



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 220 129** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 07 C 51/12, 51/353, 53/08, 67/36, 69/14**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 2001111864/04, 29.10.1999
(24) Дата начала действия патента: 29.10.1999
(30) Приоритет: 05.11.1998 FR 98/13954
(43) Дата публикации заявки: 20.05.2003
(46) Дата публикации: 27.12.2003
(56) Ссылки: GB 1234641 A, 09.06.1971. FR 2750985 A, 16.01.1998. WO 98/33759 A, 06.08.1998. SU 1416053 A3, 07.08.1988.
(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 26.04.2001
(86) Заявка РСТ: FR 99/02652 (29.10.1999)
(87) Публикация РСТ: WO 00/27785 (18.05.2000)
(98) Адрес для переписки: 191186, Санкт-Петербург, а/я 230, "АРС-ПАТЕНТ", пат.пов. В.М.Рыбакову

(72) Изобретатель: ЛЕ БЕРР Кароль (FR), КАЛЬК Филипп (FR), СЕРП Филипп (FR), ЛЕЙЕЛЛОН Лиз (FR), ТИБО Даниэль (FR)
(73) Патентообладатель: АСЕТЕКС ХИМИ (FR)
(74) Патентный поверенный: Рыбаков Владимир Моисеевич

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И/ИЛИ МЕТИЛАЦЕТАТА В ПРИСУТСТВИИ ИРИДИЯ И ПЛАТИНЫ

(57)
Изобретение относится к получению уксусной кислоты и/или метилацетата. Способ осуществляют путем карбонилирования метанола и/или изомеризации метилформиата в жидкой фазе, в присутствии воды, растворителя, гомогенной каталитической системы, содержащей иридий и галогенированный промотор, и монооксида углерода. Каталитическая система дополнительно содержит платину, которую вводят в каталитическую систему в виде платины в состоянии металла, соли, оксида или в виде координационного комплекса.

Предпочтительно платину вводят в виде координационного комплекса с лигандами, выбранными из монооксида углерода, или комбинации монооксид углерода/галоген, или органоазотных, или органофосфорных соединений. Содержание платины поддерживают, по меньшей мере, равным 1 ммоль/л реакционной среды, а атомное отношение иридия к платине поддерживают в пределах от 1 до 5. Технический результат - повышение производительности процесса, улучшение стабильности используемой каталитической системы. 23 з.п.ф-лы, 4 табл.



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 220 129** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 07 C 51/12, 51/353, 53/08,**
67/36, 69/14

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2001111864/04, 29.10.1999
(24) Effective date for property rights: 29.10.1999
(30) Priority: 05.11.1998 FR 98/13954
(43) Application published: 20.05.2003
(46) Date of publication: 27.12.2003
(85) Commencement of national phase: 26.04.2001
(86) PCT application:
FR 99/02652 (29.10.1999)
(87) PCT publication:
WO 00/27785 (18.05.2000)
(98) Mail address:
191186, Sankt-Peterburg, a/ja 230,
"ARS-PATENT", pat.pov. V.M.Rybakovu

(72) Inventor: LE BERR Karol' (FR),
KAL'K Filipp (FR), SERP Filipp (FR), LEJELLON
Liz (FR), TIBO Daniehl' (FR)
(73) Proprietor:
ASETEKS KhIMI (FR)
(74) Representative:
Rybakov Vladimir Moiseevich

(54) **METHOD FOR PREPARING ACETIC ACID AND/OR METHYL ACETATE IN THE PRESENCE OF IRIIDIUM AND PLATINUM**

(57) Abstract:

FIELD: organic chemistry, chemical technology. SUBSTANCE: invention relates to preparing acetic acid and/or methyl acetate. Method is carried out by carbonylation of methanol and/or isomerization of methyl formate in liquid phase in the presence of water, solvent, homogenous catalytic system containing iridium and halogenated promoter and carbon monoxide. Catalytic system contains additionally platinum that is added to catalytic system as metallic platinum, salt, oxide or as coordination complex.

Preferably, platinum is added as coordination complex with ligands taken among carbon monoxide or combination of carbon monoxide/halogen, or organonitrogen, or organophosphorus compounds. Platinum content is maintained in the concentration at least 1 mmole/l of reaction medium and atomic ratio of iridium to platinum is maintained in the range from 1 to 5. Invention provides enhancement of process output and improvement of catalytic system used. EFFECT: improved preparing method. 24 cl, 4 tbl

Текст описания в факсимильном виде (см. графическую часть).

Формула изобретения:

1. Способ получения уксусной кислоты и/или метилацетата в жидкой фазе посредством карбонилирования метанола и/или изомеризации метилформиата в присутствии воды, растворителя, гомогенной каталитической системы, содержащей иридий и галогенированный промотор, и монооксида углерода, отличающийся тем, что указанная каталитическая система дополнительно содержит платину.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что платину вводят в указанную каталитическую систему в виде платины в состоянии металла, соли платины или оксида.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что концентрацию платины поддерживают, по меньшей мере, равной 4 ммоль/л реакционной среды, а атомное отношение иридия к платине в пределах от 2 до 5.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что платину вводят в указанную каталитическую систему в виде координационного комплекса, предпочтительно координационного комплекса этого металла с лигандами, выбранными из монооксида углерода, или комбинации монооксид углерода/галоген, или органо-азотных, или органо-фосфорных соединений.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что указанный комплекс представляет собой $[PtI_2(CO)]_2$.

6. Способ по п.4 или 5, отличающийся тем, что содержание платины поддерживают, по меньшей мере, равным 1 ммоль/л реакционной среды, а атомное отношение иридия к платине поддерживают в пределах от 1 до 5.

7. Способ по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что указанная каталитическая система дополнительно содержит родий.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что атомное отношение родия к иридию составляет от 0,01 до 99.

9. Способ по п.7 или 8, отличающийся тем, что платину вводят в указанную каталитическую систему в виде платины в состоянии металла, соли или оксида платины, при этом содержание платины поддерживают, по меньшей мере, равным 4 ммоль/л реакционной среды, а атомное отношение комбинации (иридий + родий) к платине поддерживают в пределах от 2 до 5.

10. Способ по п.7 или 8, отличающийся тем, что платину вводят в виде координационного комплекса этого металла с лигандами, выбранными из монооксида углерода или композиции монооксид углерода/галоген, или из органо-фосфорных или органо-азотных соединений, при этом содержание платины поддерживают по меньшей мере равным 1 ммоль/л реакционной среды, а атомное отношение комбинации (иридий + родий) к платине поддерживают в пределах от 1 до 5.

11. Способ по п.10, отличающийся тем, что указанный комплекс представляет собой $[PtI_2(CO)]_2$.

12. Способ по любому из пп.1-11, отличающийся тем, что концентрацию иридия и, при необходимости, иридия и родия в реакционной среде выбирают от 0,1 до 100

ммоль/л, предпочтительно от 1 до 20 ммоль/л.

13. Способ по любому из пп.1-12, отличающийся тем, что его проводят в присутствии воды при ее содержании ниже или равном 14 мас.% по отношению к общей массе реакционной среды и, предпочтительно, при содержании ниже или равном 10 мас.%.

14. Способ по любому из пп.1-13, отличающийся тем, что представляет собой способ карбонилирования метанола, причем в течение реакции выдерживают парциальное давление монооксида углерода от $0,1 \cdot 10^5$ до $200 \cdot 10^5$ Па.

15. Способ по п.14, отличающийся тем, что проводят только карбонилирование метанола, и его проводят при содержании воды от 2 до 8 мас.% по отношению к общей массе реакционной среды.

16. Способ по любому из пп.1-13, отличающийся тем, что проводят реакцию изомеризации метилформиата, и, при необходимости, одновременную реакцию карбонилирования метанола, при этом их проводят в присутствии воды при ее содержании ниже 5 мас.%, предпочтительно ниже 2 мас.% по отношению к массе реакционной среды.

17. Способ по любому из пп.1-13, отличающийся тем, что он представляет собой способ изомеризации метилформиата, причем в течение реакции выдерживают парциальное давление монооксида углерода от $0,1 \cdot 10^5$ до $25 \cdot 10^5$ Па, при этом его осуществляют в присутствии воды при ее содержании ниже 5 мас.%, предпочтительно ниже 2 мас.% по отношению к массе реакционной среды.

18. Способ по любому из пп.1-13, отличающийся тем, что он представляет собой одновременную реакцию карбонилирования метанола и изомеризации метилформиата, и его осуществляют при парциальном давлении монооксида углерода от $0,1 \cdot 10^5$ до $25 \cdot 10^5$ Па в течение реакции.

19. Способ по любому из пп.1-18, отличающийся тем, что указанный галогенированный промотор присутствует в виде одиночного галогена, или содержит галоген, или метил-радикал, или ацетил.

20. Способ по п.19, отличающийся тем, что указанный галогенированный промотор представляет собой метилиодид.

21. Способ по любому из пп.1-20, отличающийся тем, что его осуществляют при содержании галогенированного промотора, равном или меньшем 20 мас.% по отношению к общей массе реакционной смеси, предпочтительно, меньшем 15 мас.%.

22. Способ по любому из пп.1-21, отличающийся тем, что его осуществляют в присутствии сложного эфира при содержании меньше 40 мас.% по отношению к общей массе реакционной смеси, предпочтительно, меньше 30 мас.%.

23. Способ по любому из пп.1-22, отличающийся тем, что в реакционную среду вводят растворимые иодиды в таких пропорциях, что атомное отношение введенных в реакционную среду иодидов к иридию поддерживается меньше 10.

24. Способ по любому из пп.1-23, отличающийся тем, что его осуществляют в непрерывном режиме.

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способу приготовления уксусной кислоты и/или метилацетата в присутствии гомогенизированного катализатора, содержащего иридий и платину.

Способ по изобретению позволяет повысить производительность получения уксусной кислоты, а также улучшить стабильность используемой каталитической системы.

Уровень техники

В промышленном производстве известны и используются различные способы получения уксусной кислоты, в том числе способ, основанный на реакции карбонилирования метанола в жидкой фазе под давлением, создаваемым с помощью монооксида углерода, который является одним из реактивов, в присутствии гомогенной каталитической системы. Другой подход к получению уксусной кислоты заключается в изомеризации метилформиата. Эта реакция обычно осуществляется в присутствии каталитической системы в гомогенной фазе. И, наконец, согласно еще одному способу производят одновременно карбонилирование метанола и изомеризацию метилформиата.

Сам по себе способ карбонилирования с применением родия широко известен в промышленном производстве и является предметом многих печатных работ и изобретений, таких как патенты США № 3769329 и № 3813428.

В европейских патентных документах №№ 618183, 618184 и 785919, 759022 описан способ карбонилирования в присутствии каталитической системы на основе иридия, которая при необходимости дополнительно содержит родий.

Промышленно применяемый способ карбонилирования с применением иридия и рутения описан в европейском патентном документе № 643034.

Сравнительно недавно в патентном документе Франции № 2746794 и в международной заявке WO 97/35829 был предложен новый подход, в котором предусматривается реакция изомеризации метилформиата в присутствии иридия.

Параллельно в патентном документе Франции № 2746795 и в международной заявке WO 97/35828 был предложен способ получения уксусной кислоты и/или метилацетата посредством одновременного осуществления реакции изомеризации метилформиата и реакции карбонилирования метанола.

Эти различные способы производства уксусной кислоты обычно осуществляются непрерывно в установках, которые содержат три основные зоны. Первая зона соответствует зоне осуществления самой реакции и содержит реактор под давлением, в котором осуществляется карбонилирование и/или изомеризация. Вторая зона является зоной отделения образованной кислоты. Эта операция осуществляется посредством частичного испарения реакционной смеси в аппарате для равновесного испарения, который называется «флэш» (flash) и в котором поддерживается давление ниже, чем в реакторе. Испаренная часть затем направляется в третью зону, где производится очистка полученной уксусной кислоты. Эта зона содержит различные дистилляционные колонны, в которых полученную уксусную кислоту отделяют от воды, реактивов и субпродуктов. Остальная часть смеси в жидкой форме на выходе из зоны выпаривания содержит катализатор и направляется системой рециркуляции обратно в реактор.

Сущность изобретения

Задача, на решение которой направлено настоящее изобретение, заключается в усовершенствовании описанного способа с применением каталитической системы в гомогенной фазе, содержащей иридий и платину.

Было установлено, что добавление платины в каталитическую систему на основе иридия или иридия и родия позволяет совершенно неожиданным образом повысить скорость процесса получения уксусной кислоты. Другими словами, способ по изобретению позволяет добиться скорости реакции, которая выше или, по меньшей мере, равна той скорости, которую получают в тех же условиях с помощью каталитической системы, в которой задействованы только иридий или смесь иридий/родий, при том же общем числе молей металлов, используемых в способе по изобретению.

В дополнение к повышению производительности факт получения сравнимых скоростей при введении в действие меньшего числа молей катализатора дает дополнительное экономическое преимущество в снижении затрат на катализатор.

Кроме того, было установлено, что платина заметно способствует повышению стабильности иридия, даже при низком содержании в воде.

Способ по изобретению выполняется в жидкой фазе. Вследствие этого применяемая каталитическая система присутствует в реакционной среде в растворимой форме.

Для реализации способа по изобретению пригодна каталитическая система на основе, по меньшей мере, соединения иридия, одного или в присутствии родия, которая содержит также галогенированный промотор и дополнительно содержит, по меньшей мере, одно производное платины.

Таким образом, изобретение относится к способу получения уксусной кислоты или метилацетата в жидкой фазе посредством карбонилирования метанола и/или изомеризации метилформиата в присутствии воды, растворителя и гомогенной каталитической системы, содержащей иридий и галогенированный промотор, и

монооксида углерода, характеризующемуся тем, что указанная каталитическая система дополнительно содержит платину.

Изобретение заключается, таким образом, в усовершенствовании способа получения уксусной кислоты посредством изомеризации, карбонилирования или смешанного способа изомеризации и карбонилирования с использованием каталитической системы на основе растворимого иридия и галогенированного промотора. Данное усовершенствование состоит в том, что в указанную каталитическую систему добавляют платину в виде, обладающем способностью растворения в реакционной среде.

Согласно первому варианту осуществления способа по изобретению осуществляют карбонилирование метанола, выдерживая в ходе реакции парциальное давление монооксида углерода от $0,1 \cdot 10^5$ Па до $200 \cdot 10^5$ Па.

Согласно второму варианту осуществления способа по изобретению осуществляют изомеризацию метилформиата, выдерживая в ходе реакции парциальное давление монооксида углерода от $0,1 \cdot 10^5$ Па до $25 \cdot 10^5$ Па. Предпочтительные условия выполнения такого способа могут быть прямо заимствованы специалистами в данной области из указанной выше международной заявки WO 97/35829, но с добавлением платины к иридию.

Согласно третьему варианту осуществления способа проводят одновременно реакции карбонилирования метанола и изомеризации метилформиата, выдерживая в ходе реакции парциальное давление монооксида углерода от $0,1 \cdot 10^5$ Па до $25 \cdot 10^5$ Па. Предпочтительные условия выполнения такого способа могут быть прямо заимствованы специалистами в данной области из указанной выше международной заявки WO 97/35828, но с добавлением платины к иридию.

В каталитической системе, используемой в трех вариантах способа, можно эффективно заменить иридий комбинацией иридий + родий.

При применении каталитической системы с содержанием родия атомное отношение родия к иридию может колебаться в широких пределах от 0,01 до 99.

Во всех этих вариантах платину вводят в реакционную среду в достаточном количестве и в адекватной пропорции по отношению к иридию. Проведенные авторами данного изобретения опыты показали, что оптимальные количества и пропорции платины тесно связаны с видом, в котором платину вводят в реакционную среду.

Конкретно, могут использоваться все растворимые соединения платины или все те соединения, которые могут быть растворены в реакционной среде.

В качестве не ограничивающего сферы действия изобретения примера могут быть указаны:

«простые соединения» платины, такие как платина в металлическом состоянии, ее соли и оксиды;

координационные комплексы этого металла.

Предпочтительными для способа по изобретению показали себя соединения в форме комплексов.

Из группы солей предпочтительным является использование галогенных соединений платины. В качестве галогена выбирают хлор, бром или йод, из них последний является предпочтительным.

Таким образом, в способе по изобретению могут использоваться такие соединения, как PtI_2 , $PtBr_2$, $PtCl_2$, $PtCl_4 \cdot xH_2O$, $H_2PtCl_6 \cdot xH_2O$, $Na_2PtCl_4 \cdot xH_2O$, $Na_2PtCl_6 \cdot xH_2O$.

Такие оксиды как PtO , PtO_2 , $PtO_2 \cdot xH_2O$ также могут использоваться для осуществления способа по изобретению.

Что касается растворимых координационных комплексов платины, наиболее употребительными являются соединения, содержащие лиганды, выбранные из монооксида углерода или композиции монооксид углерода/галоген, при этом в качестве

галогена выбирают хлор, бром или, наиболее предпочтительно, иод. Не исключается также использование растворимых комплексов платины, лиганды которых выбраны, например, из органо-фосфорных или органо-азотных соединений.

В качестве не ограничивающих примеров могут быть приведены следующие координационные комплексы, известные специалистам в данной области: $PtI_2(CO)_2$, $[PtI_2(CO)]_2$, $[Pt_3(CO)_6]^{2-}[Q^+]_2$, $[Pt_6(CO)_{12}]^{2-}[Q^+]_2$; в этих формулах Q может представлять, в частности, водород, группы NR_4 , PR_4 с R, выбранным среди водорода и/или углеводородного радикала, Предпочтительным является тетраиододикарбонилдиплатинат $[PtI_2(CO)]_2$.

Согласно первому варианту осуществления способа, когда платину вводят в виде простого соединения платины в виде металла, солей, оксидов, концентрацию платины выдерживают, по меньшей мере, равной 4 ммоль/л реакционной среды, а атомное отношение иридия к платине - в пределах от 2 до 5.

Согласно второму варианту осуществления способа, когда платину вводят в виде координационного комплекса этого металла с лигандами, выбранными из монооксида углерода или композиции монооксид углерода/галоген, или из органо-фосфорных или органо-азотных соединений, содержание платины выдерживают, по меньшей мере, равным 1 ммоль/л реакционной среды, а атомное отношение иридия к платине в пределах от 1 до 5.

Таким образом, атомное отношение иридия к платине, а в необходимых случаях, когда каталитическая система дополнительно содержит родий, между комбинацией (иридий + родий) и платиной, составляет от 2 до 5 при использовании платины в виде простых соединений, определение которых дано выше, и от 1 до 5, когда платину вводят в виде координационного комплекса. Содержание платины предпочтительно составляет, по меньшей мере, 4 ммоль/л реакционной среды для

простых соединений платины и 1 ммоль/л реакционной среды для координационных комплексов.

В общем случае концентрация иридия или группы (иридий + родий) в реакционной среде составляет от 0,1 до 100 ммоль/л, предпочтительно от 1 до 20 ммоль/л.

Все соединения на основе родия и иридия, которые обычно используются в реакциях карбонилирования и/или изомеризации, могут применяться в способе по изобретению.

Могут применяться все растворимые соединения иридия или те, которые могут быть растворены в реакционной среде при условиях выполнения способа по изобретению. В качестве не являющегося ограничительным примера в способе по изобретению может использоваться металлический иридий в состоянии металла (металлический иридий), солей этого металла, оксидов или координационных комплексов.

Из солей иридия обычно используют галогенные соединения иридия. В частности, в качестве галогена выбирают хлор, бром или йод, из которых последний является предпочтительным. Таким образом, в способе по изобретению могут использоваться такие соединения, как IrI_3 , IrBr_3 , IrCl_3 , $\text{IrI}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, IrI_4 , $\text{IrBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

В способе по изобретению могут использоваться оксиды, выбранные из группы, содержащей IrO_2 , $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Что касается растворимых координационных комплексов иридия, наиболее часто применяемые соединения содержат лиганды, выбранные из монооксида углерода или композиции монооксид углерода/галоген, при этом в качестве галогена выбирают хлор, бром или, наиболее предпочтительно, йод. Не исключается также использование растворимых комплексов иридия, лиганды которых выбраны, например, из органо-фосфорных или органо-азотных соединений.

В отношении известных специалистам в данной области координационных комплексов, наиболее подходящих для осуществления способа по изобретению, можно указать, в качестве неограничивающих примеров, следующие соединения: $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2^-\text{Q}^+$, $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2^-\text{Q}^+$, $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}_2^-\text{Q}^+$; в этих формулах Q может представлять, в частности, водород, группы NR_4 , PR_4 с R, выбранным среди водорода и/или углеводородного радикала.

Эти катализаторы могут быть получены любым способом, известным специалистам в данной области. Так например, можно обратиться к европейским патентным документам EP 657386 и 737103, где описано получение каталитических растворов на основе иридия, пригодных для осуществления способа по изобретению.

Как уже было указано выше, реакция в соответствии с изобретением может быть осуществлена при посредстве каталитической системы, которая, кроме платины, содержит либо только иридий, либо иридий и родий.

В общем случае используемые соединения на основе родия и иридия выбирают из координационных комплексов этих металлов, растворимых в реакционной среде при данных конкретных условиях реакции. В частности, используют координационные комплексы, лиганды которых, с одной стороны, представляют собой монооксид углерода, и с другой стороны, галоген, такой как хлор, бром или, наиболее предпочтительно, иод. Разумеется, можно использовать растворимые комплексы с другими лигандами, такие как органо-фосфорные или органо-азотные соединения. Однако в оптимальном варианте осуществления изобретения нет необходимости в использовании комплексов родия и иридия такого типа.

Таким образом, в качестве примеров координационных комплексов, которые, в частности, используются в способе по изобретению можно указать комплексы типа $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2^-\text{Q}^+$, $\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2^-\text{Q}^+$, $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2^-\text{Q}^+$, $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Br}_2^-\text{Q}^+$ или комплексы на основе двух металлов, такие как $\text{Rh}_3\text{Ir}(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_2\text{Ir}_2(\text{CO})_{12}$; в этих

формулах Q может представлять, в частности, водород, группы NR_4 , PR_4 с R, выбранным среди водорода и/или углеводородного радикала.

В способе по изобретению могут использоваться также соединения, выбранные среди солей этих элементов, такие как, в частности, IrI_3 , $IrBr_3$, $IrCl_3$, $IrI_3 \cdot 4H_2O$, $IrBr_3 \cdot 4H_2O$, RhI_3 , $RhBr_3$, $RhCl_3$, $RhI_3 \cdot 4H_2O$, $RhBr_3 \cdot 4H_2O$, а также металлические родий и иридий.

Следует отметить, что приведенный выше перечень соединений на основе родия и иридия не является исчерпывающим. В качестве дополнительных примеров соединений данных металлов можно сделать ссылку на патенты США № 3769329 и № 3772380, содержание которых включено в данное описание посредством этой ссылки.

В общем случае используемые соединения на основе родия, иридия и платины выбирают из координационных комплексов этих металлов, растворимых в реакционной среде при данных конкретных условиях реакции. В частности, используют координационные комплексы, лиганды которых, с одной стороны, представляют собой монооксид углерода, и с другой стороны, галоген, такой как хлор, бром или, наиболее предпочтительно, иод. Разумеется, можно использовать растворимые комплексы с другими лигандами, такие как органо-фосфорные или органо-азотные соединения. Можно упомянуть также комплексы двух или трех указанных металлов, и среди них, в частности, $[PtRh_5(CO)_{15}]^- Q^+$, где определение Q дано выше.

Важная особенность изобретения заключается в том, что платина находится в реакционной среде в достаточном количестве и в адекватной пропорции по отношению к иридию. Концентрация платины составляет, по меньшей мере, 4 ммоль/л реакционной среды и, кроме того, атомное отношение между иридием или комбинацией (иридий + родий) и платиной составляет от 2 до 5 при использовании простых соединений платины. Когда платину вводят в виде координационного комплекса, концентрация платины составляет предпочтительно, по меньшей мере, 1

ммоль/л реакционной среды, а атомное отношение между иридием и платиной составляет от 1 до 5. Было установлено, что совершенно неожиданным образом такие условия позволяют существенно повысить скорость реакции. В этих условиях также существенно улучшается стабильность каталитической системы.

Помимо упомянутых выше соединений, каталитическая система в соответствии с изобретением содержит галогенированный промотор. Он может присутствовать в виде одиночного галогена или в комбинации с другими элементами, такими как, например, водород, метил-радикал или ацетил. В качестве галогена обычно выбирают хлор, бром или иод, при этом иод является предпочтительным.

В качестве галогенированных соединений, которые также могут использоваться как промоторы, можно указать иод, иодистоводородную кислоту, метилиодид, ацетилиодид.

Предпочтительно в качестве галогенированного промотора используют метилиодид.

Согласно другому варианту способа по изобретению галогенированный промотор вводят в реакционную смесь в виде полупродукта. В этом случае указанный полупродукт представлен обычно в виде соединения, которое обладает способностью выделять в реакционной среде, под действием галогена или галогенводородной кислоты, углеводородный радикал указанного галогенированного промотора. При этом данные соединения либо присутствуют в среде, либо вводятся в нее для этой цели.

В качестве неограничивающих примеров подходящих полупродуктов можно указать соединения, выбранные из группы, содержащей метанол, диметилэфир, метилацетат или метилформиат, которые используются отдельно или в смеси.

Количество присутствующего в реакционной смеси галогенированного промотора предпочтительно равно или меньше 20 масс. % по отношению к общей массе смеси. Предпочтительно содержание галогенированного промотора равно или меньше 15%.

Следует заметить, что указанный промотор вводят частично или полностью в виде полупродукта, при этом количество полупродукта или смеси промотора с полупродуктом таково, что оно позволяет достичь указанного выше содержания.

Способ по изобретению в случае одного только карбонилирования может осуществляться посредством подачи в реактор метанола в качестве единственного реактива. Он может осуществляться также посредством подачи в реактор метилформиата в случае выполнения способа путем изомеризации или посредством подачи метилформиата и метанола в случае смешанного способа одновременной изомеризации и карбонилирования.

Реакция в соответствии с изобретением осуществляется, кроме того, в присутствии воды. Способ по изобретению позволяет добиться высокой производительности при низком содержании воды без потерь каталитического металла за счет выпадения в осадок.

Таким образом, способ по изобретению может осуществляться в широких пределах содержания воды в реакционной среде, однако предпочтительно при содержании ниже или равном 14 масс. % по отношению к общей массе среды. Более предпочтительно, содержание воды в реакционной среде выдерживается равным или ниже 10%.

В первом варианте выполнения способа, когда осуществляют только одно карбонилирование метанола, содержание воды составляет предпочтительно от 2 до 8 масс. % от общей массы реакционной среды.

Во втором варианте выполнения способа, когда осуществляют изомеризацию метилформиата, в некоторых случаях одновременно с карбонилированием метанола, содержание воды составляет величину ниже 5 масс. %, предпочтительно до 2% от общей массы реакционной среды.

Способ по изобретению может осуществляться в присутствии иодидов в виде, обладающем растворимостью в реакционной среде. Иодиды могут вводиться в

реакционную среду как таковые или же в виде соединений, которые могут образовывать растворимые иодиды.

Под иодидами здесь подразумеваются только ионы, то есть не включаются ковалентные иодиды (такие как галогенированный промотор) или иодистоводородная кислота.

Таким образом, водимые в смесь иодиды как таковые выбирают из минеральных или органических иодидов.

В качестве минеральных иодидов можно указать в основном иодиды щелочноземельных или щелочных металлов, причем последние являются предпочтительными. Среди них могут быть названы иодид калия, иодид лития, иодид натрия.

В качестве органических иодидов можно указать органические соединения, которые содержат, по меньшей мере, орго-фосфорную группу и/или, по меньшей мере, одну орго-азотную группу, которая вступает в реакцию с соединениями на основе иода для получения ионов, содержащих этот галоген. В качестве примера можно указать соединения формул Q^+ , I^- ; в этих формулах Q представляет группы NR_4 , PR_4 с R, выбранным среди водорода и/или углеводородного радикала.

В качестве соединений, способных образовывать иодиды, растворимые в реакционной среде, можно назвать, например, карбоксилаты, гидроокиси щелочноземельных или щелочных металлов, такие как ацетат лития, соединение калия, натрий.

Следует отметить, что иодиды могут быть другого происхождения, отличного от указанных выше.

Например, указанные соединения могут образовываться из примесей, таких как щелочные или щелочноземельные металлы, которые присутствуют в исходных материалах, используемых для приготовления каталитического раствора.

Иодиды могут также быть возникать при взаимодействии с коррозионными металлами, образующимися в процессе реакции. Предпочтительно выдерживать порог концентрации этих металлов на относительно низком уровне порядка нескольких сотен миллионных долей (м.д.), так как они создают благоприятные условия для реакции между газом и водой и способствуют увеличению отношения иодида к иридию.

Можно вводить в реакционную среду определенные количества иодидов в соответствии с количеством иридия в среде. При этом количество вводимых иодидов должно быть таким, чтобы атомное отношение введенных иодидов к иридию (выраженное отношением моль/моль) было ниже 10 и выдерживалось в этом диапазоне в ходе реакции.

Согласно предпочтительному примеру осуществления изобретения атомное отношение иодид/иридий выдерживается ниже 3. Более предпочтительно, оно выдерживается ниже 1,5.

Было установлено, что добавление такого количества иодидов позволяет улучшить стабильность катализатора и поддерживать высокую производительность процесса.

Соответственно, изобретение предназначено для осуществления непрерывного процесса при создании стабильных условий в ходе выполнения способа с применением указанных веществ в указанных пропорциях.

В частности, что касается растворимых иодидов, поддержание атомного отношения растворимых иодидов к иридию может осуществляться путем обработки смеси, содержащей, по меньшей мере, соединение иридия, посредством ионита (ионообменной смолы) с последующим добавлением иодидов в растворимом виде в таком количестве, чтобы указанное отношение было меньше 10.

Кроме упомянутых выше соединений и реактивов, реакция в соответствии с изобретением может осуществляться в присутствии сложных эфиров.

Предпочтительно используемый сложный эфир представляет собой метилацетат и/или метилформиат, используемый в непосредственном или связанном виде.

Согласно примеру осуществления изобретения оптимальное содержание сложного эфира меньше или равно 40 масс. % по отношению к массе реакционной смеси. Более конкретно, это содержание меньше или равно 30%.

И, наконец, реакция осуществляется в присутствии растворителя. Оптимально использование растворителя в виде уксусной кислоты или муравьиной кислоты. Разумеется, могут использоваться также другие растворители, такие как, в частности, соединения, являющиеся инертными к реакционной смеси и имеющие точку кипения выше точки кипения образуемой кислоты.

В общем случае реакция осуществляется при температуре от 150 до 250°C. В частности, температура реакции лежит в диапазоне от 170 до 210°C. Предпочтительно диапазон температуры составляет от 175 до 200°C.

Общее давление, при котором происходит реакция, в общем случае выше атмосферного давления. В частности, оптимальная величина давления не превышает $200 \cdot 10^5$ Па, а предпочтительно она меньше или равна $50 \cdot 10^5$ Па. В том случае, когда способ по изобретению содержит операцию изомеризации метилформиата, при необходимости одновременно с карбонилированием метанола, парциальное давление СО в оптимальном варианте составляет, как было указано выше, от $0,1 \cdot 10^5$ Па до $25 \cdot 10^5$ Па. Величины давления, выраженные в абсолютных единицах (Паскалях), измеряются в горячем состоянии, то есть при температурных условиях реакции.

Предпочтительно способ по изобретению осуществляется в присутствии склонных к коррозии металлов, содержание которых не превышает 200 м.д.. Склонными к коррозии металлам относятся, в частности, железо, никель, хром, молибден и цирконий. Содержание склонных к коррозии металлов в реакционной

смеси выдерживается с помощью известных специалистам способов, - например, таких как селективное осаждение, жидкостно-жидкостная экстракция, пропускание через ионообменные смолы.

В общем случае способ по изобретению осуществляется в качестве непрерывного процесса.

Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения

Реакцию осуществляют в установках, коррозионностойких по отношению к реакционной среде. Так, условиям проведения реакции особенно отвечают цирконий и сплавы типа Hastelloy ® С или В.

После начала реакции различные компоненты вводят в реактор, оснащенный средствами перемешивания для обеспечения однородности реакционной смеси. Следует отметить, что хотя предпочтительно реактор содержит механические средства перемешивания реакционной смеси, не исключается возможность работы без таких средств, при этом гомогенизация смеси может производиться посредством введения в реактор монооксида углерода.

Следует заметить, что реакция может успешно осуществляться в реакторе поршневого типа.

Разумеется, возможна также комбинация нескольких смешивающих и поршневых реакторов.

Введение монооксида углерода может производиться непосредственно в реактор, где протекает реакция в соответствии с изобретением, но также и в зону повторного использования, как будет описано далее.

На выходе из реактора реакционную смесь обрабатывают соответствующим образом для отделения продуктов реакционной смеси, в частности, содержащих катализатор.

Для этой цели в случае непрерывного проведения реакции можно применить, например, классическую технологию снижения давления смеси таким образом, чтобы вызвать ее частичное испарение. Эту операцию можно выполнить благодаря клапану, позволяющему снизить давление смеси при ее вводе в сепаратор (называемый сепаратором «флэш»). Операция может проводиться без подачи тепла, то есть в адиабатических условиях.

Неиспаренная часть, содержащая в своем составе уксусную кислоту и/или продукты метилацетата, направляется далее в зону очистки, которая обычно содержит различные дистилляционные колонны.

И, наконец, способ по изобретению может осуществляться при введении дополнительного реактора между основным реактором и зоной частичного испарения, в частности, перед редукционным клапаном снижения давления реакционной смеси. В этом дополнительном реакторе производится полное или частичное использование монооксида углерода, который присутствует в растворенном виде и/или вводится.

Предпочтительные условия проведения такого процесса могут быть непосредственно получены специалистом в данной области из патентного документа Франции № 2750984, но с учетом добавления платины к иридию.

ПРИМЕРЫ

I - Примеры карбонилирования смесей метилацетат + метанол в присутствии иодида платины II

Сравнительные примеры A, B, C, D, E и примеры 1 и 2 осуществления изобретения

Проводили серию опытов, полностью идентичных, за исключением природы и композиции каталитической системы. Параметры рабочих условий для сравнительного опыта A приведены в таблице 1.

Результаты, полученные в ходе различных опытов, сведены в таблице 2, в которой приведены следующие данные:

в колонке под заголовком V_{carb} даны скорости карбонилирования, вычисленные по отношению к потреблению CO, измеренному в реакторе по истечении 10 минут реакции ($TR = 10$), что соответствует количеству уксусной кислоты, образованной посредством карбонилирования в течение этого периода. Значения V_{carb} выражены в моль/л·час.;

в колонке под заголовком TOF (сокращение английского термина Turnover Frequency - частота оборота) дано отношение скорости к общей концентрации металла. TOF выражено в час.⁻¹.

Сравнительный опыт А: Реакция карбонилирования в присутствии одного иридия

Вначале приготавливали каталитический раствор следующим образом:

В автоклав емкостью 100 мл из Hastelloy ® B2 вводили:

0,454 г иодида иридия

10 г уксусной кислоты

1 г воды.

Затем в автоклаве создавали абсолютное давление монооксида углерода на уровне около 600 кПа при температуре окружающей среды.

Повышали температуру до 190°C.

Длительность приготовления каталитического раствора составляла 25 минут.

Реакцию карбонилирования проводили следующим образом:

В автоклав нагнетали под давлением CO, уксусную кислоту, метилиодид, воду, метанол и метилацетат.

Исходный состав реакционной смеси (в масс. %) был следующим:

Вода	6,4 %
Метилацетат	30 %

Метилиодид	10 %
Метанол	5,7 %
Иридий	1943 м.д.
Уксусная кислота	Остальное до 100 %

Посредством ввода монооксида углерода суммарное абсолютное давление поддерживали постоянным, примерно соответствующим 2950 кПа.

Температуру поддерживали на уровне $190^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

После реакции масса реакционной жидкости составила 72 г.

Скорость карбонилирования (V_{carb}) составила 11 моль/л час.

ТОФ составило 1030 час.^{-1} .

После реакции в автоклаве наблюдался легкий металлический осадок.

Сравнительные опыты В, С, D и E

Опыты №№ 1 и 2 в соответствии с изобретением

Эти опыты осуществлялись в тех же рабочих условиях и с тем же исходным составом реакционной смеси, за исключением катализаторов, данные о которых приведены в таблице 1. Катализаторы вводили в виде иодида иридия и/или иодида родия и/или иодида платины II.

Таблица 1

ОПЫТЫ	КАТАЛИЗАТОРЫ			Наблюдения при длительности реакции TR = 10 минут			
	Йодид иридия (г)	Йодид родия (г)	Йодид платины (г)	Общее содержание в катализаторе, мг/кг (м.д.)	Концентрация платины ммоль/л	Масса реакционной жидкости, г	Объем реакционной жидкости, мл
Сравнительный А	0,454	0	0	1943	0,0	72	68
Сравнительный В	0,782	0	0	3243	0,0	74	70
Сравнительный С	0,256	0,473	0	2392	0,0	75	70
Сравнительный D	0	0	0,48	3114	16,2	67	66
Сравнительный E	0	1,2	0	3361	0,0	76	71
1	0,547	0	0,144	3163	4,7	73	68
2	0,454	0	0,096	2487	3,1	73	69
Исходная композиция: вода = 6,4%, AcOMe = 30%, MeI = 10%, MeOH = 5,7%, катализаторы -см. таблицу, AcOH = до 100%, T = 190°C, Суммарное P = 2942 кПа							

Таблица 2

ОПЫТЫ	Металлический осадок в автоклаве при TR = 10 минут	Rh/Ir моль/моль	Ir/Pt моль/моль	V _(carb) TR = 10 минут (моль/л час.)	TOF TR = 10 минут, час ⁻¹
Сравнительный А	Легкий осадок	0/100%	100/0%	11	1030
Сравнительный В	Осадок	0/100%	100/0%	18	1010
Сравнительный С	Осадок	70/30%	100/0%	17	860
Сравнительный D	Значительный осадок	0/0%	0/100%	0	0
Сравнительный E	Значительный осадок	100/0%	0/0%	16,5	470
1	Нет осадка	0/100%	73/27%	21	1190
2	Следы осадка	0/100%	75/25%	10	730

Как это ясно следует из таблицы 2, совокупность описанных выше опытов убедительно показывает следующее:

- Одна платина в виде иодида платины II, PtI_2 не оказывает каталитического действия на карбонилирование метанола (опыт D).
- При использовании в достаточном количестве и при адекватных пропорциях по отношению к иридию (опыт 1) платина усиливает каталитическую активность иридия для карбонилирования метанола по сравнению с одним родием (опыт E), одним иридием (опыты A и B) и комбинацией иридий + родий (опыт C).
- Опыт 2, который не был проведен в заданных изобретением оптимальных условиях, тем не менее, показывает улучшение стабильности катализатора.
- Опыт 1 в соответствии с изобретением показывает прекрасную стабильность катализаторов, так как не наблюдалось осадка иридия и/или платины.

Таблица 2 ясно показывает улучшение скорости карбонилирования при достаточном содержании платины в каталитической системе и адекватном атомном отношении иридия к платине.

II - Примеры карбонилирования метилацетата в присутствии тетраиододикарбонилдиплатината $[PtI_2(CO)]_2$

Примеры 3, 4, 5 и 6 осуществления изобретения

Сравнительные примеры F, G

Проводили серию опытов, полностью идентичных, за исключением природы и композиции каталитической системы. Параметры рабочих условий для сравнительного опыта G приведены в таблице 3.

Результаты, полученные в ходе различных опытов, сведены в таблице 4, в которой приведены следующие данные:

в колонке под заголовком V_{carb} даны скорости карбонилирования, вычисленные по отношению к поглощению CO, измеренному в реакторе для концентрации метилацетата - AcOMe - 20 масс. % и 15 масс. % по отношению к реакционной смеси и соответствующие количеству уксусной кислоты, образованной карбонилированием со скоростью V_{carb} , выраженной в моль/л·час.;

в колонке под заголовком TOF дано отношение скорости к общей концентрации металла. TOF выражено в час.⁻¹.

Сравнительный опыт G: Реакция карбонилирования в присутствии одного иридия

Вначале приготавливали каталитический раствор следующим образом:

В автоклав емкостью 100 мл из Hastelloy ® B2 вводили:

0,4596 г иодида иридия

10 г уксусной кислоты

1 г воды.

Затем в автоклаве создавали абсолютное давление монооксида углерода на уровне около 600 кПа при температуре окружающей среды.

Повышали температуру до 190°C.

Длительность приготовления каталитического раствора составляла 25 минут.

Реакцию карбонилирования проводили следующим образом:

В автоклав нагнетали под давлением CO, уксусную кислоту, метилиодид, воду, метанол и метилацетат.

Исходный состав реакционной смеси (в масс. %) был следующим:

Вода	6,4 %
Метилацетат	30 %

Метилиодид	10 %
Метанол	0 %
Иридий	2587 м.д.
Уксусная кислота	Остальное до 100 %

Посредством ввода монооксида углерода суммарное абсолютное давление поддерживали постоянным, примерно соответствующим 2950 кПа.

Температуру поддерживали равной $190^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

После реакции масса реакционной жидкости составила 52,3 г.

Скорость карбонилирования (V_{carb}) составила 16 моль/л.час. и 14 моль/л.час. для величин концентрации AcOMe 20 масс. % и 15 масс. %.

Соответствующие значения TOF составили 1110 и 970 час.⁻¹.

После реакции в автоклаве наблюдался металлический осадок.

Сравнительный пример F

Примеры 3, 4, 5 и 6 осуществления изобретения

Опыты проводили в идентичных рабочих условиях с одинаковой исходной композицией каталитической системы за исключением катализаторов, данные которых приведены в таблице 3. Катализаторы вводили в виде иодида иридия и тетраиододикарбонилдиплатината $[\text{PtI}_2(\text{CO})]_2$.

Таблица 3

ОПЫТЫ	КАТАЛИЗАТОРЫ			Наблюдения при длительности реакции TR = 10 минут			
	Йодид иридия (г)	Йодид родия (г)	$[Pt_2(CO)_2]_2$ (г)	Общее содержание в катализаторе, мг/кг	Концентрация Pt ммоль/л	Масса реакционной жидкости, г	Объем реакционной жидкости, мл
Сравнительный F	0	0	0,1662	1399	7,6	48,6	46
Сравнительный G	0,4596	0	0	2587	0,0	52,3	49
3	0,3899	0	0,2491	4143	10,9	52,3	48
4	0,4600	0	0,1662	3989	7,3	51,0	48
5	0,5001	0	0,0844	3429	3,6	53,0	49
6	0,2784	0	0,4134	4894	18,1	51,3	48
Исходная композиция: вода = 6,4%, AcOMe = 30%, MeI = 10%, MeOH = 0%, катализаторы по таблице, AcOH = до 100%, T = 190°C, P общее = 30 бар (2942 кПа)							

Таблица 4

ОПЫТЫ	Металлический осадок в автоклаве при TR = 10 минут	Rh/Ir моль/моль	Ir/Pt моль/моль	$V_{(carb)}$ при 20% [AcOMe] (моль/л час.)	TOF при 20% [AcOMe] (час ⁻¹)	$V_{(carb)}$ при 15% [AcOMe] (моль/л час.)	TOF при 15% [AcOMe] (час ⁻¹)
Сравнительный F	Значительный осадок	0/0%	0/100%			2,5 (при TR = 10)	300 (при TR = 10)
Сравнительный G	Осадок	0/100%	100/0%	16	1110	14	970
3	Нет осадка	0/100%	53/47%	33	1410	24	1030
4	Нет осадка	0/100%	67/33%	35	1600	29,5	1340
5	Нет осадка	0/100%	81/19%	31	1610	24	1250
6	Нет осадка	0/100%	33/67%	24	890	20	740

Совокупность описанных выше опытов явственно показывает следующее:

- Одна платина, используемая в виде тетраидодикарбонилдиплатината $[\text{PtI}_2(\text{CO})]_2$, обладает интересным каталитическим действием в отношении параметра TOF ($\text{TOF} = 330 \text{ час.}^{-1}$ в опыте F) по сравнению с одной платиной в некарбонилированном виде ($\text{TOF} = 0 \text{ час.}^{-1}$ в опыте D).
- При использовании совместно с иридием (опыты 3, 4 и 5 в соответствии с изобретением) в достаточном количестве платины и ее адекватном атомном отношении к иридию платина в виде тетраидодикарбонилдиплатината $[\text{PtI}_2(\text{CO})]_2$ повышает активность иридия для карбонилирования метилацетата по сравнению с одним иридием (сравнительный опыт G).
- Опыт 6, который не был проведен в заданных изобретением оптимальных условиях ($\text{Ir/Pt} = 0,5$), тем не менее, показывает улучшение стабильности катализатора.
- Опыт 3, 4 и 5 в соответствии с изобретением показывают прекрасную стабильность катализаторов, так как не наблюдалось осадка платины и/или иридия.

Таблица 4 ясно показывает улучшение скорости карбонилирования при достаточном содержании платины в каталитической системе и адекватном атомном отношении иридия к платине.