



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 11 099 T2 2004.10.14**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 206 434 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 11 099.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/22133**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 954 018.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/014306**

(86) PCT-Anmeldetag: **11.08.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **01.03.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **22.05.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **26.05.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **14.10.2004**

(51) Int Cl.⁷: **C07C 51/12**

C07C 67/36, C07C 53/08, C07C 69/14

(30) Unionspriorität:

383124 25.08.1999 US

(73) Patentinhaber:

Eastman Chemical Co., Kingsport, Tenn., US

(74) Vertreter:

**WUESTHOFF & WUESTHOFF Patent- und
Rechtsanwälte, 81541 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(72) Erfinder:

**ZOELLER, Robert, Joseph, Kingsport, US;
SINGLETON, Hugh, Andy, Kingsport, US; TUSTIN,
Charles, Gerald, Kingsport, US; CARVER, Lee,
Donald, Church Hill, US**

(54) Bezeichnung: **DAMPFPHASENCARBONYLIERUNGSVERFAHREN UNTER VERWENDUNG VON AKTIVIERTEN
IRIDIUM-KATALYSATOREN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**HINTERGRUND DER ERFINDUNG****Gebiet der Erfindung**

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gasphasencarbonylierung von Alkylalkoholen, Ethern und Ester-Alkohol-Mischungen zur Herstellung von Estern und Carbonsäuren. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung die Carbonylierung von Methanol zur Herstellung von Essigsäure und Methylacetat. Die vorliegende Erfindung ist insbesondere auf ein Verfahren zur Herstellung von Essigsäure und Methylacetat durch in Kontaktbringen von gasförmigen Reaktanden mit einem Katalysator gerichtet. Der Katalysator umfasst eine wirksame Menge an Iridium und wenigstens einem zweiten Metall, das aus Metallen der Gruppe 4 des periodischen Systems der Elemente ausgewählt ist.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Seit vielen Jahren sind niedere Carbonsäuren und Ester wie Essigsäure und Methylacetat als industrielle Chemikalien bekannt. Essigsäure wird bei der Herstellung einer Vielzahl von Zwischen- und Endprodukten eingesetzt. Ein wichtiges Derivat ist beispielsweise Vinylacetat, das als Monomer oder Comonomer für eine Vielzahl von Polymeren verwendet werden kann. Essigsäure selbst wird als Lösungsmittel bei der Herstellung von Terephthalsäure eingesetzt, die in der Verpackungsindustrie weit verbreitet verwendet wird, und insbesondere bei der Herstellung von PET-Getränkeverpackungen.

[0003] Zahlreiche Forschungsaktivitäten haben sich mit der Verwendung von Metallkatalysatoren für die Carbonylierung von niederen Alkylalkoholen wie z. B. Methanol und Ethern in die entsprechenden Carbonsäuren und Estern, wie in den folgenden Gleichungen 1–3 dargestellt, befasst:



[0004] Die Carbonylierung von Methanol ist eine wohlbekannte Reaktion und wird üblicherweise in flüssiger Phase mit einem Katalysator durchgeführt. Ein ausführlicher Überblick über diese kommerziellen Verfahren und weitere Ansätze zum Erreichen der Bildung von Acetyl aus einer Ein-Kohlenstoffquelle (single carbon source) ist von Howard et al. in *Catalysis Today*, 18 (1993) 325–354 beschrieben worden. Im Allgemeinen wird die Flüssigphasencarbonylierungsreaktion für die Herstellung von Essigsäure unter Verwendung von Methanol durchgeführt, indem homogene Katalysatorsysteme verwendet werden, die ein Gruppe VIII Metall und Iod oder eine jodhaltige Verbindung wie z. B. Iodwasserstoff und/oder Methyljodid enthalten. Rhodium ist der üblichste Gruppe VIII Metallkatalysator und Methyljodid ist der üblichste Promotor. Diese Reaktionen werden in Gegenwart von Wasser durchgeführt, um die Ausfällung des Katalysators zu verhindern.

[0005] Das U.S. Patent 5,144,068 beschreibt den Einschluss von Lithium in das Katalysatorsystem, was die Verwendung von weniger Wasser in dem Rh-I homogenen Verfahren ermöglicht. Iridium ist ebenfalls ein aktiver Katalysator für Carbonylierungsreaktionen von Methanol, er führt jedoch üblicherweise zu niedrigeren Reaktionsgeschwindigkeiten als jene von Rhodium-Katalysatoren, wenn sie unter ansonsten ähnlichen Bedingungen verwendet werden.

[0006] Das U.S. Patent 5,510,524 offenbart, dass die Zugabe von Rhenium die Geschwindigkeit und die Stabilität von sowohl den Ir-I als auch den Rh-I homogenen Katalysatorsystemen verbessert.

[0007] Die europäische Patentanmeldung EP 0 752 406 A1 offenbart, dass Ruthenium, Osmium, Rhenium, Zink, Cadmium, Quecksilber, Gallium, Indium oder Wolfram die Geschwindigkeit und die Stabilität des Flüssigphasen-Ir-I-Katalysatorsystems verbessern. Im Allgemeinen liefern die homogenen Carbonylierungsverfahren, die zur Zeit zur Herstellung von Essigsäure eingesetzt werden, relativ hohe Produktionsgeschwindigkeiten und Selektivität. Jedoch eröffnen heterogene Katalysatoren die möglichen Vorteile einer einfacheren Produktabtrennung, niedrigerer Materialkosten für Anlagen, einfachere Recyclierung und sogar höhere Reaktionsgeschwindigkeiten.

[0008] Im U.S. Patent 3,689,533 offenbart Schultz die Verwendung eines geträgerten heterogenen Rhodiumkatalysators für die Carbonylierung von Alkoholen zur Bildung von Carbonsäuren in einer Gasphasenreaktion. Schultz offenbart ferner die Gegenwart eines Halogenidpromotors.

[0009] Im U.S. Patent 3,717,670 beschreibt Schultz einen ähnlichen geträgerten Rhodiumkatalysator in Kombination mit Promotoren, die aus den Gruppen IB, IIB, IVB, VB, VIB, VIII, Lanthanidelementen und Actinidelementen des periodischen Systems der Elemente ausgewählt sind.

[0010] Im U.S. Patent 5,488,143 beschreibt Uhm die Verwendung von Alkali-, Erdalkali- oder Übergangsmetallen als Promotoren für geträgertes Rhodium für die Halogenidunterstützte (halide-promoted) Gasphasencarbonylierungsreaktion von Methanol. Im U.S. Patent 5,258,549 offenbart Pimblett, dass die Kombination von Rhodium und Nickel auf einem Kohlenstoffträger aktiver ist als jedes Metall für sich.

[0011] Zusätzlich zu der Verwendung von Iridium als homogenen Alkoholcarbonylierungskatalysator beschreiben Paulik et al. im U.S. Patent 3,772,380 die Verwendung von Iridium auf einem inerten Träger als Katalysator in dem Halogen-unterstützten, heterogenen Carbonylierungsverfahren von Alkohol in der Gasphase.

[0012] Die europäischen Patentanmeldungen EP 0 120 631 A1 und EP 0 461 802 A2 beschreiben die Verwendung von speziellen Kohlenstoffen als Träger für "Single"-Übergangsmetallkomponentecarbonylierungskatalysatoren.

[0013] Die europäische Patentanmeldung EP 0 759 419 A1 betrifft ein Verfahren zur Carbonylierung von einem Alkohol und/oder einem reaktiven Derivat davon.

[0014] Die EP 0 759 419 A1 offenbart ein Carbonylierungsverfahren, das einen ersten Carbonylierungsreaktor umfasst, in dem ein Alkohol in der flüssigen Phase in Gegenwart eines homogenen Katalysatorsystems carbonyliert wird, und das übergeleitete Gas aus diesem ersten Reaktor wird anschließend mit zusätzlichem Alkohol gemischt und in einen zweiten Reaktor eingeführt, der einen geträgerten Katalysator enthält. Das homogene Katalysatorsystem, das in dem ersten Reaktor verwendet wird, umfasst eine Halogenkomponente und ein Gruppe VIII Metall, das aus Rhodium und Iridium ausgewählt ist. Wenn das Gruppe VIII Metall Iridium darstellt, kann das homogene Katalysatorsystem ferner gegebenenfalls einen Co-Promotor enthalten, der aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Ruthenium, Osmium, Rhenium, Cadmium, Quecksilber, Zink, Indium und Gallium besteht. Der geträgerte Katalysator, der in dem zweiten Reaktor verwendet wird, umfasst ein Gruppe VIII Metall, das aus der Gruppe bestehend aus Iridium, Rhodium und Nickel ausgewählt ist, und gegebenenfalls einen Metallpromotor, auf einem Kohlenstoffträger. Der optionale Metallpromotor kann Eisen, Nickel, Lithium und Kobalt sein. Die Bedingungen innerhalb der zweiten Carbonylierungsreaktorzone sind derart, dass in dem zweiten Reaktor gemischte gasförmige und flüssige Phasen vorliegen. Die Gegenwart einer Flüssigphasenkomponente in dem zweiten Reaktor führt unausweichlich zum Auswaschen (leaching) der aktiven Metalle von dem geträgerten Katalysator, was wiederum zu einer deutlichen Abnahme der Aktivität des Katalysators führt.

[0015] Aus der Fachliteratur sind mehrere Berichte über die Verwendung von rhodiumhaltigen Zeolithen als Gasphasencarbonylierungskatalysatoren von Alkoholen bei einem Bar Druck in Gegenwart von Halogenid-Promotoren bekannt. Die wichtigsten Referenzen über diese Art von Katalysator werden von Maneck et al. in *Catalysis Today*, 3 (1988), 421–429 vorgestellt. Gelin et al., in *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 60, Nr. 8, (1988) 1315–1320 stellen Beispiele über die Verwendung von Rhodium oder Iridium, in Zeolith enthalten, als Katalysatoren für die Gasphasencarbonylierung von Methanol in Gegenwart von Halogenid-Promotoren zur Verfügung. Krzywicki et al. beschreiben in *Journal of Molecular Catalysis*, 6 (1979) 431–440 die Verwendung von Silica, Aluminiumoxid, Silica-Aluminiumoxid und Titandioxid als Träger für Rhodium in der Halogenid-unterstützten Gasphasencarbonylierung von Methanol, jedoch sind diese Träger im Allgemeinen nicht so wirksam wie Kohlenstoff. Luft et al. beschreiben im U.S. Patent 4,776,987 und verwandten Offenbarungen die Verwendung von Chelatliganden, die chemisch an verschiedene Träger gebunden sind, als Mittel zum Binden von Gruppe VIII Metallen an einen heterogenen Katalysator für die Halogenid-unterstützte Gasphasencarbonylierung von Ethern oder Estern zu Carbonsäureanhydriden.

[0016] Evans et al. beschreiben im U.S. Patent 5,185,462 heterogene Katalysatoren für die Halogenid-unterstützte Gasphasencarbonylierung von Methanol auf der Basis von Edelmetallen, die an Stickstoff- oder Phosphorliganden, die an einen Oxidträger gebunden sind, verknüpft sind.

[0017] Panster et al. beschreiben im U.S. Patent 4,845,163 die Verwendung von rhodiumhaltigen Organopolysiloxan-Ammonium-Verbindungen als heterogene Katalysatoren für die Halogenid-unterstützte Flüssigpha-

sencarbonylierung von Alkoholen.

[0018] Drago et al. beschreiben im U.S. Patent 4,417,077 die Verwendung von Anionenaustauschharzen, die an anionische Formen eines "Single"-Übergangsmetalls gebunden sind, als Katalysatoren für eine Reihe von Carbonylierungsreaktionen einschließlich der Halogenid-unterstützten Carbonylierung von Methanol. Auch wenn geträgerte Liganden und Anionenaustauschharze für die Immobilisierung von Metallen in Flüssigphasencarbonylierungsreaktionen von einigem Nutzen sein können, weist die Verwendung von geträgerten Liganden und Anionenaustauschharzen in der Gasphasencarbonylierung von Alkoholen in der Regel keinen Vorteil auf gegenüber der Verwendung von Kohlenstoff als Träger für die aktive Metallkomponente.

[0019] Nickel auf Aktivkohle ist als heterogener Katalysator für die Halogenid-unterstützte Gasphasencarbonylierung von Methanol untersucht worden, und es wurden erhöhte Geschwindigkeiten beobachtet, wenn Wasserstoff zu der Materialmischung zugegeben wurde. Wichtige Referenzen über die Nickel-auf-Kohlenstoff-Katalysatorsysteme werden von Fujimoto et al. in Chemistry Letters (1987) 895–989 und in Journal of Catalysis, 133 (1992) 370–382 und den darin enthaltenen Verweisen bereitgestellt. Liu et al. berichten in Ind. Eng. Chem. Res, 33, (1994) 488–492, dass Zinn die Aktivität von dem Nickel-auf-Kohlenstoff-Katalysator verstärkt. Mueller et al. offenbaren im U.S. Patent 4,918,218 die Zugabe von Palladium und gegebenenfalls von Kupfer zu geträgerten Nickelkatalysatoren für die Halogenid-unterstützte Carbonylierung von Methanol. Im Allgemeinen sind die Reaktionsgeschwindigkeiten, die durch Katalysatoren auf Basis von Nickel bereitgestellt werden, niedriger als jene, die durch analoge Katalysatoren auf Basis von Rhodium bereitgestellt werden, wenn sie unter ähnlichen Bedingungen eingesetzt werden.

[0020] Über weitere "Single"-Metalle, die auf Kohlenstoff geträgert sind, wurde von Fujimoto et al. in Catalysis Letters, 2 (1989) 145–148 berichtet, dass sie eine begrenzte Aktivität in der Halogenid-unterstützten Gasphasencarbonylierung von Methanol aufweisen würden. Das aktivste dieser Metalle ist Sn. Nach Sn kommen in der Reihenfolge abnehmender Aktivität Pb, Mn, Mo, Cu, Cd, Cr, Re, V, Se, W, Ge und Ga. Keiner dieser weiteren "Single"-Metallkatalysatoren ist annähernd so aktiv wie jene auf der Basis von Rh, Ir, Ni oder dem Katalysator gemäß der vorliegenden Erfindung.

[0021] Über eine Reihe von festen Materialien ist berichtet worden, dass sie die Carbonylierung von Methanol ohne die Zugabe des Halogenid-Promotors katalysieren. Gates et al. beschreiben in Journal of Molecular Catalysis, 3 (1977/78), 1–9 einen Katalysator, der Rhodium enthält, das an ein Polymer-gebundenes polychloriertes Thiophenol gebunden ist, für die Flüssigphasencarbonylierung von Methanol. Current beschreibt in der europäischen Patentanmeldung EP 0 130 058 A1 die Verwendung von sulfiertem Nickel, das gegebenenfalls Molybdän enthält, als heterogenen Katalysator für die Umsetzung von Ethern, Wasserstoff und Kohlenmonoxid in die homologen Ester und Alkohole.

[0022] Smith et al. beschreiben in der europäischen Patentanmeldung EP 0 596 632 A1 die Verwendung von Mordenitzeolith, das Cu, Ni, Ir, Rh oder Co enthält, als Katalysatoren für die halogenidfreie Carbonylierung von Alkoholen. Feitler beschreibt im U.S. Patent 4,612,387 die Verwendung von bestimmten Zeolithen, die keine Übergangsmetalle enthalten, als Katalysatoren für die halogenidfreie Carbonylierung von Alkoholen und weiteren Verbindungen in der Gasphase.

[0023] Das U.S. Patent 5,218,140 von Wegman beschreibt ein Gasphasenverfahren zur Umsetzung von Alkoholen und Ethern zu Carbonsäuren und Estern durch die Carbonylierung von Alkoholen und Ethern mit Kohlenmonoxid in Gegenwart einer Metallionenausgetauschten Heteropolysäure, die auf einem inerten Träger geträgert ist. Der Katalysator, der in der Reaktion eingesetzt wird, enthält ein Polyoxometallat-Anion, in dem das Metall wenigstens eines einer Gruppe V(a) und VI(a) ist, und mit wenigstens einem Gruppe VIII Kation wie z. B. Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd oder Pt komplexiert ist, als Katalysatoren für die halogenidfreie Carbonylierung von Alkoholen und weiteren Verbindungen in der Gasphase. Die allgemeine Formel für eine bevorzugte Form der Heteropolysäure, die bei der Ausführung des Verfahrens eingesetzt wird, ist $M[Q_{12}PO_{40}]$, worin M für ein Gruppe VIII Metall oder eine Kombination von Gruppe VIII Metallen steht, Q für eines oder mehrere von Wolfram, Molybdän, Vanadium, Niobium, Chrom und Tantalum ist, P für Phosphor steht und O für Sauerstoff steht.

[0024] Einige Nachteile der Carbonylierungsverfahren aus dem Stand der Technik umfassen Katalysatorinstabilität, mangelnde Produktselektivität und in Flüssigphasenverfahren, die Notwendigkeit von großen und teuren Rückgewinnungsanlagen und Verfahren. Ferner werden in Flüssigphasensystemen zusätzliche Verfahrensschritte für die Abtrennung von Reaktionsprodukten von den Katalysatorlösungen, für die Katalysatorrückgewinnung und die Katalysatorrecycling in die Carbonylierungsreaktionszone benötigt. Ein weiterer Nachteil besteht darin, dass immer Handhabungsverluste des Katalysators auftreten.

[0025] Es besteht folglich ein Bedürfnis nach einem Carbonylierungsverfahren zum Herstellen von Carbonsäuren und deren Estern, in dem die Reaktanden und Produkte in der Gasphase gehalten werden. Desweiteren besteht ferner ein Bedürfnis für ein Carbonylierungsverfahren, in dem die Reaktion durch einen Festphasenkatalysator bewirkt wird.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0026] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Estern und Carbonsäuren aus niederen Alkylalkoholen mit 1–10 Kohlenstoffatomen, Ethern und Ester-Alkoholmischungen unter Verwendung einer Gasphasencarbonylierung (vaporphase carbonylation). Das Verfahren umfasst das in Kontaktbringen der Reaktanden, d. h. der niederen Alkylalkohole, Ether und Ester-Alkoholmischungen, mit einem heterogenen Katalysator. Der Katalysator umfasst Iridium und wenigstens ein zweites Metall, das aus Metallen der Gruppe IV des periodischen Systems der Elemente ausgewählt ist, deren jeweilige Salze und Mischungen davon. Das Iridiummetall und das wenigstens eine zweite Metall, ausgewählt aus Titan, Zirkonium, Hafnium, sind mit einem festen Trägermaterial assoziiert, das vorzugsweise gegenüber der Carbonylierungsreaktion inert ist.

[0027] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Estern und Carbonsäuren aus niederen Alkylalkoholen mit 1–10 Kohlenstoffatomen, Ethern und Ester-Alkoholmischungen unter Verwendung der Gasphasencarbonylierung. Insbesondere ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von Essigsäure, Methylacetat und Mischungen davon aus niederen Alkoholen mit 1–10 Kohlenstoffatomen und bevorzugt aus Methanol unter Verwendung von Gasphasencarbonylierung bereitzustellen.

[0028] Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens, in dem der Katalysator in fester Phase gehalten wird, um Handhabungsverluste des Katalysators zu reduzieren oder zu eliminieren.

[0029] Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Gasphasencarbonylierungsverfahrens zur Herstellung von Essigsäure und Methylacetat, das einen stabileren Katalysator verwendet und die Notwendigkeit der Katalysatorrückgewinnung und Katalysatorrecycling sowie der Lösungsmittelrecycling reduziert.

[0030] Diese und weitere Aufgaben und Vorteile der vorliegenden Erfindung ergeben sich für den Fachmann aus der beiliegenden ausführlichen Beschreibung.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0031] Gemäß einem Aspekt stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Estern und Carbonsäuren aus einem oder mehreren Reaktanden, die niedere Alkylalkohole mit 1–10 Kohlenstoffatomen, Ether, Ester und Ester-Alkoholmischungen umfassen, bereit, wobei das Verfahren das in Kontaktbringen einer gasförmigen Mischung umfassend die Reaktanden, Kohlenmonoxid und ein Halogen und/oder ein Halogenid mit einem geträgerten Katalysator in einer Carbonylierungszone eines Carbonylierungsreaktors und unter Gasphasenbedingungen (vapor-phase conditions) umfasst, worin der Katalysator Iridium und ein zweites Metall enthält, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Titan, Zirkonium, Hafnium, Metallen des periodischen Systems der Elemente, deren jeweilige Salze und Mischungen davon besteht, und worin das Iridium und das zweite Metall mit einem festen Katalysatorträgermaterial assoziiert sind.

[0032] In Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Carbonsäuren und Estern bereitgestellt und dieses umfasst die Reaktion einer Mischung von niederen Alkylalkoholen mit 1–10 Kohlenstoffatomen, Ethern und Ester-Alkoholmischungen, Kohlenmonoxid und einer halogenund/oder einer halogenidhaltigen Verbindung in Gegenwart eines festen geträgerten Katalysators und unter Gasphasencarbonylierungsbedingungen. Der feste geträgerte Katalysator enthält Iridium und wenigstens ein zweites Metall, das aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Titan-, Zirkonium-, Hafnium-Metallen des periodischen Systems der Elemente ausgewählt ist, deren jeweilige Salze und Mischungen davon, die mit einem festen Trägermaterial assoziiert sind. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform sieht das Verfahren die kontinuierliche Herstellung von Essigsäure, Methylacetat oder Mischungen davon vor, durch die Umsetzung von Methanol, Kohlenmonoxid und einem Halogenid, das aus Iodwasserstoff, Alkyl- und Aryliodiden mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen, die aus der Gruppe ausgewählt sind, die aus Methyljodid, Ethyljodid, 1-Iodpropan, 2-Iodbutan, 1-Iodbutan, Benzyljodid besteht, Bromwasserstoff, Methylbromid und Mischungen davon ausgewählt ist, in Gegenwart eines festen geträgerten Katalysators und unter Gasphasencarbonylierungsbedingungen.

[0033] Das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung wird in der Gasphase durchgeführt und wird folglich bei Temperaturen oberhalb des Taupunkts (dew point) der Produktmischung durchgeführt, d. h. der Temperatur, bei der die Kondensation auftritt. Da jedoch der Taupunkt eine komplexe Funktion der Verdünnung (insbesondere in Bezug auf nichtkondensierbare Gase wie nichtumgesetztes Kohlenmonoxid, Wasserstoff oder ein inertes Verdünnungsgas), der Produktzusammensetzung und des Drucks ist, kann das Verfahren dennoch über einen breiten Temperaturbereich durchgeführt werden, unter der Maßgabe, dass die Temperatur den Taupunkt des austretenden Produkts übersteigt. In der Praxis schreibt dies im Allgemeinen einen Temperaturbereich von 100° bis 500°C vor, wobei Temperaturen im Bereich von 100°C bis 325°C bevorzugt sind und eine Temperatur von 150°C bis 275°C besonders geeignet ist. Vorzugsweise eliminiert das Arbeiten in der Gasphase die Katalysatorauflösung, d. h. die Auswaschung von Metall von dem Katalysatorträger, die in den bekannten heterogenen Verfahren, welche in Gegenwart von flüssigen Verbindungen durchgeführt werden, auftritt.

[0034] Ähnlich wie bei der Temperatur wird der sinnvolle Druckbereich durch den Taupunkt der Produktmischung beschränkt. Unter der Voraussetzung, dass die Reaktion bei einer Temperatur durchgeführt wird, die ausreicht, um die Verflüssigung des Produktausflusses zu verhindern, kann ein breiter Druckbereich angewendet werden, z. B. Drücke im Bereich von etwa 10–10.000 kPa (0,1–100 Bar) absolut. Das Verfahren wird vorzugsweise bei einem Druck im Bereich von etwa 100–5000 kPa (1–50 Bar) absolut durchgeführt, besonders bevorzugt bei etwa 300–3000 kPa (3–30 Bar) absolut.

[0035] Geeignete Einsatzmaterialien (feed stocks) für die Carbonylierung umfassen niedere Alkylalkohole mit 1–10 Kohlenstoffatomen, Ether, Ester, und Ester-Alkoholmischungen, die unter Verwendung des Katalysators gemäß der vorliegenden Erfindung carbonyliert werden können. Nicht beschränkende Beispiele für Einsatzmaterialien umfassen Alkohole und Ether, in denen ein aliphatisches Kohlenstoffatom direkt an ein Sauerstoffatom von entweder einer alkoholischen Hydroxylgruppe in der Verbindung oder einem Ethersauerstoff in der Verbindung gebunden ist, und die ferner aromatische Gruppen umfassen können. Bevorzugt handelt es sich bei dem Einsatzmaterial um einen oder mehrere niedere Alkylalkohole mit 1–6 Kohlenstoffatomen, Alkanpolyole mit 2–6 Kohlenstoffatomen, Alkylalkylenpolyether mit 3–20 Kohlenstoffatomen und Alkoxyalkanolen mit 3–10 Kohlenstoffatomen. Der bevorzugteste Reaktand ist Methanol. Auch wenn Methanol das bevorzugte Einsatzmaterial zur Verwendung mit dem festen geträgerten Katalysator gemäß der vorliegenden Erfindung darstellt und üblicherweise als Methanol zugeführt wird, kann es auch in Form einer Mischung von Materialien eingesetzt werden, die Methanol generieren. Beispiele solcher Materialien umfassen (i) Methylacetat und Wasser und (ii) Dimethylether und Wasser. Während der Carbonylierung werden sowohl Methylacetat als auch Dimethylether im Reaktor gebildet und werden, außer wenn Methylacetat das gewünschte Produkt ist, mit Wasser in den Reaktor recycelt, wo sie zu Essigsäure umgesetzt werden. Folglich wird der Fachmann ferner anerkennen, dass es möglich ist, den Katalysator gemäß der vorliegenden Erfindung zur Herstellung einer Carbon säure aus einem Estereinsatzmaterial einzusetzen.

[0036] Die Gegenwart von Wasser in der gasförmigen Einsatzmischung ist nicht entscheidend, wenn Methanol verwendet wird, die Gegenwart von etwas Wasser ist wünschenswert, um die Bildung von Methylacetat und/oder Dimethylether zu unterdrücken. Sofern Methanol zur Erzeugung von Essigsäure eingesetzt wird, kann das Molverhältnis von Wasser zu Methanol von 0 : 1 bis 10 : 1 liegen, bevorzugt jedoch im Bereich von 0,01 : 1 bis 1 : 1. Wenn eine alternative Quelle für Methanol wie z. B. Methylacetat oder Dimethylether verwendet wird, wird im Allgemeinen die eingesetzte Wassermenge erhöht, um die Mole Wasser zu berücksichtigen, die für die Hydrolyse der Methanolalternative benötigt werden. Wenn folglich entweder Methylacetat oder Dimethylether eingesetzt wird, liegt das Molverhältnis von Wasser zu Ester oder Ether im Bereich von 1 : 1 bis 10 : 1, jedoch bevorzugt im Bereich von 1 : 1 bis 3 : 1. Bei der Herstellung von Essigsäure ist es offensichtlich, dass Mischungen von Methanol, Methylester und/oder Dimethylether gleichwertig sind, unter der Maßgabe, dass die geeignete Wassermenge zugegeben wird, um den Ether oder Ester zur Bereitstellung des Methanolreaktanden zu hydrolysieren.

[0037] Wenn das Gasphasencarbonylierungsverfahren durchgeführt wird, um Methylacetat herzustellen, sollte kein Wasser zugegeben werden und Dimethylether stellt das bevorzugte Einsatzmaterial dar. Bei Verwendung von Methanol als Einsatzmaterial bei der Herstellung für Methylacetat ist es ferner notwendig, Wasser zu entfernen. Jedoch liegt die Hauptanwendung des Katalysators gemäß der vorliegenden Erfindung in der Herstellung von Essigsäure.

[0038] Der feste geträgerte Katalysator weist eine wirksame Menge an Iridium auf, assoziiert mit einem festen Trägermaterial, und wenigstens ein zweites Metall, das aus der Gruppe gewählt ist, die aus Titan-, Zirkonium-, Hafnium-Metallen des periodischen Systems der Elemente, deren jeweilige Salze und Mischungen davon besteht.

[0039] Die Iridiumverbindung oder Iridiumform, die zur Herstellung des festen geträgerten Katalysators verwendet wird, ist im Allgemeinen nicht entscheidend, und der Katalysator kann aus irgendeiner Verbindung aus einer breiten Vielfalt von iridiumhaltigen Verbindungen ausgewählt werden. Das heißt, Iridiumverbindungen enthaltend Kombinationen von Halogenid, trivalentem Stickstoff, organischen Verbindungen von trivalentem Phosphor, Kohlenmonoxid, Wasserstoff und 2,4-Pentandion, entweder einzeln oder als Mischung. Solche Materialien sind kommerziell erhältlich und können bei der Herstellung der Katalysatoren, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden, eingesetzt werden. Zusätzlich können Iridiumoxide verwendet werden, wenn sie in dem geeigneten Medium gelöst werden. Bevorzugt ist Iridium ein Salz von einem seiner Chloride, wie z. B. Iridiumtrichlorid oder hydratisiertes -trichlorid, Hexachloriridat und irgendeins der verschiedenen Salze von Hexachloriridat (IV). Der Fachmann wird verstehen, dass die Verwendung der bevorzugten Iridiumkomplexe im Hinblick auf Kosten, Löslichkeit und Leistung vergleichbar sein sollte.

[0040] Auf ähnliche Art und Weise ist die Verbindung oder Form der zweiten Metallverbindung, die zur Herstellung des festen geträgerten Katalysators eingesetzt wird, nicht entscheidend. Der feste geträgerte Katalysator kann unter Verwendung einer breiten Vielfalt von Verbindungen hergestellt werden, die Titan, Zirkonium, Hafnium, deren jeweilige Salze und Mischungen davon enthalten. Beispielsweise Halogenide, Oxide, Sulfate, Nitrate, Cyclopentadien und 2,4-Pentandion der Metalle, entweder einzeln oder als Mischung. Diese Verbindungen sind kommerziell erhältlich und können bei der Herstellung der Katalysatoren, die in dem Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, verwendet werden. Die Oxide dieser Materialien können eingesetzt werden, wenn sie in dem geeigneten Medium gelöst werden. Vorzugsweise ist die Verbindung, die zur Bereitstellung des zweiten Metalls verwendet wird, eine wasserlösliche Form des Metalls bzw. der Metalle. Bevorzugte Quellen umfassen Oxide, Nitrate und deren Halogenide. Die bevorzugteste Quelle unter diesen Salzen sollte durch deren Löslichkeit, bevorzugt Wasserlöslichkeit, vorgeschrieben werden, die innerhalb dieser Liste von geeigneten zweiten Komponenten stark variieren kann. Salze der Oxide, Fluoride oder Chloride der zweiten Metalle sind im Allgemeinen kommerziell erhältlich und wasserlöslich, wobei die Ammoniumsalze der Komplexe in dieser Beziehung besonders geeignet sind. Ein bevorzugtes zweites Metall ist Zirkonium, dessen Salze und Mischungen davon. Aufgrund der Löslichkeit und der einfachen Anwendung sind Salze von Zirkonium und Hafnium für die Herstellung des Katalysators bevorzugt. Jedoch ist die Aktivität immer noch verbessert und die Kosten sind nicht notwendigerweise unerschwinglich, wenn das zweite Metall Titan, Salze von Titan und Mischungen davon darstellt.

[0041] Der feste Träger, der als Träger für das Iridium und wenigstens ein zweites Metall dient, besteht aus einem porösen Feststoff mit einer solchen Größe, dass er in Festbettreaktoren oder Fließbettreaktoren verwendet werden kann. Typische Trägermaterialien haben eine Größe von etwa 157,5 mesh pro cm (400 mesh per Inch) bis etwa 1,27 cm (1/2 inch). Bevorzugt ist der Träger Kohlenstoff, einschließlich Aktivkohle, mit einer hohen Oberfläche. Aktivkohle ist im Stand der Technik wohlbekannt und kann von Kohle oder Torf mit einer Dichte von etwa 0,03 Gramm/Kubikzentimeter (g/cm^3) bis etwa 2,25 g/cm^3 abgeleitet sein. Der Kohlenstoff kann eine Oberfläche von etwa 200 Quadratmeter/Gramm (m^2/g) bis etwa 1200 m^2/g aufweisen. Weitere feste Trägermaterialien können in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden, entweder einzeln oder als Mischung, und umfassen Bimsstein, Aluminiumoxid, Silica, Silica-Aluminiumoxid, Magnesia, Kieselgur, Bauxit, Titandioxid, Zirkoniumoxid, Tone, Magnesiumsilicat, Siliciumcarbid, Zeolithe und Keramiken. Die Form des festen Trägers ist nicht besonders wichtig und kann regelmäßig oder unregelmäßig sein und umfasst Extrudate, Stäbchen, Kügelchen, Bruchstücke und ähnliches, die innerhalb des Reaktors angeordnet sind.

[0042] Die Menge an Iridium und zweitem Metall auf dem Träger kann von 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-% variieren, wobei 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% jeder Komponente bevorzugt ist.

[0043] Die Herstellung des festen Trägerkatalysators wird durchgeführt, indem das Iridium und die zweite Metallkomponente bevorzugt in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst oder dispergiert werden. Das feste Trägermaterial wird anschließend mit den Lösungen, die das Iridium und zweite Metall enthalten, in Kontakt gebracht. Vorzugsweise sind das Iridium und das zweite Metall mit dem Trägermaterial als Ergebnis einer löslichen Imprägnierung des Iridiums und des zweiten Metalls assoziiert, was dazu führen kann, dass entweder ein Salz von dem Iridium und/oder Metall, ein Oxid von dem Iridium und/oder Metall oder ein freies Metall auf dem Träger abgelagert sind. Es können verschiedene Verfahren zum in Kontaktbringen des Trägermaterials mit dem Iridium und dem zweiten Metall verwendet werden. Beispielsweise kann eine iridiumhaltige Lösung mit einer Lösung des zweiten Metalls vor dem Imprägnieren des Trägermaterials vermischt werden. Alternativ dazu können die jeweiligen Lösungen unabhängig voneinander auf dem Trägermaterial imprägniert oder mit diesem assoziiert werden, vor dem Imprägnieren des Trägermaterials mit der zweiten Lösung. Beispielsweise kann die zweite Metallkomponente auf einem zuvor hergestellten Katalysatorträger aufgetragen werden, auf

dem die Iridiumkomponente bereits eingeführt worden war. In dieser alternativen Ausführungsform wird der Träger bevorzugt vor dem in Kontaktbringen mit der zweiten Lösung getrocknet. Auf ähnliche Art und Weise können das Iridium und das oder die zweiten Metalle mit dem Trägermaterial in einer Vielzahl von Formen assoziiert werden. Beispielsweise können Aufschlämmungen des Iridiums und des wenigstens einen zweiten Metalls über das Trägermaterial gegossen werden. Alternativ dazu kann das Trägermaterial in Überschusslösungen der aktiven Komponenten eingetaucht werden, wobei der Überschuss anschließend durch Verwendung von dem Fachmann bekannten Techniken entfernt werden kann. Das Lösungsmittel oder die Flüssigkeit wird verdampft, d. h. der feste Träger wird derart getrocknet, dass wenigstens ein Teil des Iridiums und des zweiten Metalls mit dem festen Träger assoziiert ist. Die Trocknungstemperaturen können im Bereich von 100°C bis 600°C liegen. Für den Fachmann ist es selbstverständlich, dass die Trocknungsdauer von der Temperatur, der Feuchtigkeit und dem Lösungsmittel abhängt. Im Allgemeinen erfordern niedrigere Temperaturen längere Erwärmungsdauern, um das Lösungsmittel wirksam von dem festen Träger zu verdampfen.

[0044] Die Flüssigkeit, die verwendet wird, um das Iridium und das zweite Metall in Form einer Lösung, einer Dispersion oder einer Suspension bereitzustellen, ist eine Flüssigkeit mit einem niedrigen Siedepunkt, d. h. einem hohen Dampfdruck bei einer Temperatur von 10°C bis 140°C. Beispiele für geeignete Lösungsmittel umfassen Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Aceton, Methanol, Ethanol, Isopropanol, Isobutanol, Pentan, Hexan, Cyclohexan, Heptan, Toluol, Pyridin, Diethylamin, Acetaldehyd, Essigsäure, Tetrahydrofuran und bevorzugt Wasser.

[0045] Bei der Ausführung der vorliegenden Erfindung werden eine gasförmige Mischung mit niederen Alkalkoholen mit 1–10 Kohlenstoffatomen, Estern, Ethern und weiteren Derivaten des gewünschten Alkoholeinsatzmaterials, Kohlenstoffmonoxid und ein Halogenid in einen Carbonylierungsreaktor in einem gasförmigen Zustand eingeführt und mit dem vorstehend beschriebenen Katalysator aus geträgertem Iridium und zweitem Metall in Kontakt gebracht. Die Bezeichnung "Halogenid" wird generisch und austauschbar mit "Halogen", "Halogenid" oder "halogenidhaltige Verbindung" verwendet und umfasst sowohl die Singular- als auch die Pluralformen davon. Der Halogenidpromotor kann im Schritt der Katalysatorherstellung oder vorzugsweise in den Carbonylierungsreaktor mit den Reaktanden eingeführt werden. Als Ergebnis des in Kontaktbringens der aktiven Metallkomponenten mit dem Halogenidpromotor können die ultimativen aktiven Spezies von dem Iridium und dem zweiten Metall als eine oder mehrere Koordinationsverbindungen oder einem Halogenid davon vorliegen. Der Reaktor wird unter Carbonylierungsbedingungen im Hinblick auf die Temperatur und den Druck gehalten, so dass die Reaktanden in einem gasförmigen Zustand bleiben. Das Verfahren kann durchgeführt werden, um hohe Anteile der Carbonsäure oder des Esters der Carbonsäure herzustellen. Wenn Essigsäure das bevorzugte Produkt darstellt, kann das Einsatzmaterial aus Methylalkohol, Dimethylether, Methylacetat, einem Methylhalogenid oder irgendeiner Mischung davon bestehen. Wenn es erwünscht ist, den Anteil der hergestellten Säure zu erhöhen, kann der Ester zusammen mit Wasser in den Reaktor recycelt werden oder mit Wasser in einen separaten Reaktor eingeführt werden, um die Säure in einer separaten Zone herzustellen.

[0046] Das Kohlenmonoxid kann ein gereinigtes Kohlenmonoxid darstellen oder weitere Gase umfassen. Das Kohlenmonoxid muss keine hohe Reinheit aufweisen und kann von 1 Vol.-% bis 99 Vol.-% Kohlenmonoxid enthalten, und bevorzugt von 70 Vol.-% bis 99 Vol.-% Kohlenmonoxid. Der Rest der gasförmigen Mischung kann Gase wie Stickstoff, Wasserstoff, Kohlendioxid, Wasser und paraffinische Kohlenwasserstoffe mit 1–4 Kohlenstoffatomen umfassen. Auch wenn Wasserstoff nicht Teil der Reaktionsstöchiometrie ist, kann Wasserstoff zum Erhalt der optimalen Katalysatoraktivität geeignet sein. Das bevorzugte Verhältnis von Kohlenmonoxid zu Wasserstoff liegt im Allgemeinen im Bereich von 99 : 1 bis 2 : 1, jedoch sind Bereiche mit noch höheren Wasserstoffniveaus aller Wahrscheinlichkeit nach ebenfalls geeignet.

[0047] Die Halogenidkomponente der Einsatzmaterialien umfasst ein oder mehrere von Chlor, Brom und/oder Iod und bevorzugt umfasst sie Brom und/oder Iod, die unter den Gasphasencarbonylierungsbedingungen im Hinblick auf die Temperatur und den Druck gasförmig sind. Geeignete Halogenide umfassen Wasserstoffhalogenide wie z. B. Iodwasserstoff und gasförmige Iodwasserstoffsäure, Alkyl- und Arylhalogenide mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen wie z. B. Methyljodid, Ethyljodid, 1-Iodpropan, 2-Iodbutan, 1-Iodbutan, Methylbromid, Ethylbromid und Benzyljodid. Vorzugsweise ist das Halogenid ein Wasserstoffhalogenid oder ein Alkylhalogenid mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen. Nicht beschränkende Beispiele von bevorzugten Halogeniden sind Iodwasserstoff, Methylbromid und Methyljodid. Das Halogenid kann auch ein molekulares Halogen sein wie z. B. I₂, Br₂ oder Cl₂.

[0048] Die Halogenidmenge, die für eine effektive Carbonylierung vorliegt, liegt im Bereich von einem Molverhältnis von 1 : 1 bis 10.000 : 1, von Methanol oder Methanoläquivalenten zu Halogenid, wobei der bevorzugte Bereich von 5 : 1 bis 1000 : 1 liegt.

[0049] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann der Gasphasencarbonylierungskatalysator gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden, um Essigsäure, Methylacetat oder eine Mischung davon herzustellen. Dieses Verfahren umfasst die Schritte des in Kontaktbringens einer gasförmigen Mischung umfassend Methanol und Kohlenmonoxid mit dem Iridium/zweiten Metall-Katalysator, wie er vorstehend beschrieben worden ist, in einer Carbonylierungszone und Rückgewinnen eines gasförmigen Produkts aus der Carbonylierungszone.

[0050] Die vorliegende Erfindung wird durch die im Folgenden angegebenen spezifischen Beispiele ausführlich dargestellt. Diese Beispiele sind selbstverständlich illustrative Ausführungsformen und sind nicht als Beschränkung der Erfindung zu verstehen, sondern im Gegenteil innerhalb des Schutzbereichs und des Inhalts der beigefügten Ansprüche breit auszulegen.

[0051] In den folgenden Beispielen sind alle Katalysatoren auf ähnliche Art und Weise hergestellt worden und werden unter ähnlichen Bedingungen eingesetzt, sofern nicht etwas anderes angegeben ist.

Katalysator 1

[0052] Ein Katalysator in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung, der Zirkonium und Iridium enthält, wurde wie folgt hergestellt:

Zirkonylchlorid-Octahydrat (0,376 Gram, 1,16 mmol) wurde in 30 ml destilliertem Wasser bei Raumtemperatur gelöst. Die Lösung wurde anschließend zu 20 g 12 × 40 mesh Aktivkohle-Kügelchen zugegeben, die von CALGON erhalten worden waren und eine BET Oberfläche in Überschuss von 800 m²/g aufwiesen. Die Mischung wurde in einer Verdampfungsschale unter Verwendung eines Dampfbads erwärmt und kontinuierlich gerührt, bis die Kügelchen freifließend wurden. Die freifließenden Kügelchen wurden in ein Quarzrohr eingeführt, das 106 Zentimeter (cm) lang war und einen Außendurchmesser von etwa 25 Millimeter (mm) aufwies. Das gefüllte Quarzrohr, das die Mischung enthielt, wurde in einen Dreielemente-Elektrohröfen (threeelement electric tube furnace) eingeführt, so dass die Mischung ungefähr im Zentrum der 61 cm langen Heizzone des Ofens angeordnet war. Stickstoff wurde kontinuierlich mit einer Rate von 100 Standard-Kubikzentimeter pro Minute durch das Katalysatorbett geführt, während das gefüllte Rohr von Raumtemperatur auf 300°C über einen Zeitraum von 2 Stunden erhitzt wurde, für 2 Stunden bei 300°C gehalten wurde, und anschließend ließ man es auf Raumtemperatur abkühlen. Dieses Zirkonium auf Aktivkohle wurde aus dem Quarzrohr entfernt und in nachfolgenden Schritten eingesetzt.

[0053] Iridium-(III)-Chloridhydrat (0,412 g, 1,16 mmol) wurde in 30 ml destilliertem Wasser gelöst und die Lösung wurde anschließend zu dem Zirkonium auf Aktivkohlekügelchen (vorstehend beschrieben) in einer Verdampfungsschale zugegeben. Die Mischung wurde unter Verwendung eines Dampfbads erhitzt und kontinuierlich gerührt, bis sie freifließend wurde. Die freifließenden Kügelchen wurden in ein Quarzrohr eingeführt, das eine Länge von 106 Zentimeter (cm) und einen Außendurchmesser von etwa 25 Millimeter (mm) aufwies. Das gefüllte Quarzrohr, das die Mischung enthielt, wurde in einen Dreielemente-Elektrohröfen eingeführt, so dass die Mischung ungefähr in der Mitte der 61 cm langen Heizzone des Ofens angeordnet war. Stickstoff wurde kontinuierlich mit einer Fließgeschwindigkeit von 100 Standard-Kubikzentimeter pro Minute durch das Katalysatorbett geführt, und das Rohr wurde von Raumtemperatur auf 300°C über einen Zeitraum von 2 Stunden erhitzt, bei 300°C für 2 Stunden gehalten und anschließend ließ man es auf Raumtemperatur abkühlen. Der Katalysator enthielt 0,53% Zr, 1,12% Ir und wies eine Dichte von 0,57 g/mL auf.

VERGLEICHSKATALYSATOR A

[0054] Für den Vergleichskatalysator A wurde Iridium auf einem Aktivkohleträger wie folgt hergestellt:

Iridium-(III)-Chloridhydrat (0,418 Gram, 1,17 mmol) wurde in 30 ml destilliertem Wasser gelöst. Die Lösung wurde anschließend zu 20 g 12 × 40 mesh Aktivkohle-Kügelchen zugegeben, die von CALGON erhalten worden waren und eine BET Oberfläche in Überschuss von 800 m²/g aufwiesen. Die Mischung wurde in einer Verdampfungsschale unter Verwendung eines Dampfbads erwärmt und kontinuierlich gerührt, bis die Kügelchen freifließend wurden. Die freifließenden Kügelchen wurden in ein Quarzrohr eingeführt, das 106 Zentimeter (cm) lang war und einen Außendurchmesser von etwa 25 Millimeter (mm) aufwies. Das gefüllte Quarzrohr, das die Mischung enthielt, wurde in einen Dreielemente-Elektrohröfen eingeführt, so dass die Mischung ungefähr im Zentrum der 61 cm langen Heizzone des Ofens angeordnet war. Stickstoff wurde kontinuierlich mit einer Rate von 100 Standard-Kubikzentimeter pro Minute durch das Katalysatorbett geführt und das Rohr wurde von Raumtemperatur auf 300°C über einen Zeitraum von 2 Stunden erhitzt, für 2 Stunden bei 300°C gehalten und anschließend ließ man es auf Raumtemperatur abkühlen. Der Vergleichskatalysator A enthielt 1,10% Ir und hatte eine Dicke von 0,57 g pro mL.

VERGLEICHSKATALYSATOR B

[0055] Für den Vergleichskatalysator B wurde Zirkonium auf einem Aktivkohleträger wie folgt hergestellt: Das Verfahren zur Herstellung des Vergleichskatalysators A wurde wiederholt, außer dass Zirkonylchloridoctahydrat (0,376 g, 1,16 mmol) statt Iridium-(III)-Chloridhydrat verwendet wurde. Die Auflösung von Zirkonylchloridoctahydrat wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Der Vergleichskatalysator B enthielt 0,53% Zr und hatte eine Dichte von 0,57 g/mL.

KATALYSATOR 2

[0056] Es wurde ein zweiter Katalysator in Übereinstimmung mit der vorliegenden Erfindung, der Hafnium und Iridium enthielt, wie folgt hergestellt:

Die Herstellung, die im Katalysator Beispiel 1 angewendet wurde, wurde wiederholt, außer dass Hafniumoxychloridhydrat (0,309 Gram, 1,16 mmol) statt Zirkonylchloridoctahydrat verwendet wurde. Die Auflösung von Hafniumoxychloridhydrat wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Der Katalysator 2 enthielt 1,04% Hf, 1,12% Ir und hatte eine Dichte von 0,57 g/mL.

VERGLEICHSKATALYSATOR C

[0057] Für den Vergleichskatalysator C wurde Hafnium auf einem Aktivkohleträger wie folgt hergestellt:

Das Verfahren zur Herstellung des Vergleichskatalysators A wurde wiederholt, außer dass Hafniumoxychloridhydrat (0,309 Gram, 1,16 mmol) statt Iridium-(III)-Chlorhydrat verwendet wurde. Die Auflösung von Hafniumoxychloridhydrat wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Der Vergleichskatalysator C enthielt 1,04% Hf und hatte eine Dichte von 0,57 g/mL.

CARBONYLIERUNG VON METHANOL

[0058] Das Reaktorsystem bestand aus einem 800 – 950 mm (31,5 und 37 Inch) Bereich einer Rohrleitung mit einem Durchmesser von 6,35 mm (1/4 Inch), hergestellt aus Hastelloy-Legierung. Der obere Teil des Rohrs stellte die Vorwärme- und Reaktionszonen (Carbonylierung) dar, die durch Einführen eines Quarzwolle-Bauschs 410 mm vom oberen Ende des Reaktors zusammengebaut wurden, um als Träger für den Katalysator zu dienen, sequentiell gefolgt von (1) einem 0,7 Gramm Bett von feinen Quarzchips (840 microns), (2) 0,5 Gramm von einem der in den vorstehenden Beispielen beschriebenen Katalysatoren, und (3) weiteren 6 Gramm von feinen Quarzchips. Das obere Ende des Rohrs wurde mit einem Einlassverteiler verbunden, zur Einführung von flüssigen und gasförmigen Einsatzmaterialien.

[0059] Die 6 Gramm feine Quarzchips dienten als eine Wärmeaustauschoberfläche, um die flüssigen Einsatzmaterialien zu verdampfen. Es wurde darauf geachtet, dass keine flüssigen Einsatzmaterialien das Katalysatorbett zu irgendeiner Zeit berührten, einschließlich dem Zusammenbau, dem Start, der Durchführung und dem Abbruch. Die übrige untere Länge des Rohrs (Produktrückgewinnungsabschnitt) bestand aus einem Vortex-Kühler, der hinsichtlich der Länge in Abhängigkeit der Originallänge des eingesetzten Rohrs variierte und der während der Durchführung bei ungefähr 0 – 5°C gehalten wurde.

[0060] Die Gase wurden mittels Brooks-Durchflussreglern eingeführt und die Flüssigkeiten wurden mit einer Hochleistungsflüssigchromatographiepumpe eingeführt. Die gasförmigen Produkte, die die Reaktionszone verließen, wurden unter Verwendung eines Vortex-Kühlers, der bei 0–5°C arbeitete, kondensiert. Das Produktreservoir war ein Tank, der abwärts von dem Reaktorsystem angeordnet war. Der Druck wurde gehalten, indem ein Tescom 44-2300 Steuergerät an der Auslassseite des Reaktorsystems verwendet wurde, und die Temperatur des Reaktionsabschnitts wurde beibehalten, indem ein Heizband an der Außenseite des Reaktorsystems eingesetzt wurde.

[0061] Das Einführen von Wasserstoff und Kohlenmonoxid in den Reaktor wurde begonnen, während der Reaktor bei einer Temperatur von 240°C und einem Druck 17,2 bar (250 psia) gehalten wurde. Die Durchflussgeschwindigkeit von Wasserstoff wurde bei 25 Standard-Kubikzentimeter pro Minute (cc/min) eingestellt und die Kohlenmonoxid-Durchflussrate wurde auf 100 cc/min eingestellt. Der Reaktionsabschnitt wurde unter diesen Bedingungen für eine Stunde oder bis die Temperatur und der Druck stabilisiert waren, gehalten (je nachdem, was länger dauerte). Die Hochdruckflüssigchromatographiepumpe wurde anschließend gestartet, wobei eine Mischung bestehend aus 70 Gew.-% Methanol und 30 Gew.-% Methyljodid mit einer Geschwindigkeit von 12 mL/min eingeführt wurde (die Lösung hatte eine Dichte von 1 g/mL). Proben des flüssigen Produkts wurden gesammelt und periodisch analysiert, unter Verwendung von gaschromatographischen Techniken.

CARBONYLIERUNGSBEISPIELE

[0062] Die Zusammensetzung und das Gewicht der periodisch entnommenen Proben während dem vorstehend beschriebenen Verfahren, in dem der Katalysator 1 eingesetzt wurde, sind in der Tabelle 1 dargestellt, wobei "Zeit" die Gesamtzeit des Verfahrens (in Stunden) der Carbonylierung darstellt, beginnend von dem Einführen von Methanol bis zu dem Zeitpunkt, zu dem eine besondere Probe entnommen wurde. Die Werte, die im Folgenden angegeben sind, für "MeI" (Methyliodid), "MeOAc" (Methylacetat), "MeOH" (Methanol) und "HOAc" (Essigsäure) sind Gewichtsprozente jeder dieser Verbindungen, die in der Probe vorliegen. Das Gewicht jeder dieser Proben ist in Gramm angegeben.

Tabelle 1

Proben-Nummer	Abgelaufene Zeit (hr)	MeI (Gew.-%)	MeOAc (Gew.-%)	MeOH (Gew.-%)	HOAc (Gew.-%)	Proben-gewicht (g)
1	3.00	15.71	33.71	3.57	28.27	37.1
2	7.00	15.75	38.83	3.85	34.46	49.3
3	10.00	n.d.	4.26	1.53	50.4	37.1
4	15.00	14.04	33.92	3.72	29.73	63.2
5	17.00	17.05	32.13	2.78	30.54	25.6
6	23.00	17.12	31.32	2.54	29.97	73.1
7	27.00	19.13	32.7	2.98	30.67	48.9
8	31.00	18.69	31.64	2.35	33.45	47.9
9	34.00	18.58	31.58	2.53	33.35	37.8
10	39.00	18.96	31.88	2.15	33.63	62.1
11	41.00	18.06	31.43	2.23	33.02	25.6
12	47.00	18.11	30.09	1.78	34.94	71.9
13	51.00	17.94	30.21	1.76	35.71	48.9
14	55.00	17.72	30.34	2.17	35.73	49.1
15	58.00	18.45	30.35	2.2	34.88	37.2
16	63.00	19.32	30.24	1.9	35.17	61.9
17	65.00	18.32	30.83	1.64	35.32	24.9
18	71.00	17.9	31.37	1.91	36.03	73.5

[0063] Die Geschwindigkeit der Acetylproduktion auf der Basis des vorhergehenden Experiments, in dem der Katalysator 1 eingesetzt wurde, ist in der Tabelle 2 angegeben. Die Proben-Nummern und Zeitangaben entsprechen jenen der Tabelle 1. "Hergestelltes Acetyl" entspricht der Menge, in mmol, von Methylacetat und Essigsäure, die während jedem Zeitabschnitt hergestellt worden ist. Das hergestellte Acetyl wird aus der folgenden Formel berechnet:

Hergestelltes Acetyl = Probengewicht (Gramm) \times 10 \times ((Gew.-% MeOAc/74) + (Gew.-% AcOH/60)).

[0064] "Produktionsgeschwindigkeit" (production rate) steht für Anzahl Mol hergestelltes Acetyl pro Liter Katalysatorvolumen pro Stunde während jedem Zeitabschnitt (Time Increment), d. h. die Zeit der Durchführung zwischen Proben. Die Formel zum Bestimmen der Anzahl Mol von hergestelltem Acetyl pro Liter Katalysatorvolumen pro Stunde (Raum-Zeitausbeute) wird wie folgt bestimmt:

((Dichte des Katalysators (g/ml) \times (hergestelltes Acetyl))

((Gramm verwendeter Katalysator) \times (Zeitabschnitt))

Tabelle 2

Proben-Nr.	Hergestelltes Acetyl (mmol)	Geschwindigkeit (mol/L-h)
1	344	131
2	542	154
3	333	127
4	603	137
5	241	138
6	675	128
7	466	133
8	472	134
9	371	141
10	616	140
11	250	142
12	711	135
13	491	140
14	494	141
15	369	140
16	616	140
17	250	143
18	753	143

[0065] Während des Versuchs über 71 Stunden produzierte der Katalysator 8,60 Mol Acetyl. Dies stellt eine Geschwindigkeit von 242 Mol Acetyl pro Kilogramm Katalysator pro Stunde (Acetyl/kg_{cat}-h) oder, dargestellt als Raum-Zeitausbeute, 138 Mol Acetyl/L_{cat}-h dar.

CARBONYLIERUNG UNTER VERWENDUNG VON KATALYSATOR 2 UND DEN VERGLEICHSKATALYSATOREN A-C

[0066] Der Katalysator 2 und die Vergleichsbeispielskatalysatoren A-C wurden bei der Carbonylierung von Methanol eingesetzt, wobei das gleiche Verfahren und die gleichen Parameter wie vorstehend beschrieben angewendet wurden. Die Produktionsgeschwindigkeit, ausgedrückt als Anzahl Mol hergestelltes Acetyl pro Kilogramm Katalysator pro Stunde und Anzahl Mol pro Liter Katalysatorvolumen pro Stunde, ist für jeden dieser Katalysatoren in der Tabelle 3 im Folgenden dargestellt.

Tabelle 3

Carbonylierungsbeispiel	Katalysator	Produktionsgeschwindigkeit	
		Mole/kg _{cat} -h	Mole/L _{cat} -h
1	1	242	138
CE-1	A	93	53
CE-2	B	12	7
2	2	212	121
CE-3	C	25	14

[0067] Wie aus der Tabelle 3 zu entnehmen ist, produziert ein Carbonylierungskatalysator mit Iridium und wenigstens einem Metall aus der Gruppe IV (Ti, Zr, Hf) überragenderweise und recht überraschend sehr hohe Acetylproduktionsgeschwindigkeiten.

Patentansprüche

1. Ein Verfahren zur Herstellung von Estern und Carbonsäuren aus einem oder mehreren Reaktanden umfassend niedere Alkylalkohole mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ether, Ester und Ester-Alkohol-Mischungen, wobei das Verfahren das Inkontaktbringen einer gasförmigen Mischung umfassend die Reaktanden, Kohlen-

monoxid und ein Halogen und/oder ein Halogenid mit einem geträgerten Katalysator in einer Carbonylierungszone eines Carbonylierungsreaktors und unter Gasphasenbedingungen umfasst, worin der Katalysator Iridium und ein zweites Metall enthält, das aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Titan, Zirkonium, Hafnium, Metallen des periodischen Systems der Elemente, deren jeweilige Salze und Mischungen davon besteht, und worin das Iridium und das zweite Metall mit einem festen Katalysatorträgermaterial assoziiert sind.

2. Das Verfahren gemäß Anspruch 1, worin der eine Reaktand oder die mehreren Reaktanden aus der Gruppe ausgewählt ist bzw. sind, die aus niederen Alkylalkoholen mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkanpolyolen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkylalkylenpolyethern mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen und Alkoxyalkanolen mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und Mischungen davon besteht.

3. Das Verfahren gemäß Anspruch 1, worin der Reaktand Methanol ist.

4. Das Verfahren gemäß Anspruch 1, worin der Reaktand Dimethylether ist.

5. Das Verfahren gemäß Anspruch 1, worin Ester und Carbonsäuren, die durch die Gasphasencarbonylierung hergestellt werden, Essigsäure, Methylacetat und Mischungen davon umfassen.

6. Das Verfahren gemäß Anspruch 1, worin das Halogen und/oder Halogenid aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Chlor, Brom, Iod und Mischungen davon besteht.

7. Das Verfahren gemäß Anspruch 1, worin das Halogen und/oder die Halogenidverbindung aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Iodwasserstoff, gasförmiger Iodwasserstoffsäure, Alkyl- und Aryliodiden mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen, die aus der Gruppe bestehend aus Methyljodid, Ethyljodid, 1-Iodpropan, 2-Iodbutan, 1-Iodbutan, Benzyljodid ausgewählt sind, Bromwasserstoff, Methylbromid und Mischungen davon besteht.

8. Das Verfahren gemäß Anspruch 1, worin das Halogen und/oder die Halogenidverbindung aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Iod, Iodwasserstoff, Methyljodid, Brom, Bromwasserstoff, Methylbromid und Mischungen davon besteht.

9. Das Verfahren gemäß Anspruch 1, worin die Carbonylierungszone bei einer Temperatur von 100°C bis 350°C und einem Druck von 100 bis 5000 kPa (1 bis 50 bar) absolut gehalten wird.

10. Das Verfahren gemäß Anspruch 1, worin der feste Träger aus Kohlenstoff, Aktivkohle, Bimsstein, Aluminiumoxid, Silica, Silica-Aluminiumoxid, Magnesia, Kieselgur, Bauxit, Titandioxid, Zirkoniumoxid, Tonen, Magnesiumsilicat, Siliciumcarbid, Zeolithen und Keramiken ausgewählt ist, worin der Träger eine Oberflächen-Fläche von 200 m²/g bis 1200 m²/g aufweist.

11. Das Verfahren gemäß Anspruch 1, worin der Katalysator jeweils 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-% Iridium und zweites Metall enthält.

12. Das Verfahren gemäß Anspruch 1, worin der Katalysator jeweils 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% Iridium und zweites Metall enthält.

13. Das Verfahren gemäß Anspruch 3, worin die gasförmigen Reaktanden ferner Wasser umfassen, in einer Menge, die zu einem Wasser zu Methanol Molverhältnis von 0,01 : 1 bis 1 : 1 führt.

14. Das Verfahren gemäß Anspruch 10, worin der feste Träger aus Kohlenstoff und Aktivkohle ausgewählt ist.

15. Ein Verfahren zur Herstellung von Essigsäure, Methylacetat oder einer Mischung davon gemäß Anspruch 7, umfassend die folgenden Schritte:

a. Inkontaktbringen einer gasförmigen Mischung umfassend Methanol, Kohlenmonoxid und ein Halogen und/oder eine Halogenidverbindung mit einem geträgerten Katalysator unter Carbonylierungsbedingungen im Hinblick auf die Temperatur und den Druck von 100°C bis 350°C und 100 bis 5000 kPa (1 bis 50 bar) absolut, und worin das feste Katalysatorträgermaterial aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Kohlenstoff, Aktivkohle, Silica, Silica-Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Tonen, Magnesiumsilicat, Siliciumcarbid, Zeolithen und Mischungen davon besteht; und

b. Gewinnen von Essigsäure, Methylacetat oder einer Mischung davon aus dem gasförmigen Produkt.

16. Das Gasphasencarbonylierungsverfahren gemäß Anspruch 15, worin das zweite Metall aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Zirkonium, dessen jeweilige Salze und Mischungen davon besteht.

17. Das Gasphasencarbonylierungsverfahren gemäß Anspruch 15, worin das Halogen und/oder die Halogenidverbindung aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Iod, Iodwasserstoff, Methyljodid, Brom, Bromwasserstoff, Methylbromid und Mischungen davon besteht.

18. Das Gasphasencarbonylierungsverfahren gemäß Anspruch 15, worin der Katalysator jeweils 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% Iridium und zweites Metall enthält.

19. Ein Verfahren zur Herstellung von Essigsäure, Methylacetat oder einer Mischung davon gemäß Anspruch 8, umfassend die folgenden Schritte:

a. Inkontaktbringen einer gasförmigen Mischung umfassend Methanol, Kohlenmonoxid und ein Halogen und/oder eine Halogenidverbindung mit einem Aktivkohlegeträgerten Katalysator unter Carbonylierungsbedingungen im Hinblick auf die Temperatur und den Druck von 150°C bis 275°C und von 100 bis 5000 kPa (1 bis 50 bar) absolut, worin der Katalysator 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% Iridium und 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% des zweiten Metalls enthält; und

b. Gewinnen von Essigsäure, Methylacetat oder einer Mischung davon aus dem gasförmigen Produkt.

20. Das Verfahren gemäß Anspruch 19, worin Essigsäure das gewünschte Produkt darstellt und die gasförmige Mischung ferner wenigstens einen Ester oder einen Ether umfasst, der aus der Gruppe bestehend aus Methylacetat und Dimethylether ausgewählt ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen