

Даний винахід відноситься до способу одержання оцтової кислоти карбонілюванням метанолу, зокрема до способу одержання оцтової кислоти карбонілюванням метанолу в присутності іридієвого каталізатора карбонілювання і промотору.

Одержання оцтової кислоти карбонілюванням метанолу в присутності іридієвого каталізатора та рутенієвого промотору описано, наприклад, у US 5672743, EP-A-0752406, EP-A-0849248, EP-A-0849249, EP-A-0849250, EP-A-0999198 та EP-A-1002785. У таких рідкофазових процесах карбонілювання одержувана оцтова кислота може бути виділена відводом рідкої композиції процесу карбонілювання з реактора для карбонілювання та обробкою цієї композиції на одній або декількох стадіях розділення з метою виділити одержувану оцтову кислоту та повернути інші компоненти композиції в реактор для карбонілювання.

EP-A-0728729 відноситься до способу очищення фракції карбонової кислоти, одержуваної рідкофазовим карбонілюванням, у якому легкі іридієві і/або легкі співпромоторні (такі як рутенієві, осмієві і ренієві) забруднюючі домішки перетворюють у нелеткі форми введенням у контакт з йодидом у відсутності монооксиду вуглецю або при парціальному тиску монооксиду вуглецю нижче парціального тиску під час реакції карбонілювання. У заявці мова йде про те, що парціальний тиск монооксиду вуглецю може складати від 0 до 5бар, переважно нижче ніж 0,25бар. Додавання фосфонатних сполук у рідку реакційну композицію не розглядається.

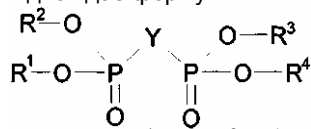
З EP-A-1099681 відоме застосування полідентатних фосфіноксидних сполук; ця заявка відноситься до способу одержання оцтової кислоти карбонілюванням метанолу і/або його реакційноздатного похідного в присутності іридієвого каталізатора і полідентатної фосфіноксидної сполуки в кількості менш ніж 10моль на грам-атом іридію.

Усе ще зберігається потреба в розробці альтернативного і/або удосконаленого способу карбонілювання, у якому можна понизити парціальний тиск монооксиду вуглецю під час стадії виділення оцтової кислоти та у необов'язковій додатковій реакційній зоні (зонах). Зниження парціального тиску монооксиду вуглецю під час виділення продукту дозволяє підвищити ефективність процесу карбонілювання по вуглецю.

Було встановлено, що застосування деяких біс-фосфонатних сполук у процесі карбонілювання, що каталізується іридієм, з одержанням оцтової кислоти дає можливість понизити парціальний тиск монооксиду вуглецю під час стадії виділення оцтової кислоти.

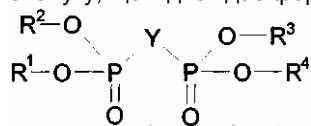
Крім того, застосування деяких біс-фосфонатних сполук у процесі карбонілювання, що каталізується іридієм, з одержанням оцтової кислоти дозволяє використовувати промотор у високих концентраціях, наслідком чого є зменшення утворення водню і/або діоксиду вуглецю як побічних продуктів і підвищена швидкість реакції.

Таким чином, відповідно до даного винаходу пропонується спосіб одержання оцтової кислоти карбонілюванням метанолу і/або його реакційноздатного похідного в реакторі для карбонілювання в рідкій реакційній композиції, що включає іридієвий каталізатор карбонілювання, метилйодид, метилацетат, воду, оцтову кислоту і, щонайменше, один промотор, вибраний з групи, що включає рутеній, реній і осмій, який характеризується тим, що при цьому в реакційній композиції міститься також біс-фосфонатна сполука, що відповідає формулі:



у якій R^1 , R^2 , R^3 , R^4 незалежно означають водневий атом або органічну функціональну групу, Y означає необов'язково заміщену $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ алкіленову або $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ арильную групу.

За даним винаходом пропонується також спосіб одержання оцтової кислоти, який полягає в тому, що (1) метанол і/або його реакційноздатне похідне карбонілюють у реакторі для карбонілювання в рідкій реакційній композиції, що включає іридієвий каталізатор карбонілювання, метилйодид, метилацетат, оцтову кислоту, воду, щонайменше, один промотор, вибраний із групи, що включає рутеній, реній і осмій, та біс-фосфонатну сполуку, що відповідає формулі:



у якій R^1 , R^2 , R^3 , R^4 незалежно означають водневий атом або органічну функціональну групу, Y означає необов'язково заміщену $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ алкіленову або $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ арильную групу;

(2) із зазначеного реактора для карбонілювання відводять рідку реакційну композицію разом з розчиненими і/або захопленими монооксидом вуглецю та іншими газами;

(3) цю рідку реакційну композицію, що відводиться, необов'язково пропускають через одну або кілька наступних реакційних зон для витрати щонайменше частини розчиненого і/або захопленого монооксиду вуглецю;

(4) згадану композицію зі стадії (2) і необов'язкової стадії (3) пропускають через одну або кілька стадій розділення однократним рівноважним випаровуванням з одержанням (I) парової фракції, що включає здатні конденсуватися компоненти та відхідний газ низького тиску, причому ці здатні конденсуватися компоненти включають одержувану оцтову кислоту, а відхідний газ низького тиску включає монооксид вуглецю та інші гази, розчинені і/або захоплені з рідкою композицією реакції карбонілювання, що відводиться, і (II) рідкої фракції, що включає іридієвий каталізатор карбонілювання, промотор і оцтову кислоту як розчинник;

(5) з відхідного газу низького тиску виділяють здатні конденсуватися компоненти і

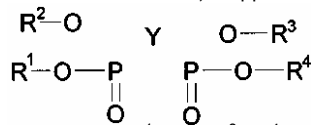
(6) рідку фракцію зі стадії розділення однократним рівноважним випаровуванням повертають у реактор для карбонілювання.

Перевага застосування біс-фосфонатних сполук за даним винаходом в способі одержання оцтової

кислоти полягає в тому, що воно дозволяє зменшити кількість пропанової кислоти, що утворюється як побічний продукт, навіть при низьких парціальних тисках монооксиду вуглецю.

Крім того, застосування деяких біс-фосфонатних сполук у процесі карбонілювання, що каталізується іридієм, з одержанням оцтової кислоти забезпечує підвищену стабільність каталітичної системи (каталізатор і промотор) при низькому парціальному тиску монооксиду вуглецю під час виділення продукту.

Таким чином, за даним винаходом пропонується також застосування біс-фосфонатної сполуки формули:



у якій R^1 , R^2 , R^3 , R^4 незалежно означають водневий атом або органічну функціональну групу, Y означає необов'язково заміщену $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ алкіленову або $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ арильну групу, у способі одержання оцтової кислоти з метою зменшити кількість пропанової кислоти як побічного продукту і/або стабілізувати каталітичну систему, який полягає в тому, що:

(а) метанол і/або його реакційноздатне похідне карбонілюють у реакторі для карбонілювання в рідкій реакційній композиції, що включає іридієвий каталізатор карбонілювання, метилйодид, метилацетат, воду, оцтову кислоту та, щонайменше, один промотор, вибраний із групи, що включає рутеній, реній і осмій, із зазначеного реактора для карбонілювання відводять рідку реакційну композицію разом з розчиненими і/або захопленими монооксидом вуглецю та іншими газами;

(б) цю рідку реакційну композицію, що відводиться, необов'язково пропускають через одну або декілька наступних реакційних зон для витрати, щонайменше, частини розчиненого і/або захопленого монооксиду вуглецю;

(в) згадану композицію зі стадії (а) і необов'язкової стадії (б) пропускають через одну або кілька стадій розділення однократним рівноважним випаровуванням з одержанням (I) парової фракції, що включає здатні конденсуватися компоненти і відхідний газ низького тиску, причому ці здатні конденсуватися компоненти включають одержувану оцтову кислоту, а відхідний газ низького тиску включає монооксид вуглецю та інші гази, розчинені і/або захоплені з рідкою композицією реакції карбонілювання, що відводиться, і (II) рідкої фракції, що включає іридієвий каталізатор карбонілювання, промотор та оцтову кислоту як розчинник;

(г) з відхідного газу низького тиску виділяють здатні конденсуватися компоненти;

(д) рідку фракцію зі стадії розділення однократним рівноважним випаровуванням повертають у процес карбонілювання.

Придатна органічна функціональна група (R^1 , R^2 , R^3 або R^4) являє собою незаміщену або заміщену вуглеводневу групу, таку як незаміщена або заміщена алкільна, арильна або циклоалкільна група.

Придатна вуглеводнева група являє собою алкілну групу, таку як алкіл з $\text{C}_1\text{--C}_{15}$, або арильну групу, таку як арил з $\text{C}_6\text{--C}_{10}$.

Вуглеводнева група може бути заміщена одним або декількома замісниками.

Придатною заміщеною вуглеводневою групою може бути алкільна з $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ або арильна з $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ група, заміщена одним або декількома замісниками вибраними з $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SH}$, атома галогену, $-\text{CO}_2\text{R}^5$, $-\text{COR}^6$, $-\text{OR}^7$, $-\text{COX}$, $-\text{CSX}^1$, $-\text{CN}$, $-\text{NCS}$ та $-\text{NCO}$, де R^5 , R^6 і R^7 незалежно означають водневий атом, незаміщену або заміщену вуглеводневу групу, таку як $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ алкіл та арил з $\text{C}_6\text{--C}_{10}$, необов'язково заміщений одним або декількома гетероатомами, такими як атом кисню, азоту та сірки; X та X^1 незалежно вибирають з $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SH}$, водневого атома, $-\text{CH}_3$, $-(\text{CH}_2)_n\text{X}^2$, атома галогену, $-\text{CO}_2\text{R}^8$, $-\text{COR}^9$, $-\text{COX}^3$, $-\text{CSX}^4$, $-\text{CN}$, $-\text{NCS}$ та $-\text{NCO}$, де R^8 і R^9 мають значення, зазначені для R^5 або R^6 , або R^7 , а X^2 , X^3 і X^4 мають такі ж значення, які зазначені для X або X^1 ; n означає від 1 до 10.

Придатною заміщеною вуглеводневою групою може бути $-(\text{CH}_2)_n\text{X}^5$, де n означає від 1 до 10, $-\text{CHX}^6\text{X}^7$, $\text{CX}^8\text{X}^9\text{X}^{10}$, де X^5 , X^6 , X^7 , X^8 , X^9 та X^{10} мають значення, зазначені для X або X^1 .

Органічна функціональна група може включати атоми азоту, кисню, сірки або їх комбінації. Придатною органічною функціональною групою може бути $-\text{CO}_2\text{R}^{10}$, $-\text{SO}_2\text{R}^{11}$, $-\text{COR}^{12}$, $-\text{COX}^{11}$, $-\text{CSX}^{12}$, $-\text{CN}$, $-\text{NCS}$ або $-\text{NCO}$, де R^{10} , R^{11} , R^{12} мають значення, зазначені для R^5 або R^6 , або R^7 ; X^{11} та X^{12} мають значення, зазначені для X або X^1 .

Коли в кращому варіанті органічна функціональна група являє собою арильну групу, таку як $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ арил, вона може бути заміщена одним або декількома гетероатомами, такими як атоми сірки, кисню, азоту та їх комбінації.

У кращому варіанті кожний з $\text{R}^1\text{--R}^4$ означає водневий атом або кожний означає $\text{C}_1\text{--C}_{15}$ алкілну групу, таку як група $-\text{CH}_3$ або $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Y означає необов'язково заміщену $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ алкіленову групу, таку як $\text{C}_3\text{--C}_{10}$ циклоалкільна група, або Y означає необов'язково заміщену $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ арильну групу. Циклоалкільна або арильна група може бути заміщена одним або декількома замісниками, такими як ті, котрі зазначені вище для X або X^1 .

Y у кращому варіанті означає незаміщену $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ алкіленову групу, таку як $-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_2-$, $\text{C}_3\text{--C}_{10}$ циклоалкіл або заміщений $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ арил, такий як заміщений бензол. У найбільш кращому варіанті Y означає 1,2-дизаміщений бензол або $\text{C}_3\text{--C}_{10}$ циклоалкілну групу.

У кращому варіанті кожний з $\text{R}^1\text{--R}^4$ означає водневий атом або кожний означає $\text{C}_1\text{--C}_{15}$ алкілну групу, таку як група $-\text{CH}_3$ або $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, а Y означає незаміщену $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ алкіленову групу, таку як $-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_2-$, або необов'язково заміщену $\text{C}_3\text{--C}_{10}$ циклоалкілну групу, або необов'язково заміщений $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ арил, такий як заміщений бензол, наприклад, 1,2-дизаміщене бензолне кільце.

Прийнятні біс-фосфонатні сполуки являють собою тетраізопропіл-1,2-етилендифосфонат, метилендифосфонову кислоту та біс-1,2-диметоксифосфорилбензол.

Біс-фосфонатна сполука може знаходитися в реакційній композиції в такій кількості, при якому у випадку зниження концентрації монооксиду вуглецю у відхідному газі низького тиску, активність каталізатора

зберігається.

Прийнятне молярне співвідношення біс-фосфонатної сполуки:іридію) знаходиться в інтервалі [від 0,1 до 10]:1, бажано [від 0,5 до 5]:1, зокрема [від 0,5 до 2]:1, а краще [від 1 до 2]:1.

Біс-фосфонатні сполуки, використовувані при виконанні даного винаходу, можна додавати в рідку реакційну композицію як такі або можна одержувати *in situ*, наприклад додаванням сполук спряженої біс-фосфінової кислоти.

Перша реакційна зона може являти собою звичайну реакційну зону рідкофазового карбонілювання. Бажаний манометричний тиск під час реакції карбонілювання в першій реакційній зоні знаходиться в інтервалі від 15 до 200бар, краще від 15 до 100бар, більш краще від 15 до 50бар і, проте, найкраще від 18 до 35бар. Бажана температура реакції карбонілювання в першій реакційній зоні знаходиться в інтервалі від 100 до 300°C, краще в інтервалі від 150 до 220°C.

У кращому варіанті використовують дві реакційні зони. Ці реакційні зони можуть знаходитися в одній і тій же або окремих посудинах. У кращому варіанті першу та другу реакційні зони розміщують в окремих реакційних посудинах із засобами для відводу з першої реакційної посудини і подачі в другу реакційну посудину рідкої реакційної композиції з першої реакційної посудини разом з розчиненим і/або захопленим монооксидом вуглецю. Така окрема друга реакційна посудина може включати секцію труби між першою реакційною посудиною і клапаном миттєвого випаровування рідкої реакційної композиції. Як правило, співвідношення між довжиною труби та діаметром може складати приблизно 12:1, хоча можуть бути прийнятними як більш високі, так і більш низькі співвідношення між довжиною та діаметром.

З першої реакційної зони, як правило, відводять, щонайменше, частину рідкої реакційної композиції разом з розчиненим і/або захопленим монооксидом вуглецю, і, щонайменше, частину рідини, що відводиться, і розчиненого і/або захопленого монооксиду вуглецю направляють у другу реакційну зону. У кращому варіанті в другу реакційну зону направляють, по суті, всю рідку реакційну композицію разом з розчиненим і/або захопленим монооксидом вуглецю, що відводяться з першої реакційної зони.

Друга реакційна зона може працювати при реакційній температурі в інтервалі від 100 до 300°C, краще в інтервалі від 150 до 230°C. Друга реакційна зона може працювати при більш високій температурі, ніж у першій реакційній зоні, причому це перевищення складає як правило до 30°C. Друга реакційна зона може працювати під манометричним реакційним тиском в інтервалі від 10 до 200бар, краще в інтервалі від 15 до 100бар. У кращому варіанті реакційний тиск у другій реакційній зоні дорівнює або нижче реакційного тиску в першій реакційній зоні. Прийнятна тривалість перебування рідкої реакційної композиції в другій реакційній зоні знаходиться в інтервалі від 5 до 300сек., краще від 10 до 100сек.

При цьому в другу реакційну зону можна вводити монооксид вуглецю, на додаток до введеного в другу реакційну зону розчиненого і/або захопленого монооксиду вуглецю. Такий додатковий монооксид вуглецю можна поєднувати з першою рідкою реакційною композицією перед введенням у другу реакційну зону і/або можна окремо направляти до однієї або декількох ділянок усередині другої реакційної зони. Такий додатковий монооксид вуглецю може включати домішки, такі як, наприклад, H_2 , N_2 , CO_2 та CH_4 . Цей додатковий монооксид вуглецю може складатися з відхідного газу високого тиску з першої реакційної зони, завдяки чому процес у першій реакційній зоні було б доцільно проводити під більш високим тиском CO , у результаті чого підвищується швидкість потоку монооксиду вуглецю, що подається в другу реакційну зону. Крім того, це могло б усунути потребу в обробці відхідного газу високого тиску.

Джерелом цього додаткового монооксиду вуглецю може також служити інший потік газу, що містить монооксид вуглецю, такий як, наприклад, багатий монооксидом вуглецю потік з іншої установки.

У кращому варіанті в другій реакційній зоні витрачається більш ніж 10%, краще більш ніж 25%, ще більш краще більш ніж 50%, зокрема 85%, наприклад, щонайменше 95%, розчиненого і/або захопленого монооксиду вуглецю, що міститься в реакційній композиції, яка відводиться з першої реакційної зони.

У способі за даним винаходом прийнятні реакційноздатні похідні метанолу включають метилацетат, диметильовий ефір і метилйодид. Як реагенти в способі за даним винаходом можна використовувати суміш метанолу та його реакційноздатних похідних. Як співреагент для простих ефірних або складноефірних реагентів потрібна вода. У кращому варіанті як реагенти використовують метанол і/або метилацетат.

Внаслідок реакції з одержуваною карбоною кислотою або розчинником, щонайменше, деяка кількість метанолу і/або його реакційноздатного похідного звичайно перетворюється і, отже, міститься в рідкій реакційній композиції у вигляді метилацетату. У кращому варіанті концентрації метилацетату в рідких реакційних композиціях у першій і другій реакційних зонах незалежно знаходяться в інтервалі від 1 до 70мас.%, більш краще від 2 до 50мас.%, найкраще від 3 до 35мас.%. У рідких реакційних композиціях *in situ* може утворюватися вода, наприклад внаслідок реакції етерифікації між метанольним реагентом і одержуваною оцтовою кислотою. Воду можна вводити незалежно в першу і другу реакційні зони карбонілювання спільно або окремо від інших компонентів рідких реакційних композицій. Воду можна відокремлювати від інших компонентів реакційних композицій, що відводяться з реакційних зон, і можна повертати в процес у регульованих кількостях для того, щоб підтримати в рідких реакційних композиціях необхідну концентрацію води. У кращому варіанті концентрації води в рідких реакційних композиціях у першій і другій реакційних зонах знаходяться незалежно в інтервалі від 0,1 до 20мас.%, більш краще від 1 до 15мас.% і, проте, найкраще від 1 до 10мас.%.

У кращому варіанті концентрація метилйодидного співкаталізатора в рідких композиціях реакції карбонілювання в першій і другій реакційних зонах незалежно знаходиться в інтервалі від 1 до 20мас.%, краще від 2 до 16мас.%.

Іридієвий каталізатор у рідких реакційних композиціях у першій і другій реакційних зонах може включати будь-яку іридійвмісну сполуку, що розчинна в рідких реакційних композиціях. Іридієвий каталізатор можна додавати в рідкі реакційні композиції в будь-якій прийнятній формі, у якій він розчиняється в рідких реакційних композиціях або здатний перетворюватися в розчинну форму. У кращому варіанті іридій можна використовувати у вигляді вільної від хлориду сполуки, такої як ацетати, що розчинна в одному або декількох

компонентах рідкої реакційної композиції, наприклад у воді і/або оцтовій кислоті, і, таким чином, її можна вводити в реакцію у вигляді розчинів у них. Приклади прийнятних іридійовмісних сполук, які можна додавати в рідку реакційну композицію, включають IrCl_3 , Ir_3 , IrBr_3 , $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_4\text{I}_2]^+\text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2]^+\text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^+\text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CH}_3)_3(\text{CO})_2]^+\text{H}^+$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{IrCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{IrBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ir}_3(\text{CO})_{12}$, металевий іридій, Ir_2O_3 , IrO_2 , $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$, $\text{Ir}(\text{acac})_3$, ацетат іридίου, $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{OAc}]$ та гексахлорид іридίου $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$, переважно вільні від хлориду комплекси іридίου, такі як ацетати, оксалати та ацетоацетати.

Краща концентрація іридйового каталізатора в рідких реакційних композиціях першої та другої реакційних зон незалежно знаходиться в інтервалі від 100 до 6000 мас. част./млн іридίου.

Рідкі реакційні композиції в першій та другій реакційних зонах додатково містять, щонайменше, один промотор, вибраний із групи, що включає рутеній, реній та осмії. Промотор може являти собою будь-яку рутеній-, реній- і/або осміївмісну сполуку, що розчинна в рідких реакційних композиціях. Промотор можна додавати в рідкі реакційні композиції в будь-якій прийнятній формі, у якій він розчиняється в рідких реакційних композиціях або здатний перетворюватися в розчинну форму. У кращому варіанті рутенієві промоторні сполуки можна використовувати у вигляді вільних від хлориду сполук, таких як ацетати, що розчинні в одному або декількох компонентах рідкої реакційної композиції, наприклад у воді і/або оцтовій кислоті, і, таким чином, її можна вводити в реакцію у вигляді її розчинів у них.

Приклади прийнятних рутенійовмісних сполук, які можна використовувати, включають хлорид рутенію(III), тригідрат хлориду рутенію(III), хлорид рутенію(IV), бромід рутенію(III), йодид рутенію(III), металевий рутеній, оксиди рутенію, формиат рутенію(III), $[\text{Ru}(\text{CO})_5\text{I}_3]^+\text{H}^+$, тетра(ацето)хлорид рутенію(II, III), ацетат рутенію(III), пропіонат рутенію(III), бутират рутенію(III), пентакарбоніл рутенію, трирутенийдодекакарбоніл і змішані галокарбоніли рутенію, такі як димер дихлортрикакарбонілрутений(II), димер дибромтрикарбонілрутений(II) та інші рутенійорганічні комплекси, такі як тетрахлорбіс-(4-цимен)дирутений(II), тетрахлорбіс-(бензол)дирутений(II), полімер дихлор(циклоокта-1,5-діен)рутений(II) та трис-(ацетилацетонат)рутений(III).

Приклади прийнятних осміївмісних сполук, що можуть бути використані, включають гідрат і безводний хлорид осмію(III), осмії металевий, тетраоксид осмію, триосміїдодекакарбоніл та змішані осміїгалогенкарбоніли, такі як димер трикарбонілдіхлоросмію(II) та інші осміїорганічні комплекси.

До прикладів придатних ренійовмісних сполук, що можуть бути використані, відносяться $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Cl}$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{I}$, $\text{ReCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{ReCl}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ та $\{[\text{Re}(\text{CO})_4\text{I}]_2\}$.

У кращому варіанті промоторовмісні сполуки вільні від домішок, що створюють або утворюють *in situ* іоногенні йодиди, що здатні інгібувати реакцію, наприклад солі лужних або лужноземельних металів, або інших металів.

У кращому варіанті промотор міститься в ефективній кількості до межі його розчинності в рідких реакційних композиціях і/або будь-яких рідких технологічних потоках, що повертаються в реакційні зони карбонілювання зі стадії виділення оцтової кислоти. У кращому варіанті промотор міститься в рідких реакційних композиціях при молярному співвідношенні між кожним промотором і іридідом в інтервалі [від 0,1 до 100]:1, краще [більш ніж 0,5]:1, більш краще [більш ніж 1]:1 і найкраще [до 10]:1, зокрема [від 3 до 10]:1, [від 4 до 8]:1 або [від 4 до 6]:1.

Доцільно, коли молярне співвідношення між іридідом знаходиться в інтервалі [від 3 до 10]:1, а молярне співвідношення між біс-фосфонатом:іридідом знаходиться в інтервалі [від 0,5 до 5]:1.

Концентрація промотору в рідких реакційних композиціях у кожній з першої та другої реакційних зон незалежно складає менш ніж 8000 част./млн. Прийнятна концентрація промотору складає від 400 до 7000 част./млн, зокрема від 2000 до 5000 част./млн.

Хоча звичайно в кращому варіанті процес проводять при практичній відсутності доданої йодидної солі, тобто солі, що утворює або що дисоціює з утворенням йодидного іона, у деяких умовах присутність такої солі припустима. Відповідно, у рідкій реакційній композиції варто підтримувати мінімальну концентрацію або виключати іоногенні забруднюючі домішки, такі як, наприклад, (а) метали, які кородують, зокрема нікель, залізо та хром, і (б) фосфіни, азотовмісні сполуки або ліганди, що здатні до кватернізації *in situ*, оскільки вони в загальному здатні впливати на протікання реакції внаслідок утворення в рідкій реакційній композиції іонів Γ^- , що впливають на швидкість реакції. Деякі забруднюючі домішки від корозії металів, наприклад таких, як молібден, виявляються, як було встановлено, менш сприйнятливими до виділення іонів Γ^- . Концентрацію металів, які кородують, що впливають на швидкість протікання реакції, можна звести до мінімальної застосуванням прийнятних, стійких до корозії конструкційних матеріалів. Подібним же чином необхідно підтримувати мінімальну концентрацію таких забруднюючих домішок, як йодиди лужних металів, наприклад йодиду літію. Концентрацію металів, які кородують, та інших іоногенних домішок можна зменшувати з використанням шару іонообмінної смоли, прийнятної для обробки реакційної композиції, або, що бажано, потоку з каталізатором, що повертається в процес. Такий спосіб описаний у US 4007130. У кращому варіанті вміст іоногенних забруднюючих домішок підтримують на рівні нижче концентрації, при якій вони обумовили б виділення в рідкій реакційній композиції менш ніж 500 част./млн. Γ^- , краще менш ніж 250 част./млн. Γ^- , більш краще менш ніж 50 част./млн. Γ^- .

Монооксид вуглецю як реагент для реакцій карбонілювання може бути практично чистим або може включати інертні домішки, такі як діоксид вуглецю, метан, азот, інертні гази, вода та парафінові C_1 - C_4 вуглеводні. У кращому варіанті концентрацію водню, що міститься в монооксиді вуглецю та утворюється *in situ* внаслідок реакції конверсії водяного газу, підтримують на низькому рівні, наприклад при парціальному тиску нижче ніж 1 бар, оскільки його присутність може привести до утворення продуктів гідрогенізації. Бажаний парціальний тиск монооксиду вуглецю в першій та другій реакційних зонах знаходиться незалежно в інтервалі від 1 до 70 бар, краще від 1 до 35 бар, а більш краще від 1 до 15 бар.

Одержану карбонову кислоту можна рекуперувати із другої реакційної зони і необов'язково разом із продуктом з першої реакційної зони або окремо від нього виділяти шляхом однократного рівноважного випаровування. У процесі відділення однократним рівноважним випаровуванням рідку реакційну композицію направляють у зону однократного рівноважного випаровування через клапан миттєвого випаровування. Зона

розділення однократним рівноважним випаровуванням може являти собою посудину для адіабатичного однократного рівноважного випаровування або може бути оснащена додатковим нагрівальним засобом. У зоні розділення однократним рівноважним випаровуванням рідку фракцію, що включає більшу частину іридієвого каталізатора та більшу частину промотору, відокремлюють від парової фракції, що містить оцтову кислоту, реагент, який карбонілюється, воду, метилйодидний співкаталізатор карбонілювання та газу, що не конденсується, такі як азот, монооксид вуглецю, водень і діоксид вуглецю, причому цю рідку фракцію повертають у першу реакційну зону, а парову фракцію направляють в одну або декілька дистиляційних зон. У першій дистиляційній зоні одержувану оцтову кислоту відокремлюють від легких компонентів (метилйодид і метилацетат). Ці легкі компоненти видаляють у вигляді головного погону і повертають у першу і/або другу реакційні зони. Також у вигляді головного погону видаляють відхідний газ низького тиску, що включає газу, які не конденсуються, такі як азот, монооксид вуглецю, водень і діоксид вуглецю. Такий потік відхідного газу низького тиску можна пропускати через секцію обробки відхідного газу, для видалення здатних конденсуватися матеріалів, таких як метилйодид, наприклад перед скиданням в атмосферу через факел.

Бажана концентрація монооксиду вуглецю в відхідному газі низького тиску складає менш ніж 40 мольних %, краще менш ніж 20 мольних %, а концентрація промотору в рідкій реакційній композиції складає до 8000 мас. част. /млн.

Оцтову кислоту, одержувану за способом відповідно до даного винаходу, можна додатково очищати звичайними способами, наприклад додатковою дистиляцією для видалення домішок, таких як вода, реагент, що карбонілюється та який не прореагував і/або його складноефірна похідна та більш висококиплячі побічні продукти.

У кращому варіанті спосіб за даним винаходом здійснюють як безперервний процес.

Даний винахід далі проілюстрований тільки на прикладах і з посиланням на наступні приклади та Фіг.1 і 2. На Фіг.1 приведена принципова схема установки, що застосовується в прикладах. На Фіг.2 приведений графік впливів біс-фосфонатної сполуки на стабільність каталітичної системи у випадку приблизно 1200 част./млн іридію для приблизно 20% CO у відхідному газі низького тиску.

Загальний метод проведення реакції для експериментів А та Б і прикладів 1-3

Для проведення в автоклаві ряду експериментів з періодичними процесами застосовували цирконієвий автоклав ємністю 300 см³, обладнаний мішалкою та пристосуванням для інжекції рідин. Цей автоклав випробували азотом під тиском до 4×10^6 Н/м², потім три рази очищали монооксидом вуглецю до тиску 1×10^6 Н/м². Вихідні матеріали, що включали метилацетат (приблизно 48,0г), оцтову кислоту (приблизно 38,0г), метилйодид (приблизно 13,3г) і воду (приблизно 12,5г), загрузали в автоклав, який потім повторно очищали монооксидом вуглецю і повільно випускали в атмосферу з метою запобігти втраті летких речовин. Монооксид вуглецю (приблизно $6-7 \times 10^5$ Н/м²) вводили в автоклав, що потім нагрівали з перемішуванням (1500 об/хв) до 190°C. У систему інжекції каталізатора завантажували приблизно 5,6г розчину ацетату іридію як каталізатор (5,25 мас.% Ir) та оцтову кислоту (приблизно 8,7г) та інjektували за допомогою підвищеного тиску монооксиду вуглецю в гарячий автоклав з доведенням тиску в автоклаві до $2,8 \times 10^6$ Н/м².

За швидкістю реакції стежили за падінням тиску монооксиду вуглецю, що подавався з баластної посудини, у якій тиск як правило досягав 7×10^6 Н/м². В автоклаві температуру та тиск на постійному рівні 190°C і $2,8 \times 10^6$ Н/м² підтримували під час проведення всієї реакції за допомогою клапанів регулювання тиску та подачі охолоджувального засобу. Реакцію завершували, коли падіння баластного тиску за 5 хв. досягало рівня менш ніж 1×10^4 Н/м².

Після охолодження відбирали пробу газу для аналізу і автоклав вентильовали. Рідкі компоненти вивантажували та аналізували газовою хроматографією на рідкі побічні продукти. Установлені компоненти визначали кількісно інтегруванням піків компонентів щодо зовнішнього стандарту і виражали в частинах на мільйон (част./млн) за масою.

У цих експериментах пропанову кислоту "у цілому" визначали як сумарну кількість пропанової кислоти та її попередників (етилацетат і етилйодид), переведених у пропанову кислоту, у частинах на мільйон, встановлених в охолоджених рідких продуктах періодичного реакційного процесу, виражених у частинах на мільйон.

Для розрахунку швидкості карбонілювання у вигляді числа молей витраченого реагенту на літр холодної дегазованої композиції в реакторі за годину (моль/(л×год.) для конкретної композиції в реакторі (композиція в реакторі в цілому в перерахунку на холодний дегазований об'єм) використовували швидкість поглинання газу у визначеній точці по ходу проведення реакції.

Концентрацію метилацетату під час проведення реакції розраховували за початковим складом, виходячи з припущення про те, що на кожен моль монооксиду вуглецю, що витрачався, витрачався один моль метилацетату. Для органічних компонентів у вільному просторі в автоклаві над рідиною ніяких допущень не робили.

Завдяки спостереженню за швидкістю реакції карбонілювання і розрахунку концентрації реакційних компонентів існує можливість під час експерименту визначати швидкість реакції карбонілювання, що передбачалася б, якби процес карбонілювання проводили безупинно, одночасно підтримуючи режим, що установився, у якому склад реакційної рідини аналогічний складу всієї реакційної композиції, розрахованому в будь-якій конкретній точці експерименту з проведенням періодичного процесу.

У цих експериментах поняття "реакційна композиція" відноситься до всієї композиції компонентів в автоклаві в холодному дегазованому стані.

Експеримент А

Базовий експеримент проводили з застосуванням автоклава, у який загрузали метилацетат (48,05г), оцтову кислоту (53,00г), ацетат рутенію (6,94г), воду (13,5г), метилйодид (13,33г). Розчин каталізатора складався з іридієвого розчину (6,3г) (5,25 мас.% Ir) з оцтовою кислотою (8,70г). Приблизне молярне співвідношення між іридієм і рутенієм було рівним 1:2.

Швидкість реакції в перерахунку на поглинання монооксиду вуглецю визначали рівною 20,3моль/(л×год.) при розрахунковому вмісті в реакційній композиції 15% метилацетату, вона постійно зменшувалася доти, поки не витрачався фактично весь метилацетат.

Перетворення в оцтову кислоту складало 98,9% у перерахунку на витрачений метилацетат. Результати аналізу на попередники пропанової кислоти вказували на загальну кількість пропанової кислоти, що утворилася, 460част./млн. Газоподібними побічними продуктами в холодному відхідному газі, що скидається, були: H₂ 2,8ммоль, CO₂ 3,2ммоль, CH₄ 5,2ммоль.

Цей приклад не відповідав даному винаходу, оскільки в рідку реакційну композицію біс-фосфонатної сполуки не додавали.

Експеримент Б

Базовий експеримент проводили з застосуванням автоклава, у який завантажували метилацетат (48,05г), оцтову кислоту (48,42г), ацетат рутенію (12,28г), воду (13,86г), метилйодид (13,31г). Розчин каталізатора складався з іридієвого розчину (6,15г) (5,25мас.% Ir) з оцтовою кислотою (8,71г). Приблизне молярне співвідношення між іридієм і рутенієм було рівним 1:4.

Швидкість реакції в перерахунку на поглинання монооксиду вуглецю визначали рівною 23,4моль/(л×год.) при розрахунковому вмісті в реакційній композиції 15% метилацетату, вона постійно зменшувалася доти, поки не витрачався фактично весь метилацетат.

Перетворення в оцтову кислоту складало 99,2% у перерахунку на витрачений метилацетат. Результати аналізу на попередники пропанової кислоти вказували на загальну кількість пропанової кислоти, що утворилася, 460част./млн. Аналіз на газоподібні побічні продукти в холодному відхідному газі, що скидається, не проводили.

Охолоджена реакційна суміш демонструвала кількість осаду, що чітко розрізняється.

Цей приклад не відповідав даному винаходу, оскільки в рідку реакційну композицію біс-фосфонатної сполуки не додавали.

Приклад 1

Експеримент А повторювали, за винятком того, що до вмісту автоклава додавали біс-диметоксифосфорилбензолу (ДМФБ) у молярному відношенні до Ir 1:1. Це є прикладом застосування біс-фосфонатної сполуки відповідно до даного винаходу. Наявність в охолодженій реакційній суміші будь-якого осаду побачити було неможливо, що демонструвало підвищену стабільність каталізатора в холодному стані в умовах відсутності монооксиду вуглецю.

Приклад 2

Експеримент Б повторювали, за винятком того, що до вмісту автоклава додавали біс-диметоксифосфорилбензолу в молярному відношенні до Ir 1:2. Це є прикладом застосування біс-фосфонатної сполуки відповідно до даного винаходу. Наявність в охолодженій реакційній суміші будь-якого осаду побачити було неможливо.

Приклад 3

Експеримент Б повторювали, за винятком того, що молярне співвідношення між Ir і Ru збільшували до 1:6 та до вмісту автоклава додавали біс-диметоксифосфорилбензолу в молярному відношенні до Ir 1:2. Це є прикладом застосування біс-диметоксифосфорилбензолу відповідно до даного винаходу. Наявність в охолодженій реакційній суміші будь-якого осаду не спостерігали.

Результати експериментів А та Б і прикладів 1-3 зведені в приведену нижче таблицю 1.

Таблиця 1

Експеримент/приклад	Перетв. MeOAc, %	Швидкість при 15% MeOAc моль/(л×год)	H ₂ (об.%)	CO ₂ (об.%)	Всього пропанової кисло-ти/част./млн
(А) Ir:2Ru	98,9	20,3	2,8	3,2	460
(Б) Ir:4Ru	99,2	23,4	н/д	н/д	460
(1) Ir:2Ru:ДМФБ	98,5	20,4	2,7	2,8	420
(2) Ir:4Ru:2ДМФБ	99,1	23,3	3,0	3,0	390
(3) Ir:6Ru:2ДМФБ	99,2	27,0	2,9	3,4	440

н/д: немає даних

Приведені в таблиці 1 результати показують, що застосування біс-фосфонатної сполуки відповідно до даного винаходу в процесі карбонілювання, що каталізується іридієм, з одержанням оцтової кислоти дозволяє зменшити кількість пропанової кислоти як побічного продукту без негативного впливу на швидкість реакції або кількість водню або діоксиду вуглецю як побічних продуктів.

Загальний метод проведення реакції для експериментів з В по З та прикладів 4-23

Застосовували установку, представлену на Фіг.1. Відповідно до Фіг.1 установка включала перший реактор (1) для карбонілювання з мішалкою, другий реактор (2) для карбонілювання, посудину (3) для однократного рівноважного випаровування і дистиляційну колону (не показана).

Метанол технічного сорту, що використовують для промивання відхідного газу, карбонілювали в 6-літровому першому реакторі (1) у присутності іридієвого каталізатора карбонілювання і рутенієвого промотору під тиском $2,76 \times 10^6 \text{ Н/м}^2$ і при температурі 190°C. Перший реактор (1) обладнали пропелерною мішалкою (4) і відбійною кліткою (не показана) для гарантії гомогенного змішання рідких і газоподібних реагентів. Монооксид вуглецю подавали в перший реактор (1) через барботер (5), закріплений під мішалкою (4). З метою звести до мінімуму доступ заліза в перший реактор (1) монооксид вуглецю пропускали через вугільний фільтр (не

показаний). Сорочка (не показана), у якій циркулювало гаряче масло, давала можливість підтримувати постійну реакційну температуру реакційної рідини в першому реакторі (1). Рідку реакційну композицію аналізували аналізом у ближній ІЧ-області спектра та газовою хроматографією.

Для видалення інертних компонентів відхідний газ високого тиску відводили з першого реактора (1) по лінії (6). Його пропускали через холодильник (не показаний) з наступним зниженням тиску при проходженні через клапан (7), після чого його змішували з відхідним газом низького тиску для того, щоб направити в промивну систему. Рідку реакційну композицію відводили з першого реактора (1) униз по вертикальному стояку (8), пропускали через другий реактор (2), а потім по лінії (9) направляли в посудину (3) для однократного рівноважного випаровування з регулюванням рівня в реакторі. У посудині (3) для однократного рівноважного випаровування рідку реакційну композицію піддавали миттєвому випаровуванню зі зниженням тиску до $1,48 \times 10^5 \text{ Н/м}^2$. Суміш пари, що утворилася, і рідини розділяли, багату каталізатором рідину повертали в перший реактор (1) по лінії (10) через насос (не показаний), а пару пропускали через каплевідбійник (12), а потім у вигляді пари подавали безпосередньо в дистиляційну колону (не показана).

Другий реактор (2) являв собою трубку діаметром 2,5см, довжиною 30см і разом з відповідними трубопроводами мав об'єм приблизно 8% від об'єму першого реактора (1). Ця трубка була розміщена паралельно лінії (9) однократного рівноважного випаровування і оснащена засобом подачі додаткової кількості монооксиду вуглецю по лінії 14. Другий реактор (2) працював під приблизно таким же тиском, як і перший реактор (1).

Пара з каплевідбійника (12) надходила у дистиляційну колону (не показана), де оцтову кислоту відокремлювали від пари, а відхідний газ низького тиску, що включав монооксид вуглецю, направляли в скруббер (не показаний), після чого скидали в атмосферу.

Ступінь осадження каталізатора визначали в сполученні з рідкою реакційною композицією спектроскопією в ближній ІЧ-області спектра. Було встановлено, що збільшення поглинання при базовій лінії безпосередньо корелюється з кількістю осаду, що випадає.

Експеримент В

З застосуванням установки та способу, описаних з посиланням на Фіг.1, метанол карбонілювали в першому реакторі (1) зі швидкістю 20моль/л/год (у перерахунку на холодний дегазований реакційний об'єм). Рідка реакційна композиція в першому реакторі (1) містила приблизно 7мас.% метилйодиду, 12мас.% метилацетату, 5мас.% води, приблизно 76мас.% оцтової кислоти, 1400част./млн іридію та 2940част./млн рутенію. Цю рідку реакційну композицію додатково карбонілювали в другому реакторі (2) при середній температурі 190°C і під загальним тиском приблизно $27 \times 10^5 \text{ Н/м}^2$ із тривалістю перебування 40-60сек.

Для того, щоб підтримати концентрацію монооксиду вуглецю в нелетких компонентах, що виходили із посудини для однократного рівноважного випаровування, на рівні 30мольних %, у другий реактор додатково подавали монооксид вуглецю. Результати представлені в таблиці 2.

Експерименти Г та Д

Процес експерименту В повторювали, за винятком того, що кількість монооксиду вуглецю, що подавався в другий реактор для карбонілювання, поступово зменшували доти, поки в експерименті Д у другий реактор додатковий монооксид вуглецю не подавали. Результати представлені в таблиці 2. В експериментах Г та Д у реактор карбонілювання біс-фосфонатної сполуки не додавали.

Експерименти Е-З

Процеси прикладів В - Д повторювали, за винятком того, що співвідношення Ru:Ir у реакторі для карбонілювання збільшували до молярного співвідношення 6:1. Результати представлені в таблиці 2. В експериментах Е - З в реактор для карбонілювання біс-фосфонатної сполуки не додавали.

Приклади 4-23

Процеси експериментів В - З повторювали, за винятком того, що в перший реактор для карбонілювання додавали різні кількості ДМФБ. Результати представлені в таблиці 2.

Таблиця 2

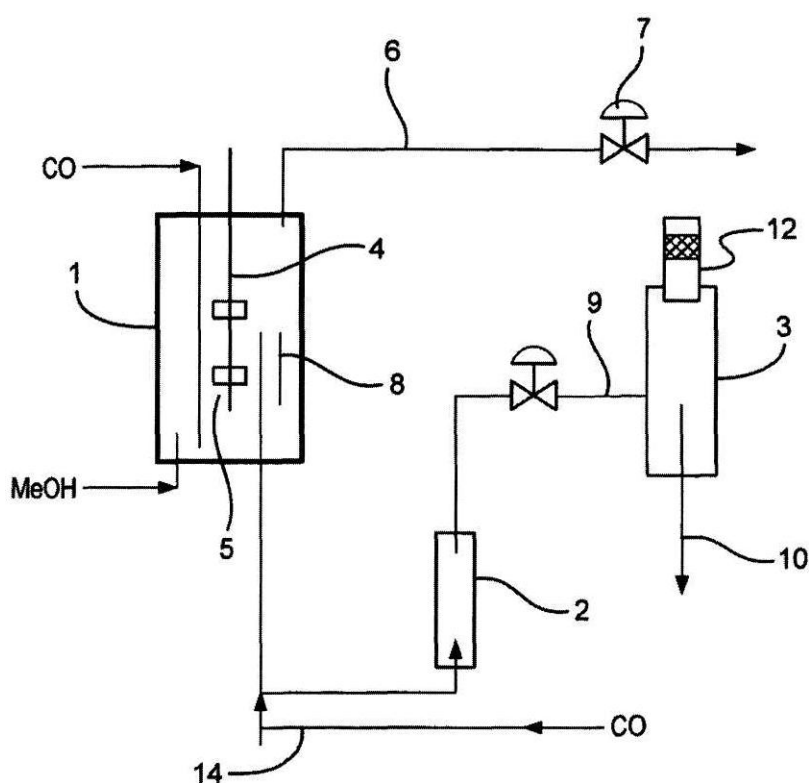
Експеримент /приклад	Ir (част./млн)	Ru:Ir (молярне)	ДМФБ: Ir (молярне)	[CO] у відхідному газі, низького тиску (мольних %)	Швидкість випадання осаду	Швидкість CO ₂ (% вуглецю)	Пропанова кислота в част./млн
В	1290	4,1	0,0	30	-0,001	0,9	510
Г	1380	4,0	0,0	21	0,014	0,8	550
Д	1270	4,0	0,0	11	0,190	0,8	560
Е	1160	6,0	0,0	31	0,016	0,8	520
Ж	1180	6,1	0,0	20	0,141	0,8	540
З	1120	5,9	0,0	20	0,287	0,9	540
4	1390	4,1	0,3	31	0,002	1,0	*
5	1330	4,2	0,3	20	0,015	0,9	*
6	1230	6,0	0,5	20	0,132	0,9	*
7	1210	5,9	0,5	16	0,246	0,8	*
8	1200	6,0	0,5	30	0,007	0,8	*
9	1190	6,0	1,0	30	0,007	0,9	460
10	1170	5,9	1,0	19	0,061	0,9	490
11	1220	5,6	0,9	17	0,074	0,8	490
12	1240	5,7	2,7	31	0,002	0,9	470
13	1190	6,2	2,8	23	0,036	0,8	500
14	1190	6,1	2,8	17	0,046	0,8	480
15	1560	4,0	1,9	29	-0,005	0,9	510
16	1570	4,0	1,9	20	-0,004	1,0	530

17	1525	4,1	1,9	12	0,036	1,0	540
18	1265	6,0	1,1	21	0,012	0,9	520
19	1210	5,7	1Д	17	0,039	0,9	500
20	1460	4,2	0,7	28	0,001	1,0	530
21	1500	4,2	0,7	20	0,004	1,0	540
22	1450	4,0	0,7	13	0,034	1,0	530
23	1510	4,1	0,3	12	0,045	1,1	560

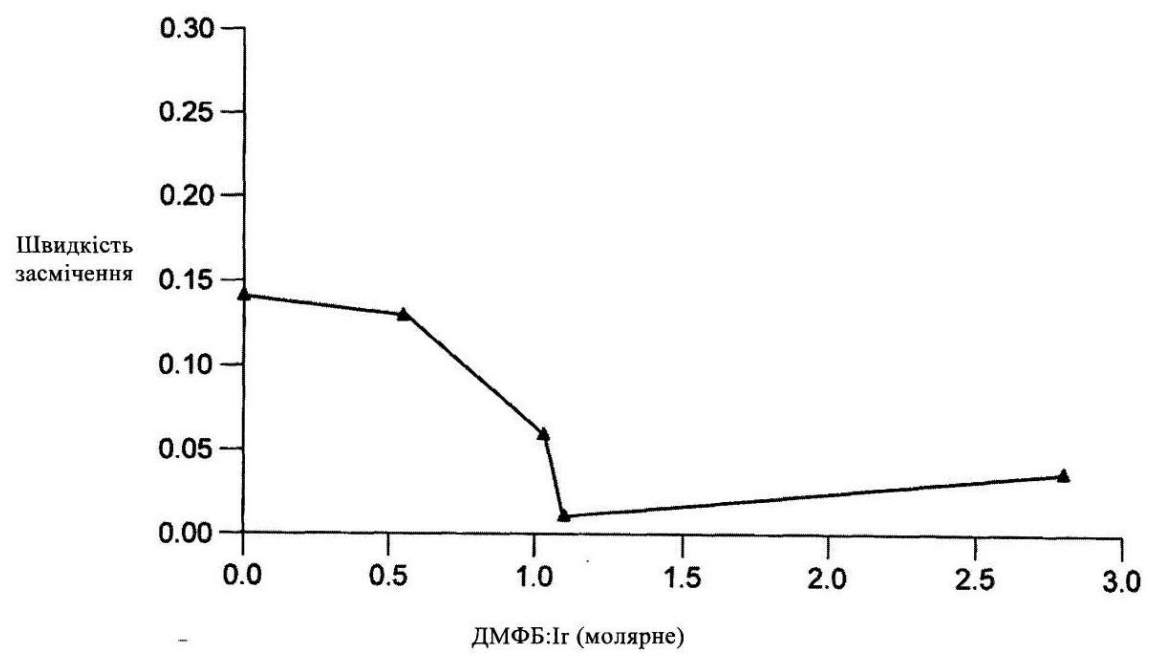
* немає даних

Приведені в таблиці 2 результати показують, що коли в реактор для карбонілювання додають ДМФБ, парціальний тиск монооксиду вуглецю в відхідному газі низького тиску можна понизити, одночасно зберігаючи стабільність каталізатора та забезпечуючи зменшення кількості пропанової кислоти, що утворюється як побічний продукт.

На Фіг.2 продемонстровано сприятливий вплив додавання ДМФБ на стабільність каталізатора при низькому парціальному тиску монооксиду вуглецю в відхідному газі низького тиску із посудини для однократного рівноважного випаровування. При 20% монооксиду вуглецю в відхідному газі низького тиску зі збільшенням молярного співвідношення ДМФБ:Іг стабільність каталізатора зростає. Кожна точка на графіку відбиває швидкість нагромадження осаду, одержаного протягом 24год. експерименту.



Фіг. 1



Фіг. 2