



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 71010

(13) C2

(51) 7 C07C51/353,53/08,

51/12,67/36,69/14

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

## (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ОЦТОВОЇ КИСЛОТИ ТА/АБО МЕТИЛАЦЕТАТУ

1

(21) 2001128862

(22) 21.06.2000

(24) 15.11.2004

(86) PCT/FR00/01706, 21.06.2000

(31) 99/07916

(32) 22.06.1999

(33) FR

(46) 15.11.2004, Бюл. № 11, 2004 р.

(72) Тібау Даніель, FR, Патоіс Карл, FR, Лайел-  
лон Лізе, FR, Марчанд Даніель, FR

(73) АЦЕТЕКС ШИМІ, FR

(56) WO, 9735828, A, 02.10.1997

(57) 1. Спосіб одержання оцтової кислоти та/або метилацетату, що включає в себе перший етап - реакційний етап - на якому здійснюють у рідкій фазі в присутності монооксиду вуглецю та каталітичної системи, що містить щонайменше один галогенований промотор і щонайменше одну каталітичну сполуку на основі іридію, щонайменше реакцію ізомеризації метилформіату, та другий етап - етап миттєвого випарювання, на якому здійснюють часткове випарювання одержаного на першому етапі реакційного середовища в сепараторі - сепараторному випарнику, який відрізняється тим, що в невивареній рідкій фракції, що виходить з указанного сепараторного випарника, підтримують загальний вміст мурашиної кислоти та метилформіату щонайменше на рівні 1 мас. % даної рідкої фракції.

2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що спосіб одержання оцтової кислоти та/або метилацетату здійснюють у безперервному режимі.

3. Спосіб за п. 1 або 2, який відрізняється тим, що сумарний вміст мурашиної кислоти та метилформіату підтримують на рівні від 1 до 50 мас. % по відношенню до невивареної рідкої фракції.

4. Спосіб за п. 3, який відрізняється тим, що сумарний вміст мурашиної кислоти та метилформіату підтримують на рівні від 1 до 30 мас. % по відношенню до невивареної рідкої фракції.

5. Спосіб за будь-яким з пп. 1-4, який відрізняється тим, що вказаний перший етап додатково містить реакцію карбонілювання метанолу.

6. Спосіб за п. 1 або 5, який відрізняється тим, що в указаній рідкій фракції підтримують вміст води нижчим від 5 мас. % по відношенню до вказаної невивареної рідкої фракції, що виходить з випарника.

2

7. Спосіб за п. 6, який відрізняється тим, що в указаній рідкій фракції підтримують вміст води нижчим від 2 мас. % по відношенню до вказаної невивареної рідкої фракції, що виходить з випарника.

8. Спосіб за п. 6 або 7, який відрізняється тим, що вказаний вміст води підтримують нижчим від 0,5 мас. % по відношенню до вказаної невивареної рідкої фракції, що виходить з випарника.

9. Спосіб за будь-яким з пп. 1-8, який відрізняється тим, що за вказаним другим етапом часткового випарювання йде третій етап очистки й рекуперації оцтової кислоти та/або метилацетату з випареної фракції, що одержана на вказаному етапі часткового випарювання.

10. Спосіб за п. 9, який відрізняється тим, що на третьому етапі очистки й рекуперації мурашину кислоту відділяють від оцтової кислоти за допомогою реакційної дистиляції, шляхом подання метанолу в нижню частину дистиляційної колони та відведення очищеної оцтової кислоти від основи колони, а суміші метанолу з метилформіатом від голови колони.

11. Спосіб за будь-яким з пп. 1-10, який відрізняється тим, що в реакційному середовищі першого етапу підтримують концентрацію галогенованого промотору такою, що дорівнює або нижча за 20 мас. %.

12. Спосіб за будь-яким з пп. 1-11, який відрізняється тим, що в реакційному середовищі першого етапу підтримують концентрацію мурашиної кислоти нижчою від 15 мас. %.

13. Спосіб за будь-яким з пп. 1-12, який відрізняється тим, що в реакційному середовищі першого етапу підтримують концентрацію метилформіату нижчою від 20 мас. %.

14. Спосіб за будь-яким з пп. 1-13, який відрізняється тим, що в реакційному середовищі першого етапу підтримують концентрацію метилацетату нижчою від 40 мас. %.

15. Спосіб за будь-яким з пп. 1-14, який відрізняється тим, що в реакційному середовищі першого етапу підтримують концентрацію оцтової кислоти не нижчою від 25 мас. %.

16. Спосіб за будь-яким з пп. 1-15, який відрізняється тим, що вказаний галогенований промотор вибирають з-поміж йодованих сполук та їх прекурсорів.

(13) C2

(11) 71010

(19) UA

17. Спосіб за п. 16, який відрізняється тим, що вказаний галогенований промотор вибирають з групи, що містить йод, метилйодид, йодистоводневу кислоту та ацетилйодид.

18. Спосіб за п. 17, який відрізняється тим, що вказаний галогенований промотор являє собою метилйодид.

19. Спосіб за будь-яким з пп. 1-18, який відрізняється тим, що каталітична система додатково містить каталітичну сполуку на основі родію.

20. Спосіб за будь-яким з пп. 1-19, який відрізняється тим, що загальна концентрація каталітичної сполуки або каталітичних сполук складає від 0,1

до 100 ммоль/л у реакційному середовищі першого етапу.

21. Спосіб за будь-яким з пп. 1-20, який відрізняється тим, що в реакційному середовищі першого етапу використовують йодиди у вигляді іонної сполуки, розчинної в даному середовищі.

22. Спосіб за будь-яким з пп. 1-21, який відрізняється тим, що на реакційному етапі підтримують температуру від 150°C до 250°C й тиск від 0 до  $200 \cdot 10^5$  абсолютних Па.

23. Спосіб за будь-яким з пп. 1-22, який відрізняється тим, що на етапі часткового випарювання підтримують температуру від 80°C до 200°C й тиск від 0 до  $20 \cdot 10^5$  абсолютних Па.

Цей винахід відноситься до способу покращання стабільності та/або запобігання дезактивації каталізатора в способах одержання оцтової кислоти та/або метилацетату, а також до повного способу одержання оцтової кислоти та/або метилацетату, що включає в себе даний спосіб.

Більш конкретно, предметом цього винаходу є вдосконалений спосіб, який дозволяє покращати стабільність та/або запобігти дезактивації каталізатора при здійсненні способів одержання оцтової кислоти та/або метилацетату за допомогою ізомеризації метилформіату і, в необхідних випадках, за допомогою карбонілування метанолу в присутності каталітичної системи, що містить щонайменше один галогенований промотор та щонайменше одну сполуку на основі іридію.

Винахід відноситься також до особливих умов, в яких вказаний спосіб стабілізації застосовується особливо корисним чином.

В промисловому виробництві відомі та використовуються різноманітні способи одержання оцтової кислоти, в тому числі спосіб, що оснований на реакції карбонілування метанолу в рідкій фазі під тиском, що створюється за допомогою монооксиду вуглецю, який є одним з реагентів, в присутності гомогенної каталітичної системи. Інший підхід до одержання оцтової кислоти полягає в ізомеризації метилформіату. Ця реакція звичайно здійснюється в присутності каталітичної системи в гомогенній фазі. І, нарешті, згідно з ще одним способом виконують одночасно карбонілування метанолу та ізомеризацію метилформіату.

Сам по собі спосіб карбонілування із застосуванням родію широко відомий в промисловому виробництві і є предметом багатьох патентних робіт та винаходів, таких як розкритих в патентах США №3769329 та №3813428.

В європейських патентних документах №№ 618183, 618184 та 785919, 759022 описано спосіб карбонілування в присутності каталітичної системи на основі іридію, яка при необхідності додатково містить родій.

Промисловий спосіб карбонілування із застосуванням іридію та рутенію описаний в європейському патентному документі №643034.

Порівняно недавно в патентному документі Франції №2746794 та в міжнародній заявці WO

97/35829 було запропоновано новий підхід, в якому передбачається реакція ізомеризації метилформіату в присутності іридію.

Паралельно в патентному документі Франції №2746795 і в міжнародній заявці WO 97/35828 було запропоновано спосіб одержання оцтової кислоти та/або метилацетату за допомогою одночасного здійснення реакції ізомеризації метилформіату та реакції карбонілування метанолу.

Ці різноманітні способи виробництва оцтової кислоти звичайно здійснюються безперервно в установках, які містять три основні зони. Перша зона відповідає реакційній зоні і містить реактор під тиском, в якому здійснюється карбонілування та/або ізомеризація в рідкій фазі. Друга зона є зоною відділення утвореної кислоти. Ця операція здійснюється за допомогою часткового випарювання реакційної суміші у випарному апараті миттєвої дії, який надалі для скорочення іменуватиметься випарник і в якому підтримується тиск нижче, ніж в реакторі. Випарена частина потім прямує до третьої зони, де виконується очистка одержаної оцтової кислоти.

Ця зона містить різноманітні дистиляційні колони, в яких одержану оцтову кислоту відділяють від води, реактивів та субпродуктів. Решта частина суміші в рідкій формі на виході з зони випарювання містить каталізатор та направляється системою рециркуляції назад в реактор.

Спеціалістам в цій галузі відомо, що в установках для одержання оцтової кислоти та/або метилформіату друга зона звичайно є місцем, де може проходити дезактивація та/або випарювання каталізатора незалежно від того, який з описаних способів реалізується в установці.

Ці явища звичайно викликаються низьким парціальним тиском монооксиду вуглецю в цій зоні і підсилюються фактором низького вмісту води. В патенті США №5237097 запропоновано рішення, яке полягає у введенні монооксиду вуглецю в рідину, що подається до випарника, для підтримувannya у випарнику достатнього парціального тиску.

В патентному документі Франції №2726556 і в міжнародній заявці WO 96/14286 описано спосіб уведення монооксиду вуглецю в рідку фракцію, що виходить з випарника, для регенерації каталізатора, що направляється системою рециркуляції на-

зад до реактора.

В європейському патентному документі EP 0616997 і відповідній виділеній заявці EP 0786447 запропоновано покращання способу одержання оцтової кислоти за допомогою карбонілування з каталізатором, що містить іридій. Удосконалення полягає в тому, в рідкій фазі, що виходить з випарника, підтримують уміст води вищим від 0,5мас.% для того, щоб стабілізувати каталізатор, присутній у цій фракції.

У відомих рішеннях, що належать до рівня техніки, не пропонується жодного вдосконалення по відношенню до стабілізації каталізатора в процесах одержання оцтової кислоти та/або метилацетату за допомогою ізомеризації метилформіату та, в необхідних випадках, карбонілування метанолу з іридієм у складі каталізатора.

Автори цього винаходу несподівано виявили, що проблема дезактивації та дестабілізації каталізатора може бути вирішена за допомогою підтримання достатньо загального вмісту мурашиної кислоти і метилформіату в рідкій фазі, що виходить з випарника. Ця умова достатня навіть за наявності особливо низького вмісту води в цій частині установки і навіть при вмісті води нижчому від 0,5мас.% по відношенню до невивареної рідкої фракції, і навіть при майже повній відсутності в середовищі монооксиду вуглецю. Перед цим спеціалісти в даній галузі вважали, що для забезпечення стабільності каталізатора необхідний відносно високий уміст води, в усякому разі вищий за 0,5мас.%, і що мінімальний вміст монооксиду вуглецю дозволяє стабілізувати каталізатор.

Таким чином, у відповідності до свого першого аспекту цей винахід направлений на вдосконалення способів одержання оцтової кислоти та/або метилацетату з використанням каталітичної системи на основі іридію, при цьому вдосконалення призначене для покращання стабільності та/або запобігання дезактивації каталізатора.

Спосіб стабілізації, що запропоновано, дозволяє значно знизити вміст води як у реакційній суміші, так і в зоні випарювання, що надає чимало переваг в економічному плані, оскільки дозволяє знизити витрати на етапі заключної рекуперації одержаного продукту. Таким чином, ця стабілізація каталізатора дозволяє реалізувати оптимізовані умови способу одержання оцтової кислоти та/або метилацетату, який містить удосконалення, направлене на стабілізацію каталізатора і згідно з яким використовують також особливо знижений вміст води.

Згідно зі своїм другим аспектом винахід відноситься до повного способу одержання оцтової кислоти та/або метилацетату в задовільних умовах щодо як стабілізації каталізатора, так і вмісту води, що дає подвійну перевагу в економічному плані порівняно до відомих способів.

Більш конкретно в першому зі вказаних аспектів винахід відноситься до способу покращання стабільності та/або запобігання дезактивації каталізатора в способах одержання оцтової кислоти та/або метилацетату, згідно з яким здійснюють на першому етапі, який називається реакційним етапом, у рідкій фазі в присутності монооксиду вуглецю і каталітичної системи, що містить щонайменше

один галогенований промотор і щонайменше одну каталітичну сполуку на основі іридію, щонайменше реакцію ізомеризації метилформіату, а на другому етапі, який називається етапом миттєвого випарювання, здійснюють часткове випарювання одержаного на першому етапі реакційного середовища в сепараторі, який називається сепараторним випарником. Даний спосіб полягає в підтримуванні загального вмісту мурашиної кислоти та метилформіату щонайменше в кількості 1мас.% цієї рідкої фракції, переважно від 1 до 50мас.%, більш переважно від 1 до 30мас.% рідкої фракції.

У відповідності з своїм другим аспектом винахід відноситься також до повного способу одержання оцтової кислоти та/або метилацетату, що містить перший етап, який називається реакційним етапом, на якому здійснюють в рідкій фазі в присутності монооксиду вуглецю та каталітичної системи, що містить щонайменше один галогенований промотор та щонайменше одну каталітичну сполуку на основі іридію, щонайменше реакцію ізомеризації метилформіату, та другий етап, що називається етапом миттєвого випарювання і передбачає часткове випарювання одержаної на першому етапі реакційного середовища в сепараторі, що називається сепараторним випарником. Згідно з цим способом у невивареній рідкій фракції, що виходить з вказаного сепараторного випарника, підтримують загальний вміст мурашиної кислоти та метилформіату щонайменше в кількості 1мас.% даної рідкої фракції.

Згідно з даним способом вміст води в рідкій фракції, що виходить з випарника, підтримують переважно нижче 5мас.%, переважно нижче 2мас.% і ще більш переважно нижче 0,5мас.% рідкої фракції на виході випарника.

Обидва розкритих вище способів, тобто спосіб стабілізації та підтримання активності каталізатора та повний спосіб одержання оцтової кислоти та/або метилацетату, відносяться до процесів одержання оцтової кислоти та/або метилацетату, в яких реакція, що здійснюється на першому реакційному етапі, обов'язково містить реакцію ізомеризації метилформіату в рідкій фазі в присутності монооксиду вуглецю та каталітичної системи, що містить щонайменше один галогенований промотор та щонайменше одну каталітичну сполуку на основі іридію.

Згідно з переважним варіантом здійснення винаходу в кожному з двох його аспектів цю реакцію ізомеризації метилформіату здійснюють одночасно з реакцією карбонілування метанолу, причому вказане карбонілування метанолу може проявлятися за допомогою поглинання монооксиду вуглецю, який вводять на реакційному етапі.

Згідно з другим переважним варіантом здійснення винаходу спосіб стабілізації та підтримання активності каталізатора згідно з винаходом здійснюють шляхом контролю вмісту води в рідкій фракції, що виходить з випарника. Цей вміст підтримують переважно нижче 5мас.%, переважно нижче 2мас.% даної рідкої фракції, що виходить з випарника.

Як було зазначено вище, можна одержати поліпшені результати по стабільності каталізатора навіть при підтримуванні вмісту води нижче

0,5мас.% рідкої фракції на виході випарника. Це дає суттєву перевагу порівняно з відомими способами рівня техніки, як це також було зазначено вище.

Згідно з особливо переважним варіантом здійснення винаходу спосіб одержання оцтової кислоти та/або метилацетату, крім першого етапу, який називається реакційним етапом, та другого етапу, який називається етапом випарювання, містить третій етап, який називається етапом очистки та рекуперації оцтової кислоти та/або метилацетату з випареної фракції, що одержана на етапі часткового випарювання.

В ході цього етапу оцтову кислоту та/або метилацетат відділяють від легких сполук, таких як вода, мурашина кислота, за допомогою різноманітних засобів, відомих спеціалістам в цій галузі.

Згідно з особливо переважним варіантом здійснення винаходу мурашину кислоту відділяють від оцтової кислоти за допомогою реакційної дистиляції шляхом подачі метанолу в нижню частину дистиляційної колони та відводу очищеної оцтової кислоти від основи колони, а суміші метанолу з метилформіатом - від голови колони.

В подальшому описанні будуть визначені особливо оптимальні умови по відношенні як до реакційного середовища, так і до рідкого середовища на виході випарника. Ці умови дійсні як для способу стабілізації та підтримання активності каталізатора, так і для повного способу одержання оцтової кислоти та/або метилацетату.

В наведеному нижче описанні в тому випадку, коли не даються інші вказівки, поняттям "реакція" описується комплекс реакцій, які виникають в реакційній зоні. Це поняття охоплює реакції ізомеризації і, в необхідних випадках, карбонілування, а також всі рівноважні стани, які мають місце в реакційній зоні.

Під температурою реакції мається на увазі температура, при якій здійснюють реакційний етап.

В загальному випадку реакція здійснюється при температурі від 150°C до 250°C. Зокрема, температура реакції лежить в діапазоні від 175°C до 210°C. Переважно діапазон температур складає від 175°C до 200°C.

Загальний тиск, при якому проводиться реакція, в загальному випадку вище атмосферного тиску. Зокрема, оптимальна величина тиску не перевищує 200·10<sup>5</sup>Па, а переважно вона менше або дорівнює 50·10<sup>5</sup>Па. Значення тиску виражені в абсолютних Паскалях та вимірюються в гарячих умовах, тобто в температурних умовах реакції.

Парціальний тиск монооксиду вуглецю переважно витримують в діапазоні від 0,5·10<sup>5</sup>Па до 15·10<sup>5</sup>Па.

Загальний вміст мурашиної кислоти та метилформіату в реакційному середовищі підтримують в оптимальному варіанті щонайменше в кількості 1мас.% реакційного середовища, переважно від 1 до 50мас.%, більш переважно від 1 до 30мас.%.

Дані, що підтверджують можливість здійснення винаходу

Нижче буде описана каталітична система.

В умовах здійснення винаходу можуть бути використані всі розчинні сполуки іридію або його сполуки, що мають здатність розчинятися в реак-

ційному середовищі. В якості прикладів, але не обмежуючись ними, можна навести іридій у металічному стані, прості солі цього металу, оксиди та координаційні комплекси.

В якості іридію звичайно використовують галогенні сполуки. Зокрема, в якості галогену вибирають хлор, бром або йод, серед яких останній є переважним. Таким чином, в способі згідно з винаходом можуть використовуватись такі сполуки, як IrI<sub>3</sub>, IrBr<sub>3</sub>, IrCl<sub>3</sub>, IrI<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O, IrI<sub>4</sub>, IrBr<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O.

В способі згідно з винаходом можуть використовуватись оксиди, які вибрані з групи, що містить IrO<sub>2</sub>, Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O.

Що стосується розчинних координаційних комплексів іридію, то сполуки, що найбільш часто застосовуються, містять ліганди, які вибрані з монооксиду вуглецю або композиції монооксид вуглецю/галоген, при цьому як галоген вибирають хлор, бром або йод, який є найбільш переважним. Не виключається також використання розчинних комплексів іридію, ліганди яких вибрані, наприклад, з органо-фосфорних або органо-азотних сполук.

Серед відомих спеціалістам у цій галузі координаційних комплексів, найбільш підходящих для здійснення способу цього винаходу, можна згадати як приклади, але не обмежуючись ними, наступні сполуки: Ir<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>, Ir(CO)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>Q<sup>+</sup>, Ir(CO)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>Q<sup>+</sup>, Ir(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Q<sup>+</sup>; в цих формулах Q може бути, зокрема, водень, групи NR<sub>4</sub>, PR<sub>4</sub> з R, вибраним серед водню та/або вуглеводневого радикалу.

Ці каталізатори можуть бути одержані будь-яким способом, відомих спеціалістам у цій галузі. Так, наприклад, можна звернутись до європейських патентних документів EP 657386 та 737103, де описано одержання каталітичних розчинів на основі іридію, які придатні для здійснення способу цього винаходу.

Слід відзначити, що реакція згідно з винаходом може бути здійснена за допомогою каталітичної системи, яка містить одну тільки сполуку іридію, але також може містити додаткові сполуки родію.

Сполуки на основі іридію та родію описані в європейському патентному документі EP 618183.

При застосуванні каталітичної системи зі вмістом родію атомне відношення родію до іридію може коливатися в широких межах: від 0,01 до 99.

В загальному випадку концентрація іридію або комбінації (іридій + родій) у реакційному середовищі складає від 0,1 до 100ммоль/л, переважно від 1 до 20ммоль/л.

До сполук іридію або суміші (іридій + родій) може додаватись каталізатор, вибраний з металів групи VIII періодичної таблиці елементів.

Крім згаданих вище сполук, каталітична система у відповідності до винаходу містить галогенований промотор. Він може бути присутнім у вигляді одинокого галогену або в комбінації з іншими елементами, такими як, наприклад, водень, метилрадикал або ацетил.

В якості галогену звичайно вибирають хлор, бром або йод, при цьому йод є найбільш переважним.

В якості галогенованих сполук, які також можуть бути використані як промотори, можна назва-

ти йод, йодистоводневу кислоту, метилйодид, ацетилйодид.

Переважаю в якості галогенованого промотору використовувати метилйодид.

Згідно з іншим варіантом способу цього винаходу галогенований промотор вводять у реакційну суміш у вигляді напівпродукту. В цьому випадку вказаний напівпродукт представлений звичайно у вигляді сполуки, яка має здатність виділити в реакційному середовищі під дією галогену або галогеноводневої кислоти вуглеводневий радикал вказаного галогенованого промотору. При цьому дані сполуки або присутні в середовищі, або введені в нього з цією метою.

В якості прикладів напівпродуктів, але не обмежуючись ними, можна вказати сполуки, вибрані з групи, що містить диметилефір, метилацетат або метилформіат, які використовуються окремо або в суміші.

Кількість присутнього в реакційній суміші галогенованого промотору переважно дорівнює або менша від 20мас.% по відношенню до загальної маси суміші. Переважаю вміст галогенового промотору дорівнює або менший за 15мас.%.

Слід зауважити, що вказаний промотор вводять частково або повністю у вигляді напівпродукту, при цьому кількість напівпродукту або суміші промотору з напівпродуктом така, що вона дозволяє досягти вказаних вище значень вмісту.

Крім цих сполук, реакційне середовище містить воду, мурашину кислоту, метилформіат, метилацетат і оцтову кислоту у нижчевказаних переважних вагових пропорціях, бажано підтримуваних безперервно.

Вміст води в реакційному середовищі переважно нижчий за 5мас.% загальної маси реакційного середовища, більш переважно нижчий від 2мас.%.

Вміст мурашиної кислоти в реакційному середовищі переважно нижчий від 15мас.%, більш переважно нижчий за 12мас.%.

Вміст метилформіату в реакційному середовищі переважно нижчий за 20мас.%

Згідно з конкретним варіантом здійснення винаходу вміст метилацетату в реакційному середовищі нижчий від 40мас.%, переважно нижчий від 20мас.%.

Вміст оцтової кислоти в реакційному середовищі не є нижчим від 25мас.%.

Спосіб покращання стабільності та/або запобігання дезактивації каталізатора, а також спосіб одержання оцтової кислоти та/або метилацетату відповідно до винаходу можуть виконуватись у присутності йодидів у стані, що має розчинність у реакційному середовищі. Йодиди можуть вводиться в реакційне середовище як такі або ж у вигляді сполук, які можуть утворювати розчинні йодиди.

Під йодидами тут маються на увазі тільки іони, тобто не включаються ковалентні йодиди (такі як галогенований промотор) або йодистоводнева кислота.

Тож, йодиди як такі, що їх вводять у суміш, вибирають з мінеральних або органічних йодидів.

Як мінеральні йодиди можна назвати в основному йодиди лужноземельних або лужних металів, причому останні є переважними. Серед них можуть бути названими йодид калію, йодид літію,

йодид натрію.

Як органічні йодиди можна назвати органічні сполуки, які містять принаймні орґано-фосфорну групу та/або принаймні одну орґано-азотну групу, яка вступає в реакцію зі сполуками на основі йоду для одержання йонів, що містять цей галоген. Як приклад можна назвати йодид тетрафенілфосфонію, йодид N-метилтриетиламонію.

Як сполуки, здатні утворювати розчинні в реакційному середовищі йодиди, можна назвати, наприклад, карбоксилати, гідроксиди лужних або лужноземельних металів, такі як ацетат літію, калію, натрію.

Слід зазначити, що йодиди можуть бути іншого походження, яке відрізняється від наведених вище.

Наприклад, вказані сполуки можуть утворюватися з домішок, таких як лужні або лужноземельні метали, що присутні у вихідних матеріалах, що використовуються для приготування каталітичного розчину.

Йодиди можуть також утворюватися в процесі реакції з корозійних металів.

Спосіб покращання стабільності та/або запобігання дезактивації каталізатора, та спосіб одержання оцтової кислоти та/або метилацетату за винаходом переважно здійснюють у присутності корозійних металів при вмісті нижчому за кілька сотень мільйонних часток (м.ч.), краще нижчому за 200м.ч. Корозійними металами є залізо, нікель, хром, молібден і цирконій. Уміст корозійних металів у реакційному середовищі підтримують за допомогою відомих методів, як-от, наприклад, селективне осадження, рідиннофазова екстракція, пропускання через іонообмінні смоли.

Далі будуть описані умови в зоні випарника.

В оптимальному варіанті температура підтримується від 80°C до 200°C, загальний тиск від 0 до 20·10<sup>5</sup>Па в абсолютних Паскалях.

Компоненти, наявні в рідкій фазі на виході випарника, ідентичні тим, які містяться в реакційному середовищі й описані вище.

Головна відмінна особливість винаходу полягає в підтримуванні загального вмісту мурашиної кислоти й метилформіату щонайменше в кількості 1мас.% рідкої фракції, що виходить з випарника, переважно від 1 до 50мас.%, більш переважно від 1 до 30мас.%.

Оптимальні відношення різних компонентів в процентах по масі відносно рідкої фази, що виходить з випарника, підтримується переважно одночасно і складає наступні величини:

- вміст галогенованого промотора нижче 20мас.%, переважно нижче 15мас.%,

- вміст води нижче 5мас.%, переважно нижче 2мас.%, причому згідно з варіантом здійснення, який має особливі переваги, стабільність каталізатора забезпечується при вмісті води нижче 0,5мас.%,

- вміст мурашиної кислоти нижче 15мас.%, переважно нижче 12мас.%,

- вміст метилформіату підтримують нижче 20мас.%,

- згідно з конкретним прикладом здійснення вміст метилацетату нижче 40мас.%, переважно нижче 20мас.%,

- вміст оцтової кислоти не нижче 25мас.%.  
 Невипарена рідка фракція, що виходить з випарника, може містити йодиди у вигляді йонних сполук, розчинних в даній фракції (вказані при описі реакційного середовища).

Вміст монооксиду вуглецю у випарнику не є нульовим. Монооксид вуглецю може поступати з реакційного середовища, що підлягає випарюванню, у вигляді розчинного або захваченого потоком СО. Крім того, він може вводиться безпосередньо в рідку фракцію, що виходить з випарника і направляється системою рециркуляції в реактор. В будь-якому випадку парціальний тиск монооксиду вуглецю в зоні випарювання нижче парціального тиску монооксиду вуглецю, яке підтримується в реакційній зоні.

При здійсненні описаного вище способу одержання оцтової кислоти або метилацетату ці два продукти, які містяться в газовій фазі, що виходить з випарника, відділяють від легких сполук, води, мурашиної кислоти та інших забруднень, наприклад, за допомогою фракційної дистиляції в одній або декількох дистиляційних колонах. Певні компоненти можуть бути надалі направлені системою рециркуляції назад в реактор.

В переважному прикладі здійснення мурашину кислоту відділяють від оцтової кислоти за допомогою реакційної дистиляції з подачею метанолу в нижню частину дистиляційної колони. При цьому метилформіат, що утворюється, переважно направляється системою рециркуляції назад в реактор, а очищену таким чином оцтову кислоту відводять від основної колони.

В загальному випадку переваги винаходу проявляються особливо вигідним чином при безперервному здійсненні способу.

Наведені нижче приклади є чисто ілюстративними і ні в якому разі не обмежуючими.

Приклади

I - Тести на стабільність

I-1. Обладнання, що використовується

Всі досліді проведені в стійкій до високих тисків прозорій трубці довжиною 16см та внутрішнім діаметром 0,7см, що створює загальний об'єм 6мл.

Ця трубка оздоблена:

- вводом для подачі газу, який дозволяє пропустити газове склепіння трубки в загальному випадку монооксидом вуглецю,

- засобами для нагрівання трубки за допомогою електричної печі з регулюванням температури,

- засобами для струшування за допомогою столу, що качається.

1-2. Приготування реакційної маси.

Приготування каталітичного розчину за допомогою розчинення йодиду іридію в суміші йодистоводневої кислоти та оцтової кислоти в реакторі з порушенням за допомогою нагрівання до температури 150°C, під тиском монооксиду вуглецю  $50 \cdot 10^5$ Па протягом 4 годин. Одержаний таким чином каталітичний розчин містить приблизно 2,6% іридію (або 26000м.ч. або мг/кг).

Приготування реакційної маси для тесту на стабільність шляхом зважування та змішування різних компонентів:

- оцтової кислоти, метилацетату, метилйодиду,

- каталітичного розчину з урахуванням внесеної кількості оцтової кислоти,

- і, для дослідів 1-10, мурашиної кислоти та метилформіату.

Приготовану таким чином реакційну масу (початкову композицію) піддали аналізу.

1-3 Загальний опис процесу

В трубку подавали 4г реакційної маси, струшували трубку та продували тричі відповідним газом, потім трубку залишали під тиском цього газу  $2,2 \cdot 10^5$ Па.

Як газ використовували монооксид вуглецю для дослідів 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, А, Б, В, Г; повітря - для дослідів 6, 9 і 10. Трубку струшували ще 20 секунд. Трубку зважували для перевірки відсутності відпливу. Далі трубку поміщали в електричну піч та нагрівали протягом бажаного часу до бажаної температури (130°C або 150°C) без струшування, потім нагрівання припиняли і трубку охолоджували. Трубку знову зважували для перевірки відсутності відпливу як показника дійсності тесту. Після цього здійснювали візуальний контроль трубки та її вмісту: вигляду, фарбування, відкладання/осаду. Виконували відбір проб, необхідних для проведення аналізів реакційних мас перед (початковий етап) і після проведення тесту на стабільність (заключний етап).

1-4. Методи аналізу

- концентрацію іридію заміряли за допомогою спектроскопії з індуктивно зв'язаною плазмою (ІЗП - спектроскопії);

- концентрацію води визначали методом Карла Фішера;

- композицію органічних речовин виміряли методом хроматографії в газовій фазі;

- стабільність іридію, виражену в процентах розчину, вираховували за формулою:

$$\frac{[\text{Ir}]_{\text{початковий}}}{[\text{Ir}]_{\text{кінцевий}}} \times 100;$$

похибка оцінки стабільності складає  $\pm 10\%$ .

1-5. Результати

1-5. а) Тести на стабільність при 130°C

Приклади 1-6 та А-Г при температурі 130°C та таблиці А і Б результатів тестів на стабільність

Досліді 1-6 відповідають варіантам згідно з винаходом. Умови та результати дослідів наведені в таблиці А.

Досліді А-Г є порівняльними прикладами і не є ідентичними варіантам згідно з винаходом. Умови та результати дослідів наведені в таблиці Б.

В таблицях А і Б результати надані для кожного досліді і для кожного початкового та кінцевого стану. В таблицях наведені наступні дані:

- композиція реакційної суміші в мас.%, в тому числі наступні компоненти: оцтова кислота (AcOH), мурашина кислота (HCOOH),

метилацетат (AcOMe), метилформіат (HCOOMe), метилйодид (ICH<sub>3</sub>), вода (H<sub>2</sub>O)

- вміст іридію в м.ч. (мг/кг)

- абсолютний тиск газу (PCO) в  $10^5$ Па

- тривалість нагрівання при 130°C

- процентний вміст іридію в розчині після періоду нагрівання.

Аналіз таблиць А і Б за результатами дослідів 1-6

Надалі комбінація (мурашина кислота + метилформіат) буде називатися "формільними сполуками".

Приклади 1 та А, досліді при 0,4% води

Для приблизно однакових початкових величин вмісту ацетату та метилйодиду (11% та 2%) і в присутності 0,4% води, після нагрівання протягом 120хв. при температурі 130°C стабільність іридію в прикладі 1 складає 95% проти 31% в порівняльному прикладі А.

Початкова присутність 13% "формільних сполук" значно стабілізує каталізатор.

Приклади 2 і Б, досліді при відсутності води

В прикладі 2 початкові величини вмісту близькі до величин в прикладах 1; при відсутності води після 15 хвилин нагрівання при температурі 130°C втрат іридію не було. В умовах, по суті ідентичних, при відсутності води та "формільних сполук" порівняльний приклад Б показує зниження стабільності каталізатора до 72%.

Приклад 3: дослід при відсутності води

В прикладі 3 зниження початкового вмісту "формільних сполук" до 4,7% при відсутності води дозволяє зберегти прекрасну стабільність іридію після нагрівання при температурі 130°C протягом 15хв. (100%).

Приклад 4: дослід при 16,7% "формільних сполук"

В протилежність досліді 3 початковий вміст "формільних сполук" підвищено до 16,7%. Після 60хв. нагрівання при температурі 130°C забезпечується стабільність іридію в 96% в присутності лише 0,3% води.

Приклади 5, В і Г - досліді при підвищеному вмісті метилйодиду

Ці три досліді проводили при температурі 130°C протягом 120хв. під абсолютним тиском  $2,2 \cdot 10^5$  Па монооксиду вуглецю, що відповідає загальним умовам способу.

В прикладі 5 в присутності початкового вмісту 5,7% "формільних сполук" і 5,1% метилйодиду стабільність іридію складала 96%.

При відсутності "формільних сполук" і для по суті еквівалентних величин вмісту води та метилацетату порівняльні приклади В і Г показують:

- що у випадку низького вмісту 1,3% метилйодиду (дослід В) стабільність іридію суттєво знижується (27%),

- підвищення початкового вмісту метилйодиду до 9% (дослід Г) покращає стабільність іридію до 73% (дія, що відома з рівня техніки), але не дозволяє досягти величини стабільності, одержаної в досліді 5 (96%).

Приклад 6 при відсутності монооксиду вуглецю

Цей дослід проведено з використанням повітря як газу: при відсутності СО після 60хв. нагрівання при 130°C початковий вміст 5,3% "форми-

льних сполук" дозволяє зберігати стабільність іридію на рівні 90% порівняно з величинами стабільності іридію в порівняльних досліді, рівними:

- 31% після 120хв. нагрівання (порівняльний дослід А) з початковим вмістом йодиду та метилацетату, ідентичному досліді 6,

- 27% після 120хв. (порівняльний дослід В).

1-5. 6) Тести на стабільність при 150°C

В таблиці В наведені результати та умови дослідів по стабільності у відповідності з винаходом (7, 8, 9 і 10) та порівняльним дослідом (Д) при 150°C.

Приклади 7, 8 та Д при 150°C - Таблиця В результатів тестів на стабільність

Досліді проводились в тих самих умовах, що і попередні приклади, за виключенням того, що температура нагрівання складала 150°C замість 130°C.

Умови та результати дослідів наведені в таблиці В.

Для вмістів води, які по суті ідентичні і складають від 0,35 до 0,40%, ці три досліді показують важність присутності "формальних сполук" (початковий вміст 6,3% для досліді 7 та 13,2% для досліді 8) для стабільності іридію, яка складала, відповідно 93% та 99% проти 40% в порівняльному досліді Д, що проводився при відсутності цих сполук.

Далі, в аспекті впливу підвищення температури від 130°C до 150°C, можна порівняти пари дослідів 3 та 7, 2 та 8, Б та Д для того, щоб констатувати зниження стабільності іридію (при рівних умовах по композиції та тривалості):

- дуже невелике зниження стабільності в досліді, що відповідають винаходу:

100% → 93% та 100% → 99%

- значне в порівняльному досліді Д:

72% → 40%

Це є переконливим доказом впливу та важливості "формільних сполук": мурашиної кислоти та метилформіату.

Приклади 9 та 10 при 150 °C і при відсутності монооксиду вуглецю - Таблиця В

Ці досліді призначені для того, щоб показати позитивний вплив невеликого підвищення вмісту води, а також прекрасну стабільність іридію при повній відсутності монооксиду вуглецю, коли присутні "формільні сполуки".

Порівняно з дослідіми 7 і 8 (в присутності СО) і для тривалості реакції 15 хвилин в досліді 9 при відсутності СО одержана стабільність іридію того ж порядку (96% проти 93% і 99%).

Підвищення температури від 130°C (дослід 6) до 150°C (дослід 10) не викликає падіння стабільності іридію (90% в досліді 6 проти 93% в досліді 10), причому ці два досліді проведені в повітрі при тривалості реакції 60 хвилин.

Таблиця А

Результати тестів на стабільність, досліді згідно 3 винаходом

| Дослід№ | Стан    | AsOH | AsOMe | ICH <sub>3</sub> | нсоон | HCOOMe | H <sub>2</sub> O | Іридій       | P CO               | Тривалість | Температура | Стабільність Іг |
|---------|---------|------|-------|------------------|-------|--------|------------------|--------------|--------------------|------------|-------------|-----------------|
|         |         | %    | %     | %                | %     | %      | %                | мг/кг (м.ч.) | 10 <sup>5</sup> Па | Хв.        | °C          | %               |
| 1       | Початк. | 71   | 11,0  | 2,0              | 12,0  | 1,00   | 0,41             | 6700         | 2,2                |            |             |                 |
|         | Кінцев. | 74   | 7,9   | 3,4              | 11,0  | 1,40   |                  | 6370         |                    | 120        | 130         | 95              |
| 2       | Початк. | 76   | 11,0  | 1,7              | 10,0  | 1,00   | 0                | 2880         | 2,2                |            |             |                 |
|         | Кінцев. | 76   | 10,0  | 2,0              | 10,0  | 1,20   |                  | 2880         |                    | 15         | 130         | 100             |
| 3       | Початк. | 78   | 12,0  | 1,9              | 3,7   | 0,99   | 0                | 7015         | 2,2                |            |             |                 |
|         | Кінцев. | 79   | 11,0  | 3,0              | 3,6   | 0,77   |                  | 7185         |                    | 15         | 130         | 100             |
| 4       | Початк. | 70   | 11,0  | 1,8              | 15,0  | 1,70   | 0,29             | 6590         | 2,2                |            |             |                 |
|         | Кінцев. | 71   | 8,5   | 3,0              | 14,0  | 2,10   |                  | 6310         |                    | 60         | 130         | 96              |
| 5       | Початк. | 80   | 7,7   | 5,1              | 4,7   | 1,00   | 0,37             | 7200         | 2,2                |            |             |                 |
|         | Кінцев. | 81   | 7,1   | 6,3              | 4,3   | 0,50   |                  | 6895         |                    | 120        | 130         | 96              |
| 6       | Початк. | 78   | 11,0  | 1,8              | 4,4   | 0,93   | 0,41             | 6760         | 0 (по-віт)         |            |             |                 |
|         | Кінцев. | 79   | 11,0  | 3,1              | 4,6   | 0,79   |                  | 6090         |                    | 60         | 130         | 90              |

Таблиця Б

Результати тестів на стабільність, порівняльні досліді

| Дослід№ | Стан    | AsOH | AsOMe | ICH <sub>3</sub> | HCOOH | HCOOMe | H <sub>2</sub> O | Іридій       | P CO | Тривалість | Температура | Стабільність Іг |
|---------|---------|------|-------|------------------|-------|--------|------------------|--------------|------|------------|-------------|-----------------|
|         |         | %    | %     | %                | %     | %      | %                | Мг/кг (м.ч.) | Бар  | в..        | °C          | %               |
| А       | Початк. | 83   | 11,0  | 2,0              | 0     | 0      | 0,40             | 6725         | 2,2  |            |             |                 |
|         | Кінцев. | 84   | 11,0  | 3,0              | 0     | 0      |                  | 2105         |      | 120        | 130         | 31              |
| Б       | Початк. | 89   | 7,3   | 0,3              | 0     | 0      | 0                | 7070         | 2,2  |            |             |                 |
|         | Кінцев. | 90   | 6,9   | 1,0              | 0     | 0      |                  | 5090         |      | 15         | 130         | 72              |
| В       | Початк. | 87   | 7,6   | 0,2              | 0     | 0      | 0,39             | 6745         | 2,2  |            |             |                 |
|         | Кінцев. | 90   | 7,2   | 1,3              | 0     | 0      |                  | 1840         |      | 120        | 130         | 27              |
| Г       | Початк. | 83   | 7,4   | 9,0              | 0     | 0      | 0,38             | 7015         | 2,2  |            |             |                 |
|         | Кінцев. | 83   | 7,2   | 9,2              | 0     | 0      |                  | 5090         |      | 120        | 130         | 73              |

Таблиця В

Результати тестів на стабільність, вплив температури 150°C

| Дослід№   | Стан    | AsOH | AsOMe | ICH <sub>3</sub> | HCOOH | HCOOMe | H <sub>2</sub> O | Іридій       | P CO               | Тривалість | Температура | Стабільність Іг |
|-----------|---------|------|-------|------------------|-------|--------|------------------|--------------|--------------------|------------|-------------|-----------------|
|           |         | %    | %     | %                | %     | %      | %                | Мг/кг (м.ч.) | 10 <sup>5</sup> Па | Хв.        | °C          | %               |
| 7         | Початк. | 77   | 12,0  | 2,1              | 5,2   | 1,10   | 0,39             | 6830         | 2,2                |            |             |                 |
|           | Кінцев. | 79   | 11,0  | 3,3              | 4,8   | 0,83   |                  | 6320         |                    | 15         | 150         | 93              |
| 8         | Початк. | 72   | 11,0  | 2,1              | 12,0  | 1,20   | 0,40             | 6940         | 2,2                |            |             |                 |
|           | Кінцев. | 73   | 9,7   | 3,4              | 10,0  | 1,60   |                  | 6850         |                    | 15         | 150         | 99              |
| Е порівн. | Початк. | 88   | 7,8   | 0,3              | 0     | 0      | 0,35             | 6805         | 2,2                |            |             |                 |
|           | Кінцев. | 89   | 7,4   | 1,1              | 0     | 0      |                  | 2730         |                    | 15         | 150         | 40              |
| 9         | Початк. | 77   | 12    | 2,2              | 4,7   | 0,95   | 2,2              | 7285         | 0 (по-віт)         |            |             |                 |
|           | Кінцев. | 77   | 11    | 2,6              | 4,8   | 0,86   |                  | 6985         |                    | 15         | 150         | 96              |
| 10        | Початк. | 77   | 12    | 2,2              | 4,7   | 0,95   | 2,2              | 7285         | 0 (по-віт)         |            |             |                 |
|           | Кінцев. | 78   | 11    | 3,2              | 4,8   | 0,81   |                  | 6740         |                    | 60         | 150         | 93              |



II - Приклад повного способу згідно з винаходом

#### Приклад 11

Реакція ізомеризації і карбнілування з рециркуляцією каталізатора

В автоклав з Hastelloy® B2, що містить каталітичний розчин, приготований згідно з описаним вище для попередніх прикладів способом, безперервно вводили різні компоненти реакційного середовища: оцтову кислоту, метилформіат, метанол, метилацетат, метилйодид та, в деяких випадках, воду. Потік, що виходить з реактору, направляли в зону, де випарювалась одна фракція, що містить продукт оцтової кислоти. Невипарена фракція, що містить каталізатор, направлялась системою рециркуляції в реактор. Випарену фракцію конденсували і вона представляла рідкі вихідні продукти.

В цьому досліді в невикпареній рідкій фракції, що виходила з випарника, підтримували загальну концентрацію мурашиної кислоти та метилформіату на рівні 6,5% а вміст води - 1%.

Склад реакційного середовища в стабілізованому режимі був визначений шляхом хроматографічного аналізу проби реакційного середовища в паровій фазі. Він був наступним (в мас.%):

|                     |   |
|---------------------|---|
| Вода                | 1,3%  |
| Метанол             | 0,1%  |
| Метилацетат         | 16,1%   |
| Метилйодид          | 9,7%  |
| Мурашина кислота    | 4,3%  |
| Метилформіат        | 1,6%  |
| Оцтова кислота      | решта до 100%   |
| Концентрація іридію | 2050мг/кг (м.ч.)  |
| Температуру         | витримували рівною 190°C±0,5°C. Загальний тиск в реакторі витримували рівним 2,4МПа±20кПа. Парціальний тиск мо- |

ноксиду вуглецю підтримували постійним і рівним 1,05МПа; CO, що використовувався, мав чистоту вище 99%.

Обчислення швидкості утворення оцтової кислоти в ході двох реакцій - ізомеризації метилформіату та карбнілування метанолу - виконували по балансах входу та виходу рідких продуктів в зону та з зони випарювання, які відбирались протягом певного проміжку часу (між 40 та 43 годинами функціонування), по відношенню до потоку сполук, що подавались протягом того ж проміжку часу, після стабілізації хімічного режиму. Обчислення швидкості карбнілування виконували по поглинанню монооксиду вуглецю реакцією карбнілування (баланс входу/виходу).

Одержано величину швидкості ізомеризації 1,4моль·г<sup>-1</sup>·л<sup>-1</sup> по виходу оцтової кислоти та швидкості карбнілування 16,4моль·г<sup>-1</sup>·л<sup>-1</sup> по виходу оцтової кислоти. Оцтова кислота одержана у вигляді оцтової кислоти та метилацетату.

Параметр TOF (скорочення англійського терміну Turnover Frequency - частота оборотів), обчислений як співвідношення загальної швидкості двох реакцій (17,8моль·г<sup>-1</sup>·л<sup>-1</sup>) і концентрації каталізатора в реакційному середовищі (0,01067моль·л<sup>-1</sup>), досягає 1670моль·г<sup>-1</sup>.

В цьому досліді з загальною тривалістю функціонування 100 годин між початком та закінченням досліді не було виявлено втрат каталізатора за рахунок осадження або дезактивації. Цей факт встановлено на основі аналізу, що проводився періодично, концентрації іридію в реакційному середовищі і фракції, що випаровується, та рідкої фракції, що не випаровується та направляється системою рециркуляції в реактор, які виходять з випарника.