



УКРАЇНА

(19) UA (11) 46724 (13) C2

(51) 6 C07C51/12, C07C53/08

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

(54) СПОСІБ КАРБОНІЛЮВАННЯ АЛКІЛАЛІФАТИЧНОГО СПИРТУ І/АБО ЙОГО РЕАКЦІЙНОЗДАТНОГО ПОХІДНОГО

1

2

(21) 96062442

(22) 20 06 1996

(24) 17 06 2002

(31) 9512606 6

(32) 21 06 1995

(33) GB

(31) 9514745 0

(32) 19 07 1995

(33) GB

(31) 9520441 8

(32) 06 10 1995

(33) GB

(31) 9524037 0

(32) 23 11 1995

(33) GB

(46) 17 06 2002, Бюл. № 6, 2002 р

(72) Бейкер Майкл Джеймс, GB, Гарпенд Карл Шермен, GB, Гайлс Мартін Френсіс, GB, Рафелетос Георгіос, GR

(73) БП КЕМІКЕЛЗ ЛІМІТЕД, GB

(56) EP 350635 A1, 17 01 1990

SU 893126 A, 13 12 1981

SU 561506 A, 05 06 1977

EP 6181184 A1, 05 10 1994

US 4102921 A, 25 07 1978

GB 1276326 A, 15 08 1968

GB 1234642 A1, 30 06 1968

GB 1234641 A, 30 06 1968

(57) 1 Способ карбонилирования алкилаллифатического спирта и/или его реакционноспособного производного, включающий введение в контакт в реакторе для карбонилирования спирта и/или его реакционноспособного производного с моноокисью углерода в жидкой реакционной смеси, содержащей (а) иридиевый катализатор, (б) алкилгалогенид, (в) воду по меньшей мере в ограниченной концентрации и (г) промотор, выбранный из группы, состоящей из кадмия, ртути, цинка, галлия, индия и вольфрама

2 Способ по п. 1, отличающийся тем, что молярное соотношение каждого промотора и иридиевого катализатора составляет (0,1-20) 1, предпочтительно (0,5-10) 1

3 Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что в жидкую реакционную смесь вводят сопромотор, выбранный из рутения, осмия и рения

4 Способ по п. 3, отличающийся тем, что молярное соотношение каждого сопромотора и иридиевого катализатора поддерживают от 0,1 до 20 1, предпочтительно (0,5-10) 1

5 Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что концентрацию воды в жидкой реакционной смеси поддерживают от 1 до 15 вес %, предпочтительно 1-10 вес %

6 Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что в жидкую реакционную смесь вводят алкиловый эфир в концентрации в пределах 1-70 вес %, предпочтительно 2-50 вес %, более предпочтительно 3-35 вес %

7 Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что концентрацию алкилгалогенида в жидкой реакционной смеси поддерживают в пределах 1-20 вес %, предпочтительно 2-16 вес %

8 Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что парциальное давление монооксида углерода в реакторе поддерживают 1-70 бар, предпочтительно 1-35 бар, более предпочтительно 1-15 бар

9 Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что в качестве алкилаллифатического спирта используют метанол, а в качестве алкилгалогенида - метилйодид, а продукт реакции включает уксусную кислоту и/или метилацетат

10 Каталитическая система для карбонилирования алкилового спирта и/или его реакционноспособного производного с получением карбоновой кислоты и/или сложного эфира карбоновой кислоты, которая включает (а) иридиевый катализатор, (б) алкилгалогенид и (в) промотор, выбранный из группы, состоящей из кадмия, ртути, цинка, галлия и индия

11 Каталитическая система по п. 10, отличающаяся тем, что промотор выбран из кадмия, ртути и индия

(13) C2

(11) 46724

(19) UA

Настоящее изобретение относится к способу карбонилирования, в частности к способу карбонилирования алкилалифатических спиртов и/или их реакционноспособных производных в присутствии иридиевого катализатора

Способы карбонилирования в присутствии иридиевых катализаторов известны и описаны, например, в патенте США 3772380, Европейской патентной публикации EP 0618184-A, патентах Великобритании 1276326, 1234641 и 1234642

Карбонилирование в присутствии иридиевого катализатора и промотора, выбранного из рутения и осмия, описано в Европейской патентной публикации EP-0643034-A

Было установлено, что промотор, выбранный из группы, состоящей из кадмия, ртути, цинка, галлия, индия и вольфрама, оказывает положительное влияние на скорость карбонилирования алкилалифатического спирта и/или его реакционноспособного производного в присутствии иридиевого катализатора

Таким образом, в соответствии с настоящим изобретением предлагается способ получения карбоновой кислоты карбонилированием алкилалифатического спирта и/или его реакционноспособного производного, включающий введение в контакт в реакторе для карбонилирования спирта и/или его реакционноспособного производного с моноокисью углерода в жидкой реакционной смеси, содержащей (а) иридиевый катализатор, (б) алкилгалогенид, (в) воду по меньшей мере в ограниченной концентрации и (г) промотор, выбранный из группы, состоящей из кадмия, ртути, цинка, галлия, индия и вольфрама

Также в соответствии с настоящим изобретением предлагается каталитическая система для карбонилирования алкилалифатического спирта и/или его реакционноспособного производного, которая включает (а) иридиевый катализатор, (б) алкилгалогенид и (в) промотор, выбранный из группы, состоящей из кадмия, ртути, цинка, галлия, индия и вольфрама

Промоторы по настоящему изобретению не только в целом дешевле таких промоторов, как рутений и осмий, но и, как полагают, маловероятно, чтобы по крайней мере кадмий, ртуть, цинк, галлий и индий при проведении реакции карбонилирования образовывали летучие материалы

Соответствующими алкилалифатическими спиртами являются C_1 - C_{10} -, предпочтительно C_1 - C_6 -, более предпочтительно C_1 - C_4 алкилалифатические спирты и наиболее предпочтительно метанол. Предпочтительным алкилалифатическим спиртом является первичный или вторичный алкилалифатический спирт. В качестве продукта карбонилирования спирта, содержащего n углеродных атомов, и/или его производного получают карбоновую кислоту, содержащую $n + 1$ углеродных атомов, и/или эфир карбоновой кислоты, содержащий $n + 1$ углеродных атомов, и спирт, содержащий n углеродных атомов. Таким образом, продукт карбонилирования метанола и/или его производного представляет собой уксусную кислоту и/или метилацетат

Соответствующие реакционноспособные про-

изводные алкилалифатического спирта включают соответствующий алкиловый эфир этого спирта и соответствующую получаемую карбоновую кислоту, диалкиловые эфиры и алкилгалогениды, предпочтительно иодида и бромиды. Приемлемые реакционноспособные производные метанола включают метилацетат, простой диметиловый эфир и метилиодид. В способе по настоящему изобретению в качестве реагентов может быть использована смесь алкилалифатического спирта с его реакционноспособными производными. В качестве реагентов предпочтительно использовать метанол и/или метилацетат. По меньшей мере некоторое количество алкилалифатического спирта и/или его реакционноспособного производного вследствие реакции с получаемой карбоновой кислотой или растворителем подвергается конверсии в сложные алкиловые эфиры, которые присутствуют в жидкой реакционной смеси. Приемлемая концентрация сложного алкилового эфира в жидкой реакционной смеси составляет 1 - 70вес %, предпочтительно 2 - 50вес % и наиболее предпочтительно 3 - 35вес %

Вода может быть получена *in situ* в жидкой реакционной смеси, например, за счет реакции этерификации между алкилалифатическим спиртовым реагентом и продуктом - карбоновой кислотой. В реактор для карбонилирования воду можно вводить совместно с другими компонентами жидкой реакционной смеси или отдельно. Воду можно отделять от других компонентов реакционной смеси, отводимой из реактора, и можно возвращать в цикл в регулируемых количествах для поддержания требуемой концентрации воды в жидкой реакционной смеси. Приемлемая концентрация воды в жидкой реакционной смеси составляет 1 - 15вес %, предпочтительно 1 - 10вес %, более предпочтительно не выше 6,5вес %

Иридиевым компонентом катализатора в жидкой реакционной смеси может служить любое иридийсодержащее соединение, которое растворимо в этой жидкой реакционной смеси. Иридиевый компонент катализатора можно добавлять в жидкую реакционную смесь для реакции карбонилирования в любой приемлемой форме, в которой он растворяется в жидкой реакционной смеси или способен переходить в растворимую форму. Примерами пригодных иридийсодержащих соединений, которые можно добавлять в жидкую реакционную среду, являются $IrCl_3$, IrI_3 , $IrBr_3$, $[Ir(CO)_2I]_2$, $[Ir(CO)_2Cl]_2$, $[Ir(CO)_2Br]_2$, $[Ir(CO)_2I]H^+$, $[Ir(CO)_2Br]H^+$, $[Ir(CO)_2I]H^+$, $[Ir(CH_3)_3(CO)_2]H^+$, $Ir_4(CO)_{12}$, $IrCl_3 \cdot 3H_2O$, $IrBr_3 \cdot 3H_2O$, $Ir_4(CO)_{12}$, иридий металллический, Ir_2O_3 , IrO_2 , $Ir(acac)(CO)_2$, $Ir(acac)_3$, ацетат иридия, $[Ir_3O(OAc)_6(H_2O)_3][OAc]$ и гексахлориридиевая кислота $[H_2IrCl_6]$, предпочтительно не содержащие хлорида комплексы иридия, такие, как ацетаты, оксалаты и ацетоацетаты, которые растворимы в одном или нескольких компонентах реакционной смеси для карбонилирования, таких, как вода, спирт и/или карбоновая кислота. Особенно предпочтителен сырой ацетат иридия, который может быть использован в уксусной кислоте или водном растворе уксусной кислоты

Предпочтительная концентрация иридиевого

катализатора в жидкой реакционной смеси составляет 100 - 8000 вес частей/млн иридия

В качестве кадмиевого, ртутного, цинкового, галлиевого, индиевого или вольфрамового промотора можно использовать любое кадмий-, ртуть-, цинк-, галлий-, индий- или вольфрамосодержащее соединение, которое растворимо в жидкой реакционной смеси. Такой промотор можно добавлять в жидкую реакционную смесь для реакции карбонилирования в любой приемлемой форме, в которой он растворяется в этой жидкой реакционной смеси или способен переходить в растворимую форму

Примеры пригодных для использования кадмийсодержащих соединений включают $\text{Cd}(\text{OAc})_2$, CdI_2 , CdBr_2 , CdCl_2 , $\text{Cd}(\text{OH})_2$ и ацетилацетонат кадмия

Примеры пригодных для использования ртутьсодержащих соединений включают $\text{Hg}(\text{OAc})_2$, HgI_2 , HgBr_2 , HgCl_2 , Hg_2I_2 и Hg_2Cl_2

Примеры пригодных для использования цинксодержащих соединений включают $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, ZnI_2 , ZnBr_2 , ZnCl_2 и ацетилацетонат цинка

Примеры пригодных для использования галлийсодержащих соединений включают ацетилацетонат галлия, ацетат галлия, GaCl_3 , GaBr_3 , GaI_3 , Ga_2Cl_4 и $\text{Ga}(\text{OH})_3$

Примеры пригодных для использования индийсодержащих соединений включают ацетилацетонат индия, ацетат индия, InCl_3 , InBr_3 , InI_3 , InI и $\text{In}(\text{OH})_3$

Примеры пригодных для использования вольфрамосодержащих соединений включают $\text{W}(\text{CO})_6$, WCl_4 , WCl_6 , WBr_5 , WI_2 , $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{W}(\text{CO})_3$ и любое хлор-, бром- или иодкарбонильное соединение вольфрама

Приемлемое молярное соотношение между каждым промотором и иридиевым катализатором составляет (0,1 - 20) 1, предпочтительно (0,5 - 10) 1. Можно использовать более одного промотора

Можно также использовать необязательный сопромотор, выбранный из группы, состоящей из рутения, осмия и рения, причем он может представлять собой любое рутений-, осмий- или ренийсодержащее соединение, которое растворимо в жидкой реакционной смеси. Такой необязательный сопромотор можно добавлять в жидкую реакционную смесь для реакции карбонилирования в любой приемлемой форме, в которой он растворяется в жидкой реакционной смеси или способен переходить в растворимую форму

Примеры пригодных рутенийсодержащих соединений, которые могут быть использованы в качестве необязательного сопромотора, включают хлорид рутения (III), тригидрат хлорида рутения (III), хлорид рутения (IV), бромид рутения (III), рутений металлический, окислы рутения, формиат рутения (III), $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_3]\text{H}^+$, $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{I}_2]_n$, $[\text{Ru}(\text{CO})_4\text{I}_2]$, $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_2]_2$, тетра(ацето)хлоррутения (II,III), ацетат рутения (II), пропионат рутения (III), бутират рутения (III), пентакарбонил рутения, трирутениядодекакарбонил и смешанные галоидкарбонилы рутения, такие, как димер дихлортрикарбонилрутения (II), димер

дибромтрикарбонилрутения (II), и другие рутенийорганические комплексы, такие, как тетрахлорбис(4-цимен)дирутения (III), тетрахлорбис(бензол)дирутения (II), дихлор (циклоокта-1,5-диен)рутениевый (II) полимер и трис(ацетилацетонат) рутений (III)

Примеры пригодных осмийсодержащих соединений, которые могут быть использованы в качестве необязательного сопромотора, включают гидрат и безводный хлорид осмия (II), осмий металлический, тетраоксид осмия, триосмийдодекакарбонил, $[\text{Os}(\text{CO})_4\text{I}_2]$, $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{I}_2]_2$, $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{I}_3]\text{H}^+$, пентахлор- μ -нитродисмий и смешанные галоидкарбонилы осмия, такие, как димер трикарбонилдихлоросмия (II), и другие осмийорганические комплексы

К примерам пригодных ренийсодержащих соединений, которые могут быть использованы в качестве необязательного сопромотора, относятся $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}$, $\text{ReCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{I}]_2$, $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{I}_2]\text{H}^+$ и $\text{ReCl}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$

Приемлемое молярное соотношение между каждым необязательным сопромотором и иридиевым катализатором составляет (0,1 - 20) 1, предпочтительно (0,5 - 10) 1

Предпочтительно соединения, содержащие иридий, промотор и необязательный сопромотор, свободны от примесей, которые образуют или выделяют *in situ* ионогенные иодиды, способные ингибировать протекание реакции, например, соли щелочных, щелочно-земельных металлов или других металлов

Концентрации ионогенных загрязняющих примесей, например, таких, как (а) продукты коррозии металлов, в частности никеля, железа и хрома, и (б) фосфины или азотсодержащие соединения или лиганды, которые могут кватернизоваться *in situ* в жидкой реакционной смеси следует поддерживать на минимальном уровне, поскольку они оказывают нежелательное влияние на ход реакции, выделяя в жидкой реакционной смеси I, который неблагоприятно влияет на скорость реакции. Некоторые загрязняющие продукты коррозии металла, например, такого, как молибден, менее чувствительны, как установлено, к выделению I. Содержание продуктов коррозии металлов, которые оказывают нежелательное воздействие на скорость реакции, можно свести к минимуму за счет применения соответствующих коррозионно-стойких конструкционных материалов. Точно так же необходимо поддерживать минимальную концентрацию таких примесей, как иодиды щелочных металлов, например, иодида лития. Содержание продуктов коррозии металлов и других ионогенных примесей можно уменьшить путем использования слоя соответствующей ионообменной смолы для обработки реакционной смеси или, предпочтительно, содержащего катализатор рециркуляционного потока. Такой способ удаления продуктов коррозии металлов описан в патенте США 4007130. Содержание ионогенных примесей в жидкой реакционной смеси предпочтительно поддерживать на более низком уровне, чем концентрация, при которой они выделяли бы 500 частей/млн I, предпочтительно менее 250 частей/млн I.

Пригодные алкилгалогениды содержат алкильные остатки, соответствующие алкильному остатку алкилпальмитического спиртового реагента, и предпочтительно представляют собой C_1 - C_{10} -, более предпочтительно C_1 - C_6 - и наиболее предпочтительно C_1 - C_4 алкилгалогениды. Предпочтительным алкилгалогенидом является иодид или бромид, более предпочтительно иодид. Предпочтительным алкилгалогенидом является метилиодид. Предпочтительная концентрация алкилгалогенида в жидкой реакционной смеси составляет 1 - 20 вес %, предпочтительно 2 - 16 вес %.

Углеродмонооксидный реагент может быть практически чистым или же может содержать инертные примеси, такие, как двуокись углерода, метан, азот, благородные газы, вода и C_1 - C_4 парафиновые углеводороды. Содержание водорода в моноокиси углерода и выделяющегося *in situ* вследствие реакции конверсии водяного газа предпочтительно поддерживать на низком уровне, например, на уровне парциального давления менее 1 бара, так как его присутствие может привести к образованию продуктов гидрогенизации. Приемлемое парциальное давление моноокиси углерода в реакционной смеси составляет 1 - 70 бар, предпочтительно 1 - 35 бар, более предпочтительно 1 - 15 бар.

Общее приемлемое избыточное давление во время реакции карбонилирования составляет 10 - 200 бар, предпочтительно 10 - 100 бар, более предпочтительно 15 - 50 бар. Приемлемая температура реакции карбонилирования находится в пределах 100 - 300°C, предпочтительно в интервале 150 - 220°C.

В качестве растворителя для этой реакции можно использовать карбоновую кислоту и/или ее эфир.

Способ по настоящему изобретению можно осуществлять проведением периодического или непрерывного процесса, предпочтительно непрерывного процесса.

Получаемые карбоновую кислоту и/или ее эфир можно выделять из реактора удалением жидкой реакционной смеси и отделением получаемой карбоновой кислоты и/или ее эфира путем осуществления одной или нескольких стадий однократной равновесной и/или фракционной перегонки от других компонентов жидкой реакционной смеси, таких, как иридиевый катализатор, кадмиевый, ртутный, цинковый, галлиевый, индиевый или вольфрамовый промотор, необязательный сопромотор, алкилгалогенид, вода и неизрасходованные реагенты, которые можно возвращать в реактор для поддержания их концентраций в жидкой реакционной смеси. Получаемую карбоновую кислоту и/или ее эфир можно также удалять из реактора в виде пара.

Далее сущность изобретения проиллюстрирована со ссылкой на нижеследующие не ограничивающие его примеры.

Кадмиевые, ртутные и цинковые промоторы

Для ряда экспериментов с периодическими процессами карбонилирования использовали 150-миллилитровый автоклав из сплава Hastelloy B2 (товарный знак), оборудованный мешалкой

Magnedrive (товарный знак), приспособлением для ввода жидкости и змеевиковыми холодильниками. Подачу газа в автоклав производили из емкости для компенсации изменения давления, причем газ подавали для поддержания в автоклаве постоянного давления. В определенный момент эксперимента скорость поглощения газа использовали для расчета скорости карбонилирования в виде численных значений молей израсходованного реагента на литр холодной дегазированной смеси в реакторе в час (моль/л/ч) при конкретном составе реакционной смеси (реакционной смеси в пересчете на объем холодной дегазированной смеси).

В ходе проведения реакции концентрацию метилацетата рассчитывали по исходному составу, полагая, что на каждый моль израсходованной моноокиси углерода расходуется один моль метилацетата. Органические компоненты в свободном пространстве автоклава над жидкостью в расчет не принимали. Сбор данных проводили при расчетных концентрациях метилацетата 26, 15 и 6%, что соответствует типичным постоянным концентрациям в жидкой реакционной смеси в ходе проведения непрерывного процесса. Для случая 15%-ной расчетной концентрации метилацетата в ходе проведения такого непрерывного процесса содержание других компонентов такой жидкой реакционной смеси составляет от примерно 5 до 8% метилиодида, обычно от примерно 5 до 8%, от примерно 6 до 8% воды и баланс - уксусная кислота.

Для каждого эксперимента периодического карбонилирования в автоклав загружали кадмиевый, ртутный или цинковый промотор, необязательный сопромотор и жидкие компоненты жидкой реакционной смеси, кроме порции водного компонента (6,5г), в которой растворяли иридиевый катализатор (см таблицу 1).

Автоклав дважды продували азотом и один раз моноокисью углерода (причем каждый газ сжимали до избыточного давления приблизительно 25 бар) и затем нагревали с помощью электрических нагревательных спиралей до температуры 190°C при абсолютном давлении моноокиси углерода 1 бар. Применяли перемешивание с высокой, соответствующей скоростью (1000об/мин). После выдержки при вышеуказанной температуре в автоклав вводили водный раствор иридиевого катализатора. Одновременно подачей окиси углерода из емкости для компенсации изменения давления избыточное давление в автоклаве доводили до 22 бар. В дальнейшем подачей моноокиси углерода из емкости для компенсации изменения давления избыточное давление в автоклаве поддерживали на уровне приблизительно 22 бара (см таблицу 2). Парциальное давление моноокиси углерода не измеряли, но полагали, что оно составляло менее 15 бар. Реакционную температуру поддерживали на требуемом уровне (190°C) с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$.

В ходе проведения эксперимента измеряли потребление газа из емкости для компенсации изменения давления и данные использовали для расчета скорости карбонилирования. После прекращения поглощения моноокиси углерода из ем-

кости для компенсации изменения давления подачу газа в автоклав прерывали и с помощью змеевиковых холодильников его содержимое охлаждали до комнатной температуры. Автоклав вентилировали и газовой хроматографией анализировали пробы жидкой реакционной смеси и газов в пространстве автоклава над жидкостью. Основным продуктом в каждом эксперименте с периодическим процессом карбонилирования в соответствии с настоящим изобретением являлась уксусная кислота. Выход побочных продуктов подробно представлен в таблице 2.

Примеры 1 - 10 и эксперименты А-И

Результаты, приведенные в таблице 2, показывают, что в реакционных условиях кадмий не проявляет действия катализатора карбонилирования (эксперимент Г). Результаты в таблице 2 показывают также, что кадмий промотирует ката-

лизированное иридием карбонилирование метанола (ср. примеры 1 - 3 с экспериментами А-Г). Представленные в таблице 2 результаты показывают, что с повышением концентрации кадмия скорость карбонилирования возрастает. Результаты в таблице 2 показывают, что ртуть и цинк также служат промоторами для катализированного иридием карбонилирования метанола (примеры 4 - 7), но не столь эффективно, как кадмий.

Кроме того, результаты в таблице 2 показывают, что кадмий и цинк ускоряют катализируемое иридием/ртутью карбонилирование метанола (сопоставление результатов эксперимента Д с примерами 8, 9 и 10).

В примерах 1 - 7 не происходило очевидного выпадения осадка, что указывает на растворимость кадмия, ртути и цинка.

Таблица 1

Содержимое автоклава

Эксперимент	Катализатор (мольные соотношения)	Катализатор IrCl ₃ ·3H ₂ O (г)	Необходимый промотор Re ₂ (CO) ₁₀ (г)	Промотор	Количество промотора (г)	Метиллацетат (г)	Вода (г)	Метилформиат (г)	Уксусная кислота (г)
Эксперимент А	Ir	0,331	-	-	-	28,80	10,20	5,35	45,34
Эксперимент Б	Ir	0,331	-	-	-	28,80	10,15	5,31	45,32
Эксперимент В	Ir	0,331	-	-	-	28,80	10,17	6,67	44,00
Эксперимент Г	Cd (2)	-	-	CdI ₂	0,680	28,80	10,24	4,81	45,46
Пример 1	Ir/Cd (1/2)	0,331	-	CdI ₂	0,680	28,81	10,20	5,34	44,66
Пример 2	Ir/Cd (1/5)	0,331	-	CdI ₂	1,710	28,80	10,17	5,23	45,58
Пример 3	Ir/Cd (1/10)	0,331	-	CdI ₂	3,430	28,80	10,18	5,44	41,92
Пример 4	Ir/Hg (1/5)	0,331	-	HgI ₂	2,130	28,80	10,16	5,33	43,21
Пример 5	Ir/Hg (1/5)	0,331	-	Hg(OAc) ₂	1,490	28,80	10,18	6,45	42,97
Пример 6	Ir/Zn (1/5)	0,331	-	ZnI ₂	1,490	28,80	10,16	5,35	43,84
Пример 7	Ir/Zn (1/5)	0,331	-	ZnCl ₂	0,633	28,81	10,17	6,45	43,36
Эксперимент Д	Ir/Ru (1/2)	0,332	0,401	-	-	28,81	10,18	5,87	44,42
Эксперимент Е	Ir/Ru (1/5)	0,331	0,995	-	-	28,81	10,17	6,70	43,04
Эксперимент Ж	Ir/Re (1/5)	0,331	1,235 + Re ₂ (CO) ₁₀	-	-	28,80	10,16	7,31	41,83
Эксперимент З	Ir/Ru/Os (1/2/2)	0,331	0,401 + 0,568 + Os ₂ (CO) ₁₂	-	-	28,82	10,18	6,33	43,31
Эксперимент И	Ir/Ru/Re (1/2/2)	0,332	0,400 + 0,613 + Re ₂ (CO) ₁₀	-	-	28,80	10,19	6,69	43,00
Пример 8	Ir/Ru/Cd (1/2/2)	0,331	0,400	CdI ₂	0,670	28,80	10,17	5,83	43,75
Пример 9	Ir/Ru/Cd (1/2/2)	0,332	0,401	CdI ₂	0,682	28,82	10,17	5,86	43,73
Пример 10	Ir/Ru/Zn (1/2/2)	0,331	0,401	ZnCl ₂	0,256	28,81	10,17	6,39	43,63

Таблица 2

Данные скорости, стабильности и о побочных продуктах

Эксперимент	Давление в реакторе при 15 вес. % метиллацетата ^а	Скорость при концентрации ^а 26,15 и 6 вес. % MeOAc (моль/л/ч)	[Этилформиат] (мг/мл)	[Этиллацетат] (мг/мл)	[Промисловая кислота] (мг/мл)	Метан ^а	Двуокись углерода ^а	Внешний вид реакционной смеси в конце эксперимента
Эксперимент А	22,4	11,1 9,0 4,2	456	233	84	12,5	11,3	Оранжевый раствор
Эксперимент Б	22,6	9,9 8,1 9,8	201	216	141	10,7	5,8	Оранжевый раствор
Эксперимент В	22,8	9,9 6,3 4,4						Оранжевый раствор
Эксперимент Г	(23,7) ^б	0,0	< 2	65	55	2,0	0,9	Беловатый раствор
Пример 1	22,6	14,5 13,3 7,5	661	306	115	15,5	9,9	Оранжевый раствор
Пример 2	22,6	18,4 16,3 11,3	653	236	118	17,0	20,4	Оранжевый раствор
Пример 3	22,5	19,2 17,6 11,9	626	155	122	16,7	35,5	Коричнево-зеленый раствор
Пример 4	22,6	13,7 12,4 5,7	495	232	115	33,7	37,8	Оранжевый раствор
Пример 5	22,8	13,1 11,8 6,2	305	237	120	38,0	38,7	Оранжевый раствор
Пример 6	22,8	12,2 11,2 6,1	538	302	146	18,7	10,9	Оранжевый раствор
Пример 7	22,9	11,1 10,5 5,6	369	289	103	17,4	8,5	Темно-оранжево-коричневый раствор
Эксперимент Д	22,3	15,1 13,9 9,5	389	211	69	11,2	3,3	Оранжевый раствор
Эксперимент Е	22,5	19,1 17,4 11,9	453	149	118	15,3	5,8	Оранжевый осадок в оранжевом растворе
Эксперимент Ж	22,8	13,2 11,0 4,7	373	219	109	11,8	6,7	Оранжевый раствор
Эксперимент З	22,9	19,2 18,1 13,0	464	224	75	14,6	9,4	
Эксперимент И	22,8	17,4 16,3 9,4	432	108	75	11,6	3,8	
Пример 8	22,5	18,1 16,5 11,6	696	248	116	15,8	7,4	Оранжевый раствор + муко-оранжевый осадок

Эксперимент	Давление в реакторе при 15 вес. % метилацетата ^а	Скорость при концентрации ^б 26, 15 и 6 вес. % MeOAc (моль/л/ч)	[Этилнитрид] (частей/млн)	[Этилацетат] (частей/млн)	[Пропионовая кислота] (частей/млн)	Метан ^а	Двуокись углерода ^а	Внешний вид реакционной смеси в конце эксперимента
Пример 9	22,7	18,7 17,0 11,1	696	246	118	16,0	7,0	Оранжевый раствор + мутно-оранжевый осадок
Пример 10	22,9	16,2 15,5 10,7	590	233	114	12,9	6,4	

- а В об. % измеренных газов (CO, CH₄ и CO₂); баланс - моноокись углерода.
- б Карбонилирования не происходило, поэтому давление в реакторе при концентрации метилацетата 15 вес. % не измеряли.
- в Расчетная концентрация метилацетата 26, 15 и 6 вес. %, соответствующая концентрации воды 9,7, 7,0 и 4,6%. Метилнитрид - от примерно 5 до 8%, обычно от примерно 5 до 6%. Погрешность при расчете скорости составляла ±10%.

MeOAc обозначает метилацетат.

Галлиевые и иридиевые промоторы Примеры 11 - 14

Применяли те же процедуру и оборудование, что и в случаях кадмиевых, ртутных и цинковых промоторов. Для примеров 11 - 14 содержимое автоклава приведено в таблице 3, а результаты - в таблице 4. Основным продуктом каждого эксперимента с периодическим карбонилированием в соответствии с настоящим изобретением являлась уксусная кислота.

Результаты, представленные в таблице 4, показывают, что как галлий, так и индий ускоряют

катализируемое иридием карбонилирование метанола (ср. примеры 11 - 12 с экспериментами A - B).

Результаты в таблице 4 показывают также, что галлий и индий ускоряют катализируемое иридием/ртутью карбонилирование метанола (эксперимент D в сопоставлении с примерами 13 и 14).

В примерах 11 и 12 очевидного осаждения не наблюдали, что указывает на растворимость галлия и индия.

Таблица 3

Содержимое автоклава

Эксперимент	Катализаторная система (молярное соотношение)	Катализатор IrCl ₃ ·3H ₂ O (г)	Необходимый сопромотер Ru ₃ (CO) ₁₂ (г)	Промотор	Количество промотора (г)	Метилацетат (г)	Вода (г)	Метилнитрид (г)	Уксусная кислота (г)
Эксперимент A	Ir	0,331	-	-	-	28,90	10,20	5,35	45,34
Эксперимент B	Ir	0,331	-	-	-	28,80	10,15	5,31	45,82
Эксперимент D	Ir	0,331	-	-	-	28,30	10,17	5,67	44,00
Пример 11	Ir/Ga (1:5)	0,330	-	GaI ₃	2,105	28,80	10,17	5,83	43,23
Пример 12	Ir/Ga (1:5)	0,331	-	InI ₃	2,305	28,80	10,18	5,32	43,02
Эксперимент D	Ir/Ru (1:2)	0,332	0,401	-	-	28,81	10,18	5,37	44,42
Пример 13	Ir/Ru/Ga (1:2:2)	0,331	0,400	GaI ₃	0,848	28,81	10,16	5,83	43,59
Пример 14	Ir/Ru/In (1:2:2)	0,331	0,400	InI ₃	0,926	28,82	10,17	5,88	43,49

Таблица 4

Данные скорости, стабильности и о побочных продуктах

Эксперимент	Давление в реакторе при 15 вес. % метилацетата ^а	Скорость при концентрации ^б 26, 15 и 6 вес. % MeOAc (моль/л/ч)	Жидкие побочные продукты			Газообразные побочные продукты		Внешний вид реакционной смеси в конце эксперимента
			[Этилнитрид] (частей/млн)	[Этилацетат] (частей/млн)	[Пропионовая кислота] (частей/млн)	Метан ^а	Двуокись углерода ^а	
Эксперимент A	22,4	11,1 9,0 4,2	456	233	84	12,3	11,3	Оранжевый раствор
Эксперимент B	22,6	9,9 8,1 3,3	201	216	141	10,7	5,8	Оранжевый раствор
Эксперимент B	22,8	9,9 8,3 4,4	-	-	-	-	-	Оранжевый раствор
Пример 11	22,6	13,4 11,3 5,7	497	253	143	17,3	19,3	Оранжевый раствор
Пример 12	22,8	16,5 13,9 8,0	812	316	153	18,9	24,5	Оранжевый раствор
Эксперимент D	22,8	15,1 13,9 9,3	389	211	69	11,2	3,3	Оранжевый раствор
Пример 13	22,5	19,7 16,6 9,4	547	161	144	12,0	7,4	Оранжевый раствор
Пример 14	22,4	19,1 17,3 12,7	682	179	115	12,7	6,1	Оранжевый раствор с мутной взвешью

- а В об. % измеренных газов (CO, CH₄ и CO₂); баланс - моноокись углерода.
- б Расчетная концентрация метилацетата 26, 15 и 6 вес. %, соответствующая концентрации воды 9,7, 7 и 4,6%. Метилнитрид - от примерно 5 до 8%, обычно от примерно 5 до 6%. Погрешность при расчете скорости составляла ±10%.

MeOAc обозначает метилацетат.

Вольфрамовый промотор

Для ряда экспериментов с периодическими процессами карбонилирования использовали 300-миллилитровый автоклав из сплава Hastelloy B2 (товарный знак), оборудованный мешалкой Dispersimax (товарный знак), приспособлением для ввода жидкости и змеевиковыми холодильниками. Подачу газа в автоклав производили из емкости для компенсации изменения давления, причем газ подавали для поддержания в автоклаве постоянного давления. В определенный момент эксперимента скорость поглощения газа использовали для расчета скорости карбонилирования в виде численных значений молей израсходованного реагента на литр холодной дегазированной смеси в реакторе в час (моль/л/ч) при конкретном составе реакционной смеси (реакционной смеси в пересчете на объем холодной дегазированной смеси).

В ходе проведения реакции концентрацию метилацетата рассчитывали по исходному составу, полагая, что на каждый моль израсходованной моноокиси углерода расходуется один моль метилацетата. Органические компоненты в свободном пространстве автоклава над жидкостью в расчет не принимали. Сбор данных проводили при расчетных концентрациях метилацетата 26, 15 и 6%, что соответствует типичным постоянным концентрациям в жидкой реакционной смеси в ходе проведения непрерывного процесса. Для 15%-ной расчетной концентрации метилацетата содержание других компонентов такой жидкой реакционной смеси составляло от примерно 5 до 8% метилиодида, обычно от примерно 5 до 6%, от примерно 6 до 8% воды и баланс - уксусная кислота.

Для каждого эксперимента периодического карбонилирования в автоклав загружали вольфрамовый промотор, необязательный сопромотор и жидкие компоненты жидкой реакционной смеси, кроме порции водного компонента (10,83г), в котором растворяли иридиевый катализатор (см таблицу 5).

Автоклав один раз продували азотом до избыточного давления приблизительно 30 бар и дважды моноокисью углерода до избыточного давления приблизительно 25 бар и затем нагревали с помощью электрических нагревательных спиралей до температуры 190°C при избыточном давлении моноокиси углерода 8 бар. Применяли перемешивание с высокой, соответствующей скоростью (1500об/мин). После выдержки при вы-

шеуказанной температуре в автоклав вводили водный раствор иридиевого катализатора. Одновременно подачей моноокиси углерода из емкости для компенсации изменения давления избыточное давление в автоклаве доводили до 22 бар. В дальнейшем подачей моноокиси углерода из емкости для компенсации изменения давления избыточное давление в автоклаве поддерживали на уровне 22,0 бара. Когда расчетная концентрация метилацетата была равной 15вес %, расчетное парциальное давление моноокиси углерода составляло приблизительно 8 бар. Реакционную температуру поддерживали на требуемом уровне (190°C) с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$.

В ходе проведения эксперимента измеряли поглощение газа из емкости для компенсации изменения давления и данные использовали для расчета скорости карбонилирования. После прекращения поглощения моноокиси углерода из емкости для компенсации изменения давления подачу газа в автоклав прерывали и его содержимое охлаждали. Автоклав вентилировали и газовой хроматографией анализировали пробы жидкой реакционной смеси. Основным продуктом в каждом эксперименте с периодическим процессом карбонилирования в соответствии с настоящим изобретением являлась уксусная кислота. Выход побочных продуктов подробно представлен в таблице 6.

Примеры 15 - 21 и эксперименты К-О

Для компенсации возможной потери метилиодида в примерах 15 - 17 в вольфрамидкарбонильные компоненты добавляли дополнительные количества метилиодида (3 мол экв по отношению к вольфраму). Эксперимент Н показывает, что простое добавление этого дополнительного количества метилиодида в ходе проведения непромоторизованной, катализируемой иридием реакции не вызывает заметного повышения скорости реакции.

Результаты, приведенные в таблице 6, показывают, что вольфрам промотирует катализированное иридием карбонилирование метанола (ср. примеры 15 - 17 с экспериментами К-М).

Дополнительные эксперименты

Дополнительные эксперименты (эксперимент О и примеры 18 - 21) проводили с использованием того же самого 300-миллилитрового автоклава, что и в случае вольфрама. Примеры 18 - 20 демонстрируют эффект увеличения количества цинковых промоторов, а пример 21 показывает влияние кадмиевого промотора.

Таблица 5
Содержимое автоклава

Эксперимент	Катализаторная система (эквиваленты)	Катализатор $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (г)	Промотор	Количество промотора (г)	Метилацетат (г)	Вода (г)	Метилиодид (г)	Уксусная кислота (г)	Другие компоненты	Количество (г)
Эксперимент К	Ir	0,552	-	-	48,01	16,97	8,99	75,33		
Эксперимент Л	Ir	0,552	-	-	48,02	16,97	8,99	75,38		
Эксперимент М	Ir	0,552	-	-	48,04	16,97	8,97	75,37		
Эксперимент Н	Ir	0,552	-	-	48,01	16,96	12,19	72,24		

Эксперимент	Каталитическая система (эквиваленты)	Катализатор $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (г)	Промотор	Количество промотора (г)	Метиллацетат (г)	Вода (г)	Метиллюид (г)	Уксусная кислота (г)	Другие компоненты	Количество (г)
Пример 15	Ir-W (1:5)	0,552	$\text{W}(\text{CO})_6$	2,758	48,00	16,97	12,19	69,49		
Пример 16	Ir-W (1:5)	0,557	$\text{W}(\text{CO})_6$	2,755	48,00	16,95	12,18	69,49		
Пример 17	Ir-W (1:5)	0,552	$\text{W}(\text{CO})_6$	2,757	48,00	16,96	12,19	69,50		
Эксперимент O	Ir-Ru (1:2)	0,552	-	-	48,01	16,99	9,80	74,02	$\text{Ru}_2(\text{CO})_{10}$	0,557
Пример 18	Ir-Zn (1:2)	0,552	ZnI_2	0,998	48,02	16,94	8,86	74,57		
Пример 19	Ir-Zn (1:5)	0,554	ZnI_2	2,495	48,00	16,94	8,86	73,07		
Пример 20	Ir-Zn (1:10)	0,554	ZnI_2	4,980	48,01	16,98	8,88	70,59		
Пример 21	Ir-Cd (1:2)	0,552	CdI_2	1,140	48,02	16,95	8,87	74,42		

Таблица 6

Данные скорости, о побочных продуктах и стабильности

Эксперимент	Каталитическая система (эквиваленты)	Скорость при расчетной концентрации ^а 26, 15 и 6 вес. % метиллацетата (моль/л/ч)			Побочные продукты реакционной смеси в колбе эксперимента			Визуальный вид реакционной смеси в колбе эксперимента
					[Этиллюид] (частей/мл)	[Этилметил] (частей/мл)	[Пропилювая кислота] (частей/мл)	
Эксперимент K	Ir	11,7	8,2	4,6	115	323	4	Оранжевый раствор
Эксперимент L	Ir	11,6	8,4	5,1	116	188	9	Оранжевый раствор
Эксперимент M	Ir	11,4	7,7	3,9	234	307	< 2	Оранжевый раствор
Эксперимент H	Ir	11,4	8,6	4,2	100	179	< 2	Оранжевый раствор
Пример 15	Ir-W (1:5)	13,2	9,6	4,8	295	326	< 2	Оранжевый раствор + голубое твердое вещество
Пример 16	Ir-W (1:5)	12,3	9,9	4,9	328	288	< 2	Оранжевый раствор + голубое твердое вещество
Пример 17	Ir-W (1:5)	13,0	9,9	4,0	315	335	< 2	Оранжевый раствор + голубое твердое вещество
Эксперимент O	Ir-Ru (1:2)	20,6	15,6	9,0	405	253	19	Оранжевый раствор
Пример 18	Ir-Zn (1:2)	14,5	10,9	6,5	400	410	18	Оранжевый раствор
Пример 19	Ir-Zn (1:5)	15,4	12,8	8,1	408	408	10	Оранжевый раствор
Пример 20	Ir-Zn (1:10)	15,3	13,6	9,3	439	394	18	Оранжевый раствор
Пример 21	Ir-Cd (1:2)	13,5	12,5	9,5	-	-	-	Оранжевый раствор

- а Погрешность при расчете скорости $\pm 10\%$. Концентрации воды 9,7, 7,0 и 4,6% соответственно при 26, 15 и 6% метиллацетата; метиллюид - от примерно 5 до 8%, обычно от примерно 5 до 6% [например, в эксперименте H начальное содержание метиллюида составляло приблизительно 8%]

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)

вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна

(044) 456 - 20 - 90

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»

вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна

(044) 216 - 32 - 71