

PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

293 368

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl. : ⁷

C 07 C 51/12

C 07 C 53/08

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2001-1439**
(22) Přihlášeno: **30.09.1999**
(30) Právo přednosti: **23.10.1998 US 1998/178325**
(40) Zveřejněno: **16.01.2002**
(Věstník č: 01/2002)
(47) Uděleno: **12.02.04**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **14.04.2004**
(Věstník č: 4/2004)
(86) PCT číslo: **PCT/US1999/022983**
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 2000/024701**

(73) Majitel patentu:

CELANESE INTERNATIONAL CORPORATION,
Dallas, TX, US

(72) Původce:

Cheung Hung-Cheun, Corpus Christi, TX, US
Sibrel Elaine C., Corpus Christi, TX, US
Tanke Robin S., Stevens Point, WI, US
Torrence G. Paull, Corpus Christi, TX, US

(74) Zástupce:

Korejzová Zdeňka JUDr., Spálená 29, Praha 1, 11000

(54) Název vynálezu:

Způsob výroby kyseliny octové

(57) Anotace:

Způsob výroby kyseliny octové reakcí methanolů s přiváděným oxidem uhelnatým v kapalném reakčním prostředí, obsahujícím katalyzátor, tvořený solí rhodia a solí iridia a dále obsahující vodu, kyselinu octovou, methyljodid a methylacetát s následnou izolací kyseliny octové z výsledného reakčního produktu. Postup spočívá v tom, že se v reakčním prostředí v průběhu reakce udržuje množství vody nižší než 14 % hmotnostních a mimo to se v reakčním prostředí udržuje (a) účinné množství jodidového iontu v rozmezí 2 až 20 % hmotnostních jako stabilizátoru a pomocného promotoru pro katalyzátor ze skupiny solí alkalických kovů a kovů alkalických zemin a/nebo kvartérních amonijjodidů nebo fosfonijjodidů, (b) 5 až 30 % hmotnostních methyljodidu a (c) 0,5 až 30 % hmotnostních methylacetátu.

CZ 293368 B6

Způsob výroby kyseliny octové

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby kyseliny octové, zejména homogenního katalytického systému pro karboxylaci methanolu na bázi rozpustných anorganických jodidových solí jako pomocného promotoru.

Dosavadní stav techniky

Výroba kyseliny octové karboxylací methanolu v přítomnosti katalyzátoru na bázi solí rhodia je známý postup, který byl popsán v US 3769329 (Paulik a další), dále byl tento postup popsán v publikaci Eby a Singleton, Appl. Ind. Catal. 1, 275, 1983. V uvedeném patentovém spisu se popisuje použití organických halogenidů, například methyljodidu jako promotoru reakce. Uvádí se, že pro dosažení vysoké reakční rychlosti je podstatné množství přítomné vody, které se má pohybovat v rozmezí 14 až 15 % hmotnostních. V publikaci Hjortjaer a Jensen, Ind. Eng. Chem, Proc. Res. Dev. 16, 281–285, 1977 se uvádí, že při zvyšování vody v reakční směsi až do 14 % hmotnostních se zvyšuje reakční rychlost při karboxylaci methanolu. Avšak přítomnost velkého množství vody znamená zvýšení nákladů na oddělení vody od kyseliny octové ve výsledném produktu.

Bylo prokázáno, že při provádění způsobu podle svrchu popsaného patentového spisu dochází při množství vody v reakční směsi nižším než 14 až 15 % hmotnostních k podstatnému poklesu reakční rychlosti při karboxylaci, mimo to má katalyzátor na bázi rhodia tendenci k destabilizaci a tím i k vysrážení z reakčního systému.

V US patentových spisech č. 50012459, 5026908 a 5144068 (Smith a další) se popisuje způsob, jímž je možno vyřešit obtíže s použitím vyššího množství vody v reakční směsi a s destabilizací katalyzátoru, tak jak bylo popsáno svrchu. Uvedené patentové spisy popisují použití katalyzátoru na bázi soli rhodia v karboxylačním systému s nízkým obsahem vody, to znamená s koncentrací nižší než 14 % hmotnostních a s výhodou nižší než 7 % hmotnostních. Karboxylační reakce je usnadněna a katalyzátor je stabilizován před vysrážením na základě použití rozpustného jodidu alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin, například jodidu lithného nebo použitím rozpustného kvartérního jodidu amonného nebo fosfoniumjodidu.

Nevýhody postupu, uvedeného v US 5001259 a v dalších uvedených patentových spisech jsou podrobně rozebrány v US patentových spisech 5155265, 5155266, 5202481, 5206434, 5371286 a 5783731. Postup zvyšuje koncentraci jodidu, nenasyčených sloučenin a karboxylových nečistot. Uvedené patentové spisy zdůrazňují nutnost odstranit tyto nečistoty z reakční směsi.

Další nevýhoda postupu podle US 5001259 spočívá v tom, že při snižování obsahu vody klesá reakční rychlost. Z tohoto důvodu byly vyvíjeny snahy udržet a zvýšit rychlost reakce i při množství vody v reakční směsi nižším než 14 až 15 % hmotnostních. Jedním z postupů, který se navrhuje v US 4994608, je zvýšení parciálního tlaku vodíku v reakčním systému. Tohoto zvýšení parciálního tlaku vodíku je možno dosáhnout přítomností vodíku v přiváděném oxidu uhelnatém od karboxylační reakce. Běžně dodávaný oxid uhelnatý často obsahuje vodík jako nečistotu a za běžných podmínek není zapotřebí tuto nečistotu odstranit.

US 4994608 zdůrazňuje nutnost řídit obsah vodíku v oxidu uhelnatém, přiváděném do reakční směsi ke snížení tvorby oxidu uhličitého. Kromě vodíku, přítomného v přiváděném oxidu uhelnatém, je možno vytvářet vodík přímo v reakční směsi při posunu kompetice voda–plyn, k níž dochází v průběhu reakce. V důsledku této tvorby vodíku přímo v reakční směsi se může pohybovat

množství vodíku v přiváděném oxidu uhelnatém podle US 4994608 v rozmezí 0,3 až 10 % molárních.

Karbonylace methanolu v přítomnosti iridia jako katalyzátoru, popsaná v EP 752406, zdůrazňuje nutnost udržet nízkou koncentraci vodíku v přiváděném oxidu uhelnatém do reaktoru, aby nedošlo ke tvorbě vedlejších produktů hydrogenace. Iridium je silný katalyzátor hydrogenace za uvedených reakčních podmínek. Z tohoto důvodu svrchu uvedený EP patentový spis navrhuje, aby množství vodíku v přiváděném oxidu uhelnatém bylo nižší než 0,3 % molární a parciální tlak vodíku v karbonylačním reaktoru byl nižší než 0,03 MPa.

Při postupech, popsanych ve známých publikacích, se při zvyšování rychlosti karbonylace používá katalyzátorů na bázi rhodia spolu s promotory. Podle EP 643034 se jako pomocné promotory používají ruthenium nebo osmium. V EP 618183 se široce popisuje použití rhodia jako promotoru k urychlení karbonylačních reakcí, katalyzovaných katalyzátory na bázi iridia. Podobně GB 2298200 široce popisuje použití ruthenia, osmia nebo rhenia jako pomocných promotorů pro katalyzátor na bázi rhodia při karbonylačních reakcích. FR-A-2750985 popisuje způsob karbonylace methanolu, při němž se užívá reakční systém s dvěma zónami a katalyzátor na bázi rhodia a iridia.

Z uvedených publikací však není zcela zřejmé, zda je možno přidávat iridium do systému, katalyzovaného rhodiem i v případě, že tento systém obsahuje anorganické jodidy. tyto soli, například jodidy alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin podle dřívějších názorů vyvolávaly inhibici a v důsledku toho deaktivaci katalyzátorů s obsahem iridia. Podle publikace Dokleva a Forster, Adv. Catalysts. 34, 81, 1986 a v literárních citacích, uváděných v této publikaci, zvláště Forster, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1979, s. 1639, mohou iontové jodidy snížit rychlost karbonylace methanolu v případě použití katalyzátoru na bázi iridia.

Použití solí rhodia a iridia jako katalyzátoru pro karbonylaci methanolu je popsáno v kanadském patentovém spisu 2120407 a v GB 2298200. Tyto publikace také uvádějí, že iontové jodidy jsou jedy pro katalyzátory na bázi iridia. Navrhuje se proto omezit množství těchto jodidů na 0 až 2 % hmotnostní. Ze zdrojů iontových jodidů se uvádějí kovy alkalických zemin a alkalické kovy jako promotory, látky, vznikající korozi kovů, běžných v reakčních systémech a fosfoniové nebo ternární amoniové ionty jako promotory.

V poslední době řada patentových spisů také uvádí, že je zapotřebí se vyvarovat použití jodidů alkalických kovů a kovů alkalických zemin v průběhu karbonylace, katalyzované iridiem. Z těchto publikací je možno uvést WO 98/22420, EP 846674 A1, EP 849248 A1 a EP 849251 A1. EP 849248 A1 uvádí, že za určitých okolností, při nichž je koncentrace vody v reaktoru na hranici nebo pod hranicí, na níž dochází k maximální rychlosti karbonylace, při určitých koncentracích vody, je možno přidat jodidy alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Považuje se za pravděpodobné, že za uvedených podmínek může být přítomnost jodidového iontu ve vysoké koncentraci škodlivá v případě, že se jako katalyzátor karbonylace užije výlučně iridium. Neuvádí se použití jodidů alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin při karbonylační reakci, katalyzované směsí rhodia a iridia, při níž mohou vzniknout jodidové ionty v kapalně reakční směsi.

Podle EP 752406 je vhodné snížit na co nejmenší míru kontaminaci reakční směsi ionty, odvozenými od koročních kovů, zvláště niklu, železa a chromu a také kontaminaci sloučeninami typu fosfinů a sloučeninami s obsahem dusíku a také ligandy, které mohou přímo v reakční směsi kvarternizovat vzhledem k tomu, že takové ionty je rovněž možno považovat za jedy pro katalytický systém na bázi solí iridia. K otravě katalyzátoru může dojít vznikem jodidů v kapalně reakční směsi, důsledkem je nepříznivý vliv na rychlost reakce.

Vynález si klade za úkol odstranit svrchu popsané technické obtíže a navrhnout způsob, jímž by bylo možno zvýšit rychlost karbonylace a současně udržet stálost katalyzátoru na bázi rhodia při omezení tvorby nečistot.

Podstata vynálezu

Vynález se týká způsobu výroby karboxylové kyseliny karboxylací alkylalkoholu a/nebo jeho reaktivního derivátu, to znamená alkylesteru nebo alkyletheru v přítomnosti homogenního katalyzátoru na bázi soli rhodia, stabilizátoru a pomocného promotoru pro katalyzátor na bázi iontového jodidu, v přítomnosti soli iridia a alkyl jodidu jako promotoru. Stabilizátor a pomocný promotor na bázi iontového jodidu může mít formu rozpustné soli alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin nebo kvartérní amoniové nebo fosfoniové soli, která vytvoří účinné množství jodidového iontu v reakčním roztoku. Stabilizátor a pomocný promotor je s výhodou rozpustný jodid alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin, zvláště jodid lithný. Stabilizátorem může být také rozpustný kvartérní amoniumjodid nebo fosfoniumjodid. Alkylhalogenidem je s výhodou methyljodid.

Podstata vynálezu tedy tvoří způsob karboxylace alkoholu, etheru nebo esteru na produkty typu karboxylové kyseliny, jejich anhydridů nebo může jít o současnou produkci karboxylové kyseliny a anhydridu. Podstata vynálezu zvláště tvoří způsob karboxylace methanolu na kyselinu octovou tak, že se nechá reagovat methanol s oxidem uhelnatým v kapalném reakčním prostředí, obsahujícím katalyzátor na bázi soli rhodia, stabilizátor a pomocný promotor na bázi iontového jodidu a sůl iridia, vodu, kyselinu octovou, methyljodid jako promotor a methylacetát, z výsledné reakční směsi se izoluje kyselina octová.

Způsob podle vynálezu se provádí tak, aby reakční prostředí v průběhu reakce obsahovalo méně než 14 % hmotnostních vody spolu s

- (a) solí, zajišťující účinné množství 2 až 20 % hmotnostních iontového jodidu v reakčním roztoku jako stabilizátoru a pomocného promotoru pro katalyzátor, ze skupiny solí alkalických kovů a kovů alkalických zemin a/nebo kvartérních solí dusíku nebo fosforu,
- (b) 5 až 30 % hmotnostních methyljodidu a
- (c) 0,5 až 30 % hmotnostních methylacetátu.

Iontový jodid jako stabilizátor a pomocný promotor může mít formu rozpustné soli alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin nebo může jít o kvartérní amoniovou nebo fosfoniovou sůl, která zajistí účinné množství jodidu v reakčním roztoku. Stabilizátorem a pomocným promotorem pro katalyzátor je s výhodou jodid lithný, acetát lithný nebo směs těchto látek. Katalytický systém může dále obsahovat jako pomocný promotor sůl přechodného kovu ze skupiny ruthenium, wolfram, osmium, nikl, kobalt, platina, palladium, mangan, titan, vanad, měď, hliník, cín a antimon.

Reakční směs může obsahovat vodík, obvykle přidávaný spolu s oxidem uhelnatým do karboxylačního reaktoru. Bylo prokázáno, že přítomnost vodíku zvyšuje rychlost reakce a snižuje tvorbu organických nečistot.

Výhodou způsobu podle vynálezu je vysoká rychlost karboxylace při přidání soli iridia do katalytického systému, obsahujícího sůl rhodia a sůl alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin a/nebo kvartérní amoniovou nebo fosfoniovou sůl za předpokladu, že se vytvoří účinné množství 2 až 20 % hmotnostních iontového jodidu v reakčním roztoku. Tato rychlost je vyšší než v případě, že se použije pouze sůl rhodia. Bylo prokázáno, že stabilizátor a pomocný promotor stabilizuje katalyzátor na bázi rhodia a iridia bez vysrážení v průběhu karboxylační reakce, mimo to dochází k přídatnému katalytickému účinku.

Další výhodou způsobu podle vynálezu je skutečnost, že se podstatně sníží produkce nečistot, například acetaldehydu a zvláště nenasyčených aldehydů, jako jsou krotonaldehyd a 2-ethyl-

krotonaldehyd v případě použití katalytického systému na bázi rhodia, iridia a jodidových iontů ve srovnání s reakcí, při níž se užije pouze katalytický systém na bázi rhodia a jodidové soli za jinak ekvivalentních podmínek. Uvedeným způsobem je tedy možno zvýšit kvalitu výsledného produktu a snížit nezbytnost dalšího čištění k odstranění vytvořených nečistot.

5 Vynález představuje zlepšení karbonylačního postupu, při němž se převádí alkohol, ester nebo ether na karboxylovou kyselinu a/nebo její anhydrid. V následujícím popisu bude popsána karbonylace methanolu na kyselinu octovou. Uvedená technologie je však aplikovatelná na karbonylaci vyšších homologů methanolu za vzniku kyselin, které jsou vyššími homology kyseliny octové. Až dosud užívaný postup pro karbonylaci methanolu spočívá v tom, že se nechá reagovat methanol s oxidem uhelnatým v kapalném reakčním prostředí, které obsahuje jako katalyzátor sůl rhodia a mimo to obsahuje vodu, kyselinu octovou, methyljodid jako promotor, methylacetát a iontový jodid jako stabilizátor a pomocný promotor, z výsledné reakční směsi se pak izoluje kyselina octová. Jak již bylo svrchu popsáno, při známé karbonylaci methanolu se jako katalyzátor užívá sůl iridia spolu s dalšími složkami, které se uvádějí ve spojení s rhodiem, podle známých postupů se však neuvádí výhodné působení jodidů. Při provádění způsobu podle vynálezu je katalyzátor tvořen rhodiem a iridiem a reakční prostředí mimo to obsahuje jodid alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin a/nebo kvartérní amoniumjodid nebo fosfonium jodid jako stabilizátor a pomocný promotor pro katalyzátor. Katalyzátor na bázi kovu může také zahrnovat jiné přechodné kovy. Karbonylační reakční systém může mimo to obsahovat vodík v přiváděném oxidu uhelnatém. Vodík v množství vyšším než 5 ppm spolu s iridiem nemá podstatnější vliv na vznik nenasycených látek. Tato skutečnost dovoluje použít molekulární vodík spolu s přiváděným oxidem uhelnatým nebo v reakčním prostředí. Pokud jde o produkci kyseliny propionové, je účinek vodíku podstatný. Z tohoto důvodu může být malý obsah vodíku v reakční směsi žádoucí z hlediska tvorby různých nečistot.

Katalyzátor na bázi kovu může být přidáván do kapalně reakční směsi pro karbonylační reakci v jakékoliv vhodné formě, která se v kapalném reakčním prostředí rozpouští nebo je možno ji na rozpustnou formu převést. Množství rhodia, přidávaného do reakčního prostředí, se obvykle pohybuje v rozmezí $100 \cdot 10^{-4}$ až $5000 \cdot 10^{-4}$ % (100 až 5000 ppm) a s výhodou v rozmezí $300 \cdot 10^{-4}$ % až $1000 \cdot 10^{-4}$ % (300 až 1000 ppm). Příklady katalyzátoru na bázi rhodia jsou odborníkům dobře známy a byly souhrnně popsány v US 3769329 (Paulik a další). Množství soli iridia, přidávané do reakčního prostředí, se obvykle pohybuje v rozmezí $100 \cdot 10^{-4}$ % až $5000 \cdot 10^{-4}$ % (100 až 5000 ppm) a s výhodou v rozmezí $200 \cdot 10^{-4}$ % až $2000 \cdot 10^{-4}$ % (200 až 2000 ppm). Příkladem vodných solí s obsahem iridia, které je možno přidávat do kapalně reakčního prostředí, mohou být acetát iridia, oxalát iridia, acetoacetát iridia, kovové iridium, IrCl_3 , IrI_3 , IrBr_3 , $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{IrBr}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Ir_2O_3 , $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO}_2\text{Br})_2]$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^- \text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2]^- \text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_4]^- \text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CH}_3)_3\text{I}_3(\text{CO})_2]^- \text{H}^+$ a $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, s výhodou se užijí komplexy iridia, jako acetáty, oxaláty a acetoacetáty, které jsou rozpustné v jedné nebo ve větším počtu složek karbonylační reakční směsi, například ve vodě, v alkoholu a/nebo karboxylové kyselině.

Do reakčního prostředí je možno přidávat další přechodné kovy. Může jít o soli ruthenia, wolframu, titanu, vanadu, mědi, hliníku, cínu a/nebo antimonu. Obvykle se množství těchto solí přechodných kovů pohybuje v rozmezí $100 \cdot 10^{-4}$ % až $4000 \cdot 10^{-4}$ % (100 až 4000 ppm).

Jako stabilizátor a pomocný promotor pro katalyzátor je možno užít jakoukoliv sůl alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin, například soli lithia, draslíku, hořčíku a vápníku za předpokladu, že sůl je dostatečně rozpustná v reakčním prostředí k tomu, aby vzniklo účinné množství rozpustného iontového jodidu pro požadovanou úroveň stabilizace a koncentrace promotoru pro katalyzátor. Vhodné jsou zvláště soli lithia, jako jodid lithný a acetát lithný, výhodný je zejména jodid lithný. Koncentrace jodidového iontu v reakční směsi se obecně pohybuje v rozmezí 2 až 20 % hmotnostních, s výhodou v rozmezí 10 až 20 % hmotnostních.

Koncentrace vody v reakčním prostředí se typicky pohybuje od nepatrného množství nad 50 ppm až do 14 % hmotnostních. Koncentrace vody je s výhodou 0,1 až 8 a zvláště 0,5 až 4 % hmotnostní. Koncentrace methylacetátu v reakční směsi se obvykle pohybuje v rozmezí 0,5 až 30, s výhodou 1 až 20 % hmotnostních. Koncentrace methyljodidu v reakční směsi je typicky v rozmezí 5 až 30 a s výhodou 5 až 15 % hmotnostních. Zbytek reakční směsi obvykle tvoří kyselina octová.

Parciální tlak oxidu uhelnatého v karbonylačním reaktoru je v typických příkladech v rozmezí 0,2 až 3 MPa, s výhodou 0,5 až 2 MPa. Vzhledem k tomu, že parciální tlak vyvíjejí také vedlejší produkty a páry obsažených tekutin, je celkový tlak v reaktoru v rozmezí 1,5 až 4,5 MPa při reakční teplotě přibližně 150 až 250 °C, výhodná teploty v reaktoru je 175 až 220 °C.

Oxid uhelnatý, přiváděný do karbonylačního reaktoru může obsahovat vodík. Běžně dodávaný oxid uhelnatý často obsahuje malé množství vodíku jako nečistotu a není tedy zapotřebí tuto nečistotu odstranit. Přidání iridia k systému rhodia a jodidového iontu podle vynálezu snižuje tvorbu vedlejších produktů typu aldehydů. Iridium je účinným katalyzátorem hydrogenace při provádění způsobu podle vynálezu, při němž vodík, vznikající z vodní páry, reakci posunuje nebo tímto způsobem působí vodík, přiváděný spolu s oxidem uhelnatým nebo vodík z obou uvedených zdrojů.

Jednou z výhod způsobu podle vynálezu je skutečnost, že je možno dosáhnout vyšší rychlosti karbonylační reakce v případě, že se přidá sůl iridia do katalytického systému, který obsahuje sůl rhodia a jodidový ion ve formě jodidu alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin nebo jako kvartérní amoniumjodid nebo fosfoniumjodid, tato rychlost je vyšší než rychlost, které je možno dosáhnout při použití soli rhodia bez použití uvedených stabilizátorů a pomocných promotorů. Další výhodou způsobu podle vynálezu je skutečnost, že přidáním soli iridia nebo soli iridia a soli ruthenia ke katalytickému systému, který obsahuje sůl rhodia a jodid alkalického kovu nebo kovu alkalických zemin nebo kvartérní amoniumjodid nebo fosfoniumjodid, je možno snížit produkci acetaldehydu a všech nečistot, od acetaldehydu odvozených, zvláště nenasyčených aldehydů, jako jsou krotonaldehyd a ethylkrotonaldehyd.

Typický reakční systém, který je možno použít k provádění způsobu podle vynálezu, může být (a) karbonylační reaktor s kapalnou fází, (b) kotel s možností rychlého zahřátí a (c) dělicí sloupec pro dělení methyljodidu a kyseliny octové. Karbonylačním reaktorem je typicky míchaný autokláv, v němž se obsah reagujícího kapalného systému udržuje automaticky na stálé úrovni. Do tohoto reaktoru se kontinuálně přivádí čerstvý methanol, dostatečné množství vody k udržení požadované koncentrace, recyklovaný katalyzátor ze spodní části kotle a recyklovaný methyljodid a methylacetát z horní části dělicího sloupce pro oddělení methyljodidu a kyseliny octové. Ke kondenzaci materiálu z horní části kotle je možno použít destilační přístroj. Zbytek z kotle se připraví zpět do reaktoru. Do karbonylačního reaktoru se kontinuálně přivádí a homogenně se v něm, disperguje oxid uhelnatý. Hlava reaktoru se proplachuje plynem k zábraně tvorby plyných vedlejších produktů a k udržení parciálního tlaku oxidu uhelnatého při daném celkovém tlaku v reaktoru. Teplota i tlak v reaktoru se udržují na stálých hodnotách známým způsobem.

Z karbonylačního reaktoru se odvádí surový kapalný produkt rychlostí, dostatečnou k udržení konstantního obsahu a tento produkt se přivádí do kotle mezi jeho horní a spodní části. Roztok katalyzátoru se oddělí od základního proudu, obsahujícího převážně kyselinu octovou, katalyzátor na bázi rhodia a jodidovou sůl spolu s malým množstvím methylacetátu, methyljodidu a vody, kondenzovaný produkt z horní části obsahuje převážně surový produkt, kyselinu octovou spolu s methyljodidem, methylacetátem a vodou. Část oxidu uhelnatého spolu s plynými vedlejšími produkty, jako jsou methan, vodík a oxid uhličitý, odchází horní částí zařízení.

Kyselina octová jako produkt se odvádí ze spodní části dělicího sloupce pro oddělení methyljodidu a kyseliny octové. Je také možno kyselinu odvádět jako vedlejší produkt v blízkosti spodní části, kyselina se pak čistí známým způsobem, které se již způsobu podle vynálezu netýkají. Z hor-

ní části dělicího sloupce se odvádí převážně methyljodid a methylacetát, tyto látky se přivádějí zpět do karbonylačního reaktoru.

5 Pokusy potvrdily, že iridium jako katalyzátor spolu s jodidovým iontem snižují reakční rychlost až na minimální rychlost, popřípadě až zastavení reakce. Zejména bylo prokázáno, že přibližně 10 % hmotnostních jodidu v přítomnosti iridia zcela zastavuje reaktivitu katalyzátoru. Avšak při přidání soli iridia je katalytickému systému s obsahem rhodia a jodidového iontu nedochází k očekávanému poklesu účinnosti iridia působením jodidového iontu, nýbrž dojde k významnému zvýšení účinnosti katalyzátoru. Toto zjištění, že přidání iridia k systému rhodia a jodidového iontu jako promotoru reakční rychlosti při karbonylaci methanolu je překvapující a zcela neočekávané. Rovněž je překvapující a neočekávané, že je možno pozorovat podstatné snížení tvorby nečistot typu aldehydů, to znamená acetaldehydu, krotonaldehydu a 2-ethylkrotonaldehydu.

15 Mimo to při použití vodíku v kombinaci s katalytickým systémem s obsahem rhodia, iridia a jodidového iontu, došlo ke zvýšení reakční rychlosti, přičemž množství nečistot zůstalo v podstatě beze změny ve srovnání nečistot zůstalo v podstatě beze změny ve srovnání s použitím katalytického systému s obsahem rhodia a jodidového iontu.

20 Použití dalšího přechodového kovu, například ruthenia, wolframu a podobně, jak již bylo svrchu popsáno, je rovněž výhodné. Bylo prokázáno, že při použití katalytického systému s obsahem rhodia, iridia a jodidového iontu, je možno dosáhnout zvýšené reakční rychlosti, přičemž nečistoty zůstávají na v podstatě stejné úrovni.

25 Praktické provedení vynálezu bude osvětleno následujícími příklady, které uvádějí výhodná provedení způsobu podle vynálezu. Je zřejmé, že uváděné parametry jednotlivých příkladů představují výhodný způsob, kterým je možno vynález uskutečnit. Na druhé straně by však bylo možno uskutečnit ještě řadu změn a variací specifických podmínek provedení, aniž by došlo k odchylkám od smyslu vynálezu. Je tedy zřejmé, že vynález nemůže být omezen na popsaná provedení.

30

Příklady provedení vynálezu

35 Příklad 1

Do autoklávu Hastalloy B s objemem 300 ml se vloží voda, ledová kyselina octová (Fisher ACS), bezvodý jodid lithný (Alfa), trijodid rhodia (Engelhard, 21,28 % rhodia), methylacetát (Aldrich) a methyljodid (Fisher). Hmotnostní poměr reakčních složek v autoklávu byl následující: voda 40 3 %, jodid lithný 0 nebo 10 % podle tabulky I, methylacetát 27 %, methyljodid 20 %, zbytek tvoří kyselina octová, údaje jsou uvedeny v % hmotnostních. Množství použitého rhodia je uvedeno v tabulce I. Iridium bylo přidáno také jako oxid iridia IrO_2 v množství, uvedeném v tabulce I. Po naplnění autoklávu všemi složkami byl autokláv uveden na tlak 0,35 MPa pomocí oxidu uhelnatého, který byl pak pomalu vypuštěn. Tento postup byl ještě 2krát opakován. Pak byl 45 autokláv uveden na 10 minut na tlak 2,8 MPa, tento tlak byl pomalu snížen na 1,9 MPa a pak byl jeho obsah zahříván. Po dosažení vnitřní teploty reaktoru 195 °C byl tlak upraven na 2,8 MPa přidáním oxidu uhelnatého z tlakové nádoby podle potřeby. Jakmile směs v reaktoru opět dosáhla teploty 195 °C, bylo zapnuto míchadlo při rychlosti 800 otáček/minutu. Tento okamžik byl označen jako čas 0 pro karbonylační reakci. Jako ukazatel rychlosti karbonylace byla použita míra 50 změny tlaku oxidu uhelnatého. Teplota 195 °C a tlak 2,8 MPa byly udržovány 30 minut. V následující tabulce I jsou uvedeny výsledky pro reakční rychlost, uváděné jako hodnota STY (objem oxidu uhelnatého v průběhu času), uváděnou hodnotou jsou moly oxidu uhelnatého/litr reakčního roztoku za hodinu, mol/l.h.

Výsledky, které jsou shrnuty v tabulce I, prokazují výhodnost katalytického systému s obsahem rhodia, iridia a jodidového iontu (B–C) ve srovnání s katalyzátorem na bázi rhodia a iridia bez jodidového iontu (A). Z téže tabulky je zřejmé, že po přidání $1000 \cdot 10^{-4} \%$ (1000 ppm) iridia ke katalyzátoru na bázi rhodia a jodidového iontu došlo k podstatnému zvýšení rychlosti karbonylace z 18 na 22 mol/l.h. Účinek iridia na katalytický systém rhodia a jodidového iontu je srovnán v řádcích B a F. Neúčinnost katalytického systému na bázi iridia a jodidového iontu při obsahu jodidového iontu 1 a 2 % hmotnostní ve srovnání s katalytickým systémem na bázi iridia bez jodidového iontu je prokázána v řádcích D a E ve srovnání s řádky G a H v tabulce I.

Tabulka I. Výsledky zkoušky v autoklávu

	Katalyzátor	LiI (% hmotn.)	Rh (ppm)	Ir (ppm)	STY (mol/l.h.)
A	Rh/I ⁻	10	600	0	18
B	Rh/I ⁻ /Ir	10	600	1000	22
C	Rh/Ir	0	600	1000	20
D	Ir/I ⁻	1	0	1000	3
E	Ir/I ⁻	2	0	1000	0
F	Ir/I ⁻	10	0	1000	0
G	Ir	0	0	1000	10
H	Ir	0	0	2333	24

Příklad 2

Ve svrchu popsaném reakčním systému byly kontinuálně prováděny reakce karbonylace methanolu, byl použit reaktor pro karbonylaci v kapalně fázi, za nímž byl zařazen chladič a za ním ještě sloupec pro oddělení methyljodidu od kyseliny octové. Složení reakčních složek pro každý z uvedených systémů je shrnuto v tabulce II. Výsledky jsou rovněž shrnuty v tabulce II a je z nich zřejmý vliv vodíku, iridia a ruthenia na katalyzátor, obsahující rhodium a jodidové ionty při karbonylaci methanolu. Jak je zřejmé z tabulky II, dochází v přítomnosti vodíku v přiváděném oxidu uhelnatém ke zvýšení rychlosti karbonylace v systému, který jako katalyzátor obsahuje rhodium a jodidové ionty, dochází však také ke zvýšení tvorby nečistot, zvláště acetaldehydu a nenasycených aldehydů, jako krotonaldehydu a 2-ethylkrotonaldehydu (K ve srovnání s L). Tato přítomnost vodíku v přiváděném oxidu uhelnatém je obvykle nevyhnutelná vzhledem k tomu, že běžně dodávané zdroje oxidu uhelnatého velmi často obsahují vodík jako nečistotu. Avšak při přidání iridia ke katalyzátoru s obsahem rhodia a jodidového iontu, dochází k podstatnému snížení tvorby acetaldehydu, krotonaldehydu i 2-krotonaldehydu i v případě, že je v přiváděném oxidu uhelnatém přítomen vodík (L ve srovnání s M). Výsledky kontinuálního provádění uvedené reakce prokazují, že při přidání iridia ke katalyzátoru na bázi rhodia a jodidových iontů dochází i v přítomnosti vodíku v přiváděném oxidu uhelnatém ke zvýšení rychlosti karbonylace z 20 na 23 mol/l.h. (K ve srovnání s M). Další zvýšení rychlosti až na 26 STY je možno dosáhnout přidáním ruthenia ke katalyzátoru na bázi rhodia, iridia a jodidového iontu (N). Při zvyšování množství iridia v systému z $830 \cdot 10^{-4} \%$ až $2060 \cdot 10^{-4} \%$ (830 až 2060 ppm) dochází ke zvýšení STY z 23 na 26 mol/L.h, aniž by přitom došlo ke zvýšení koncentrace acetaldehydu a nenasycených aldehydů (M ve srovnání s O). Další výhodou přidání iridia je katalytickému systému na bázi rhodia a jodidového iontu je podstatné zlepšení průběhu reakce ve smyslu nižší tvorby nečistot, zvláště nenasycených sloučenin. Při základní reakci s použitím katalyzátoru na bázi rhodia a jodidových iontů dochází ke tvorbě přibližně $10 \cdot 10^{-4} \%$ (10 ppm) nenasycených sloučenin. Při přidání iridia dochází k významnému snížení množství nenasycených látek (L ve srovnání s M). V případě, že se přidá ještě ruthenium ke katalytickému systému na bázi rhodia, iridia a jodidových iontů, dojde ke zvýšení STY z 23 na 26 mol/l.h, přičemž koncentrace acetaldehydu v reaktoru se mírně sníží z $530 \cdot 10^{-4} \%$ na $517 \cdot 10^{-4} \%$ (M ve srovnání s N), zatímco koncentrace kyseliny propionové ve výsledném produktu mírně stoupne z $230 \cdot 10^{-4} \%$ na $271 \cdot 10^{-4} \%$ (230 až 271 ppm).

Tabulka II. Výsledky kontinuálního postupu^{1,2,3}

	Rh/Li/Ir I	Rh/Li K	Rh/Li/H ₂ L	Rh/Ir/Li/H ₂ M	Rh/Ir/Li/Ru/H ₂ N	Rh/Ir/Li/H ₂ O
Čas celkem (h)	11	9	12	11	9	14
LiI (% hmotn.)	10	11	12	11	10	11
Rh (ppm)	570	650	634	650	680	703
Ir (ppm)	900	0	0	830	930	2 060
Ru (ppm)	0	0	0	0	650	0
H ₂ v CO (ppm)	0	0	1850	1786	1800	2060
Voda (% hmotn.)	3,1	3,0	2,0	3,0	2,3	2,8
MeI (% hmotn.)	11,2	12,0	11,3	12,8	11,7	11,0
MeOAc (% hmotn.)	3,0	3,1	3,1	2,8	3,0	2,8
Kyselina STY (mol/l.h)	22	20	21	23	26	26
Reaktor						
Acetaldehyd (ppm)	410	423	700	530	517	n.d.
Nenasycené látky (ppm)	0	2	10	0	0	n.d.
Výstup z chladiče						
Acetaldehyd (ppm)	n.d.	1500	2600	3000	2000	2650
Nenasycené látky (ppm)	n.d.	8	35	0	0	0
Produkt						
Nenasycené látky (ppm)	0	0	5	0	0	0
Kys. propionová (ppm)	160	75	150	230	271	220

5 ¹n.d. = nebylo stanoveno,

²reakční teplota byla 195 °C při tlaku 400 psig (2,76 MPa),

³nenasycené látky = krotonaldehyd + 2-ethylkrotonaldehyd.

10 1 ppm = 1.10⁻⁴ %

15

PATENTOVÉ NÁROKY

20 1. Způsob výroby kyseliny octové reakcí methanolů s přiváděným oxidem uhelnatým v kapalném reakčním prostředí, obsahujícím katalyzátor, tvořený solí rhodia a solí iridia a dále obsahující vodu, kyselinu octovou, methyljodid a methylacetát s následnou izolací kyseliny octové z výsledného reakčního produktu, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se v reakčním prostředí v průběhu reakce udržuje množství vody nižší než 14 % hmotnostních a mimo to se v reakčním prostředí udržuje (a) účinné množství jodidového iontu v rozmezí 2 až 20 % hmotnostních jako stabilizátoru a pomocného promotoru pro katalyzátor ze skupiny solí alkalických kovů a kovů alkalických zemin a/nebo kvartérních amoniumjodidů nebo fosfoniumjodidů, (b) 5 až 30 % hmotnostních methyljodidu a (c) 0,5 až 30 % hmotnostních methylacetátu.

30 2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se jako kovová sůl užije lithná sůl.

3. Způsob podle nároku 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se jako lithná sůl udržuje jodid lithný.

35 4. Způsob podle nároku 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že lithnou solí je octan lithný.

5. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se v reakčním prostředí udržuje koncentrace soli rhodia 100.10⁻⁴ % až 5000.10⁻⁴ % (100 až 5000 ppm) a koncentrace soli iridia 100.10⁻⁴ % až 5000.10⁻⁴ % (100 až 5000 ppm).

6. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že katalyzátor dále obsahuje sůl přechodného kovu ze skupiny solí ruthenia, wolframu, osmia, niklu, kobaltu, platiny, palladia, manganu, titanu, vanadu, mědi, hliníku, cínu a antimonu.
- 5 7. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že katalyzátor dále obsahuje sůl ruthenia.
8. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se v reakčním prostředí udržuje méně než 14 % hmotnostních vody, 2 až 20 % hmotnostních jodidového iontu ve formě jodidu lithného, 5 až 30 % hmotnostních methyljodidu a 0,5 až 30 % hmotnostních methylacetátu, přičemž zbytek je v podstatě tvořen kyselinou octovou.
- 10 9. Způsob podle nároku 8, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se v reakčním prostředí v průběhu reakce udržuje 0,1 až 8 % hmotnostních vody.
- 15 10. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že kovovou solí je jodid lithný a v průběhu reakce se v reakčním prostředí udržuje 5 až 15 % hmotnostních methyljodidu, 1 až 20 % hmotnostních methylacetátu, přičemž zbytek je v podstatě tvořen kyselinou octovou.
- 20 11. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se koncentrace jodidových iontů v reakčním prostředí pohybuje v rozmezí 10 až 20 % hmotnostních.
12. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že obsah vodíku v přiváděném oxidu uhelnatém je vyšší než $5 \cdot 10^{-4} \%$ (5 ppm).
- 25

30

Konec dokumentu
