydride from Methanol. Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds. (1996), Volume 1, 104-138. Editor(s): Cornils, B., Herrmann, W., Publisher: VCH Weinheim, Germany.

Як обговорювалося вище, осадження родієвого каталізатора часто відбувається в системах добування продукту, особливо модулі випарювача. Прикладами переваг систем, описаних в даному описі, з точки зору зменшення осадження родієвого каталізатора, є наступні експериментальні оцінки.

Дослідження стабільності родієвого каталізатора здійснюють в атмосфері азоту ( $N_2$ ) в закупорених скляних пробірках для роботи під тиском. Закупорені скляні пробірки для роботи під тиском обладнані засобами для контролю температури і перемішування з використанням системи реактора для пробірок для роботи під тиском, виготовленої Genevac (RS 1000 Reaction Station). Запасні розчини родієвого каталізатора, що включають від 1,500 проміле до 2,000 проміле Rh, які містять 15 % (мас.) йодид (LiI) літію в приблизно від 2 % (мас.) до 4 % (мас.) водне середовище оцтової кислоти одержують в скляному апараті Фішера-Портера. Запасні розчини продувають монооксидом вуглецю (CO) при температурі від 125 °C до 150 °C і тиску 241,1 кПа при перемішуванні протягом однієї години, щоб забезпечити повне розчи-

нення комплексу родієвого каталізатора перед здійсненням досліджень з осадження каталізатора. Одержані розчини каталізатора охолоджують і далі продувають  $N_2$  протягом однієї години для видалення розчиненого CO перед вміщенням розчинів каталізатора в скляні пробірки, які запаюють в атмосфері  $N_2$ . Вказані розчини імітують парціальний тиск CO в модулі випарювача. Концентрацію родію в запасному розчині і досліджуваних розчинах визначають атомною абсорбційною спектроскопією (AA).

Три види розчинів каталізатора готують, як описано вище. Перший вид розчину являє собою контрольний розчин без рутенієвого або олов'яного стабілізатора і 15 % (мас.) літію йодиду. Другий вид розчину містить 15 % (мас.) літію йодиду і солі рутенію, доданої у вигляді  $RuI_2$  в молярному співвідношенні рутенію до родію 5:1. Третій вид розчину включає 15 % (мас.) літію йодиду і сіль олова, додану у вигляді  $SnI_2$  в молярному співвідношенні олова до родію 10:1.

Одержаний розчин витримують протягом 72 годин в запаєних скляних пробірках в умовах, що імітують умови випарювача, при температурі 150 °C і 241,1 кПа в атмосфері  $N_2$ . Концентрації родію в кожному розчині визначають через 24 години, 48 годин і 72 години.

Два розчини з вмістом рутенієвого стабілізатора перевіряли одночасно з контрольним розчином, який не містив рутенієвого або олов'яного стабілізатора. Концентрацію родію в рутенійвмісних розчинах і контрольних розчинах через визначені проміжки часу реєстрували в цифровій і графічній формі (Фіг. 1).

Два розчини з вмістом олов'яного стабілізатора перевіряли одночасно з контрольним розчином, який не містив рутенію або олова. Концентрацію родію в олововмісному розчині і контрольних розчинах через визначені проміжки часу реєстрували в цифровій і графічній формі (Фіг. 2).

Як можна побачити з Фіг. 1 і Фіг. 2, спостерігалось, що присутність солей рутенію і олова в розчинах родієвого каталізатора значно зменшує осадження  $RhI_3$  з перебігом часу. Зокрема, спостерігалось, що в розчинах, де були відсутні солі рутенію або олова, приблизно від 50 % (мас.) до 70 % (мас.) розчиненого Rh осаджувалося у вигляді  $RhI_3$  в кінці кожного періоду тривалістю 72 години. Спостерігалось, що в розчинах з введеннями солями рутенію і олова значного осадження  $RhI_3$  не відбувалося протягом 72 годин.

Порівняння результатів, наведених на Фіг. 1 і Фіг. 2, обговорених вище, з результатами стабілізації, наведеними в EP 0 728 727 B1 Poole et al. в експерименті X і прикладі 33, показало, що описані в даному описі системи включають йодид-іон в концентраціях, більших ніж приблизно 3 % (мас.) в комбінації з рутенієм або оловом, демонструють різке покращення стабілізації, ніж системи, що включають рутеній без йодид-іону, як повідомляється в EP 0 728 727 B1 Poole et al.

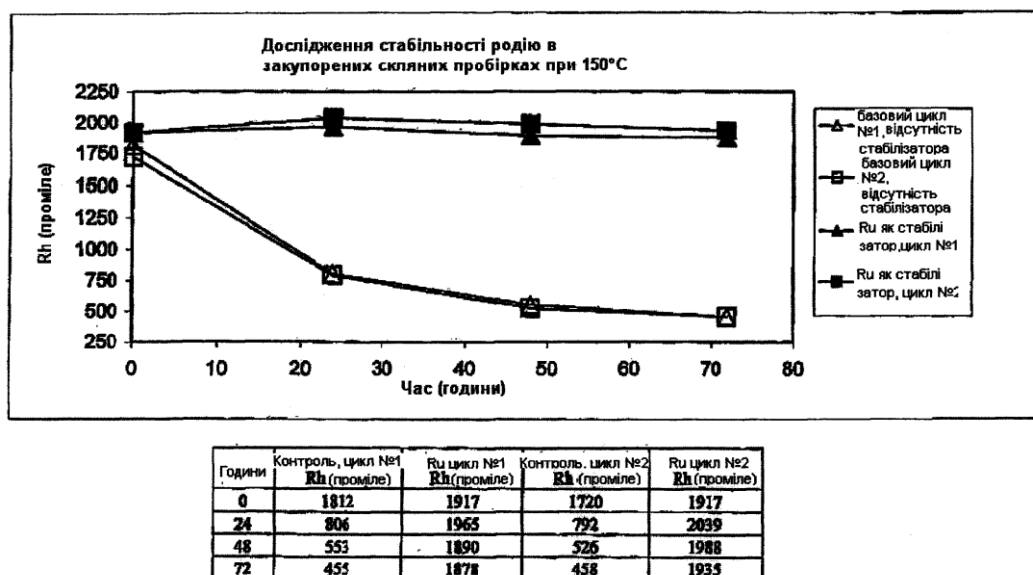
З урахуванням різних інтервалів, наведених в даному описі, будь-яка заявлена верхня межа звичайно може бути поєднана з будь-якою нижньою

межею для вибраних субінтервалів.

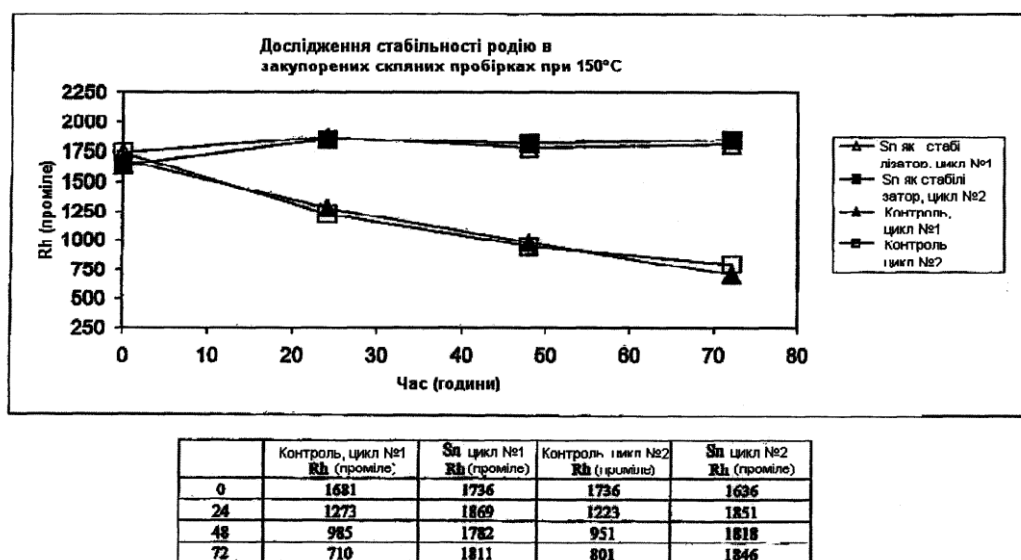
Всі патенти і публікації, в тому числі пріоритетні документи і методики дослідження, на які здійснено посилання в даному описі, таким чином, включені шляхом посилання у всій їх повноті.

Хоча способи, описані в даному описі, а також

їх переваги були детально описані, слід розуміти, що різноманітні зміни, заміни та відхилення можуть бути здійснені без виходу за дух і межі описаних в даному описі способів, як визначається наступною формулою винаходу.



ФІГ. 1



ФІГ. 2