



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 26 320 T2** 2009.07.09

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 397 207 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 26 320.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US02/18989**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 744 360.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/000409**

(86) PCT-Anmeldetag: **17.06.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **03.01.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **17.03.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **30.04.2008**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **09.07.2009**

(51) Int Cl.⁸: **B01J 23/62** (2006.01)

B01J 21/18 (2006.01)

B01J 27/13 (2006.01)

C07C 51/12 (2006.01)

C07C 67/36 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

885473 **20.06.2001** **US**

(73) Patentinhaber:

Eastman Chemical Co., Kingsport, Tenn., US

(74) Vertreter:

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

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:

**ZOELLER, Joseph Robert, Kingsport, TN 37660,
US; SINGLETON, Andy Hugh, Kingsport, TN
37664, US; TUSTIN, Gerald Charles, Kingsport, TN
37660, US; CARVER, Donald Lee, Church Hill, TN
37642, US**

(54) Bezeichnung: **MIT ZINN GEFÖRDERTEM IRIDIUMKATALYSATOR ZUR CARBONYLIERUNG VON NIEDRIGEN
ALKYLALKOHOLEN**

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

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen Festphasen-Katalysator und insbesondere einen Katalysator für die Dampfphasen-Carbonylierung von Niederalkylalkoholen, Niederalkylalkohol erzeugenden Verbindungen und deren Mischungen zur Herstellung von Estern und Carbonsäuren. Spezieller betrifft die Erfindung einen festen geträgerten Katalysator, der eine wirksame Menge an Iridium und Zinn einschließt. Der Katalysator ist insbesondere für die Herstellung von Essigsäure, Methylacetat und deren Mischungen aus Methanol, Methanol erzeugenden Verbindungen und deren Mischungen nützlich.

STAND DER TECHNIK

[0002] Niedercarbonsäuren und -ester, wie Essigsäure und Methylacetat, sind seit vielen Jahren als Industriechemikalien bekannt. Essigsäure wird bei der Herstellung einer Vielfalt von Zwischen- und Endprodukten verwendet. Zum Beispiel ist ein wichtiges Derivat Phenylacetat, das als Monomer oder Comonomer für eine Vielfalt von Polymeren verwendet werden kann. Essigsäure selbst wird als Lösungsmittel bei der Herstellung von Terephthalsäure verwendet, die in großem Umfang in der Behälterindustrie und insbesondere bei der Bildung von PET-Getränkebehältern verwendet wird.

[0003] Es gab eine beträchtliche Forschungsaktivität bezüglich der Verwendung von Metallkatalysatoren für die Carbonylierung von Niederalkylalkoholen wie Methanol und -ethern zu deren entsprechende Carbonsäuren und Estern.

[0004] Die Carbonylierung von Methanol ist eine wohlbekannte Reaktion und wird typisch in flüssiger Phase mit einem Katalysator durchgeführt. Einen gründlichen Überblick über diese kommerziellen Verfahren und andere Ansätze, um die Bildung von Acetyl aus einer Ein-Kohlenstoff-Quelle zu erzielen, wird von Howard et al. in *Catalysis Today*, 18 (1993) 325–354 beschrieben. Im Allgemeinen wird die Flüssigphasen-Carbonylierungsreaktion für die Herstellung von Essigsäure unter Verwendung von Methanol mit Verwendung von homogenen Katalysatorsystemen durchgeführt, die ein Metall der Gruppe VIII und Iod oder eine Iod-haltige Verbindung, wie Iodwasserstoff und/oder Methyljodid, umfassen. Rhodium ist der üblichste Metallkatalysator der Gruppe VIII und Methyljodid ist der üblichste Reaktionsbeschleuniger. Diese Reaktionen werden in Anwesenheit von Wasser durchgeführt, um die Präzipitation des Katalysators zu verhindern. Zum Beispiel beschreibt das U.S. Patent 5,510,524 an Garland et al. ein Flüssigphasen-Carbonylierungsverfahren für die Herstellung von Carbonsäure durch Carbonylierung eines Alkylalkohols und/oder reaktiven Derivats durch In-Kontakt-Bringen des Alkohols mit Kohlenmonoxid in einer flüssigen Reaktionszusammensetzung, die einen Iridium-Katalysator oder Rhodium-Katalysator, ein Alkylhalogenid, Wasser und einen Rhenium-Reaktionsbeschleuniger einschließt.

[0005] Ein Nachteil eines Carbonylierungsverfahrens in homogener Phase besteht darin, dass zusätzliche Schritte für die Abtrennung der Produkte aus den Katalysatorlösungen erforderlich sind und es immer Handhabungsverluste des Katalysators gibt. Die Verluste des Metalls in dem Katalysator können mehreren Faktoren zugeschrieben werden, wie dem Ausplattieren des aktiven Metalls auf Rohren und Verfahrensausrüstung, wodurch das Metall für Carbonylierungszwecke inaktiv wird, und den Verlusten aufgrund einer unvollständigen Abtrennung des Katalysators von den Produkten. Diese Verluste der Metallkomponente sind kostspielig, da die Metalle selbst sehr teuer sind.

[0006] Das U.S. Patent 5,144,068 beschreibt den Einschluss von Lithium in das Katalysatorsystem, was die Verwendung von weniger Wasser in dem homogenen Rh-I-Verfahren ermöglicht. Iridium ist ebenfalls ein aktiver Katalysator für die Methanol-Carbonylierungsreaktion, liefert aber normalerweise Reaktionsgeschwindigkeiten, die niedriger sind als jene, die von Rhodium-Katalysatoren geboten werden, wenn sie unter ansonsten ähnlichen Bedingungen verwendet werden.

[0007] Die europäische Patentanmeldung EP 0 752 406 A1 lehrt, das Ruthenium, Osmium, Rhenium, Zink, Cadmium, Quecksilber, Gallium, Indium oder Wolfram die Geschwindigkeit und Stabilität des Flüssigphasen-Ir-I-Katalysatorssystems verbessern. Im Allgemeinen liefern die homogenen Carbonylierungsverfahren, die derzeit zur Herstellung von Essigsäure verwendet werden, relativ hohe Produktionsgeschwindigkeiten und eine relativ hohe Selektivität. Jedoch bieten heterogene Katalysatoren die potentiellen Vorteile einer leichteren Produktabtrennung, preisgünstigerer Aufbaumaterialien, leichter Recyclierung und sogar höherer Geschwindigkeiten.

[0008] Schultz offenbart im U.S. Patent 3,689,533 einen geträgerten Rhodium-Katalysator für die Carbonylierung von Alkoholen zur Bildung von Carbonsäuren in einer Dampfphasen-Reaktion. Schultz offenbart weiter die Anwesenheit eines Halogenid-Reaktionsbeschleunigers.

[0009] Schultz beschreibt im U.S. Patent 3,717,670 einen ähnlichen geträgerten Rhodium-Katalysator in Kombination mit Reaktionsbeschleunigern, die aus den Gruppen IB, IIIB, IVB, VB, VIB, VIII, Lanthaniden- und Actinidenelementen des Periodensystems ausgewählt sind.

[0010] Uhm beschreibt im U.S. Patent 5,488,143 die Verwendung von Alkali-, Erdalkali- oder Übergangsmetallen als Reaktionsbeschleuniger für geträgertes Rhodium für die Halogenid-aktivierte Dampfphasen-Methanol-Carbonylierungsreaktion. Pimblett lehrt im U.S. Patent 5,258,549, dass die Kombination von Rhodium und Nickel auf einem Kohlenstoffträger aktiver ist als jedes Metall selbst.

[0011] Zusätzlich zur Verwendung von Iridium als homogener Alkohol-Carbonylierungskatalysator beschreiben Paulik et al. im U.S. Patent 3,772,380 die Verwendung von Iridium auf einem inerten Träger als Katalysator in dem Halogen-aktivierten heterogenen Dampfphasen-Alkohol-Carbonylierungsverfahren.

[0012] Die europäischen Patentanmeldungen EP 0 120 631 A1 und EP 0 461 802 A2 beschreiben die Verwendung von speziellen Kohlenstoffen als Träger für Carbonylierungs-Katalysatoren mit einer einzigen Übergangsmetallkomponente.

[0013] Die europäische Patentanmeldung EP 0 759 419 A1 betrifft ein Verfahren für die Carbonylierung eines Alkohols und/oder eines reaktiven Derivats desselben.

[0014] Die europäische Patentanmeldung EP 0 759 419 A1 betrifft ein Verfahren zur Carbonylierung eines Alkohols und/oder eines reaktiven Derivats desselben. Die EP 0 759 419 A1 offenbart ein Carbonylierungsverfahren, das einen ersten Carbonylierungsreaktor umfasst, in dem ein Alkohol in flüssiger Phase in Anwesenheit eines homogenen Katalysatorsystems carbonyliert wird und das Abgas aus diesem ersten Reaktor dann mit zusätzlichem Alkohol gemischt und in einen zweiten Reaktor eingespeist wird, der einen geträgerten Katalysator enthält. Das homogene Katalysatorsystem, das im ersten Reaktor verwendet wird, umfasst eine Halogen-Komponente und ein Metall der Gruppe VIII, das aus Rhodium und Iridium ausgewählt ist. Wenn das Metall der Gruppe VIII Iridium ist, kann das homogene Katalysatorsystem auch einen fakultativen Co-Reaktionsbeschleuniger enthalten, der ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Ruthenium, Osmium, Rhenium, Cadmium, Quecksilber, Zink, Indium und Gallium. Der in dem zweiten Reaktor verwendete geträgerte Katalysator umfasst ein Metall der Gruppe VIII, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Iridium, Rhodium und Nickel, und einen fakultativen Metall-Reaktionsbeschleuniger auf einem Kohlenstoffträger. Bei dem fakultativen Metall-Reaktionsbeschleuniger kann es sich um Eisen, Nickel, Lithium und Cobalt handeln. Die Bedingungen innerhalb der zweiten Carbonylierungsreaktor-Zone sind derart, dass eine gemischte Dampf- und Flüssigphase in dem zweiten Reaktor vorliegt. Die Anwesenheit einer Flüssigphasen-Komponente in dem zweiten Reaktor führt unvermeidbar zur Auslaugung der aktiven Metalle aus dem geträgerten Katalysator, was wiederum eine beträchtliche Abnahme der Aktivität des Katalysators und einen kostspieligen Ersatz der aktiven Katalysator-Komponente zur Folge hat.

[0015] Die Literatur enthält mehrere Berichte über die Verwendung von Rhodium-haltigen Zeolithen als Dampfphasen-Alkohol-Carbonylierungskatalysatoren bei 2 Bar Druck in Anwesenheit von Halogenid-Reaktionsbeschleuniger. Die führenden Literaturstellen über diese Art von Katalysator werden von Maneck et al. in *Catalysis Today*, 3, 421–429 (1988) angegeben. Gelin et al. liefern in *Pure & Appl. Chem.*, Bd. 60, Nr. 8, 1315–1320 (1988) Beispiele für die Verwendung von in Zeolith enthaltenem Rhodium oder Iridium als Katalysatoren für die Dampfphasen-Carbonylierung von Methanol in Anwesenheit von Halogenid-Reaktionsbeschleuniger. Krzywicki et al. beschreiben im *Journal of Molecular Catalysis*, 6, 431–440 (1979), die Verwendung von Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid und Titandioxid als Träger für Rhodium bei der Halogenid-aktivierten Dampfphasen-Carbonylierung von Methanol, aber diese Träger sind im Allgemeinen nicht so effizient wie Kohlenstoff. Luft et al. beschreiben im U.S. Patent 4,776,987 und in verwandten Offenbarungen die Verwendung von chelatisierenden Liganden, die chemisch an verschiedenen Trägern angebracht sind, als Mittel, um Metalle der Gruppe VIII an einem heterogenen Katalysator für die Halogenid-aktivierte Dampfphasen-Carbonylierung von Ethern oder Estern zu Carbonsäureanhydriden anzubringen.

[0016] Evans et al. beschreiben im U.S. Patent 5,185,462 heterogene Katalysatoren für die Halogenid-geförderte Dampfphasen-Methanol-Carbonylierung auf der Basis von Edelmetallen, die an Stickstoff- oder Phosphor-Liganden angebracht sind, welche an einem Oxid-Träger angebracht sind.

[0017] Panster et al. beschreiben im U.S. Patent 4,845,163 die Verwendung von Rhodium-haltigen Organopolysiloxan ammonium-Verbindungen als heterogene Katalysatoren für die Halogenid-aktivierte Flüssigphasen-Carbonylierung von Alkoholen.

[0018] Drago et al. beschreiben im U.S. Patent 4,417,077 die Verwendung von Anionenaustauscher-Harzen, die an anionische Formen eines einzigen Übergangmetalls gebunden sind, als Katalysatoren für eine Anzahl von Carbonylierungsreaktionen, einschließlich der Halogenid-aktivierten Carbonylierung von Methanol. Obwohl geträgerte Liganden und Anionenaustauscher-Harze von etwas Nutzen für die Immobilisierung von Metallen in Flüssigphasen-Carbonylierungsreaktionen sein können, bietet die Verwendung von geträgerten Liganden und Anionenaustauscher-Harzen im Allgemeinen keinen Vorteil im Vergleich zur Verwendung des Kohlenstoffs als Träger für die aktive Metall-Komponente bei der Dampfphasen-Carbonylierung von Alkoholen. Darüber hinaus sind diese Katalysatoren bei erhöhten Temperaturen typisch instabil, was sie für ein Dampfphasen-Verfahren schlecht geeignet macht.

[0019] Nickel auf aktiviertem Kohlenstoff ist als heterogener Katalysator für die Halogenid-aktivierte Dampfphasen-Carbonylierung von Methanol untersucht worden. Relevante Literaturstellen über die Nickel-auf-Kohlenstoff-Katalysatorsysteme werden von Fujimoto et al. in Chemistry Letters 895–898 (1987) geliefert. Darüber hinaus beobachteten Fujimoto et al. in Journal of Catalysis, 133, 370–382 (1992), erhöhte Geschwindigkeiten, wenn Wasserstoff der Einspeisungsmischung zugesetzt wird. Liu et al. berichten in Ind. Eng. Chem. Res., 33, 488–492 (1994), dass Zinn die Aktivität des Nickel-auf-Kohlenstoff-Katalysators verbessert. Mueller et al. offenbaren im U.S. Patent 4,918,218 den Zusatz von Palladium und gegebenenfalls Kupfer zu geträgerten Nickel-Katalysatoren für die Halogenid-aktivierte Carbonylierung von Methanol. Im Allgemeinen sind die Reaktionsgeschwindigkeiten, die von Katalysatoren auf Nickel-Basis geliefert werden, niedriger als jene, die von den analogen Katalysatoren auf Rhodium-Basis geliefert werden, wenn sie unter ähnlichen Bedingungen betrieben werden.

[0020] Fujimoto et al. berichteten in Catalysis Letters, 2, 145–148 (1989), dass andere auf Kohlenstoff getragene einzelne Metalle eine begrenzte Aktivität bei der Halogenid-aktivierten Dampfphasen-Carbonylierung von Methanol haben. Das aktivste dieser Metalle ist Sn. Sn folgen in der Reihenfolge abnehmender Aktivität Pb, Mn, Mo, Cu, Cd, Cr, Re, V, Se, W, Ge und Ga. Keiner dieser anderen einzelnen Metall-Katalysatoren ist auch nur nahezu so aktiv wie jene auf der Basis von Rh, Ir, Ni oder der Katalysator der vorliegenden Erfindung.

[0021] Von einer Anzahl fester Materialien wurde berichtet, dass sie die Carbonylierung von Methanol ohne die Zugabe des Halogenid-Reaktionsbeschleunigers katalysieren. Gates et al. beschreiben im Journal of Molecular Catalysis 3 (1977/78) 1–9 einen Katalysator für die Flüssigphasen-Carbonylierung von Methanol, welcher Rhodium enthält, das an Polymer-gebundenes polychloriertes Thiophenol gebunden ist. Current beschreibt in der europäischen Patentanmeldung EP 0 130 058 A1 die Verwendung von sulfidiertem Nickel, welches optional Molybdän als heterogenen Katalysator enthält, für die Umwandlung von Ethern, Wasserstoff und Kohlenmonoxid in homologe Ester und Alkohole.

[0022] Smith et al. beschreiben in der europäischen Patentanmeldung EP 0 596 632 A1 die Verwendung von Mordenit-Zeolith, der Cu, Ni, Ir, Rh oder Co enthält, als Katalysator für die halogenidfreie Carbonylierung von Alkoholen. Feitler beschreibt im US-Patent 4,612,387 die Verwendung bestimmter Zeolithe, welche keine Übergangsmetalle enthalten, als Katalysatoren für die halogenidfreie Carbonylierung von Alkoholen und anderen Verbindungen in der Dampfphase.

[0023] Das U.S. Patent 5,218,140 beschreibt ein Dampfphasen-Verfahren für die Überführung von Alkoholen und Ethern in Carbonsäuren und Ester durch die Carbonylierung von Alkoholen und Ethern mit Kohlenmonoxid in Anwesenheit einer auf einem inerten Träger getragenen Metallionen-ausgetauschten Heteropolysäure. Der in der Reaktion verwendete Katalysator schließt ein Polyoxometallat-Anion, in dem das Metall mindestens eines aus der Gruppe V(a) und VI(a) ist und mit mindestens einem Kation der Gruppe VIII, wie Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd oder Pt komplexiert ist, als Katalysatoren für die halogenidfreie Carbonylierung von Alkoholen und anderen Verbindungen in der Dampfphase ein. Die allgemeine Formel einer bevorzugten Form der bei der Durchführung des Verfahrens verwendeten Heteropolysäure ist $M[Q_{12}PO_{40}]$, worin M ein Metall der Gruppe VIII oder eine Kombination von Metallen der Gruppe VIII ist, Q eines oder mehrere von Wolfram, Molybdän, Vanadium, Niob, Chrom und Tantal ist, P Phosphor ist und O Sauerstoff ist.

[0024] Das U.S. Patent 5,900,505 an Tustin et al. beschreibt einen auf einem Katalysatorträgermaterial abgeschiedenen Dampfphasen-Carbonylierungskatalysator mit Iridium und mindestens einem zweiten Metall, das aus Ruthenium, Molybdän, Wolfram, Palladium, Platin und Rhenium ausgewählt ist.

[0025] Das U.S. Patent 5,414,161 an Uhm et al. beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Ethanol unter Verwendung einer Gasphasen-Carbonylierung von Methanol. Der in dem Verfahren verwendete Katalysator schließt eine auf einem festen Trägermaterial abgeschiedene Rhodium-Verbindung und zweite metallische Komponente ein, die aus einem Alkalimetall, einem Erdalkalimetall oder einem Übergangsmetall ausgewählt ist.

[0026] Demgemäß gibt es einen Bedarf an einem Katalysator, der in einem Dampfphasen-Carbonylierungsverfahren für die Herstellung von Carbonsäuren und deren Estern verwendet werden kann und in dem der Katalysator in der festen Phase beibehalten wird.

OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

[0027] Kurz gesagt, stellt die vorliegende Erfindung einen Katalysator bereit, der für die Dampfphasen-Carbonylierung von Niederalkylalkoholen, Niederalkylalkohol erzeugenden Verbindungen, wie Ether- und Ester-Derivaten der Alkohole, und Mischungen derselben für die Produktion von Estern und Carbonsäuren nützlich ist. Der Katalysator umfasst eine erste Komponente, die Iridium und/oder eine Iridium-haltige Verbindung und Zinn und/oder eine Zinn-haltige Verbindung umfasst, die mit einem festen Trägermaterial assoziiert sind, und eine dampfförmige Komponente, die einen Halogenid-Reaktionsbeschleuniger umfasst. Wie hierin verwendet, schließt der Ausdruck "assoziert mit" jede Weise ein, welche ermöglicht, dass das Iridiummetall und/oder dessen Salz und das Zinnmetall und/oder dessen Salz auf oder in dem festen Träger verbleiben. Nicht-beschränkende Beispiele, in denen das Iridium- und Zinnmetall oder deren jeweilige Salze mit dem festen Träger assoziiert sein können, umfassen ein aufeinander folgendes Imprägnieren, Eintauchen, Besprühen und Beschichten des Trägers mit einer Lösung, die Iridium enthält, und mit einer Lösung, die Zinn enthält, oder Imprägnieren, Eintauchen, Besprühen und Beschichten des Trägers mit einer Lösung, die eine Mischung von Iridium und Zinn enthält.

[0028] Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, einen Katalysator bereitzustellen, der in einem Dampfphasen-Carbonylierungsverfahren nützlich ist. Es ist ein weiteres Ziel der Erfindung, einen Dampfphasen-Carbonylierungskatalysator bereitzustellen, der Iridium oder eine Iridium-haltige Verbindung und Zinn oder eine Zinn-haltige Verbindung mit einem festen Trägermaterial assoziiert und eine dampfförmige Halogenid-Reaktionsbeschleuniger-Komponente aufweist.

[0029] Es ist ein weiteres Ziel der Erfindung, eine Festphasen-Katalysatorzusammensetzung für die Dampfphasen-Carbonylierung von Methanol unter Bildung von Essigsäure oder Methylacetat bereitzustellen.

[0030] Diese und andere Ziele und Vorteile der Erfindung werden dem Fachmann aus der begleitenden detaillierten Beschreibung ersichtlich.

WEISE(N) FÜR DIE DURCHFÜHRUNG DER ERFINDUNG

[0031] Der Katalysator der vorliegenden Erfindung ist insbesondere für die kontinuierliche Produktion von Carbonsäuren und Estern durch Umsetzung von Niederalkylalkoholen, Niederalkylalkohol erzeugenden Zusammensetzungen, wie Ether- und Ester-Derivaten der Alkohole, und deren Mischungen in einem Dampfphasen-Carbonylierungsverfahren nützlich. Gemäß der Erfindung weist der Katalysator eine Festphasen-Komponente, die Iridium und/oder eine Iridium-haltige Verbindung und Zinn und/oder eine Zinn-haltige Verbindung mit einem festen Trägermaterial assoziiert einschließt, und eine dampfförmige Halogenid-Reaktionsbeschleuniger-Komponente auf. Wünschenswerterweise ist das Trägermaterial gegenüber der Carbonylierungsreaktion inert. In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Katalysator insbesondere für die Dampfphasen-Carbonylierung zur Produktion von Essigsäure, Methylacetat und deren Mischungen aus Methanol und dessen Derivaten nützlich. Wünschenswerterweise wird das Dampfphasen-Carbonylierungsverfahren bei Temperaturen oberhalb des Taupunkts der Reaktanten und Produkte betrieben, das heißt der Temperatur, bei der eine Kondensation stattfindet. Da jedoch der Taupunkt eine komplexe Funktion der Verdünnung (insbesondere bezüglich nicht-kondensierbarer Gase, wie unumgesetzten Kohlenmonoxids, Wasserstoffs oder inerten Verdünnungsgases), der Produkt-Zusammensetzung und des Drucks ist, kann das Verfahren immer noch über einen großen Bereich von Temperaturen betrieben werden, vorausgesetzt, dass die Temperatur den Taupunkt der Reaktanten und Produkte überschreitet. In der Praxis diktiert dies im Allgemeinen einen Temperaturbereich von etwa 100°C bis etwa 500°C, wobei Temperaturen von etwa 100°C bis etwa 350°C bevorzugt sind und Temperaturen von etwa 150°C bis 275°C besonders nützlich sind.

[0032] Wie bei der Temperatur wird der nützliche Druckbereich durch den Taupunkt der Produktmischung be-

schränkt. Vorausgesetzt, dass die Reaktion bei ausreichender Temperatur betrieben wird, um eine Verflüssigung der Reaktanten und Produkte zu verhindern, kann ein großer Bereich von Drücken verwendet werden, z. B. Drücke im Bereich von etwa 0,1 bis 100 Bar absolut (Bara). Das Verfahren wird vorzugsweise bei einem Druck im Bereich von etwa 1 bis 50 Bar absolut, am bevorzugtesten etwa 3 bis etwa 30 Bar absolut durchgeführt.

[0033] Geeignete Einsatzmaterialien, die unter Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators carbonyliert werden können, umfassen Niederalkylalkohole, Niederalkylalkohol erzeugende Verbindungen, wie Ether- und Ester-Derivate des Niederalkylalkohols, die unter Dampfphasen-Carbonylierungsbedingungen einen Niederalkylalkohol erzeugen, und deren Mischungen. Nicht-beschränkende Beispiele für Einsatzmaterialien umfassen Alkohole und Ether, in denen ein aliphatisches Kohlenstoffatom entweder direkt an ein Sauerstoffatom einer alkoholischen Hydroxylgruppe in der Verbindung oder an einen Ether-Sauerstoff in der Verbindung gebunden ist. Vorzugsweise handelt es sich bei dem Einsatzmaterial um einen oder mehrere Niederalkylalkohole mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und vorzugsweise mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkanpolyole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, Alkylalkylenpolyether mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen und Alkoxyalkanole mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen. Der bevorzugteste Reaktant ist Methanol. Obwohl Methanol bevorzugt in dem Verfahren verwendet wird und normalerweise als Methanol eingespeist wird, kann es in Form einer Kombination von Materialien zugeführt werden, die Methanol erzeugen. Beispiele für eine derartige Kombination von Materialien umfassen (i) Methylacetat und Wasser und (ii) Dimethylether und Wasser. Bei der Carbonylierung werden sowohl Methylacetat als auch Dimethylether innerhalb des Reaktors gebildet, und sie werden, falls nicht Methylacetat das gewünschte Produkt ist, mit Wasser zu dem Reaktor zurückgeführt, wo sie in Essigsäure überführt werden.

[0034] Obwohl die Anwesenheit von Wasser in der gasförmigen Einspeisungsmischung nicht wesentlich ist, wenn Methanol verwendet wird, ist die Anwesenheit von etwas Wasser wünschenswert, um die Bildung von Methylacetat und/oder Dimethylether zu unterdrücken. Wenn Methanol verwendet wird, um Essigsäure zu erzeugen, kann das Molverhältnis von Wasser zu Methanol 0:1 bis 10:1 betragen, liegt aber bevorzugt im Bereich von 0,01:1 bis 1:1. Wenn eine alternative Quelle für Methanol, wie Methylacetat oder Dimethylether, verwendet wird, wird die eingespeiste Wassermenge gewöhnlich erhöht, um dem Mol Wasser Rechnung zu tragen, das für die Hydrolyse der Methanol-Alternative erforderlich ist. Demgemäß liegt, wenn entweder Methylacetat oder Dimethylether verwendet wird, das Molverhältnis von Wasser zu Ester oder Ether im Bereich von 1:1 bis 10:1, aber bevorzugt im Bereich von 1:1 bis 3:1. Es ist offensichtlich, dass bei der Herstellung von Essigsäure Kombinationen von Methanol, Methylester und/oder Dimethylether gleichwertig sind, vorausgesetzt, dass die geeignete Wassermenge zugesetzt wird, um den Ether oder Ester zur Bereitstellung des Methanolreaktanten zu hydrolysieren.

[0035] Wenn der Katalysator in einem Dampfphasen-Carbonylisierungsverfahren zur Herstellung von Methylacetat verwendet wird, sollte kein Wasser zugesetzt werden und Dimethylether wird das bevorzugte Ausgangsmaterial. Weiter ist es, wenn Methanol als Ausgangsmaterial bei der Herstellung von Methylacetat verwendet wird, erforderlich, Wasser zu entfernen. Jedoch besteht die primäre Nützlichkeit des Katalysators der vorliegenden Erfindung in der Herstellung von Essigsäure.

[0036] Der feste geträgerte Katalysator umfasst eine katalytisch wirksame Menge an Iridium, das mit einem festen Trägermaterial assoziiert ist. Die Verbindung oder Form von Iridium, die zur Herstellung des festen geträgerten Katalysators verwendet wird, ist im Allgemeinen nicht kritisch und der Katalysator kann aus irgendeiner einer großen Vielfalt von Iridium-haltigen Verbindungen hergestellt werden, und zwar Iridium-Verbindungen, die eine Kombination von Halogenid, dreiwertigem Stickstoff, organischen Verbindungen von dreiwertigem Phosphor, Kohlenmonoxid, Wasserstoff und 2,4-Pentandion entweder allein oder in Kombination enthalten. Derartige Materialien sind im Handel erhältlich und können bei der Herstellung der in der vorliegenden Erfindung verwendeten Katalysatoren verwendet werden. Zusätzlich können die Oxide von Iridium verwendet werden, wenn sie in einem geeigneten Medium gelöst werden. Vorzugsweise ist Iridium ein Salz eines seiner Chloride, wie Iridiumtrichlorid oder hydratisiertes Iridiumtrichlorid, Hexachloroiridat und irgendeines der verschiedenen Salze von Hexachloroiridat(IV). Der Fachmann versteht, dass die Verwendung der bevorzugten Iridium-Komplexe auf der Basis von Kosten, Löslichkeit und Leistung vergleichbar sein sollte.

[0037] Die Menge von Iridium als Metall auf dem Träger kann von etwa 0,01 Gewichtsprozent bis etwa 10 Gewichtsprozent variieren, wobei etwa 0,1 Gewichtsprozent bis etwa 2 Gewichtsprozent Iridium bevorzugt sind, bezogen auf das Gesamtgewicht des festen geträgerten Katalysators.

[0038] Der feste geträgerte Katalysator schließt auch eine vorbestimmte Menge an Zinn als zweite Metallkomponente ein. Die Form von Zinn, die verwendet wird, um den Katalysator herzustellen, ist im Allgemeinen

nicht kritisch. Die Festphasen-Komponente des Katalysators kann aus einer großen Vielfalt von Zinn-haltigen Verbindungen hergestellt werden. Geeignete Zinn-Verbindungen umfassen Zinnhalogenide, wie Zinn(II)-chlorid; Alkylcarboxylatsalze und Arylcarboxylatsalze, worin die Alkylgruppe 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist und die Arylgruppe 6 bis 24 Kohlenstoffatome aufweist, wobei mindestens eines der Kohlenstoffatome an die Zinn-Einheit gebunden ist, Zinnoxide, wie Zinn(II)-oxalat, und Mischungen derartiger Zinn-haltigen Verbindungen. Die bevorzugten Quellen für Zinn-Materialien zur Verwendung in dieser Erfindung sind auf der Grundlage ihrer Verfügbarkeit, Kosten, geringen Toxizität und hohen Löslichkeit in Wasser (dem bevorzugten Lösungsmedium) Zinn(II)-chlorid, vorzugsweise in wässriger HCl gelöst, und Zinn(II)-oxalat.

[0039] Der Gehalt an Zinn als Metall auf dem Träger kann über einen großen Bereich variieren, zum Beispiel von etwa 0,01 bis 10 Gewichtsprozent Zinn, bezogen auf das Gesamtgewicht des geträgerten festen Katalysators. Jedoch beträgt die bevorzugte Zinnmenge im Katalysator etwa 0,1 bis 5 Gewichtsprozent Zinn, bezogen auf das Gesamtgewicht des geträgerten festen Katalysators.

[0040] Der feste Träger, der nützlich ist, um als Träger für das Iridium zu wirken, besteht aus einem porösen Festkörper solcher Größe, dass er in Fest- oder Fließbettreaktoren verwendet werden kann. Typische Trägermaterialien weisen eine Größe von etwa 400 Mesh pro Inch bis etwa 1/2 Inch auf. Der Träger ist aktivierter Kohlenstoff mit einer hohen Oberfläche. Aktivierter Kohlenstoff ist in der Technik wohlbekannt und kann von Kohle oder Torf mit einer Dichte von etwa 0,03 Gramm/Kubikzentimeter (g/cm^3) bis etwa $2,25 \text{ g/cm}^3$ abstammen. Der Kohlenstoff kann eine Oberfläche von etwa 200 Quadratmetern/Gramm (m^2/g) bis etwa $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweisen. Die Form des festen Trägers ist nicht besonders wichtig und kann regelmäßig oder unregelmäßig sein und Extrudate, Stäbe, Kugeln, zerbrochene Stücke und dergleichen einschließen, die in dem Reaktor angeordnet sind.

[0041] Die Herstellung der festen Träger-Komponente des Katalysators wird vorzugsweise durch Lösen oder Dispergieren der Iridium- und Zinnmetallkomponente in einem geeigneten Lösungsmittel durchgeführt. Das feste Trägermaterial wird dann mit den Iridium- und Zinn-haltigen Lösungen in Kontakt gebracht. Wünschenswerterweise werden Iridium und Zinn mit dem Trägermaterial als Ergebnis einer löslichen Imprägnierung mit dem Iridium und dem Zinn, was entweder ein Salz der Metalle, ein Oxid der Metalle zum Ergebnis haben kann, oder als freies Metall assoziiert, das auf dem Träger abgeschieden ist. Verschiedene Verfahren zum In-Kontakt-Bringen des Trägermaterials mit dem Iridium und Zinn können verwendet werden. Zum Beispiel kann eine Iridium-haltige Lösung mit einer Zinn-haltigen Lösung vor dem Imprägnieren des Trägermaterials gemischt werden. Alternativ können die oben erwähnten einzelnen Lösungen getrennt in das Trägermaterial einprägniert werden oder damit assoziiert werden, bevor das Trägermaterial mit der zweiten Lösung imprägniert wird. Zum Beispiel kann die Zinn-haltige Lösung auf einem zuvor hergestellten Katalysatorträger abgeschieden werden, auf dem die Iridium-Komponente bereits enthalten ist. Wünschenswerterweise wird in dieser alternativen Ausführungsform der Träger vor dem In-Kontakt-Bringen mit der zweiten Lösung getrocknet. Ähnlich können das Iridium und Zinn mit dem Trägermaterial in einer Vielfalt von Formen verbunden werden. Zum Beispiel können Aufschlämmungen des Iridiums und Zinns über das Trägermaterial gegossen werden, auf das Trägermaterial aufgesprüht werden, oder das Trägermaterial kann in überschüssige Lösungen der Iridium- und Zinn-haltigen Lösung eingetaucht werden, wobei der Überschuss anschließend unter Verwendung von dem Fachmann bekannten Techniken entfernt wird. Das Lösungsmittel wird verdampft, d. h. der feste Träger wird getrocknet, so dass zumindest ein Teil des Iridiums und Zinns mit dem festen Träger assoziiert ist. Die Trocknungstemperaturen können im Bereich von etwa 100°C bis etwa 600°C liegen. Der Fachmann versteht, dass die Trocknungszeit von der Temperatur, der Feuchtigkeit und dem Lösungsmittel abhängt. Im Allgemeinen erfordern niedrigere Temperaturen längere Erwärmungszeitspannen, um das Lösungsmittel von dem festen Träger wirksam abzdampfen.

[0042] Die Flüssigkeit, die zur Zufuhr des Iridiums und Zinns in Form einer Lösung, Dispersion oder Suspension verwendet wird, ist wünschenswerterweise eine Flüssigkeit mit einem niedrigen Siedepunkt von etwa 10°C bis etwa 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.

[0043] Das Katalysatorsystem umfasst weiter einen dampfförmigen Halogenid-Reaktionsbeschleuniger, der aus Chlor-, Brom- und Iod-Verbindungen ausgewählt ist. Bevorzugt wird das dampfförmige Halogenid aus Brom- und Iod-Verbindungen ausgewählt, die unter Dampfphasen-Carbonylierungsbedingungen der Temperatur und des Druckes dampfförmig sind. Geeignete Halogenide umfassen Halogenwasserstoffe, wie Iodwasserstoff und gasförmige Iodwasserstoffsäure; Alkyl- und Arylhalogenide mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen, wie Methyljodid, Ethyljodid, 1-Iodpropan, 2-Iodbutan, 1-Iodbutan, Methylbromid, Ethylbromid, Benzyljodid und de-

ren Mischungen. Wünschenswerterweise ist das Halogenid ein Halogenwasserstoff oder ein Alkylhalogenid mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen. Nicht-beschränkende Beispiele für bevorzugte Halogenide umfassen Iodwasserstoff, Methyljodid, Bromwasserstoff, Methylbromid und deren Mischungen. Das Halogen kann auch ein molekulares Halogen sein, wie I_2 , Br_2 oder Cl_2 . Vorzugsweise wird das Halogenid mit den Reaktanten in den Carbonylierungsreaktor eingeführt. Als Ergebnis des In-Kontakt-Bringens der aktiven Metall-Komponenten mit dem Halogenid-Reaktionsbeschleuniger können die letztendlichen aktiven Spezies des Iridiums und Zinns als eine oder mehrere Koordinationsverbindungen oder als Halogenid derselben vorliegen.

[0044] In der Praxis werden eine gasförmige Mischung mit mindestens einem Reaktanten aus einem Niederalkylalkohol, -ether, -ester und einer Ester-Alkohol-Mischung, entweder allein oder in Kombination; Kohlenmonoxid; und einem Halogenid in einen Carbonylierungsreaktor eingespeist, der den oben beschriebenen geträgerten Iridium-Zinn-Katalysator enthält. Man lässt den Reaktanten in der Dampfphase mit dem festen geträgerten Katalysator in Kontakt kommen. Die Reaktion wird unter Carbonylierungsbedingungen der Temperatur und des Drucks aufrechterhalten. Wenn Essigsäure das gewünschte Produkt ist, kann das Ausgangsmaterial aus Methylalkohol, Dimethylether, Methylacetat, einem Methylhalogenid oder irgendeiner Kombination derselben bestehen. Wenn es gewünscht wird, den Anteil an Säure-Produkt zu erhöhen, kann der Ester zusammen mit dem Wasser in den Reaktor zurückgeführt werden oder in einen getrennten Reaktor mit Wasser eingeführt werden, um die Säure in einer getrennten Zone zu erzeugen. Das Verfahren umfasst die Schritte des In-Kontakt-Bringens einer gasförmigen Mischung, die Methanol, Kohlenmonoxid und einen dampfförmigen Halogenid-Reaktionsbeschleuniger umfasst, mit dem festen geträgerten Iridium- und Zinn-Katalysator in einer Carbonylierungszone und Gewinnen eines gasförmigen Produkts aus der Carbonylierungszone.

[0045] Das Molverhältnis von Methanol oder Methanol-Äquivalenten zu vorhandenem Halogenid zur Erzeugung einer wirksamen Carbonylierung liegt im Bereich von etwa 1:1 bis 10.000:1, wobei der bevorzugte Bereich etwa 5:1 bis etwa 1000:1 ist.

[0046] Das Kohlenmonoxid kann ein gereinigtes Kohlenmonoxid sein oder andere Gase einschließen. Das Kohlenmonoxid muss nicht von hoher Reinheit sein und kann etwa 1 Vol.-% bis etwa 99 Vol.-% Kohlenmonoxid und vorzugsweise etwa 70 Vol.-% bis etwa 99 Vol.-% Kohlenmonoxid enthalten. Der Rest der Gasmischung kann Gase wie Stickstoff, Wasserstoff, Kohlendioxid, Wasser und paraffinische Kohlenwasserstoffe mit einem bis vier Kohlenstoffatomen einschließen. Obwohl Wasserstoff kein Teil der Reaktionsstöchiometrie ist, kann Wasserstoff zur Aufrechterhaltung der optimalen Katalysatoraktivität nützlich sein. Der bevorzugte Bereich von Kohlenmonoxid zu Wasserstoff liegt im Allgemeinen in Bereichen von etwa 99:1 bis etwa 2:1, aber Bereiche mit höheren Wasserstoffmengen sind wahrscheinlich ebenfalls nützlich.

[0047] Die vorliegende Erfindung wird in größerer Einzelheit durch die nachstehend angegebenen speziellen Beispiele erläutert. Es versteht sich, dass diese Beispiele erläuternde Ausführungsformen sind und den Bereich der Erfindung nicht beschränken, sondern vielmehr als breit innerhalb des Bereichs und Inhalts der beigefügten Ansprüche angesehen werden sollen.

[0048] In den Beispielen, die folgen, wurden alle Katalysatoren auf ähnliche Weise hergestellt, außer wenn es anders angegeben ist.

BEISPIELE

KATALYSATOR 1

[0049] Bei der Herstellung des Katalysators wurden 418 Milligramm (mg) Iridium(III)-chloridhydrat (1,17 mMol Ir) in 30 Millilitern (ml) destilliertem Wasser gelöst. Eine zweite Lösung wurde hergestellt, indem man 263 mg Zinn(II)-dichloridhydrat (1,17 mMol Zinn) in 2 ml 11,6 M HCl löste. Diese Lösung wurde anschließend mit zusätzlichen 10 ml destilliertem Wasser verdünnt. Die zwei Lösungen wurden vereinigt und dann zu 20,0 Gramm 12×40 Mesh aktiviertem Kohlenstoffgranulat (erhältlich von Calgon) gegeben, das in einer Abdampfschale enthalten war. Das aktivierte Kohlenstoffgranulat wies eine BET-Oberfläche von mehr als $800 \text{ m}^2/\text{g}$ auf. Diese Mischung wurde unter Verwendung eines Dampfbads erwärmt und kontinuierlich gerührt, bis das Trägergranulat rieselfähig wurde. Der imprägnierte Katalysator wurde dann in ein Quarzrohr überführt, das 106 cm lang mit 25 mm Außendurchmesser war. Das Quarzrohr wurde dann so in einen elektrischen Dreielemente-Röhrenofen gegeben, dass die Mischung im ungefähren Zentrum der 61 cm langen geheizten Zone des Ofens angeordnet war. Stickstoff wurde kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit von 100 Standardkubikzentimetern pro Minute durch das Katalysatorbett geleitet. Das Rohr wurde über eine zweistündige Zeitspanne von Umgebungstemperatur auf 300°C erwärmt, 2 Stunden bei 300°C gehalten und dann zurück auf Raumtemperatur ab-

kühlen gelassen.

[0050] Der feste geträgerte Katalysator gemäß der vorliegenden Erfindung (Katalysator I) enthielt 1,08% Ir, 0,67% Sn und wies eine Dichte von 0,57 g pro ml auf.

VERGLEICHSKATALYSATORBEISPIEL I

[0051] Bei der Herstellung eines Vergleichskatalysators, der nur Iridium als aktives Metall enthielt, wurden 418 mg Iridium(III)-chloridhydrat (1,17 mMol Ir) in 30 ml destilliertem Wasser gelöst. Diese Lösung wurde zu 20,0 g 12 × 40 Mesh aktiviertem Kohlenstoffgranulat gegeben, das in einer Abdampfschale enthalten war. Das aktivierte Kohlenstoffgranulat hatte eine BET-Oberfläche von mehr als 800 m²/g. Diese Mischung wurde unter Verwendung eines Dampfbades erwärmt und kontinuierlich gerührt, bis das Trägergranulat rieselfähig wurde. Der imprägnierte Katalysator wurde dann so in einen elektrischen Dreielemente-Röhrenofen gegeben, dass die Mischung im ungefähren Zentrum der 61 cm langen Heizzone des Ofens war. Stickstoff wurde mit einer Geschwindigkeit von 100 Standardkubikzentimetern pro Minute durch das Katalysatorbett geleitet. Das Rohr wurde über eine zweistündige Zeitspanne von Umgebungstemperatur auf 300°C erwärmt, 2 Stunden bei 300°C gehalten und dann zurück auf Umgebungstemperatur abkühlen gelassen.

[0052] Der Katalysator (Vergleichskatalysator C-I) enthielt 1,10% Ir und hatte eine Dichte von 0,57 g/ml.

VERGLEICHSKATALYSATORBEISPIEL II

[0053] Ein zweiter Vergleichskatalysator wurde hergestellt, indem man 412 mg Iridium(III)-chloridhydrat in 20 ml destilliertem Wasser löste. Eine zweite Lösung wurde hergestellt, indem man 263 mg Zinn(II)-dichloridhydrat (1,17 mMol Zinn) in 10 ml 11,6 M HCl löste. Die zwei Lösungen wurden vereinigt und dann zu 20,0 g Davison Silica Grade 57 (erhältlich von W. R. Grace) gegeben, das in einer Abdampfschale enthalten war. Das Siliciumdioxid wies eine BET-Oberfläche von etwa 300 m²/g auf. Diese Mischung wurde unter Verwendung eines Dampfbades erwärmt und kontinuierlich gerührt, bis das Trägergranulat rieselfähig wurde. Der imprägnierte Katalysator wurde dann in ein Quarzrohr überführt, das 106 cm lang mit 25 mm Außendurchmesser war. Das Quarzrohr wurde danach so in einen elektrischen Dreielemente-Röhrenofen gegeben, dass die Mischung im ungefähren Zentrum der 61 cm langen Heizzone des Ofens angeordnet war. Stickstoff wurde kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit von 100 Standardkubikzentimetern pro Minuten durch das Katalysatorbett geleitet. Das Rohr wurde über eine zweistündige Zeitspanne von Umgebungstemperatur auf 300°C erwärmt, 2 Stunden bei 300°C gehalten und dann zurück auf Umgebungstemperatur abkühlen gelassen.

VERGLEICHSKATALYSATORBEISPIEL III

[0054] Ein dritter Vergleichskatalysator wurde hergestellt, indem man 263 mg Zinn(II)-chloridhydrat (1,10 mMol Ir) in einer Mischung von 10 ml konzentrierter Salzsäure und 20 ml destilliertem Wasser löste. Diese Lösung wurde dann zu 20 g α-Aluminiumoxid (erhältlich von Engelhard, α-Alumina Al-3920T) gegeben, das in einer Abdampfschale enthalten war. Das α-Aluminiumoxid wies eine BET-Oberfläche von 3–5 m²/g auf. Diese Mischung wurde unter Verwendung eines Dampfbades erwärmt und kontinuierlich gerührt, bis das Trägergranulat rieselfähig wurde. Der imprägnierte Katalysator wurde dann in ein Quarzrohr überführt, das 106 cm lang mit 25 mm Außendurchmesser war. Das Quarzrohr wurde danach so in einen elektrischen Dreielemente-Röhrenofen gegeben, dass die Mischung im ungefähren Zentrum der 61 cm langen Heizzone des Ofens angeordnet war. Stickstoff wurde kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit von 100 Standardkubikzentimetern pro Minuten durch das Katalysatorbett geleitet. Das Rohr wurde über eine zweistündige Zeitspanne von Umgebungstemperatur auf 300°C erwärmt, 2 Stunden bei 300°C gehalten und dann zurück auf Umgebungstemperatur abkühlen gelassen.

[0055] Eine zweite Lösung wurde hergestellt, indem man 418 mg Iridium(III)-chloridhydrat (1,17 mMol Ir) in 30 ml destilliertem Wasser löste. Diese Lösung wurde dann zu 20 g des obigen getrockneten, zuvor mit Zinn imprägniertem α-Aluminiumoxid-Träger gegeben. Der Träger wurde dann auf die gleiche Weise wie oben beschrieben getrocknet.

VERGLEICHSKATALYSATORBEISPIEL IV

[0056] Ein vierter Vergleichskatalysator wurde hergestellt, indem man 282 mg Rhodium(III)-chloridhydrat (1,17 mMol Rh) in 30 ml destilliertem Wasser löste. Diese Lösung wurde zu 20,0 g 12 × 40 Mesh aktiviertem Kohlenstoffgranulat gegeben, das in einer Abdampfschale enthalten waren. Das aktivierte Kohlenstoffgranulat

wies eine BET-Oberfläche von mehr als 800 m²/g auf. Diese Mischung wurde unter Verwendung eines Dampfbads erwärmt und kontinuierlich gerührt, bis das Trägergranulat rieselfähig wurde. Der imprägnierte Katalysator wurde dann in ein Quarzrohr überführt, das 106 cm lang mit 25 mm Außendurchmesser war. Das Quarzrohr wurde danach so in einen elektrischen Dreielemente-Röhrofen gegeben, dass die Mischung im ungefähren Zentrum der 61 cm langen Heizzone des Ofens angeordnet war. Stickstoff wurde kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit von 100 Standardkubikzentimetern pro Minuten durch das Katalysatorbett geleitet. Das Rohr wurde über eine zweistündige Zeitspanne von Umgebungstemperatur auf 300°C erwärmt, 2 Stunden bei 300°C gehalten und dann zurück auf Umgebungstemperatur abkühlen gelassen.

VERGLEICHSKATALYSATORBEISPIEL V

[0057] Ein fünfter Vergleichskatalysator wurde hergestellt, indem man 282 mg Rhodium(III)-chloridhydrat (1,17 mMol Rh) und 263 mg Zinn(II)-dichloridhydrat (1,17 mMol) in einer Mischung von 5 ml 11,6 M Salzsäure und 25 ml destilliertem Wasser löste. Diese Lösung wurde zu 20,0 g 12 × 40 Mesh aktiviertem Kohlenstoffgranulat gegeben, das in einer Verdampfungsschale enthalten war. Das aktivierte Kohlenstoffgranulat wies eine BET-Oberfläche von mehr als 800 m²/g auf. Diese Mischung wurde erwärmt und getrocknet, indem man dem Verfahren folgte, das oben in Beispiel IV angegeben ist.

CARBONYLIERUNG VON METHANOL

[0058] Das Reaktorsystem bestand aus einem 800 bis 950 mm (31,5 und 37 Inch)-Abschnitt eines Rohrs mit einem Durchmesser von 6,35 mm (1/4 Inch), das aus Hastelloy C-Legierung bestand. Der obere Abschnitt des Rohrs stellte die Vorerwärmungs- und Reaktions-(Carbonylierungs-)Zone dar, welche zusammengestellt waren, indem man ein Quarzwollekissen 410 mm vom oberen Ende des Reaktors entfernt einfügte, um als Träger für den Katalysator zu wirken, gefolgt von aufeinanderfolgend (1) einem 0,7 Gramm-Bett aus feinen Quarzschnitzeln (840 Mikrometer), (2) 0,5 Gramm eines der Katalysatoren, die wie in den vorangehenden Beispielen beschrieben hergestellt waren, und (3) zusätzlichen 6 Gramm feinen Quarzschnitzeln. Das obere Ende des Rohrs wurde an einem Einlass-Verteilerrohr zur Einführung von flüssigen und gasförmigen Einspeisungen angebracht.

[0059] Die sechs Gramm feine Quarzschnitzel wirkten als Wärmeaustauscheroberfläche, um die flüssigen Einspeisungen zu verdampfen. Man ließ Sorgfalt walten, um keinerlei flüssige Einspeisungen zu irgendeinem Zeitpunkt mit dem Katalysatorbett in Kontakt zu bringen, einschließlich des Zusammenbaus, des Anfahrens, des Betriebs und des Abschaltens. Die verbleibende untere Länge des Rohrs (Produktgewinnungsabschnitt) bestand aus einem Vortex-Kühler, der abhängig von der ursprünglichen Länge des verwendeten Rohrs variierte und während des Betriebs bei etwa 0–5°C gehalten wurde.

[0060] Die Gase wurden unter Verwendung von Brooks-Durchflussreglern eingespeist und die Flüssigkeiten wurden unter Verwendung einer Hochleistungsflüssigkeitschromatographie-Pumpe eingespeist. Die gasförmigen Produkte, welche die Reaktionszone verließen, wurden unter Verwendung eines Vortex-Kühlers kondensiert, der bei 0–5°C betrieben wurde. Das Produktreservoir war ein Tank, der stromabwärts vom Reaktorsystem angeordnet war. Der Druck wurde unter Verwendung eines Tescom 44-2300-Regulators auf der Auslassseite des Reaktorsystems aufrechterhalten und die Temperatur des Reaktionsabschnitts wurde unter Verwendung von Heizband auf der Außenseite des Reaktionssystems aufrechterhalten.

[0061] Man begann mit der Einspeisung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid, während der Reaktor bei einer Temperatur von 240°C und einem Druck von 17,2 Bara (250 psia) gehalten wurde. Die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs wurde bei 25 Standardkubikzentimetern pro Minute (cm³/min) eingestellt und die Kohlenmonoxid-Strömungsgeschwindigkeit wurde bei 100 cm³/min eingestellt. Der Reaktorabschnitt wurde 1 Stunde oder bis die Temperatur und der Druck sich stabilisiert hatten (was auch immer länger war) unter diesen Bedingungen gehalten. Die Hochdruckflüssigkeitschromatographie-Pumpe wurde dann angeschaltet, die mit einer Geschwindigkeit von 12 ml/min eine Mischung einspeiste, die aus 70 Gewichtsprozent Methanol und 30 Gewichtsprozent Methyljodid bestand. (Die Lösung hatte eine Dichte von 1 g/ml.) Proben des flüssigen Produkts wurden periodisch gesammelt und unter Verwendung von Gaschromatographietechniken analysiert.

CARBONYLIERUNGSBEISPIEL 1

[0062] Die Zusammensetzung und das Gewicht der Proben, die periodisch während des oben beschriebenen Verfahrens, beidem Katalysator 1 verwendet wurde, entnommen wurden, sind in Tabelle 1 angegeben, in der "Zeit" die Gesamtzeit des Betriebs (in Stunden) der Carbonylierung ist, beginnend mit der Einspeisung des Me-

thanols, bis eine spezielle Probe entnommen wurde. Die nachstehend angegebenen Werte "MeI" (Methyliodid), "MeOAc" (Methylacetat), "MeOH" (Methanol) und "HOAc" (Essigsäure) sind die Gewichtsprozentsätze jeder dieser Verbindungen, die in der Probe vorlagen. Das Gewicht jeder Probe ist in Gramm angegeben.

TABELLE 1

Probennummer	Verstrichene Zeit (h)	MeI (Gew.-%)	MeOAc (Gew.-%)	MeOH (Gew.-%)	HOAc (Gew.-%)	Probengewicht (g)
1	5,00	17,48	27,4	34,15	2,86	15,5
2	8,00	18,64	34,31	11,98	17,46	31,9
3	9,50	18,51	33,69	11,82	17,38	17,6
4	14,00	18,03	30,14	3,15	30,93	81,7
5	16,50	18,19	30,39	3,21	30,77	18,5
6	22,00	15,91	29,63	5,32	31,64	40,2
7	26,00	17,01	25,33	3,35	37,19	46,9
8	31,00	16,86	23,63	2,24	39,82	45,9
9	33,00	15,48	38,31	18,41	13	18,9
10	38,00	19,63	19,01	1,55	43,73	83,2
11	40,00	19,66	19,1	1,54	43,74	21
12	46,00	19,96	20,16	1,99	41,74	90
13	49,00	19,46	20,35	2,02	42,22	21,5
14	53,00	20,75	23,04	3,51	36,45	70,2
15	56,00	20,56	30,95	6,9	26,05	30,2
16	58,00	17,43	27,04	10,15	29,62	24,8
17	62,00	17,28	26,55	9,96	29,4	72,8
18	64,00	17,91	27,33	10,36	29,65	26,4
19	70,00	15,17	27,56	7,77	33,86	80,5
20	74,00	14,94	26,76	7,55	33,28	24,3
21	78,00	11,1	16,13	60,8	2,95	21,9
22	82,00	7,66	4,93	82,37	0,3	26,1
23	86,00	8,58	6,21	79,54	0,52	55,2
24	88,00	8,56	6,18	79,39	0,54	18,9
25	94,00	12,69	3,47	79,43	0,13	80,1
26	98,00	13,93	33,9	30,49	8,08	70,1
27	103,50	23,93	31,46	17,25	11,33	85,6
28	109,00	21,07	34,26	11,12	17,88	81,3
29	111,00	20,8	34,2	11,15	17,81	26,5
30	117,00	19,32	23,57	1,53	39,22	85,6
31	122,00	19,17	23,54	1,52	39,45	68,9
32	124,00	19,08	24,13	4,71	36,4	22,5
33	130,00	19,98	23,98	1,79	39,27	79,8
34	134,00	19,92	24,26	2,51	37,84	50,5
35	136,00	19,84	24,35	2,53	37,94	19,9
36	141,00	18,98	23,64	1,65	39,22	84,1

[0063] Die Geschwindigkeit der Acetyl-Produktion auf der Grundlage des voranstehenden Experiments unter Verwendung des Katalysators 1 ist in der nachstehenden Tabelle 2 angegeben. Die Probennummer und die

Zeitwerte entsprechen jenen von Tabelle 1. "Erzeugtes Acetyl" stellt die Menge in Millimol von Ethylacetat und Essigsäure dar, die während jedes Zeitinkrements erzeugt wurden. Erzeugtes Acetyl wird aus der Formel:

$$\text{Erzeugtes Acetyl} = (\text{Probengewicht (Gramm)}) \times 10 \times ((\text{Gew.-% von MeOAc}/74) + \text{Gew.-% von AcOH}/60))$$

berechnet.

[0064] "Produktionsgeschwindigkeit" sind die Mol Acetyl, die pro Liter Katalysatorvolumen während jedes Inkrements der Zeit (Zeitinkrement) erzeugt wurden, d. h. der Betriebszeit zwischen den Proben. Die Formel zur Bestimmung der Mol erzeugtes Acetyl pro Liter Katalysatorvolumen pro Stunde (Raumzeitausbeute) wird wie folgt bestimmt:

$$((\text{Dichte des Katalysators (g/ml)}) \times (\text{Erzeugtes Acetyl}))$$

$$((\text{Gramm verwendeter Katalysator}) \times (\text{Zeitinkrement}))$$

TABELLE II

Probennummer	Erzeugtes Acetyl (mMol)	Geschwindigkeit (mol/l-h)
1	64,8	14,8
2	240,7	91,5
3	131,1	99,6
4	753,9	191,0
5	170,8	77,9
6	373,0	77,3
7	451,2	128,6
8	451,2	102,9
9	138,8	79,1
10	820,1	187,0
11	207,3	118,2
12	871,3	165,5
13	210,4	80,0
14	645,0	183,8
15	257,4	97,8
16	213,0	121,4
17	617,9	176,1
18	228,0	129,9
19	754,1	143,3
20	222,7	63,5
21	58,5	16,7
22	18,7	5,3
23	51,1	14,6
24	17,5	10,0
25	39,3	7,5
26	415,5	118,4
27	525,6	108,9
28	618,7	128,2
29	201,1	114,6
30	832,2	158,1
31	672,2	153,3
32	209,0	119,6
33	780,9	148,4
34	484,0	138,0
35	191,3	109,1
36	818,4	186,6

[0065] Während des 141-stündigen Tests erzeugte der Katalysator 13,76 Mol Acetyl. Dies stellt eine Rate von 195 Mol Acetyl pro Kilogramm Katalysator pro Stunde ($\text{Acetyl/kg}_{\text{Kat}}\cdot\text{h}$) oder, dargestellt als Raumzeitausbeute, 111 Mol $\text{Acetyl/l}_{\text{Kat}}\cdot\text{h}$ dar.

VERGLEICHSCARBONYLIERUNGSBEISPIELE

[0066] Die Vergleichskatalysatoren C-I bis C-V wurden bei einer Carbonylierung von Methanol unter Verwen-

derung des gleichen Verfahrens und der gleichen Parameter, wie oben beschrieben, verwendet. Die Produktionsrate, ausgedrückt als Mol erzeugtes Acetyl pro Kilogramm Katalysator pro Stunde und Mol pro Liter Katalysatorvolumen pro Stunde, jedes der Katalysatoren ist in der nachstehenden Tabelle 3 gezeigt.

TABELLE III

Carbonylierungsbeispiel	Katalysator	Produktionsrate	
		Mol/kg _{Kat} -h	Mol/l _{Kat} -h
1	1	195	111
C-1	C-1	93	53
C-2	C-II	0	0
C-3	C-III	0	0
C-4	C-IV	318	181
C-5	C-V	215	123

[0067] Wie aus Tabelle III ersichtlich ist, ist der feste geträgerte Katalysator, der Iridium und Zinn auf aktiviertem Kohlenstoff aufweist, signifikant aktiver als ein Katalysator, der von Iridium allein, Iridium und Zinn auf einem Siliciumdioxid-Träger oder einem Aluminiumoxid-Träger abstammt. Darüber hinaus ist es ziemlich unerwartet, dass die Kombination von Iridium und Zinn die Aktivität erhöht hat, insbesondere, da ein herkömmlicher Rhodium-Carbonylierungskatalysator so viel eine um 30% verringerte Aktivität aufweist, wenn er mit Zinn kombiniert wird.

Patentansprüche

1. Carbonylierungskatalysatorsystem, das für die Erzeugung von Estern und Carbonsäuren aus Reaktanten, die Niederalkylalkohole, Ether- und Esterderivate der Alkohole und Mischungen derselben einschließen, in einem Dampfphasen-Carbonylierungsverfahren nützlich ist, wobei der Katalysator eine feste Komponente, die 0,1 Gewichtsprozent bis 10 Gewichtsprozent Iridium und 0,1 Gewichtsprozent bis 10 Gewichtsprozent Zinn umfasst, die mit einem aktivierten Kohlenstoff-Trägermaterial assoziiert sind, und eine dampfförmige Halogenid-Komponente umfasst, die ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus I₂, Br₂ und Cl₂, Halogenwasserstoffen, gasförmiger Iodwasserstoffsäure, Alkyl- und Arylhalogeniden mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen und deren Mischungen.

2. Carbonylierungskatalysatorsystem nach Anspruch 1, bei dem der Katalysator 0,1 Gewichtsprozent bis 2 Gewichtsprozent Iridium und 0,1 bis 5 Gew.-% Zinn einschließt.

3. Carbonylierungskatalysatorsystem nach Anspruch 1, bei dem die Halogenidkomponente ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Iodwasserstoff, Methyljodid, Ethyljodid, 1-Iodpropan, 2-Iodbutan, 1-Iodbutan, Bromwasserstoff, Methylbromid, Ethylbromid, Benzyljodid und deren Mischungen.

4. Carbonylierungskatalysatorsystem nach Anspruch 1, bei dem der Reaktant Methanol ist.

5. Carbonylierungskatalysatorsystem nach Anspruch 1, bei dem das Iridium ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Iridiumtrichlorid, hydratisiertem Iridiumtrichlorid, Hexachloroiridat und Hexachloroiridat(IV).

6. Carbonylierungskatalysatorsystem nach Anspruch 1, bei dem die Zinn-Komponente ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Zinn(II)-chlorid, Alkylcarboxylat-Salzen, in denen mindestens eines der Kohlenstoffatome an Zinn gebunden ist und die Alkylgruppe 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist, Arylcarboxylat-Salzen, bei denen mindestens eines der Kohlenstoffatome an Zinn gebunden ist und die Arylgruppe 6 bis 24 Kohlenstoffatome aufweist, Zinn(II)-oxalat und deren Mischungen.

7. Carbonylierungskatalysatorsystem nach Anspruch 1, bei dem die Zinn-Komponente ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Zinn(II)-chlorid, Zinn(II)-oxalat und deren Mischungen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen