



УКРАЇНА

(19) UA (11) 57018 (13) C2
(51) 7 C07C53/08,51/10,69/14,67/293МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

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

1

2

(21) 98094978
(22) 27 03 1997
(24) 16 06 2003
(86) PCT/FR97/00551, 27 03 1997
(31) 96/03781
(32) 27 03 1996
(33) FR
(31) 96/08590
(32) 10 07 1996
(33) FR
(46) 16 06 2003, Бюл. № 6, 2003 р
(72) Патоис Карл, FR, Перрон Роберт, FR, Тібаут Даниель, FR
(73) АЦЕТЕКС ШИМІ, FR
(56) US 4163693, A, 23 09 1986
EP 0045637, A, 10 02 1982
DE 3046899, A, 10 09 1981
(57) 1 Способ получения уксусной кислоты и/или метилацетата посредством взаимодействия реагентов, которые обеспечивают формильные радикалы, и реагентов, которые обеспечивают метильные радикалы, в присутствии оксида углерода, воды, растворителя и каталитической системы, содержащей по меньшей мере один галогенированный промотор и по меньшей мере одно соединение на основе иридия, отличающийся тем, что парциальное давление оксида углерода поддерживают между $0,1 \cdot 10^5$ и $25 \cdot 10^5$ Па, а количество реагентов, которые обеспечивают формильные радикалы, составляет 20% мас от реакционной смеси или менее, и реагенты, которые обеспечивают метильные и формильные радикалы, подают в молярном соотношении метильных радикалов к формильным радикалам больше единицы
2 Способ по п. 1, отличающийся тем, что реагентами, которые обеспечивают формильные радикалы, являются продукты формулы HC(O)OR , в которой R представляет собой атом водорода или метильную группу
3 Способ по пп 1 или 2, отличающийся тем, что реагентами, которые обеспечивают метильные радикалы, являются продукты формулы $\text{CH}_3\text{-R}'$, в которой R' представляет собой группу -OH, -OCH₃, -OC(O)CH₃, -OC(O)H, причем эти реагенты используют порознь или в смеси

4 Способ по любому из пп. 1 - 3, отличающийся тем, что взаимодействие проводят при молярном отношении метильных радикалов к формильным радикалам от больше 1 до 100, предпочтительно от больше 1 до 20
5 Способ по любому из пп. 1 - 4, отличающийся тем, что взаимодействие проводят, поддерживая парциальное давление оксида углерода выше или равным $0,5 \cdot 10^5$ Па, предпочтительно выше или равным 10^5 Па
6 Способ по любому из пп. 1 - 5, отличающийся тем, что взаимодействие проводят, поддерживая парциальное давление оксида углерода ниже или равным $15 \cdot 10^5$ Па, предпочтительно ниже или равным $10 \cdot 10^5$ Па
7 Способ по любому из пп. 1 - 6, отличающийся тем, что взаимодействие проводят, поддерживая количество воды до 5% мас от реакционной смеси, предпочтительно до 2% мас от реакционной смеси
8 Способ по любому из пп. 1 - 7, отличающийся тем, что взаимодействие проводят, поддерживая количество галогенированного промотора от 0,1 до 20% мас от реакционной смеси, предпочтительно от 1 до 15% мас от реакционной смеси
9 Способ по любому из пп. 1 - 8, отличающийся тем, что взаимодействие проводят в присутствии растворителя, который выбирают из алифатических карбоновых кислот, имеющих от 2 до 10 атомов углерода
10 Способ по любому из пп. 1 - 9, отличающийся тем, что взаимодействие проводят в присутствии муравьиной кислоты, содержание которой поддерживают ниже 15% мас от реакционной смеси, предпочтительно ниже 12% мас от реакционной смеси
11 Способ по п. 10, отличающийся тем, что содержание муравьиной кислоты поддерживают ниже 10% мас от реакционной смеси
12 Способ по любому из пп. 9 - 11, отличающийся тем, что количество свободной карбоновой кислоты в реакционной смеси составляет более 25% мас от реакционной смеси
13 Способ по любому из пп. 1 - 12, отличающийся тем, что взаимодействие проводят в присутствии соразтворителя, которым является метилацетат

(13) C2
(11) 57018
(19) UA

14 Способ по п. 13, **отличающийся** тем, что массовое количество соразтворителя меньше или равно количеству уксусной кислоты.

15 Способ по любому из пп. 1 - 14, **отличающийся** тем, что взаимодействие проводят в присутствии галогенированного промотора, выбранного из йодированных соединений или предшественников таких соединений.

16 Способ по любому из пп. 1 - 15, **отличающийся** тем, что взаимодействие проводят непрерывно.

17 Способ получения уксусной кислоты и/или метилацетата посредством взаимодействия метанола и метилформиата в присутствии оксида углерода, воды, растворителя и каталитической системы, содержащей по меньшей мере один галогенированный промотор и по меньшей мере одно соединение на основе иридия, **отличающийся** тем, что парциальное давление оксида углерода поддерживают между $0,1 \cdot 10^5$ и $25 \cdot 10^5$ Па, а количество метилформиата составляет менее 20% мас. от реакционной смеси.

18 Способ по п. 17, **отличающийся** тем, что взаимодействие проводят при массовом отношении метанольного реагента, подаваемого в реактор, к метилформиатному реагенту, подаваемому в реактор, от 0,01 до 100.

19 Способ по любому из пп. 17 - 18, **отличающийся** тем, что взаимодействие проводят, поддерживая парциальное давление оксида углерода выше или равным $0,5 \cdot 10^5$ Па, предпочтительно выше или равным 10^5 Па.

20 Способ по любому из пп. 17 - 19, **отличающийся** тем, что взаимодействие проводят, поддерживая парциальное давление оксида углерода ниже или равным $15 \cdot 10^5$ Па, предпочтительно ниже или равным $10 \cdot 10^5$ Па.

21 Способ по любому из пп. 17 - 20, **отличающийся** тем, что взаимодействие проводят, поддерживая количество воды до 5% мас. от реакци-

онной смеси, предпочтительно до 2% мас. от реакционной смеси.

22 Способ по любому из пп. 17 - 21, **отличающийся** тем, что взаимодействие проводят, поддерживая количество галогенированного промотора от 0,1 до 20% мас. от реакционной смеси, предпочтительно от 1 до 15% мас. от реакционной смеси.

23 Способ по любому из пп. 17 - 22, **отличающийся** тем, что взаимодействие проводят в присутствии растворителя, который выбирают из алифатических карбоновых кислот, имеющих от 2 до 10 атомов углерода.

24 Способ по любому из пп. 17 - 23, **отличающийся** тем, что взаимодействие проводят в присутствии муравьиной кислоты, содержание которой поддерживают ниже 15% мас. от реакционной смеси, предпочтительно ниже 12% мас. от реакционной смеси.

25 Способ по п. 24, **отличающийся** тем, что содержание муравьиной кислоты поддерживают ниже 10% мас. от реакционной смеси.

26 Способ по любому из пп. 23 - 25, **отличающийся** тем, что количество свободной карбоновой кислоты в реакционной смеси составляет более 25% мас. от реакционной смеси.

27 Способ по любому из пп. 17 - 26, **отличающийся** тем, что взаимодействие проводят в присутствии соразтворителя, которым является метилацетат.

28 Способ по п. 27, **отличающийся** тем, что массовое количество соразтворителя меньше или равно количеству уксусной кислоты.

29 Способ по любому из пп. 17 - 28, **отличающийся** тем, что взаимодействие проводят в присутствии галогенированного промотора, выбранного из йодированных соединений или предшественников таких соединений.

30 Способ по любому из пп. 17 - 29, **отличающийся** тем, что взаимодействие проводят непрерывно.

Целью настоящего изобретения является получение уксусной кислоты и/или метилацетата с использованием реакций изомеризации и карбонилирования.

Известны и используются в промышленности различные способы получения уксусной кислоты. Среди них известна реакция карбонилирования метанола. Эта реакция карбонилирования в значительной степени может быть осуществлена в жидкой фазе, под давлением оксида углерода, который является одним из реагентов, в присутствии гомогенной каталитической системы, содержащей соединение на основе родия и/или иридия и йодирующего промотора.

Другой подход представляет собой реакцию изомеризации метилформиата в присутствии катализатора на основе родия или иридия.

Известные способы изомеризации, катализируемые иридием, осуществляют в атмосфере азота. Однако на практике было отмечено, что оксид

углерода не обеспечивает какого-либо конкретного преимущества в ходе реакции и даже может быть причиной некоторого ингибирования реакции изомеризации, оксид углерода способствует протеканию побочных реакций. Можно отметить, что такие характеристики полностью отличаются от тех, которые наблюдаются для каталитической системы на основе родия. В последнем случае присутствие оксида углерода является существенным для поддержания металла в жидкой фазе. Этот способ получения, катализируемый иридием, проблемы которого здесь не обсуждаются, не предоставляет какого-либо реального промышленного значения, так как описанная в этом способе реакция не является достаточно эффективной. Фактически, скорость реакции по порядку величины составляет только 2 моль/л в час кислоты и/или эфира.

Для улучшения показателей упомянутого выше способа было предложено проводить реакцию

изомеризации в присутствии сильной кислоты типа сульфоновой, такой как, например, паратолуолсульфоновая кислота. В условиях этого способа реакцию осуществляют, используя значительные количества метилформиата, который подлежит изомеризации и который поэтому также используют в качестве растворителя реакции. Если это усовершенствование и дает вклад в увеличение интенсивности реакции, то его недостатком, тем не менее, является необходимость использования дополнительного вещества, что усложняет способ.

Кроме того, возможно, что эта кислота будет разлагаться в условиях состава реакционной среды и ее использования.

Целью настоящего изобретения является предложение способа получения уксусной кислоты и/или метилацетата посредством одновременного проведения реакции изомеризации метилформиата и реакции карбонилирования реагента, который обеспечивает метильный радикал, такого как, например, метанол.

Преимуществом такого способа является смягчение рабочих условий реакции изомеризации или даже карбонилирования.

Фактически можно использовать промышленный метилформиат, то есть реагент, содержащий до нескольких процентов метанола, причем отмечается, что присутствие этого спирта обеспечивает вклад в производство уксусной кислоты и/или соответствующего эфира. Более того, возможность осуществления изомеризации метилформиата может обеспечить увеличение мощности производства на установке карбонилирования метанола без осуществления больших инвестиций, необходимых для производства оксида углерода, который является одним из реагентов, используемых в этой реакции.

Кроме того, независимо от приложения к той или иной рассматриваемой ситуации, разнообразие реагентов является хорошо известным преимуществом.

Весьма примечательно, что, несмотря на условия осуществления, которые не являются, очевидно, благоприятными, реакция карбонилирования протекает с хорошей производительностью.

Эти и другие цели достигаются в настоящем изобретении, которое поэтому является объектом получения уксусной кислоты и/или метилацетата посредством взаимодействия реагентов, которые обеспечивают формильные радикалы и реагентов, которые обеспечивают метильные радикалы, в присутствии оксида углерода, воды, растворителя и каталитической системы, содержащей по меньшей мере, один галогенированный промотор и по меньшей мере одно соединение на основе иридия. В соответствии с этим способом парциальное давление оксида углерода поддерживают между $0,1 \cdot 10^5$ и $25 \cdot 10^5$ Па, а количество реагентов, которые обеспечивают формильные радикалы, составляет 20% от веса реакционной смеси, или менее, и реагенты, которые обеспечивают метильные и формильные радикалы, подают в молярном соотношении метильных радикалов к формильным радикалам больше единицы.

Указанные выше условия обеспечивают одно-

временное проведение изомеризации сложного эфира, образующегося из формильных радикалов, и поступающих метильных радикалов.

Действительно было отмечено, в противоположность тому, что заявлено в уровне техники, что наличие оксида углерода является существенным для реакций изомеризации сложного эфира в присутствии иридия.

Более того, оксид углерода потребляется и вовлекается в реакцию карбонилирования как реагент.

В соответствии с указанной выше второй характеристикой, содержание реагента, обеспечивающего формильные радикалы, поддерживают ниже 20% от веса реакционной смеси.

Кроме того, отношение метильных радикалов к формильным радикалам определяет характер реакций, которые протекают в ходе этого способа. Действительно, когда это отношение равно единице, протекает только реакция изомеризации, что не входит в задачу настоящего изобретения, тогда как, если это отношение больше 1, то протекают обе реакции - изомеризация и карбонилирование.

Для большей ясности необходимо сначала описать каталитическую систему.

Следовательно, способ изобретения осуществляют в присутствии каталитической системы, которая включает по меньшей мере, один галогенированный промотор и, по меньшей мере, одно соединение на основе иридия.

Этот галогенированный промотор, который является одной из составных частей каталитической системы, предпочтительно выбирают из йодированных соединений.

Галогенированный промотор может быть в виде йода, одного или в сочетании с другими элементами, такими как например, водород, алкильный радикал, имеющий от 1 до 10 атомов углерода, ацильный радикал, имеющий от 1 до 10 атомов углерода, или даже йодиды щелочных металлов, или йодиды таких металлов, как йодиды переходных металлов или йодиды металлов группы IIA Периодической системы элементов.

Необходимо отметить, что галогенированный промотор может состоять из смеси из нескольких указанных промоторов.

В объем настоящего изобретения должно входить приготовление упомянутых галогенированных промоторов на месте, с помощью соответствующих предшественников.

В соответствии с особенно выгодным вариантом воплощения изобретения, галогенированный промотор выбирают из йода, йодисто-водородной кислоты, йодистого метила, йодистого алюминия, йодистого хрома, йодида лития, йодида калия, причем эти вещества используются индивидуально или в смесях. Предпочтительно, галогенированный промотор включает йод и радикал типа метила.

Кроме того, количество галогенированного промотора, которое поддерживают в ходе реакции, более конкретно составляет между 0,1 и 20% от веса реакционной смеси, предпочтительно, концентрация галогенированного промотора составляет между 1 и 15% от веса реакционной смеси.

Следует отметить, что указанные выше количества промотора приведены в качестве иллюстрации. Фактически специалист в этой области техники должен будет найти оптимальный компромисс между, с одной стороны, максимальной эффективностью этого соединения, которое оказывает положительное воздействие на активность и стабильность катализатора, и с другой стороны, экономическими соображениями, связанными с затратами на рециркуляцию этого соединения в этом способе.

Вторым элементом использованной каталитической системы в способе согласно изобретению является по меньшей мере, одно соединение на основе иридия.

Прежде всего, способ согласно изобретению обычно проводят в присутствии гомогенного катализатора. Другими словами, это означает, что соединение на основе иридия в основном находится в форме, которая растворима в реакционной смеси. Следует отметить, что наличие части указанного соединения на основе иридия в нерастворимой форме не представляет каких-либо серьезных затруднений для осуществления этого способа.

Можно использовать все соединения иридия, которые растворимы или способны растворяться в реакционной смеси в условиях осуществления изобретения. В качестве примеров, без намерения ограничения, при осуществлении этого способа особенно могут быть подходящими металлический иридий, его простые соли, оксиды или даже координационные комплексы.

В качестве простых солей иридия обычно используются галогениды иридия.

Наиболее часто галоген выбирают из хлора, брома и йода, причем последний является предпочтительным. Таким образом, в способе согласно изобретению можно использовать такие соединения, как трийодид иридия, трибромид иридия, трихлорид иридия, тетрагидрат трийодида иридия, тетрайодид иридия, тетрагидрат трибромида иридия.

В способе согласно изобретению также можно удобно использовать оксиды, выбранные из диоксида иридия (IrO_2) и гидрата оксида иридия (III) ($\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).

В связи с растворимыми координационными комплексами иридия наиболее обычно используют те, в которых имеются лиганды, выбранные из оксида углерода или сочетания оксид углерода/галоген, причем галоген выбирают из хлора, брома и особенно предпочтительно йода. Тем не менее, не исключается применение растворимых комплексов иридия, лиганды которых выбраны, например, из фосфорорганических соединений и азоторганических соединений.

В качестве координационных комплексов, известных специалистам в этой области техники, и которые особенно удобны при осуществлении этого изобретения можно упомянуть без намерения ограничения $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2 \text{Q}^+$, $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2 \text{Q}^+$, $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}_2 \text{Q}^+$, причем в этих формулах Q может быть исключительно атомом водорода, группой NR_4 или PR_4 , причем R выбирают из атома водорода или углеводородного радикала.

Эти катализаторы могут быть получены лю-

бым способом, известным специалистам в этой области техники. Так, можно обратиться к Европатенту 657386 и патенту WO 95/17963 для получения каталитических растворов на основе иридия, которые подходят для осуществления настоящего изобретения.

Необходимо отметить, что в соответствии с изобретением реакцию можно проводить с каталитической системой, которая содержит, кроме иридия, один или несколько других металлов из группы VIII. Более конкретно, реакцию можно проводить с сочетанием родия и иридия, или с сочетанием рутения и иридия, или с сочетанием рения и иридия, или даже с каталитической системой на основе любого сочетания этих четырех металлов.

Если принят такой вариант, то молярное отношение иридия к другим добавленным металлам составляет более конкретно от 1/10 до 10/1. Предпочтительно, это отношение больше 1/1.

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

Как упоминалось ранее, реакцию проводят, подавая реагенты, которые обеспечивают метильные радикалы и формильные радикалы.

Термин "реагенты, обеспечивающие формильные радикалы", относится к реагентам формулы HC(O)OR , в которой R представляет собой атом водорода или метильную группу. В соответствии с конкретным воплощением изобретения, подают метилформиат, при условии что, конечно, в рамках изобретения не исключается подача муравьиной кислоты или смеси этой кислоты и эфира.

Термин "реагенты, обеспечивающие метильные радикалы", относится к реагентам формулы $\text{CH}_3\text{R}'$, в которой $\text{-R}'$ представляет собой -OH , -OCH_3 , -OC(O)CH_3 , -OC(O)H . И здесь, в контексте этого изобретения не исключается подача нескольких реагентов, которые обеспечивают упомянутые выше метильные радикалы.

Следует отметить, что в случае метилформиата введенная молекула содержит как метильный радикал, так и формильный радикал. В этом случае молекула содержит каждый из двух указанных выше радикалов.

Также надо отметить, что в случае, если в реакцию вводят диметиловый эфир, $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$, то эта молекула содержит два метильных радикала.

Термин "подаваемые в реакцию метильные радикалы и формильные радикалы" означает, что в этой реакции потребляются оба этих радикала. Таким образом, не предусматривается рециркуляция метильных радикалов и формильных радикалов, если способ проводят непрерывно, или даже радикалов, остающихся в реакционной смеси в конце реакции, если способ проводят периодически.

Как было упомянуто ранее, реакцию проводят, подавая метильные радикалы и формильные радикалы в молярном отношении больше единицы. Величина этого отношения обеспечивает фиксацию осуществляемой реакции.

Тот факт, что это отношение превышает единицу, представляет условие, благоприятное для

протекания обеих реакций - изомеризации и карбонилирования

Молярное отношение метильных радикалов к формильным радикалам может изменяться в широких пределах. Так, оно может находиться между 1 и 100. В соответствии с конкретным вариантом воплощения изобретения, указанное выше молярное отношение заключено между 1 (исключая) и 20 (включительно).

Согласно изобретению реакции изомеризации и карбонилирования проводят в присутствии воды и растворителя.

Более конкретно, количество воды изменяется от 0 (исключая) и 5% (включительно) в расчете на вес реакционной смеси. Выгодно, если это количество изменяется от 0 (исключая) и 2 вес % (включительно).

Следует отметить, что вода играет важную роль в этом способе. Фактически она принимает участие в поддержании катализатора в растворе, особенно в зоне частичного (быстрого) испарения смеси, которая будет описана ниже. Вода также ограничивает протекание побочных реакций, которые известны для способов, осуществляемых в безводных условиях.

Что касается растворителя, он может содержать одну или несколько карбоновых кислот, а также другие вещества, обозначенные в предшествующем тексте как соразтворители.

В соответствии с конкретным вариантом воплощения изобретения, карбоновую кислоту выбирают из алифатических кислот, имеющих от 2 до 10 атомов углерода, предпочтительно от 2 до 5 атомов углерода. В соответствии с особенно выгодным вариантом воплощения изобретения, этой карбоновой кислотой является уксусная кислота. В рамках настоящего изобретения не пренебрегают использованием смеси упомянутых выше кислот.

В соответствии с другой возможностью, растворитель может дополнительно содержать муравьиную кислоту, которая, тем не менее, считается карбоновой кислотой.

Конечно, в рамках настоящего изобретения не пренебрегают использованием дополнительного раствора (соразтворителя), инертного в условиях реакции. В качестве примера растворителя этого типа можно упомянуть сложные и простые эфиры, кетоны, амиды, сульфоксиды или даже углеводороды. Предпочтительным соразтворителем является сложный эфир получаемой кислоты, например, метилацетат.

Таким образом, особенно выгодный вариант изобретения заключается в использовании в качестве растворителя смеси, содержащей полученную кислоту, необязательно соответствующий сложный эфир полученной кислоты, и муравьиную кислоту.

Количество используемого в реакции растворителя соответствует до 100% от веса реакционной смеси.

Если используют один или несколько соразтворителей, то количество карбоновой кислоты предпочтительно превышает количество соразтворителей. Таким образом, в случае, если соразтворителем является метилацетат, его весовое

содержание предпочтительно равно или меньше количества уксусной кислоты.

В соответствии с конкретным вариантом воплощения изобретения, количество муравьиной кислоты, присутствующей в реакционной смеси, поддерживают ниже 15% от веса реакционной смеси. Предпочтительно количество муравьиной кислоты поддерживают ниже 12% и более предпочтительно, ниже 10% от веса реакционной смеси.

Кроме того, в соответствии с выгодным вариантом воплощения изобретения, количество свободных карбоновых кислот, присутствующих в реакционной смеси, составляет более 25% от веса реакционной смеси, причем все компоненты реакционной смеси составляют 100 вес % реакционной смеси. Более конкретно, содержание свободных карбоновых кислот составляет более 30% от веса реакционной смеси и предпочтительно более 40% от веса реакционной смеси.

Следует отметить, что молярное отношение муравьиной кислоты к метилацетату может отличаться от единицы в условиях реакции, т.е. быть больше или меньше единицы. Очевидно, что эта реакция может протекать при молярном отношении равном единице.

Следовательно, способ изобретения заключается в поддержании конкретного парциального давления оксида углерода и конкретной концентрации реагента, который предоставляет формильные радикалы в ходе реакции.

Таким образом, парциальное давление оксида углерода поддерживают между $0,1 \cdot 10^5$ Па и $25 \cdot 10^5$ Па.

Величины давления выражены в абсолютных Паскалях и измерены в горячем состоянии, т.е. в условиях температуры процесса.

В соответствии с более конкретным вариантом воплощения изобретения, парциальное давление оксида углерода поддерживают равным $0,5 \cdot 10^5$ Па и предпочтительно больше, чем 10^5 Па.

Выгодно, чтобы парциальное давление оксида углерода было ниже $15 \cdot 10^5$ Па. Более предпочтительно оно ниже, чем $10 \cdot 10^5$ Па.

Когда условия благоприятны для протекания реакций изомеризации и карбонилирования, было отмечено, что происходит потребление этого газа из-за реакции карбонилирования, причем необходимо компенсировать этот расход газа, чтобы сохранить парциальное давление оксида углерода в требуемых пределах, указанных выше.

Следует отметить, что оксид углерода можно использовать в чистом виде или разбавленным такими газами, как водород, метан, диоксид углерода, или любым газом другого типа, таким как, например, азот. Предпочтительно используют оксид углерода, имеющий чистоту не менее 98% по объему.

В соответствии с характеристикой настоящего изобретения, содержание реагента, обеспечивающего формильные радикалы, поддерживают ниже 20% от веса реакционной смеси.

Предпочтительно, содержание указанного выше реагента не превосходит 10% от веса реакционной смеси. В смеси с особенно выгодным вариантом воплощения настоящего изобретения,

содержание указанного выше реагента не превосходит 5% от веса реакционной смеси

Когда процесс осуществляют непрерывно, указанные выше характеристики предпочтительно остаются постоянными в ходе реакции, однако в ходе процесса возможно изменение парциального давления оксида углерода, насколько парциальное давление оксида углерода всегда остается в указанном выше интервале

Когда процесс осуществляют периодически, содержание реагента, обеспечивающего формильные радикалы, поддерживают ниже указанной величины, хотя оно снижается, так как упомянутый реагент расходуется в этой реакции. Что касается парциального давления оксида углерода, оно может быть постоянным или переменным, при условии, что величина парциального давления оксида углерода находится в указанном выше интервале

Обычно реакцию проводят при температуре между от 150 и 250°C. Более конкретно, температура реакции составляет от 175 до 210°C, предпочтительно между 175 до 200°C

Общее давление, при котором осуществляют реакцию, обычно выше атмосферного. Более конкретно, оно ниже, чем $100 \cdot 10^5$ Па и предпочтительно меньше или равно $50 \cdot 10^5$ Па. Величины давления выражены в абсолютных Паскалях и измерены в горячем состоянии, т.е. в условиях температуры процесса

Реакции изомеризации и карбонилирования, являющиеся предметом изобретения, предпочтительно осуществляют при содержании коррозионных металлов ниже, чем 2000 ч/млн. Особенно коррозионными металлами являются железо, никель, хром, молибден и необязательно цирконий. Такое содержание коррозионных металлов в реакционной смеси поддерживают, используя способы, известные специалистам в этой области техники, такие как например, селективное осаждение, жидкостная экстракция, пропускание через ионообменные смолы

Процесс проводят в аппаратуре, которая обладает стойкостью к коррозии, создаваемой средой. Так, особенно удобным материалом в условиях проведения реакции является цирконий, или даже сплавы Хастеллой (зарегистрированный торговый знак) типа С или В

В ходе пуска процесса вводят различные компоненты в подходящий реактор, оборудованный устройством для перемешивания, для того, чтобы обеспечить хорошую гомогенность реакционной смеси. Следует отметить, что если реактор содержит иное механическое устройство для перемешивания, то не исключена работа без такого устройства, возможно, что гомогенизация реакционной смеси будет осуществлена за счет введения в реактор оксида углерода

Следует отметить, что процесс можно удобно осуществлять в реакторе поршневого типа. Конечно, предусматривается сочетание нескольких реакторов с перемешиванием и поршневого типа

Введение оксида углерода осуществляют непосредственно в реактор, в котором протекает реакция согласно изобретению, а также в зону рециркуляции, которая будет описана ниже

Реакционную смесь, покидающую реактор, обрабатывают соответствующим образом, чтобы выделить продукты из реакционной смеси, которая содержит заметное количество катализатора

Для этого, в случае непрерывного осуществления реакции, можно использовать традиционный метод, который, например, заключается в расширении смеси таким образом, чтобы вызвать ее частичное расширение. Эту операцию осуществляют, используя клапан, который обеспечивает расширение смеси, затем реакционную смесь подают в сепаратор (известный как флэш-сепаратор). Операция расширения смеси может происходить с подводом тепла или предпочтительно без подвода тепла, то есть, в адиабатических условиях

В соответствии с вариантом изобретения содержание воды в частичной зоне испарения поддерживают на уровне, по меньшей мере, 0,5% от веса неиспарившейся части. Это может происходить, в случае необходимости, посредством инъекции воды в указанную зону частичного испарения, т.е. во флэш-сепараторе

Испарившуюся часть, которая содержит, среди других, полученную уксусную кислоту и/или метилацетат, можно приводить в контакт и промывать в верхней части флэш-сепаратора с помощью жидкости, приходящей снизу по технологическому потоку из установок очистки

После выхода из флэш-сепаратора, неиспарившаяся часть, которая содержит заметное количество катализатора, оставшегося в растворе, полностью или частично предпочтительно рециркулирует в реактор, обычно с помощью насоса

Затем неиспарившуюся часть, которая дополнительно содержит полученную уксусную кислоту и/или метилацетат, подают в зону очистки, которая обычно содержит различные дистилляционные колонны

В соответствии с вариантом изобретения, в первой дистилляционной колонне может осуществляться дополнительное контактирование и промывка с помощью жидкости, приходящей из установок очистки

В соответствии с другим вариантом изобретения, выходящая из реактора реакционная смесь может быть подвергнута расширению в первой дистилляционной колонне зоны очистки

Различные потоки выделенного в зоне очистки материала можно рециркулировать в направлении реактора или обрабатывать независимо

Полученные этим способом уксусная кислота и/или метилацетат имеют достаточно высокое качество, чтобы их можно было продавать без очистки, отличающейся от известной и общепринятой для специалистов в этой области техники

Введение оксида углерода можно осуществлять непосредственно в реактор, а также в зону рециркуляции неиспарившейся жидкой фракции, так, чтобы оксид углерода не дегазировался непосредственно вблизи зоны частичного испарения реакционной смеси. С этой целью введение оксида углерода, в соответствии с этой последней альтернативой, более конкретно осуществляют после насоса рециркуляции реакционной смеси

В соответствии с другим вариантом изобрете-

ния и с целью минимизации потерь оксида углерода, выходящую из реактора, в котором протекает реакция согласно изобретению, реакционную смесь вводят до стадии частичного испарения в дополнительном реакторе. В результате этой дополнительной стадии, растворенный в этой реакционной смеси оксид углерода расходуется с образованием целевой кислоты. Поэтому значительно снижаются потери оксида углерода в ходе частичного испарения смеси.

Способ изобретения, такой как описан выше и все его варианты, наиболее конкретно используется для получения уксусной кислоты и/или метилацетата из смесей метилформиата и метанола, независимо от относительных количеств этих двух реагентов.

Таким образом, изобретение также относится к способу получения уксусной кислоты и/или метилацетата путем взаимодействия метилформиата и метанола в присутствии воды, оксида углерода, растворителя и каталитической системы, содержащей по меньшей мере, один галогенированный промотор и по меньшей мере, одно соединение на основе иридия, отличающемуся тем, что парциальное давление оксида углерода поддерживают между $0,1 \cdot 10^5$ и $25 \cdot 10^5$ Па, и количество метилформиата меньше 20% от веса реакционной смеси.

Соотношение метилформиат/метанол может изменяться в очень широких пределах. Обычно весовое отношение метанольного реагента к метилформиатному реагенту выбирают между 0,01 и 100 (включительно).

В соответствии с этим способом, реакционная система отличается следующими признаками:

- реагентами являются метилформиат, метанол и оксид углерода,
- каталитическая система содержит иридий в растворимой форме и, по меньшей мере, один промотор, предпочтительно, йодистый метил,
- содержит воду,
- растворитель содержит уксусную кислоту, муравьиную кислоту и преимущественно соразтворитель, метилацетат.

В соответствии с предпочтительным вариантом описанного выше способа, метилформиат и метанол непрерывно поступают в реактор, оборудованный средством перемешивания.

В реактор вводят соответствующее количество оксида углерода, имеющего чистоту, по меньшей мере, 98%. Температуру предпочтительно поддерживают на уровне между 175 и 200°C. Давление предпочтительно поддерживают на уровне между 2 и 3 абсолютных МПа.

Газовый поток непрерывно выводится сверху реактора, для того, чтобы поддержать парциальное давление оксида углерода между 100 и 1000 кПа. Его обрабатывают и освобождают от газообразных побочных продуктов реакции в традиционной секции обработки газовых выбросов.

Выходящая из реактора реакционная смесь расширяется во флэш-сепараторе. Неиспарившаяся часть рециркулирует в реактор с помощью насоса. Испаренную часть подают в зону очистки, которая включает различные дистилляционные колонны.

Жидкие потоки, образующиеся в различных зонах очистки и при обработке газовых выбросов, которые содержат уксусную кислоту, воду, метанол, метилформиат, метилацетат, иридиевый катализатор и его промотор - йодистый метил и муравьиную кислоту, обычно рециркулируют в направлении реактора.

Этот способ является очень селективным, и в нем образуется немного побочных продуктов. Для иллюстрации можно перечислить следующие основные побочные продукты:

- газообразные метан, диоксид углерода и водород, и
- жидкие пропионовая кислота

Другие побочные продукты могут образовываться в небольших количествах, и они удаляются в зоне очистки в соответствии со способами, известными специалистам в этой области техники.

Полученная уксусная кислота имеет качество, которое достаточно для ее продажи.

Соотношение исходных материалов, подаваемых в реактор, может изменяться в широких пределах. Так, при подаче в реактор метилформиата промышленного качества, который содержит несколько процентов метанола, превращение оксида углерода мало.

Уксусная кислота получается в основном за счет изомеризации метилформиата и, в меньшей степени, за счет карбонилирования метанола.

Другим случаем воплощения является обеспечение производства в дополнение к реакционной системе, в которой в основном расходуется метанол и оксид углерода. Вклад метилформиата дает возможность обеспечить разнообразие исходных материалов и получить дополнительное количество уксусной кислоты.

Весовое отношение подаваемого в реактор метанола к метилформиату может изменяться от 0,01 до 100.

Таким образом, в настоящем тексте это отношение определяется в виде метанольного реагента к метилформиатному реагенту.

Теперь будут приведены конкретные, не ограничивающие примеры изобретения.

Пример 1

Процессы изомеризации и карбонилирования без рециркуляции катализатора.

Прежде всего, готовят каталитический раствор следующим образом. В автоклав загружают:

- 105г йодистого иридия,
- 90г раствора йодистоводородной кислоты (57%) в воде,
- 910г уксусной кислоты.

Затем спрессовывают автоклав до давления $50 \cdot 10^5$ Па (50 бар) оксидом углерода.

Повышают температуру до 150°C и проводят реакцию в течение 4ч.

Затем сбрасывают давление в автоклаве, и охлаждают реакционную смесь. Получают раствор красного цвета, который декантируют, чтобы получить раствор катализатора.

В автоклав из сплава Хастеллой В2 непрерывно вводят раствор иридия в уксусной кислоте, полученный выше, уксусную кислоту, йодистый метил, метанол, метилформиат и воду. Молярное отношение подаваемых метильных радикалов к

формильным радикалам составляет 2,4

В стационарных условиях получают реакционную смесь следующего состава

Вода	1,13%
Метилацетат	25,8%
Йодистый метил	7,3%
Муравьиная кислота	13,0%
Метилформиат	17,7%
Метанол	0,29%
Уксусная кислота	доводят до 100%

Концентрация иридия составляет 3080ч/млн

Парциальное давление оксида углерода поддерживают постоянным на уровне 10^5 Па (1 бар) Общее давление на выходе из реактора составляет $25 \cdot 10^5$ Па (25 бар) Температуру поддерживают равной $190 \pm 0,5^\circ\text{C}$

Состав реакционной смеси в весовых процентах дан с точностью порядка 2%, его определяют по данным хроматографических измерений в паровой фазе Расчет скорости изомеризации осуществляют для жидкости, выходящей из реактора, которую охлаждают до комнатной температуры и собирают в течение времени между 30 и 60 минутами, с учетом потока соединений, поступающих в реактор в течение того же самого периода, после того как установятся условия стационарного состояния

Расчет скорости реакции карбонилирования выполнен на основе оценки превращения газообразного оксида углерода

Получают значение скорости реакции образования уксусной кислоты посредством изомеризации 8моль/л в час и посредством карбонилирования 11моль/л в час Уксусная кислота находится в виде свободной кислоты и метилацетата

Пример 2

Процессы изомеризации и карбонилирования с рециркуляцией катализатора

В автоклав из сплава Хастеллой В2, содержащий катализатор, полученный описанным в примере 1 способом, непрерывно вводят различные компоненты реакционной смеси уксусную кислоту, метилформиат, йодистый метил, метанол, метилацетат и необязательно воду Потоки, выходящие из реактора, направляют в зону, в которой испаряется фракция, содержащая получен-

ную уксусную кислоту Содержащая катализатор неиспарившаяся фракция рециркулируется в реактор Испарившаяся фракция конденсируется, причем она представляет собой жидкий отходящий поток

В стационарных условиях получают реакционную смесь следующего состава (в весовых процентах), который определяют по данным хроматографического анализа в паровой фазе образца, отобранного из реакционной смеси

Вода	1,25%
Метанол	0,15%
Йодистый метил	9,7%
Муравьиная кислота	5,9%
Метилформиат	3,0%
Метилацетат	18,3%
Уксусная кислота	доводят до 100%

Концентрация иридия составляет 2180ч/млн

Температуру поддерживают равной $190 \pm 0,5^\circ\text{C}$ Общее давление в реакторе составляет $2,4 \pm 0,02$ МПа (24 бар) Парциальное давление оксида углерода поддерживают постоянным на уровне 1,05 МПа (10,5 бар), используют оксид углерода с чистотой более 99%

Расчет скорости образования уксусной кислоты как по реакции изомеризации метилформиата, так и по реакции карбонилирования метанола осуществляют на основе оценки потока жидкости, выходящей из зоны испарения и собранной в течение времени между 2 и 4 часами, с учетом потока соединений, поступающих в реактор в течение того же самого периода, после того как установятся условия стационарного состояния Расчет скорости реакции карбонилирования выполнен на основе оценки превращения газообразного оксида углерода

Получают значение скорости реакции образования уксусной кислоты посредством изомеризации 1,2моль/л в час и посредством карбонилирования 15,7моль/л в час Уксусная кислота находится в виде свободной кислоты и метилацетата Молярное отношение подаваемых метильных радикалов к формильным радикалам составляет 14,1