



УКРАЇНА

(19) UA (11) 52605 (13) C2  
(51) 7 C07C51/12,53/08, B01J23/46МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ КАРБОНІЛЮВАННЯМ З ІРИДІЄВИМ КАТАЛІЗАТОРОМ

1

(21) 97126170  
(22) 19 12 1997  
(24) 15 01 2003  
(31) 9626317 3  
(32) 19 12 1996  
(33) GB  
(46) 15 01 2003, Бюл. № 1, 2003 р  
(72) Дітцель Еверт Ян, GB, Санлі Джон Гленн, GB,  
Вотт Роберт Джон, GB  
(73) БП КЕМІКЕЛЗ ЛІМІТЕД, GB  
(56) Пат. 0752406 EP, C07C51/12, Заявл. 18 04 96,  
Опубл. 08 01 97  
Пат. 0618184 EP, C07C51/12, Заявл. 30 03 94,  
Опубл. 05 10 94  
Пат. 0643034 EP, C07C53/08, Заявл. 01 09 94,  
Опубл. 15 03 95  
Пат. 0728727 EP, C07C51/12, Заявл. 07 07 95,  
Опубл. 28 08 96  
Пат. 0567331 EP, C07C51/12, Заявл. 22 04 93,  
Опубл. 27 10 93  
Пат. 3772380 US, C07C51/12, Заявл. 12 03 70,  
Опубл. 13 11 73  
Пат. 5510524 US, C07C53/08, Заявл. 02 06 95,  
Опубл. 23 04 96  
Пат. 94033107 RU, C07C51/12, Заявл. 09 09 94,  
Опубл. 20 07 96  
(57) 1 Спосіб одержання оцтової кислоти, який відрізняється тим, що включає безперервну подачу метанола і/або його реакційноздатного похідного і монооксиду вуглецю в реактор для карбонілювання, в якому знаходиться рідинна реакційна суміш, що містить іридієвий каталізатор карбонілювання, метилйодидний співкаталізатор, воду в обмеженій концентрації, оцтову кислоту, метилацетат і принаймні один необов'язковий промотор, карбонілювання метанола і/або його реакційноздатного похідного монооксидом вуглецю в рідкій реакційній суміші з одержанням оцтової кислоти, і виділення оцтової кислоти з рідкої реакційної суміші, причому при цьому постійно підтримують концентрацію води в рідкій реакційній суміші не більше 4,5 ваг % і парціальний тиск монооксиду вуглецю в реакторі в інтервалі від більше 0 до 7,5 бар  
2 Спосіб за п 1, який відрізняється тим, що під час проведення всієї реакції в рідкій реакційній суміші концентрацію води постійно підтримують не більшою ніж 3

2

ваг %  
3 Спосіб за п 1 або 2, який відрізняється тим, що під час проведення всієї реакції в рідкій реакційній суміші концентрацію води постійно підтримують принаймні 0,1 ваг %  
4 Спосіб за п 3, який відрізняється тим, що під час проведення всієї реакції в рідкій реакційній суміші концентрацію води постійно підтримують принаймні 0,5 ваг %  
5 Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що під час проведення всієї реакції в рідкій реакційній суміші концентрацію метилацетату постійно підтримують в інтервалі 2 - 50 ваг %  
6 Спосіб за п 5, який відрізняється тим, що під час проведення всієї реакції в рідкій реакційній суміші концентрацію метилацетату постійно підтримують в інтервалі 5 - 50 ваг %  
7 Спосіб за п 6, який відрізняється тим, що під час проведення всієї реакції в рідкій реакційній суміші концентрацію метилацетату постійно підтримують в інтервалі 5 - 40 ваг %  
8 Спосіб за п 7, який відрізняється тим, що під час проведення всієї реакції в рідкій реакційній суміші концентрацію метилацетату постійно підтримують в інтервалі 10 - 40 ваг %  
9 Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що в ході проведення всієї реакції в рідкій реакційній суміші концентрацію метилйодиду постійно підтримують в інтервалі 4 - 16 ваг %  
10 Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що в рідкій реакційній суміші іридієвий каталізатор карбонілювання міститься в концентрації від 400 до 5000 част./млн  
11 Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що в рідкій реакційній суміші іридієвий каталізатор карбонілювання міститься в концентрації від 700 до 3000 част./млн  
12 Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що принаймні один промотор вибирають з групи, що включає рутеній, осмій, реній і вольфрам  
13 Спосіб за п 11, який відрізняється тим, що молярне співвідношення промотор іридій складає (0,5 - 15) 1  
14 Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що під час проведення всієї

(13) C2  
(11) 52605  
(19) UA

реакції парціальний тиск монооксиду вуглецю в реакторі постійно підтримують в інтервалі 0,6 - 7,5 бар

15 Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що під час проведення всієї реакції в реакторі постійно підтримують парціальний тиск водню меншим ніж 0,3 бар

16 Спосіб за п 1, який відрізняється тим, що під час проведення всієї реакції в рідкій реакційній

суміші постійно підтримують вміст від приблизно 0,5 до 2,5ваг % води, приблизно 8ваг % метилйодидного співкатализатора, біля 15ваг % метилацетату, концентрацію іридієвого катализатора в інтервалі 400 - 3000част/млн, концентрацію рутенієвого промотору в межах 400 - 4000част/млн, а інша частина реакційної суміші припадає по суті на оцтову кислоту

Даний винахід стосується способу отримання оцтової кислоти, зокрема способу отримання оцтової кислоти карбонілюванням у присутності іридієвого катализатора та метилйодидного співкатализатора

Отримання карбонових кислот у процесах карбонілювання, каталізуємих іридієм, відомо і описано, наприклад, у патентах Великобританії 1234121, США 3772380, Німеччині 1767150 та європейських заявках А-0616997, А-0618184, А-0618183 і А-0657386

В європейській заявці А-0618184 описано спосіб карбонілювання для отримання карбонових кислот і/або їх ефірів у присутності іридієвого катализатора. Реакційна суміш містить від 0 (не включаючи) до 10% води, від 0 (не включаючи) до 10% гапдованого співкатализатора, від 2 до 40% ефіру та карбонової кислоти як розчинника. Загальний тиск, як вказано в цій публікації, звичайно знаходиться в інтервалі 5 - 200 бар, зокрема в межах 5 - 100 бар, а експерименти в усіх прикладах проводили під тиском 30 бар

В європейській заявці А-0643034 описано спосіб карбонілювання метанолу і/або його реакційноздатного похідного у присутності оцтової кислоти, іридієвого катализатора, метилйодиду, води у крайньому в обмеженій концентрації, метилацетату і промотора, вибраного з рутенію та осмію. У заявці описано експерименти з періодичними та безперервними процесами. У безперервних процесах вода міститься в низькій концентрації, що складає 6,8%

У неопублікованій європейській заявці 96302734 7, яка подана авторами даного винаходу 18 04 96, описано спосіб отримання оцтової кислоти, який включає (1) безперервну подачу метанолу і/або його реакційноздатного похідного та монооксиду вуглецю до реактора для карбонілювання, в якому знаходиться рідка реакційна суміш, що містить воду в обмеженій концентрації, оцтову кислоту, метилацетат і у крайньому разі один промотор, (2) контактування метанолу і/або його реакційноздатного похідного з монооксидом вуглецю в рідкій реакційній суміші з отриманням оцтової кислоти, і (3) видалення оцтової кислоти з рідкої реакційної суміші, який відрізняється тим, що в ході проведення всієї реакції в рідкій реакційній суміші постійно підтримують (а) концентрацію води не більше 6,5мас %, (б) концентрацію метилацетату в інтервалі 1 - 35ваг % і (в) концентрацію метилйодиду в інтервалі 4 - 20ваг %

Парціальний тиск монооксиду вуглецю згідно

європейській заявці 96302734 7, складає 1 - 70 бар, переважно 1 - 35 бар, найбільш переважно 1 - 15 бар. Загальний тиск знаходиться в інтервалі 10 - 200 бар, переважно 15 - 100 бар, найбільша перевага, коли 15 - 50 бар. У цій публікації говориться, що всі експерименти з періодичним карбонілюванням проводили під загальним манометричним тиском 28 бар, а експерименти з безперервними процесами проводили під загальним манометричним тиском 24 - 30 бар

Таким чином, зберігається необхідність у роботі вдосконаленого способу катализованого іридієм карбонілювання

Згідно даному винаходу було встановлено, що в залежності від концентрації води в рідкій реакційній суміші помітний вплив на швидкість реакції карбонілювання виявляє парціальний тиск монооксиду вуглецю. В умовах високої концентрації води (більше 5ваг % води при 30ваг % метилацетату) при застосуванні іридієвого катализатора без промотора підвищення загального тиску з 16,5 до 22 бар (розрахунковий парціальний тиск СО відповідно від вище 0 до 6 бар) призводить до підвищення швидкості реакції, в той час як в умовах низької концентрації води, наприклад, при 1ваг %, пониження загального тиску з 22 до 16,4 бар (розрахунковий парціальний тиск СО відповідно з 6 до не менше 0 бар) призводить до підвищення швидкості реакції. Аналогічну тенденцію спостерігають також для даних при 15ваг % метилацетату і даних у випадку промотованих рутенієм іридієвих катализаторів. Іншими словами, розташування максимумів швидкості на графіку залежності швидкості карбонілювання від концентрації води з пониженням парціального тиску монооксиду вуглецю переміщується в бік нижчої концентрації води

Таким чином, по нинішньому винаходу пропонується спосіб отримання оцтової кислоти, що включає (1) безперервну подачу метанолу і/або його реакційноздатного похідного і монооксиду вуглецю в реактор для карбонілювання, в якому знаходиться рідина реакційної суміші, що містить іридієвий катализатор карбонілювання, метилйодидний співкатализатор, воду в обмеженій концентрації, оцтову кислоту, метилацетат і принаймні один необов'язковий промотор, (2) карбонілювання метанолу і/або його реакційноздатного похідного монооксидом вуглецю в рідкій реакційній суміші з отриманням оцтової кислоти, і (3) виділення оцтової кислоти з рідкої реакційної суміші, причому при цьому постійно підтримують (а) концентрацію води в рідкій реакційній суміші не більш 4,5ваг % і

(б) парціальний тиск монооксида вуглецю в реакторі в інтервалі від більш 0 до 7,5 бар

Даний винахід дозволяє вирішити описану вище проблему шляхом безперервного підтримання певного парціального тиску монооксида вуглецю і певної концентрації води в рідкій реакційній суміші. Завдяки цьому досягається декілька технічних переваг.

Таким чином, згідно даного винаходу поповнення максимумів швидкості з пониженням парціального тиску монооксида вуглецю переміщується в бік з боку більш низької концентрації води. Перевага застосування низького парціального тиску монооксида вуглецю також полягає в тому, що при цьому зменшується також кількість побічних продуктів, що утворюються, наприклад, пропіонової кислоти і її попередників.

Крім того, при здійсненні способу згідно даного винаходу проведення процесу в випадку концентрації води не більш 4,5ваг % спрощує виділення оцтової кислоти з реакційної суміші, відводимої з реактора для карбонілювання, оскільки зменшується кількість води, яку слід відділяти від оцтової кислоти, а оскільки відділення води від оцтової кислоти є енерговмісткою частиною такого процесу виділення, пониження концентрації води дозволяє зменшити скрути технологічного порядку і/або витрати.

Підвищена швидкість карбонілювання при пониженої концентрації води згідно даного винаходу дозволяє проводити процес при пониженої концентрації іридієвого каталізатора з одночасним збереженням швидкості карбонілювання. Перевага цього полягає в зниженні швидкості утворення побічних продуктів, таких, як пропіонова кислота.

Вода може утворюватися *in situ* в рідкій реакційній суміші, наприклад, внаслідок реакції етерифікації між метанольним реагентом і одержуваною оцтовою кислотою. Невеликі кількості води можуть також бути отримані за рахунок гідрогенізації метанола з утворенням метана і води. Воду можна вводити в реактор для карбонілювання спільно з іншими компонентами рідкої реакційної суміші або окремо від них. Воду можна відділяти від інших компонентів реакційної суміші, відводимої з реактора, і можна повертати в процес в кількостях, регульованих для підтримання необхідної концентрації води в рідкій реакційній суміші. Концентрація води в рідкій реакційній суміші не перевищує 4,5ваг %, тобто складає менш або дорівнює 4,5ваг %, а в найбільш прийнятному варіанті не перевищує 3ваг %.

Більш прийнятна концентрація води складає принаймні 0,1ваг %, більш прийнятне принаймні 0,5ваг %.

Придатні для використання в засобі згідно даного винаходу реакційноздатні похідні метанола включають метилацетат, диметиловий ефір і метиліодид. В якості реагентів в запропонованому способі може бути використана суміш метанола з його реакційноздатними похідними. В більш прийнятному варіанті в якості реагентів застосовують метанол і/або метилацетат. У випадку застосування метилацетата або диметилового ефіру для отримання оцтової кислоти в якості сореагента вимагається також вода. Внаслідок взаємодії з одержу-

ваною оцтовою кислотою або розчинником принаймні деяка кількість метанола і/або його реакційноздатного похідного звичайно перетворюється в метилацетат, що, таким чином, міститься в рідкій реакційній суміші. В засобі згідно даного винаходу прийнятна концентрація метилацетата в рідкій реакційній суміші складає 1 - 70ваг %, краще 2 - 50ваг %, бажано 5 - 50ваг %, ще краще 5 - 40ваг % і найкраще 10 - 40ваг %.

В засобі згідно даного винаходу більш прийнятна концентрація метиліодидного співкаталізатора в рідкій реакційній суміші знаходиться в інтервалі 1 - 20ваг %, краще 4 - 16ваг %. З підвищенням концентрації метиліодидного співкаталізатора швидкість утворення побічних продуктів, таких, як пропіонова кислота, диоксид вуглецю і метан, звичайно знижується. Крім того, з підвищенням концентрації метиліодиду на стадії виділення оцтової кислоти з'являється можливість спростити розподіл водної і метиліодидної фаз.

У кращому варіанті способу згідно даного винаходу іридієвий каталізатор карбонілювання міститься в рідкій реакційній суміші в концентрації, що складає 400 - 5000част./млн у перерахуванні на іридій, більш прийнятне 500 - 3000част./млн у перерахуванні на іридій і в ще більш прийнятному варіанті в межах 700 - 3000част./млн у перерахуванні на іридій. У засобі згідно даного винаходу з підвищенням концентрації іридія швидкість реакції карбонілювання зростає.

В якості іридієвого каталізатора в рідкій реакційній суміші може бути використане будь-яка іридійсодержаща сполука, яка є розчинною 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 в розчинну форму. Приклади прийнятних іридіймістких сполук, які можна вводити у рідку реакційну суміш, включають  $\text{IrCl}_3$ ,  $\text{IrI}_3$ ,  $\text{IrBr}_3$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}]_2 \text{H}^+$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]_2 \text{H}^+$ ,  $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}]_2 \text{H}^+$ ,  $[\text{Ir}(\text{CH}_3)_3(\text{CO})_2] \text{H}^+$ ,  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{IrBr}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ , іридій металевий,  $\text{Ir}_2\text{O}_3$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$ ,  $\text{Ir}(\text{acac})_3$ , ацетат іридія,  $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{Oac})_6(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OAc})]$  і гексахлориридієву кислоту  $[\text{H}_2\text{IrCl}_6]$ , переважно комплекси хлоридів, що не містять іридія, такі, як ацетати, оксалати і ацетоацетати, що розчинні в одному або декількох компонентах реакції карбонілювання, таких, як вода, спирт і/або карбонова кислота. Особливо перевага віддається зеленому ацетату іридія, який можна застосовувати в оцтовій кислоті або водному розчині оцтової кислоти.

В засобі згідно даного винаходу реакційна суміш включає принаймні один необов'язковий промотор. У кращому варіанті прийнятні промотори вибирають з рутенія, осмія, ренія, вольфраму, цинка, кадмія, індія, галію і ртуті, перевага віддається рутенію та осмію. Найбільш прийнятним промотором є рутеній. У кращому варіанті промотор міститься в ефективній кількості, аж до межі його розчинності в рідкій реакційній суміші і/або будь-яких технологічних потоках рідини, які повертають в реактор для карбонілювання зі стадії виділення оцтової кислоти. Здебільшого зміст промотора в рідкій реакційній суміші відповідає молярному

співвідношенню промотор іридій [0,5 - 15] 1. Прийнятна концентрація промотора складає 400 - 5000 част /млн

Промотор може являти собою будь-яке прийнятне промоторне металевмістку сполуку, яка розчинна в рідкій реакційній суміші. Промотор можна додавати в рідинну реакційну суміш для реакції карбонілювання в будь-якій прийнятній формі, в якій він розчинний в цій рідкій реакційній суміші або здатний переходити в розчинну форму. Приклади прийнятних рутеніймістких сполук, що можуть бути використані в якості джерел промотора, включають хлорид рутенія (III), тригідрат хлориду рутенія (III), хлорид рутенія (IV), бромид рутенія (III), рутеній металевий, оксиди рутенія, формиат рутенія (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) хлоррутеній (II, III), ацетат рутенія (III), пропіонат рутенія (III), бутират рутенія (III), пентакарбоніл рутенія, трирутенійдодекакарбоніл і змішані рутенійгалоїдкарбоніли, такі, як димер дихлортрикарбоніла рутенія (II), димер дибромтрикарбоніла рутенія (II) і інші рутеній-органічні комплекси, такі, як тетрахлорбіс (4-цимен) дирутеній (II), тетрахлорбіс (бензол) дирутеній (II), полімер дихлор (циклоокта-1, 5-дієн) рутенія (II) і трис (ацетилацетонат) рутеній (III).

Приклади прийнятних осміймістких сполук, що можуть бути використані в якості джерел промотора, включають гідрат хлориду осмія (III) і його безводний хлорид, осмій металевий, тетраоксид осмія, триосмійдодекакарбоніл,  $[\text{Os}(\text{CO})_4\text{I}_2]$ ,  $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{I}_2]_2$ ,  $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{I}_3] \text{H}^+$ , пентахлор- $\mu$ -нитродіосмій і змішані осмійгалоїдкарбоніли, такі, як димер трикарбонілдіхлоросмія (II) та інші осмій-органічні комплекси.

До прикладів придатних реніймістких сполук, що можуть бути використані в якості джерел промотора, відносяться  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ ,  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$ ,  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ ,  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}$ ,  $\text{ReCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{I}]_2$ ,  $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{I}_2] \text{H}^+$  і  $\text{ReCl}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ .

Приклади прийнятних вольфраммістких сполук, що можуть бути використані в якості джерел промотора, включають  $\text{W}(\text{CO})_6$ ,  $\text{WCl}_4$ ,  $\text{WCl}_5$ ,  $\text{WBr}_5$ ,  $\text{WI}_2$  і  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{W}(\text{CO})_3$ .

Приклади придатних кадміймістких сполук, які можуть бути використані, включають  $\text{Cd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{CdI}_2$ ,  $\text{CdBr}_2$ ,  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  і ацетилацетонат кадмія.

Приклади прийнятних ртутьмістких сполук, що можуть бути використані в якості джерел промотора, включають  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{HgI}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .

Приклади прийнятних цинксомістких сполук, що можуть бути використані в якості джерел промотора, включають  $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{ZnI}_2$ ,  $\text{ZnBr}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  і ацетилацетонат цинка.

Приклади прийнятних галліймістких сполук, що можуть бути використані в якості джерел промотора, включають ацетилацетонат галлія, ацетат галлія,  $\text{GaCl}_3$ ,  $\text{GaBr}_3$ ,  $\text{GaI}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{Cl}_4$  і  $\text{Ga}(\text{OH})_3$ .

Приклади прийнятних індіймістких сполучень, що можуть бути використані в якості джерел промотора, включають ацетилацетонат індія, ацетат індія,  $\text{InCl}_3$ ,  $\text{InBr}_3$ ,  $\text{InI}_3$ ,  $\text{InI}$  і  $\text{In}(\text{OH})_3$ .

Монооксид вуглецю як реагент може бути практично чистим або може містити інертні доміш-

ки, такі, як діоксид вуглецю, метан, азот, благородні гази, вода і  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ парафіновані вуглеводні. В більш прийнятному варіанті концентрацію водню, що вводиться з вхідним монооксидом вуглецю і зумовленого виділенням *in situ* в результаті реакції конверсії водяного газу, підтримують на низькому рівні, т. я. його присутність може призвести до утворення продуктів гідрогенізації. Таким чином, в більш прийнятному варіанті концентрацію водню у монооксиді вуглецю як реагенти підтримують на рівні менш 1 мол %, більш прийнятне менше 0,5 мол % і ще більш прийнятно менше 0,3 мол %, і/або найбільш прийнятний парціальний тиск водню в реакторі для карбонілювання знаходиться на рівні менше 1 бар, краще менше 0,5 бар і найкраще менше 0,3 бар. Парціальний тиск монооксида вуглецю в реакторі складає від більше 0 до 7,5 бар, як правило, від приблизно 0,6 до 7,5 бар.

Прийнятний загальний манометричний тиск під час реакції карбонілювання складає 10 - 200 бар, краще 15 - 100 бар, найкраще 15 - 50 бар. Прийнятна температура під час реакції карбонілювання знаходиться в межах 100 - 300°C, переважно в інтервалі 150 - 220°C.

Спосіб згідно даного винаходу здійснюють проведенням безперервного процесу.

Одержувану оцтову кислоту з рідинної реакційної суміші можна виділяти відведенням з реактора для карбонілювання пару і/або рідини і виділенням з матеріалу, що відводиться, оцтової кислоти. В кращому варіанті оцтову кислоту виділяють з рідкій реакційної суміші безперервним відведенням цієї рідкій реакційної суміші з реактора для карбонілювання і виділенням оцтової кислоти з рідкій реакційної суміші, що відводиться, шляхом здійснення однієї або декількох стадій однократного рівноважного випаровування і/або фракційної перегонки, на яких оцтову кислоту відділяють від інших компонентів рідкій реакційної суміші, таких, як іридієвий катализатор, метиліодидний співкатализатор, промотор, якщо він міститься, метилацетат, непрореагувавший метанол, вода і оцтова кислота як розчинник, що можна повертати в реактор для підтримання їх концентрації в рідкій реакційній суміші. Для підтримання стабільності іридієвого катализатора при здійсненні стадії виділення одержуваної оцтової кислоти концентрацію води в технологічних потоках, що містять іридієвий катализатор карбонілювання, які повертають в реактор для карбонілювання, слід підтримувати на рівні принаймні 0,5 ваг %.

Особливо перевага віддається рідкій реакційній суміші, що включає від приблизно 0,5 до 2,5 ваг % води, приблизно 8 ваг % метиліодидного співкатализатора а, біля 15 ваг % метилацетата, іридієвий катализатор в концентрації в інтервалі 400 - 3000 част /млн в перерахунку на іридій, що дозволяє досягати швидкості реакції карбонілювання в межах 5 - 40 моль/л/ч при температурі реакції карбонілювання приблизно 190°C, під манометричним тиском реакції карбонілювання 16 - 24 бар, парціальним тиском монооксида вуглецю від більше 0 до 7,5 бар, при концентрації рутенієвого промотора в інтервалі 400 - 4000 част /млн в перерахунку на рутеній, завдяки чому молярне співвідношення рутеній іридій дорівнює приблизно [2,0 - 2,5] 1, а

інша частина реакційної суміші припадає по суті на оцтову кислоту. Для досягнення більш високої або більш низької швидкості реакції можна використати більш високу або більш низьку концентрацію катализатора і/або працювати при більш високій або більш низькій температурі і/або більш високому або більш низькому парціальному тиску монооксида вуглецю.

Винахід далі проілюстрований з посиланням на наведені нижче експерименти, що не відповідають даному винаходу, оскільки на відміну від безперервних вони є експериментами з періодичними процесами. Однак слід очікувати, що результати, отримані в експериментах з такими періодичними процесами, можуть бути в рівному ступені отримані при проведенні безперервного процесу. Ті експерименти, в яких концентрація води складає більше 4,5 ваг % і/або парціальний тиск монооксида вуглецю знаходиться поза межами від більш ніж 0 до 7,5 бар, включені тільки з порівняльною метою.

Дані наведені на фіг 1 - 6, на яких показано

на фіг 1 - графік залежності швидкості реакції від вмісту води в % при 30% метилацетата - вплив парціального тиску CO на реакції, що каталізуються непромоторованим Ir,

на фіг 2 - графік залежності швидкості реакції від вмісту води в % при 15% метилацетата - вплив парціального тиску CO на реакції, що каталізуються непромоторованим Ir,

на фіг 3 - графік залежності швидкості реакції від вмісту води в % при 30% метилацетата - вплив парціального тиску CO на реакції, що каталізуються Ir, промоторованим рутенієм,

на фіг 4 - графік залежності швидкості реакції від вмісту води в % при 15% метилацетата - вплив парціального тиску CO на реакції, що каталізуються Ir, промоторованим рутенієм,

на фіг 5 - графік залежності селективності в % в відношенні пропіонової кислоти та її попередників від вмісту води в % при 30% метилацетата - вплив парціального тиску CO на реакції, що каталізуються непромоторованим Ir,

на фіг 6 - графік залежності селективності в % в відношенні пропіонової кислоти та її попередників від вмісту води в % при 30% метилацетата - вплив парціального тиску CO на реакції, що каталізуються Ir, промоторованим рутенієм.

В цих експериментах під загальним манометричним тиском 16 бар парціальний тиск  $3I$  по оцінці авторів даного винаходу наближається, певно, до нуля. При більш високому загальному реакційному тиску відповідно підвищується парціальний тиск CO в залежності від рідкої суміші аж до загального манометричного тиску в реакторі 24 бар, що по даним розрахунку відповідає парціальному тиску CO приблизно 7,5 бар.

В цих експериментах швидкості реакції наведені в вигляді числа молей отриманого продукту/витраченого реагента на літр холодної дегазованої реакційної суміші в годину (моль / (л \* ч)).

В експериментах концентрацію компонентів, зокрема води і метилацетата, під час реакції карбонілювання розраховували за вхідною сумішшю, припускаючи, що один моль води витрачається на кожний моль монооксида вуглецю, що витрачений. Наявність будь-яких органічних компонентів в про-

сторі автоклаву над рідиною до уваги не бралась.

#### Методика експерименту

Для проведення ряду експериментів з періодичним карбонілюванням застосовували 300-мілітровий автоклав з сплаву Hastelloy B2, обладнаний мішалкою з магнітним приводом і газодиспергуючими попатами, видатковою ємністю і системою інжекції жидкого катализатора. Подачу газу в автоклав здійснювали з газової видаткової ємності, підтримуючи в автоклаві постійний тиск, а швидкість поглинання газу розраховували (з точністю  $\pm 1\%$ ) за швидкістю падіння тиску в видатковій ємності.

В кінці експерименту з автоклаву відбирали проби рідини і газу, які аналізували газовою хроматографією.

В ході проведення кожного експерименту з періодичним процесом карбонілювання в автоклав, як правило, завантажували 10г оцтової кислоти. Для проведення промоторованих Ru реакцій на цій стадії завантажували також твердий рутенієвий промотор. Після цього автоклав щільно закривали і тричі продували монооксидом вуглецю. Після цього з допомогою вирви в автоклав завантажували основну масу рідини (воду, метилацетат, оцтову кислоту і метиліодид). Далі монооксидом вуглецю тиск в автоклаві підвищували до відповідного рівня (див таблицю А) і нагрівали з перемішуванням (1500про/хв) до 190°C. Після стабілізації при цій температурі з видаткової ємності вводили невелику кількість монооксида вуглецю для створення відповідного тиску (див таблицю А). Далі з інжекційної судини за допомогою надлишкового тиску монооксида вуглецю додавали каталітичний розчин, що містив, приблизно 1,30г водного розчину  $H_2IrCl_2$ , розчиненої в оцтовій кислоті та воді. Цей надлишковий тиск (див таблицю А) був таким, що після інжекції досягали цільового реакційного тиску. Після інжекції катализатора манометричний тиск в автоклаві підтримували на постійному рівні ( $\pm 0,5$  бар) з допомогою монооксида вуглецю, що вводили з видаткової ємності.

Після припинення поглинання газу з видаткової ємності (тобто протягом 8хв газ з цієї ємності не витрачувався) автоклав від джерела газу відключали і вміст реактора охолоджували до кімнатної температури. Газ з автоклаву скидали в атмосферу, відбирали пробу газу, що скидається в атмосферу, та аналізували її. З автоклаву видаляли рідку реакційну суміш, відбирали пробу і аналізували на вміст рідких продуктів і побічних продуктів.

Таблиця А

Манометричний реакційний тиск (бар)	16	18	22	28
Манометричний тиск при кімнатній температурі (бари)	0,5	1,3	3	6,5
Манометричний тиск при 190°C ((бари)	10	12	16	22
Надлишковий манометричний тиск при іжекції катализатора (бари)	26	26	34	40

Кількість завантажуваних компонентів наведено в таблиці 1. Швидкість реакції при 30% метилацетата і 15% метилацетата в реакційній суміші і селективність у відношенні попередника пропіонової кислоти наведені в таблиці 2.

Результати, наведені на фіг 1 і 2, показують, що при відповідно 30%-ній і 15%-ній концентрації метилацетата в реакційній суміші для непроторованого карбонілювання з пониженням загального тиску і, отже, парціального тиску монооксида вуглецю максимуми швидкості реакції на графіках залежності швидкості від концентрації води зміщуються в бік більш низької концентрації води.

Результати на фіг 3 і 4 показують той же самий ефект, що і на фіг 1 і 2, але для системи, проторованої рутенієм.

Результати, наведені на фіг 5 і 6, демонструють сприятливий вплив зниження загального тиску і, отже, парціального тиску монооксида вуглецю на процес утворення рідких побічних продуктів, пропіонової кислоти і її попередників, етилюдіа і етилацетата. Результати, наведені на фіг 3, також показують, що при низькій концентрації води (наприклад, 1%) швидкість реакції майже не залежить від загального тиску і, отже, парціального тиску монооксида вуглецю, що можна вважати перевагою в умовах, коли завершується видаток монооксида вуглецю.

Таблиця 1 Реакційна рідина (мас в грамах)

Експеримент	Кількість $\text{AcOH}$ , що завантажувалася в автоклави	Основна маса				Ініціалізовані розчини каталізатора*		
		$\text{AcOH}$	$\text{MeOAc}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{MeI}$	$\text{H}_2\text{PtCl}_6$	$\text{AcOH}$	$\text{H}_2\text{O}$
090596	11.21	53.38	60.09	13.36	1.30	6.50	4.21	
090596A	11.41	53.12	60.03	13.36	1.30	6.51	4.22	
100596	12.71	51.78	60.00	13.33	1.31	6.50	4.24	
130596	10.64	53.83	59.98	13.35	1.30	6.50	4.25	
170596	11.77	54.08	60.05	13.36	1.31	5.13	4.22	
210596A	11.40	51.50	60.48	2.25	13.35	1.30	6.26	4.30
200596	10.02	52.63	60.46	2.25	13.32	1.31	6.50	4.31
170596A	10.00	52.63	60.48	2.25	13.35	1.30	6.50	4.30
210596	10.15	52.63	60.48	2.25	13.34	1.31	6.50	4.30
150596	9.51	50.64	60.06	3.96	13.36	1.30	6.51	5.00
140596	7.15	53.03	60.06	3.96	13.32	1.30	6.50	5.00
160596	7.58	52.55	59.96	3.96	13.35	1.30	6.52	5.01
170696	9.51	50.64	59.99	3.96	13.36	1.30	6.50	5.00
060896	10.00	47.30	60.52	6.16	13.37	1.30	7.00	4.52
120896	9.99	47.30	60.51	6.24	13.43	1.31	7.00	4.55
130896	9.99	47.34	60.52	6.19	13.37	1.30	6.99	4.51
030796	10.00	46.34	60.00	7.55	13.39	1.30	7.00	4.50
040796	10.00	46.37	60.05	7.55	13.38	1.30	7.00	4.50
170796	10.02	46.37	60.04	7.56	13.38	1.31	7.00	4.50
250796	10.07	43.30	60.50	10.24	13.42	1.31	7.02	4.50
260796	10.05	43.30	60.50	10.23	13.42	1.31	7.00	4.50
230596	10.03	39.97	60.52	14.51	13.38	1.30	7.00	4.51
050696	10.10	39.99	60.46	14.51	13.38	1.31	7.00	4.50
140696	10.00	39.52	60.47	13.90	13.37	1.30	7.00	4.50

\*Розчин  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  в воді містить 24.30% Pt

Таблиця 1 (продовження)

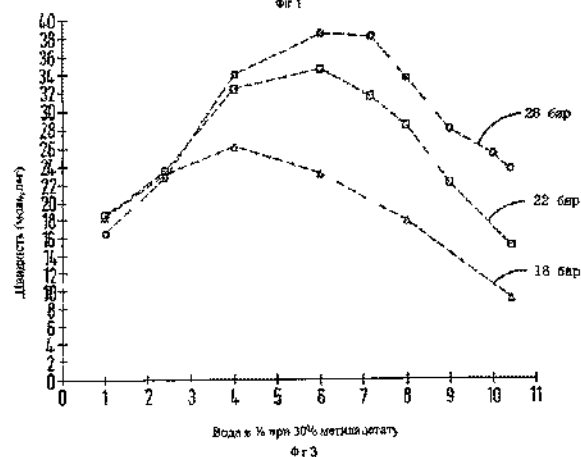
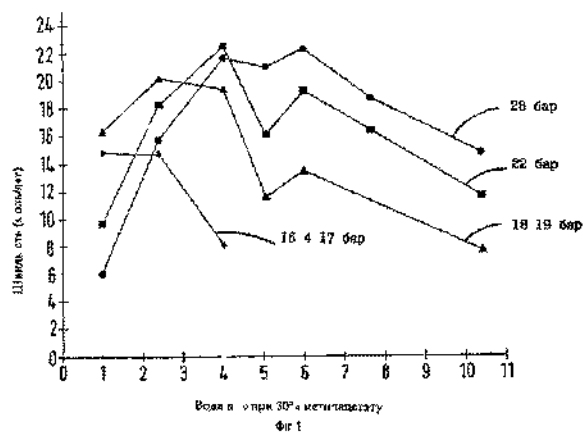
Експеримент	Кількість завантажуваних в автоклави	Основна маса				Ініціалізовані розчини каталізатора*		
		$\text{AcOH}$	$\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$	$\text{AcOH}$	$\text{MeOAc}$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{MeI}$	$\text{H}_2\text{PtCl}_6$
270696	11.02	1.69	51.72	60.03		13.57	1.31	6.50
270696	11.00	1.69	51.76	60.00		13.36	1.31	6.50
280696	13.60	1.69	49.13	60.12	-	13.36	1.31	6.52
040696	10.01	1.69	51.00	60.50	2.26	13.36	1.31	6.50
030696	10.01	1.69	51.51	60.48	2.26	13.30	1.30	5.94
300596	10.15	1.69	51.24	60.48	2.26	13.34	1.30	6.02
120696	7.15	1.69	51.34	60.03	3.96	13.40	1.30	6.50
070696	7.15	1.69	51.34	60.05	3.96	13.39	1.30	6.50
110696	7.15	1.69	51.37	60.05	3.98	13.34	1.34	6.50
020796	13.63	1.69	45.38	60.43	7.37	13.66	1.31	4.15
050796	10.02	1.69	44.68	60.00	7.54	13.39	1.30	7.00
080796	10.02	1.69	44.72	60.00	7.55	13.40	1.31	7.00
140896	9.99	1.69	42.55	60.51	9.46	13.35	1.31	7.05
190796	10.05	1.69	42.68	60.50	9.44	13.34	1.30	7.01
160896	9.99	1.69	42.49	60.51	9.42	13.30	1.31	7.02
130796	10.05	1.69	40.95	60.50	10.81	13.41	1.31	7.01
090796	10.06	1.69	40.92	60.49	10.80	13.40	1.31	7.00
180796	10.05	1.69	40.95	60.60	10.81	13.42	1.31	7.03
110796	10.05	1.69	39.35	60.50	12.31	13.44	1.32	7.01
150796	10.05	1.69	39.95	60.50	12.31	13.45	1.37	7.02
240796	10.00	1.69	39.94	60.50	12.41	13.38	1.31	7.00
180696	10.55	1.69	39.52	60.47	13.91	13.36	1.30	5.31
160796	10.56	1.69	38.42	60.49	14.50	13.36	1.31	5.31
200596	19.9	1.69	29.40	60.53	14.71	13.33	1.30	6.00
210696	10.07	1.69	38.29	60.48	14.50	13.35	1.30	7.00

\*Розчин  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  в воді містить 24.30% Pt

Таблиця 2

Манометричний реакційний тиск (бар)	Швидкість (моль/(г <sup>1/2</sup> ч)) при 30% MeOAc	Швидкість (моль/(г <sup>1/2</sup> ч)) при 15% MeOAc	Селективність у відношенні % у відношенні пропіонової кислоти та її попередників
Експерименти тільки з одним Pt			
1 ваг % води при 30% MeOAc 8% MeI			
090596	28	6.01	0.48
090596A	28	5.91	0.51
100596	22	9.69	0.40
130596	18.2	16.33	0.32
170596	16.4	14.83	0.22
2.4 ваг % води при 30% MeOAc 8% MeI			
210596A	28	15.72	0.48
200595	22	18.25	0.41
170596A	18.1	20.18	0.28
210596	17.0	14.75	0.17
4 ваг % води при 30% MeOAc 8% MeI			
0.5 ваг % води при 15% MeOAc			
150596	28	21.66	0.44
140596	22	22.53	0.31
160596	18.5	19.40	0.21
170696	16.8	8.11	0.16
5.1 ваг % води при 30% MeOAc 8% MeI			
1.55 ваг % води при 15% MeOAc			
060696	28	20.99	0.40
120696	22	16.13	0.32
130696	18	11.62	0.22
6 ваг % води при 30% MeOAc 8% MeI			
2.4 ваг % води при 15% MeOAc			
030796	28	22.32	0.52
040796	22	19.26	0.34
170796	18	15.26	0.20

Манометричний реакційний тиск (бар)	Швидкість (моль/(д <sup>2</sup> ч)) при 30% MeOAc	Швидкість (моль/(д <sup>2</sup> ч)) при 15% MeOAc	Селективність у % в відношенні пропіонової кислоти та її попередників*			
7.7 ваг % води при 30% MeOAc 8% MeI	250796	18.73	11.98	0.60		
4.0 ваг % води при 30% MeOAc	260796	22	16.40	10.64	0.46	
10.4 ваг % води при 30% MeOAc 8% MeI	230596	28	14.38	11.38	0.20	
6.6 ваг % води при 15% MeOAc	050696	22	11.68	9.49	0.18	
14.0 ваг %	140696	19	7.74	7.03	0.4	
Експерименти з Et/Rn				0.29		
1 ваг % води при 30% MeOAc 8% MeI	270696	28	16.50			
2.6 ваг %	260696	22	18.58		0.24	
2.8 ваг %	280696	18.0	18.38		0.19	
2.4 ваг % води при 30% MeOAc 8% MeI	040696	28	22.83		0.36	
0.3 ваг %	030696	22	23.54		0.30	
3.0 ваг %	300596	18.0	22.00		0.21	
3.1 ваг %	310596	18.0	23.10		0.21	
4 ваг % води при 30% MeOAc 8% MeI	0.5 ваг % води при 15% MeOAc 7.6% MeI	120696	28	33.54	6.44	0.29
0.7 ваг %	070696	22	32.39	7.19	0.29	
1.1 ваг %	110696	18.2	26.21	10.64	0.19	
6 ваг % води при 30% MeOAc 8% MeI	2.4 ваг % води при 15% MeOAc 7.6% MeI	020796	28	38.47	20.93	0.36
0.5 ваг %	050796	22	34.61	20.50	0.27	
0.8 ваг %	080796	18	23.29	18.48	0.20	



Манометричний реакційний тиск (бар)	Швидкість (моль/л <sup>2</sup> ч) при 30% MeOAc	Швидкість (моль/л <sup>2</sup> ч) при 15% MeOAc	Селективність у % в відношенні пропіонової кислоти та її попередників*	
<hr/>				
7.2 ваг % води при 30% MeOAc 8% MeI				
3.5 ваг % води при 15% MeOAc 7.6% MeI				
140896	28	38.23	27.61	0.46
190796	22	31.65	26.59	0.26
160896	18	16.91	17.09	0.19
<hr/>				
8 ваг % води при 30% MeOAc 8% MeI				
4.4 ваг % води при 15% MeOAc 7.6% MeI				
120796	28	33.64	24.97	0.41
090796	22	28.46	27.51	0.26
180796	18	17.91	18.38	0.18
<hr/>				
9 ваг % води при 30% MeOAc 8% MeI				
5.2 ваг % води при 15% MeOAc 7.6% MeI				
110796	28	28.08	24.47	0.26
150796	22	27.74	21.68	0.37
240796	22	22.26	21.93	0.21
<hr/>				
10.0 ваг % води при 30% MeOAc 8% MeI				
6.3 ваг % води при 15% MeOAc 7.6% MeI				
180696	28	25.40	23.03	0.27
<hr/>				
10.4 ваг % води при 30% MeOAc 8% MeI				
6.6 ваг % води при 15% MeOAc 7.6% MeI				
160796	28	23.77	21.65	0.30
200696	22	15.08	16.86	0.12
210696	18.0	9.18	11.20	0.10

\*На основі витраченого MeOAc Попередника-  
ми є етилолід і етилацетат

