



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

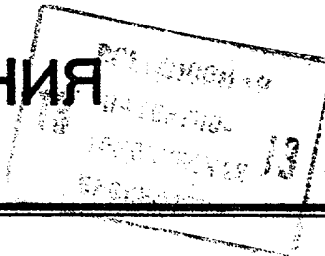
(19) SU (11) 1053742 A

з (51) С 07 С 47/06; С 07 С 45/49

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К ПАТЕНТУ



- (21) 2938262/23-04
(22) 01.07.80
(31) 7917927
(32) 04.07.79
(33) Франция
(46) 07.11.83. Бюл. № 41
(72) Жан Готье-Лафайе и Робер Перрон (Франция)
(71) Рон-Пуленк Эндоустри (Франция)
(53) 547.281.1.07(088.8)
(56) 1. Патент США № 3356734, кл. 260-601, опублик. 1968.

2. Mizoroki M.M. Matsumoto and Ozaki Further study of methanol carbonylation catalyzed by cobalt, rhodium and iridium catalysts. - Bull. Chem. Soc., Japan, 52, №2, 1979, p. 479-482. (прототип).

(54)(57) 1. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АЦЕТАЛЬ-ДЕГИДА гидрокарбонилированием метанола в жидкой фазе при повышенной температуре и давлении в присутствии кобальт-рутенийсодержащего катализатора и галоидсодержащего промотора, отличающийся тем, что, с целью повышения производительности

процесса, в качестве галоидсодержащего промотора используют галогенид щелочного или щелочноземельного металла, или четвертичного аммония или четвертичного фосфония и низший галоидалкил, взятый в количестве 11,7-36 ммоль/л, и процесс ведут при молярном соотношении галогенида щелочного или щелочноземельного металла, или четвертичного аммония или четвертичного фосфония и кобальта 10,6:1 - 100:1 атомном соотношении рутения и кобальта 0,1:1 - 0,96:1, концентрации кобальта 1,15-11,3 мг-атом/л, температуре 185-215°C и давлении 95-260 атм.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве галоидалкила низшего используют галоидметил.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве галогенида щелочного или щелочноземельного металла, или четвертичного фосфония и в качестве низшего галоидалкила используют иодид.

(19) SU (11) 1053742 A

Изобретение относится к способам получения ацетальдегида, который широко используют для получения уксусной кислоты и уксусного ангидрида.

Известен способ получения ацетальдегида карбонилированием метанола при 185°C и давлении 300-400 атм в присутствии катализатора - кобальт и галоген и концентрации кобальта ниже 2 ммоль на 1 моль метанола. Производительность процесса составляет 70 г ацетальдегида в час и на грамм кобальта [1].

Наиболее близким к предлагаемому техническим решением является способ получения ацетальдегида гидрокарбонилированием метанола в низкой фазе при 170°C и давлении 150 атм в присутствии катализатора - кобальта и рутения и йодистого метила в метилбензоате при атомном соотношении рутения к кобальту, равном 0,057:1 - 0,112:1, концентрации кобальта 80 мг-атом/л, мольным соотношением NaJ/Co 2,5:1-7,5:1. Производительность процесса при отсутствии рутения составляет 13,8 г ацетальдегида в час и на 1 г кобальта и 0,8-5,7 г ацетальдегида в присутствии добавок рутения [2].

Недостатком известных способов является низкая производительность процесса.

Целью изобретения является повышение производительности процесса.

Поставленная цель достигается способом получения ацетальдегида гидрокарбонилированием метанола в жидкой фазе при 185-215°C и давлении 95-260 атм в присутствии кобальт-рутение-галогенида катализатора и галоидсодержащего промотора - галогенида, щелочного или щелочноземельного металла, или четвертичного аммония, или четвертичного фосфония и низший галоидалкил, взятый в количестве 11,7-36 ммоль/г, и процесс ведут при молярном соотношении галогенида щелочного или щелочноземельного металла, четвертичного аммония, или четвертичного фосфония и кобальта 10,6:1 - 100:1, атомное соотношение рутения и кобальта 0,1:1 - 0,96:1, концентрации кобальта 1,15-11,3 мг-атом/л.

В качестве низшего галоидалкила используют галоидметил.

В качестве галогенида щелочного или щелочноземельного металла, или четвертичного фосфония и в качестве низшего галоидалкила используют иодид.

Источником кобальта может служить тонко распределенный металлический кобальт, его неорганические соли, как карбонат кобальта, органические соли, особенно жирной кислоты. Могут использоваться также карбонилы ко-

бальта, гидрокарбонилы или их комплексы. Среды производных кобальта, которые можно использовать, ацетат и формиат кобальта, галогениды кобальта, особенно йодид кобальта, дикобальтооктакарбонил.

Рутений используют металлический в тонко распределенной формы или его соединения, например $RuCl_3$, RuJ_3 , RuO_2 , $Ru_2(CO)_{12}$, $Ru(C_5H_7O_2)_3$.

Гидрокарбонилирование по предлагаемому способу проводят в жидкой фазе. Так как чаще всего работают с избытком метанола, одновременное использование дополнительного растворителя является излишним, но можно использовать такие растворители, как например, углеводороды, сложные эфиры, простые эфиры и продукты реакции.

Согласно предлагаемому способу нет необходимости предварительно очищать или подвергать дегидратации метанол. Можно использовать метанол технического качества, содержащий, например, воду.

Осуществляют реакцию метанола со смесью окиси углерода и водорода. Указанная смесь содержит по меньшей мере, 25 мол.% водорода. Используют смеси, содержащие до 95% водорода, а преимущественно, содержащие 40-80% водорода. Газовая смесь может содержать такие примеси, как например, двуокись углерода, кислород, метан и азот.

Способ осуществляют следующим образом.

В автоклав из нержавеющей стали Z8-CNDT 7-12 (нормы AFNOR) объемом 250 мл загружают метанол, в случае надобности, растворитель и компоненты каталитической системы. (Источники кобальта и рутения, если нет других указаний, представляют соответственно дикобальтооктакарбонил и додекакарбонил трирутения).

После закрытия автоклава устанавливают начальное давление, величина которого уточнена при помощи смеси CO/H_2 и состав, указанный для каждого опыта. Перемешивают исходные компоненты и автоклав доводят до требуемой температуры приблизительно за 20 мин при помощи кольцевой печи. Давление в автоклаве поддерживают периодическими повторными загрузками смеси CO/H_2 , состав которой, если нет других указаний, идентичен составу смеси, служащий для установления начального давления. По прошествии определенного времени реакции при указанной температуре нагревание и перемешивание прекращают, автоклав охлаждают и дегазируют.

Полученную реакционную смесь разбавляют и анализируют методом газовой хроматографии.

Показаниями г/ч.л и г/ч.г (Co) выражают производительность ацетальдегида в граммах за час реакции, соответственно на литр реакционного объема и на грамм кобальта, введенного в реакцию.

Пример 1. В автоклав по описанному принципу работы, загружают 95 мл метанола, 5 мл воды, 509 мг (3,58 ммоль) йодида метила, 1,8 г (12 ммоль) йодида натрия, 0,126 мг-атомов кобальта или 21,6 мг дикокарбонилтрирутения и 0,117 мг-атомов рутения или 25 мг додекарбонилтрирутения. Устанавливают начальное давление 140 атм при помощи эквимолекулярной смеси CO/H₂. Автоклав доводят до 215°C. Давление в автоклаве поддерживают 230-260 атм периодическими повторными загрузками смеси CO/H₂ = 1/2. За 1 ч 15 мин реакции получают 24,7 г ацетальдегида, его производительность составляет 200 г/ч.л и 2600 г/ч.г (Co).

Контрольный опыт а. Воспроизводят пример 1, опуская додекарбонилтрирутения. Получают 14,1 г ацетальдегида, что соответствует производительности порядка 110 г/ч.л и 1400 г/ч.г (Co). При отсутствии рутения часовая производительность заметно падает.

Контрольный опыт б. Используя описанный принцип работы, загружают 95 мл метанола, 1,5 мл воды, 3,58 ммоль йодида метила, 12 ммоль йодида натрия и 0,66 мг-атомов рутения в форме додекарбонилтрирутения. За 1 ч 30 мин реакции при 210°C давление в автоклаве поддерживают 230-260 атм периодическими повторными загрузками эквимолекулярной смеси CO и H₂, получают только 0,7 г ацетальдегида. Рутений практически не оказывает никакого каталитического действия.

Сравнивая пример 1 и контрольный опыт а, констатируют поразительное действие, создаваемое тремя небольшими количествами рутения, добавленными к каталитической системе на основе кобальта, и абсолютно неожиданное действие, когда рассматривают отрицательные результаты, полученные в контрольном опыте б.

Пример 2. В загрузке, образованной 0,123 мг-атомами кобальта, 0,113 мг-атомами рутения, 12 ммоль бромид тетрабутиламмония, 1,5 ммоль йодида метила и 100 мл метанола устанавливают начальное давление 140 атм при помощи смеси CO/H₂ = 2/3. За 40 мин реакции при 205°C давление в автоклаве поддерживают 245-260 атм, получают 5,2 г ацетальдегида. 78% превращенного метанола превратились в ацетальдегид, основными побочными продуктами являются

этанол (0,4 г), окись метила и окись этила (0,4 г) и метилацетат (0,6 г). Производительность 1070 г/ч.г (Co).

Пример 3. В загрузке, образованной 100 мл метанола, 2,4 ммоль бромид этила, 0,108 мг-атомами рутения, 11 ммоль йодида лития и 0,120 мг-атомами кобальта, устанавливают начальное давление 140 атм при помощи смеси CO/H₂ = 2/3. За 40 мин реакции при 185°C давление в автоклаве поддерживают 185-245 атм, получают 10,1 г ацетальдегида. 84 моль метанола превратились в ацетальдегид. Производительность составляет 2000 г/ч.г (Co).

Пример 4. В загрузке, образованной 0,130 мг-атомами кобальта, 0,125 мг-атомами рутения, 12 ммоль йодида трифенилметилфосфония, 1,6 ммоль йодида метила и 100 мл метанола, устанавливают начальное давление 140 атм при помощи смеси CO/H₂ = 2/3. За 40 мин реакции при 205°C давление в автоклаве поддерживают 230-260 атм, получают 19,5 г ацетальдегида. Производительность составляет 290 г/ч.л и 3800 г/ч.г (Co). 84 мол.% превращенного метанола превратились в ацетальдегид. Наблюдается присутствие количества этанола ниже 1 г.

Пример 5. В загрузке, образованной 100 мл метанола, 1,17 ммоль йодида этила, 12 ммоль йодида натрия, 0,116 мг-атомами рутения и 0,128 мг-атомами кобальта, устанавливают начальное давление 140 атм при помощи эквимолекулярной смеси CO/H₂. За 40 мин реакции при 205°C давление в автоклаве поддерживают 230-260 атм, получают 20,7 г ацетальдегида. Производительность составляет 310 г/ч.л и 4100 г/ч.г (Co). 81 мол.% превращенного метанола превратился в ацетальдегид.

Пример 6. В загрузке, образованной 0,126 мг-атомами кобальта, 0,121 мг-атомами рутения, 12 ммоль йодида натрия, 1,72 ммоль йодида метила и 100 мл метанола, устанавливают начальное давление 140 атм при помощи эквимолекулярной смеси CO/H₂. За 1 ч 15 мин реакции при 215°C давление в автоклаве поддерживают 230-260 атм, получают 27,7 г ацетальдегида. 73 мол.% превращенного метанола превратились в ацетальдегид. Производительность составляет 3000 г/ч.г (Co).

Примеры 7-11. В загрузке, содержащей 100 мл метанола, 12 ммоль йодида трибутилметилфосфония, йодида метила, октакарбонил дикокарбонилтрирутения, устанавливают начальное давление 70 атм для примеров 10 и 11 и 40 атм для других примеров, а также для контрольного

опыта с, при помощи смеси CO/H_2 - 2/3. Время реакции при 205°C составляет 40 мин, давление в автоклаве поддерживают 140-155 атм для примеров 10 и 11 и 95-105 атм для других примеров, а также для контрольного опыта с.

Условия и полученные результаты приведены в табл.1.

Во всех случаях наблюдают, что 80-90 мол. % превращенного метанола превратились в ацетальдегид. Особая

каталитическая система приводит к замечательным результатам, несмотря на используемые небольшие давления.

Молярные соотношения галогенида металла, аммония, фосфония и кобальта, атомное соотношение Ru/Co , концентрация кобальта представлены в табл.2.

Предлагаемый способ позволяет повысить производительность процесса до 1070-300 г/ч · г (Co) против 5,7-13,8 г/ч · г (Co) согласно известному способу.

Таблица 1

Пример	Кобальт мг-атом	Рутений, мг-атом	CH_3I , ммоль	Ацетальде- гид, г	Производительность	
					г/ч	г/ч · г(Co)
с	30,56	0	1,57	2,0	30	90
7	0,55	0,057	1,44	6,0	90	280
8	0,56	0,237	1,59	6,3	96	300
9	1,09	0,114	1,75	7,5	110	180
10	1,13	0,115	1,75	10,9	160	250
11	1,10	0,112	3	11,5	175	270

Таблица 2

Пример	Co, мг-атом/л	Ru/Co	X/Co	X^* ммоль/л
1	1,26	0,93	95	36
а	1,15	0	02	36
б	0	∞	∞	36
2	1,23	0,92	97,5	15
3	1,20	0,90	100	24
4	1,30	0,96	92	16
5	1,28	0,91	94	11,7
6	1,26	0,96	95	17,2
с	5,6	0	21,5	15,7
7	5,6	0,2	21,4	14,5
8	5,6	0,42	21,4	15,9
9	10,9	0,105	11,0	17,5
10	11,3	0,101	10,6	17,5
11	11	0,102	10,9	30

*Пример реализуют с йодидом натрия (заменяя йодид метилтрибутилфосфония)

ВНИИПИ Заказ 8910/59 Тираж 418 Подписное

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4