



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 23 724 T2 2006.06.08**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 214 144 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 23 724.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US00/22126**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 954 014.7**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/014055**

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

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

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **19.06.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **02.11.2005**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.06.2006**

(51) Int Cl.⁸: **B01J 23/46 (2006.01)**

C07C 51/12 (2006.01)

C07C 67/36 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

382957 25.08.1999 US

(73) Patentinhaber:

Eastman Chemical Co., Kingsport, Tenn., US

(74) Vertreter:

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

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(72) Erfinder:

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

(54) Bezeichnung: **CARBONYLIERUNGSKATALYSATOR AUS IRIIDIUM AKTIVIERT MIT EINEM METALL DER GRUPPE 5**

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

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

Beschreibung

HINTERGRUND DER ERFINDUNG Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Katalysatorsystem und insbesondere ein Katalysatorsystem für die Dampfphasen-Carbonylierung von Alkylalkoholen, Ethern und Ester-Alkohol-Mischungen zur Herstellung von Estern und Carbonsäuren. Genauer gesagt, betrifft die vorliegende Erfindung einen auf einem Träger befindlichen Katalysator, welcher eine wirksame Menge an Iridium und mindestens einem zweiten Metall, gewählt aus den Metallen der Gruppe 5 des Periodensystems der Elemente, einschließt. Das Katalysatorsystem ist besonders nützlich in der Carbonylierung von Methanol zur Erzeugung von Essigsäure, Methylacetat und Mischungen hiervon.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Niedere Carbonsäuren und Ester, wie Essigsäure und Methylacetat, sind seit vielen Jahren als industrielle Chemikalien bekannt gewesen. Essigsäure wird in der Herstellung einer Vielzahl von Zwischen- und Endprodukten verwendet. Zum Beispiel ist ein bedeutsames Derivat Vinylacetat, welches als Monomer oder Comonomer für eine Vielzahl von Polymeren verwendet werden kann. Essigsäure selbst wird als ein Lösungsmittel in der Herstellung von Terephthalsäure verwendet, welche in weitem Umfang in der Behälterindustrie, und insbesondere in der Bildung von PET-Getränkebehältern eingesetzt wird.

[0003] Es bestand beträchtliche Forschungsaktivität hinsichtlich der Verwendung von Metallkatalysatoren für die Carbonylierung von Niederalkylalkoholen, wie Methanol, und Ethern zu ihren entsprechenden Carbonsäuren und Estern, wie in den nachstehenden Gleichungen 1–3 veranschaulicht wird:



[0004] Die Carbonylierung von Methanol ist eine gut bekannte Reaktion und wird typischerweise in der flüssigen Phase mit einem Katalysator ausgeführt. Ein gründlicher Überblick über diese kommerziellen Verfahren und andere Vorgehensweisen zur Bewerkstelligung der Bildung von Acetyl aus einer Einzel-Kohlenstoffquelle 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 unter Anwendung von homogenen Katalysatorsystemen, umfassend ein Metall der Gruppe VIII und Iod oder eine iodhaltige Verbindung, wie Hydrogeniodid und/oder Methyliodid, durchgeführt. Rhodium ist der häufigste Gruppe VIII-Metallkatalysator, und Methyliodid ist der üblichste Promotor bzw. Beschleuniger. Diese Reaktionen werden in Gegenwart von Wasser durchgeführt, um eine Ausfällung des Katalysators zu vermeiden.

[0005] Das U.S.-Patent 5 144 068 beschreibt den Einschluß von Lithium in dem Katalysatorsystem, was die Verwendung von weniger Wasser in dem homogenen Rh-I-Verfahren ermöglicht. Iridium ist ebenfalls ein aktiver Katalysator für Methanol-Carbonylierungsreaktionen, sieht jedoch normalerweise niedrigere Reaktionsraten vor, als jene, welche von Rhodium-Katalysatoren bei Verwendung unter ansonsten ähnlichen Bedingungen geboten werden.

[0006] U.S.-Patent 5 510 524 lehrt, daß die Zugabe von Rhenium die Rate und die Stabilität sowohl des homogenen Ir-I- als auch Rh-I-Katalysatorsystems verbessert.

[0007] Die Europäische Patentanmeldung EP 0 752 406 A1 lehrt, daß Ruthenium, Osmium, Rhenium, Zink, Cadmium, Quecksilber, Gallium, Indium oder Wolfram die Rate und Stabilität des Flüssigphasen-Ir-I-Katalysatorsystems verbessern. Im allgemeinen sehen die homogenen Carbonylierungsverfahren, welche derzeit zur Herstellung von Essigsäure verwendet werden, relativ hohe Herstellungsraten und Selektivität vor. Allerdings bieten heterogene Katalysatoren die potentiellen Vorteile einer leichteren Produkttrennung, niedrigere Kosten bei den Materialien für die Konstruktion, ein einfaches Recycling und sogar höhere Raten.

[0008] Schultz offenbart im U.S.-Patent 3 689 533 die Verwendung eines auf einem Träger befindlichen heterogenen Rhodium-Katalysators für die Carbonylierung von Alkoholen unter Bildung von Carbonsäuren in einer Dampfphasenreaktion. Schultz offenbart ferner das Vorhandensein eines Halogenid-Promotors.

[0009] In U.S.-Patent 3 717 670 beschreibt Schultz einen ähnlichen, auf einem Träger befindlichen, Rhodiumkatalysator in Kombination mit Promotoren, welche aus den Lanthanid- und Actinid-Elementen der Gruppen IB, IIIB, IVB, VB, VIB und VIII des Periodensystems gewählt sind.

[0010] Uhm beschreibt im U.S.-Patent 5 488 143 die Verwendung von Alkali-, Erdalkali- oder Übergangsmetallen als Promotoren für auf Träger befindliches Rhodium für die Halogenidgeförderte Dampfphasen-Methanol-Carbonylierungsreaktion. Pimblett lehrt im U.S.-Patent 5 258 549, daß die Kombination von Rhodium und Nickel auf einem Kohlenstoff-Träger aktiver ist als jedes Metall für sich allein.

[0011] Zusätzlich zur Verwendung von Iridium als einem homogenen Alkohol-Carbonylierungskatalysator beschreiben Paulik et al., in U.S.-Patent 3 772 380, die Verwendung von Iridium auf einem inerten Träger als Katalysator in dem Halogen-geförderten, 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 Einzel-Übergangsmetall-Komponenten-Carbonylierungskatalysatoren.

[0013] Die Europäische Patentanmeldung EP 0 759 419 A1 betrifft ein Verfahren für die Carbonylierung eines Alkohols und/oder eines reaktiven Derivates davon.

[0014] Die EP 0 759 419 A1 offenbart ein Carbonylierungsverfahren, umfassend einen ersten Carbonylierungsreaktor, worin ein Alkohol in der flüssigen Phase in Gegenwart eines homogenen Katalysatorsystems carbonyliert wird, und das Abgas aus diesem ersten Reaktor dann mit zusätzlichem Alkohol gemischt und in einen zweiten Reaktor zugeführt wird, der einen auf einem Träger befindlichen Katalysator enthält. Das in dem ersten Reaktor verwendete homogene Katalysatorsystem umfaßt eine Halogenkomponente und ein Metall der Gruppe VIII, gewählt aus Rhodium und Iridium. Wenn das Gruppe VIII-Metall Iridium ist, kann das homogene Katalysatorsystem ebenfalls einen wahlfreien Co-Promotor enthalten, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Ruthenium, Osmium, Rhenium, Cadmium, Quecksilber, Zink, Indium und Gallium. Der in dem zweiten Reaktor verwendete, auf einem Träger befindliche Katalysator umfaßt ein Metall der Gruppe VIII, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Iridium, Rhodium und Nickel, und einen wahlfreien Metall-Promotor auf einem Kohlenstoff-Träger. Bei dem wahlfreien Metall-Promotor kann es sich um Eisen, Nickel, Lithium und Kobalt handeln. Die Bedingungen innerhalb der zweiten Carbonylierungs-Reaktorzone sind derartig, daß gemischte Dampf- und Flüssigkeits-Phasen in dem zweiten Reaktor vorhanden sind. Das Vorhandensein einer Flüssigphasen-Komponente in dem zweiten Reaktor führt unvermeidlicherweise zur Auswaschung der aktiven Metalle aus dem, auf einem Träger befindlichen, Katalysator, was seinerseits zu einer wesentlichen Verringerung der Aktivität des Katalysators führt.

[0015] Die Literatur enthält mehrere Berichte über die Verwendung von Rhodium-enthaltenden Zeolithen als Dampfphasen-Alkohol-Carbonylierungskatalysatoren bei einem Bar Druck in Gegenwart von Halogenid-Promotoren. Die führenden Bezugsstellen über diesen Typ von Katalysator werden präsentiert von Maneck et al. in *Catalysis Today*, 3 (1988), 421–429. Gelin et al., in *Pure & Appl. Chem.*, Band 60, Nr. 8, (1988) 1315–1320, stellen Beispiele der Verwendung von Rhodium oder Iridium, enthalten in Zeolith, als Katalysatoren für die Dampfphasen-Carbonylierung von Methanol in Gegenwart von Halogenid-Promotor bereit. Krzywicki et al., in *Journal of Molecular Catalysis*, 6 (1979) 431–440, beschreibt die Verwendung von Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid und Titandioxid als Träger für Rhodium in der Halogenid-geförderten Dampfphasen-Carbonylierung von Methanol, aber diese Träger sind im allgemeinen nicht so effizient wie Kohlenstoff. Luft et al., in U.S.-Patent 4 776 987 und in verwandten Offenbarungen, beschreiben die Verwendung von chelatierenden Liganden, chemisch angeheftet an verschiedene Träger, als ein Mittel zur Anheftung von Metallen der Gruppe VIII an einen heterogenen Katalysator für die Halogenid-geförderte Dampfphasen-Carbonylierung von Ethern oder Estern zu Carbonäureanhydriden.

[0016] Evans et al., beschreiben im U.S.-Patent 5 185 462 heterogene Katalysatoren für Halogenidgeförderte Dampfphasen-Methanol-Carbonylierung, basierend auf Edelmetallen, angeheftet an Stickstoff- oder Phosphor-Liganden, welche an einen Oxidträger gebunden sind.

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

[0018] Drago et al., beschreiben im U.S.-Patent 4 417 077 die Verwendung von Anionenaustauscherharzen,

gebunden an anionische Formen eines einzelnen Übergangsmetalls, als Katalysatoren für eine Anzahl von Carbonylierungsreaktionen, einschließlich der Halogenid-geförderten Carbonylierung von Methanol. Obwohl auf Träger befindliche Liganden und Anionenaustauscherharze von einer gewissen Nützlichkeit für die Immobilisierung von Metallen in Flüssigphasen-Carbonylierungsreaktionen sein können, bietet die Verwendung von auf Träger befindlichen Liganden und Anionenaustauscherharzen keinen Vorteil in der Dampfphasen-Carbonylierung von Alkoholen im Vergleich zur Verwendung des Kohlenstoffs als Träger für die aktive Metallkomponente.

[0019] Nickel auf Aktivkohle ist als ein heterogener Katalysator für die Halogenid-geförderte Dampfphasen-Carbonylierung von Methanol untersucht worden, und erhöhte Raten werden beobachtet, wenn Wasserstoff zu der Einsatzmischung zugesetzt wird. Relevante Bezugsstellen über die Nickel-auf-Kohlenstoff-Katalysatorsysteme werden von Fujimoto et al. in Chemistry Letters (1987) 895–898 und in Journal of Catalysis, 133 (1992) 370–382, und in den darin enthaltenen Bezugsstellen angegeben. Liu et al., berichten, in Ind. Eng. Chem. Res., 33 (1994) 488–492, daß Zinn die Aktivität des Nickel-auf-Kohlenstoff-Katalysators verstärkt. Mueller et al., offenbaren im U.S.-Patent 4 918 218 die Zugabe von Palladium und gegebenenfalls Kupfer zu auf Träger befindlichen Nickelkatalysatoren für die Halogenidgeförderte Carbonylierung von Methanol. Im allgemeinen sind die Raten der Reaktion, welche von Nickel-basierenden Katalysatoren vorgesehen werden, niedriger als diejenigen, welche von den analogen Rhodium-basierenden Katalysatoren vorgesehen werden, wenn ein Betrieb unter ähnlichen Bedingungen erfolgt.

[0020] Über andere auf Kohlenstoff getragene Einzelmetalle ist von Fujimoto et al., in Catalysis Letters, 2 (1989) 145–148, berichtet worden, eine begrenzte Aktivität in der Halogenidgeförderten Dampfphasen-Carbonylierung von Methanol aufzuweisen. Das aktivste dieser Metalle ist Sn. Auf Sn folgen in der Reihenfolge der abnehmenden Aktivität Pb, Mn, Mo, Cu, Cd, Cr, Re, V, Se, W, Ge und Ga. Keiner dieser anderen Einzelmetall-Katalysatoren ist annähernd so aktiv wie diejenigen, welche auf Rh, Ir, Ni basieren, oder der Katalysator der vorliegenden Erfindung.

[0021] Von einer Anzahl fester Materialien ist berichtet worden, die Carbonylierung von Methanol ohne die Zugabe des Halogenid-Promotors zu katalysieren. Gates et al., beschreiben in Journal of Molecular Catalysis, 3 (1977/78) 1–9, einen Katalysator, enthaltend Rhodium, angeheftet an polymergebundenes polychloriertes Thiophenol, für die Flüssigphasen-Carbonylierung von Methanol. Current beschreibt in der Europäischen Patentanmeldung EP 0 130 058 A1 die Verwendung von sulfidiertem Nickel, enthaltend wahlfreies Molybdän, als einen heterogenen Katalysator für die Umwandlung von Ethern, Wasserstoff und Kohlenmonoxid zu homologen Estern und Alkoholen.

[0022] Smith et al., beschreiben, in der Europäischen Patentanmeldung EP 0 596 632 A1, die Verwendung von Mordenit-Zeolith, enthaltend Cu, Ni, Ir, Rh oder Co, als Katalysatoren für die halogenidfreie Carbonylierung von Alkoholen. Feitler beschreibt, im U.S.-Patent 4 612 387, die Verwendung von bestimmten Zeolithen, 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 von Wegman beschreibt ein Dampfphasenverfahren zum Umwandeln von Alkoholen und Ethern zu Carbonsäuren und Estern durch die Carbonylierung von Alkoholen und Ethern mit Kohlenmonoxid in Gegenwart einer Metallionen-ausgetauschten Heteropolysäure, welche auf einem inerten Träger gehalten wird. Der in der Reaktion verwendete Katalysator schließt ein Polyoxometallat-Anion, in welchem das Metall mindestens eines aus einer Gruppe V(a) und VI(a) mit mindestens einem Gruppe-VIII-Kation, 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 Heteropolysäure, verwendet in der Ausführung des Verfahrens, ist $M[Q_{12}PO_{40}]$, worin M ein Gruppe-VIII-Metall oder eine Kombination von Gruppe-VIII-Metallen ist, Q eines oder mehreres von Wolfram, Molybdän, Vanadium, Niob, Chrom und Tantal ist, P Phosphor ist und O Sauerstoff ist.

[0024] Der in dieser Erfindung verwendete Katalysator unterscheidet sich von demjenigen, welcher in U.S.-Patent 5 218 140 beschrieben wurde, darin, daß das Gruppe-5-Element nicht Teil einer Heteropolysäure ist, d.h. das in dem Katalysator von Wegman verwendete Gruppe-5-Element ist auf ein Heteropolyanion auf dem bevorzugten Träger aus Siliciumdioxid eingeschränkt. Weiterhin verwendet Wegman kein Co-Katalysator-Halogenid. Als eine Folge dieser Unterschiede arbeitet das Verfahren der vorliegenden Erfindung bei einer Rate, welche größer als das etwa 100fache von jener ist, die im U.S.-Patent 5 218 140 beschrieben wird.

[0025] Bestimmte im Stand der Technik vorhandene Nachteile schließen die Instabilität der Carbonylie-

rungskatalysatoren, Mangel an Produktselektivität und, in Verfahren, in welchen eine flüssige Phase vorhanden ist, das Erfordernis von großen und kostspieligen Rückgewinnungsgerätschaften und Vorgehensweisen, welche für die Trennung von Produkten aus den Katalysatorlösungen, für die Katalysatorrückgewinnung und die Katalysator-Recycling in die Reaktionszone notwendig sind, ein. Darüber hinaus kommt es zu stets Handhabungsverlusten des Katalysators.

[0026] Folglich besteht ein Bedarf nach einem Katalysator, welcher in einem Dampfphasen-Carbonylierungsverfahren für die Herstellung von Carbonsäuren und ihren Estern verwendet werden kann, und wobei der Katalysator in der festen Phase gehalten wird.

Zusammenfassung der Erfindung

[0027] Die vorliegende Erfindung sieht ein Carbonylierungskatalysator-System vor, nützlich zur Herstellung von Estern und Carbonsäuren aus Reaktanten, einschließlich Niederalkylalkoholen, Ethern, Estern und Ester-Alkohol-Mischungen, umfassend eine feste Katalysatorkomponente, die 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-% jeweils an Iridium und einem zweiten Metall, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Vanadium, Niob, Tantal, ihren jeweiligen Salzen und Mischungen davon, aufweist, wobei das Iridium und das zweite Metall mit einem festen Katalysator-Trägermaterial assoziiert sind, und eine dampfförmige Co-Katalysatorkomponente, umfassend eine Halogenid-Promotionskomponente, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus I₂, Br₂ und Cl₂, Wasserstoffhalogeniden, gasförmiger Iodwasserstoffsäure, Alkyl- und Arylhalogeniden mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen und Mischungen davon.

[0028] Ein Ziel der Erfindung besteht darin, ein selektiveres und reaktiveres Carbonylierungskatalysator-Zusammensetzungssystem für die Herstellung von Carbonsäuren vorzusehen.

[0029] Noch ein anderes Ziel der Erfindung besteht darin, ein Katalysatorzusammensetzungssystem vorzusehen, welches zu höheren Ausbeuten an Essigsäure bei einer minimalen Bildung von Ethern, Aldehyden und anderen unerwünschten Nebenprodukten führt.

[0030] Die Erfindung sieht ferner ein Verfahren zur Herstellung des Katalysator-Zusammensetzungssystems, das für die Dampfphasencarbonylierung von Niederalkylalkoholen, Ethern und Ester-Alkohol-Mischungen zur Herstellung von Estern und Dicarbonsäure nützlich ist, vor, wobei das Verfahren die folgenden Schritte einschließt: Vorsehen eines festen Trägermaterials, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Kohlenstoff, Aktivkohle, Bimsstein, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Diatomeenerde, Bauxit, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Tonen, Magnesiumsilicat, Siliciumcarbid, Zeolithen, Keramik und Mischungen hiervon; Kontaktieren des Trägermaterials mit einer Lösung, enthaltend Iridium und mindestens ein zweites Metall, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Vanadium, Niob, Tantal, ihren jeweiligen Salzen und Mischungen; Trocknen des festen Trägermaterials, wobei 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-% des Iridiums und des mindestens einen zweiten Metalls mit dem festen Katalysator-Trägermaterial assoziiert werden; und Kontaktieren des festen Trägermaterials mit mindestens einer dampfförmigen Komponente, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus I₂, Br₂, Cl₂, Hydrogeniodid, Methyljodid, Ethyljodid, 1-Iodpropan, 2-Iodbutan, 1-Iodbutan, Methylbromid, Ethylbromid, Benzyljodid und Mischungen davon.

[0031] Diese und andere Ziele und Vorteile der Erfindung werden dem Fachmann auf dem Gebiet aus der begleitenden ausführlichen Beschreibung ersichtlich werden.

Ausführliche Beschreibung der Erfindung

[0032] Das feste auf einem Träger befindliche Katalysatorsystem bzw. das auf einem festen Träger befindliche Katalysatorsystem der vorliegenden Erfindung ist besonders nützlich für die kontinuierliche Herstellung von Carbonsäuren und Estern durch Umsetzen von Niederalkylalkoholen, Ethern und Ester-Alkohol-Mischungen in einem Dampfphasen-Carbonylierungsverfahren. Das feste, auf einem Träger befindliche, Katalysatorsystem schließt eine wirksame Menge an Iridium und mindestens einem zweiten Metall, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus den Metallen (Vanadium, Niob und Tantal) der Gruppe 5 des Periodensystems der Elemente, ihren jeweiligen Salzen und Mischungen davon, assoziiert mit einem festen Trägermaterial, ein. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Katalysatorsystem besonders nützlich in einem Dampfphasen-Carbonylierungsverfahren für die kontinuierliche Herstellung von Essigsäure, Methylacetat und Mischungen hiervon. Eine Dampfphasen-Carbonylierung wird typischerweise bei Temperaturen oberhalb des Taupunktes der Produktmischung betrieben, d.h. der Temperatur, bei welcher eine Kondensation auftritt. Da der Taupunkt jedoch eine komplexe Funktion von Verdünnung, Produktzusammensetzung und Druck ist, und zwar insbesondere in Hin-

sicht auf nicht-kondensierbare Gase, wie nichtumgesetztes Kohlenmonoxid, Wasserstoff oder inertes Verdünnungsmittelgas, kann das Verfahren noch über einen breiten Bereich von Temperaturen betrieben werden, vorausgesetzt daß die Temperatur den Taupunkt des Produkt-Ausflusses überschreitet. In der Praxis schreibt dies im allgemeinen einen Temperaturbereich von etwa 100°C bis 500°C vor, wobei Temperaturen im Bereich von 100°C bis 325°C bevorzugt werden, und eine Temperatur von etwa 150°C bis 275°C besonders nützlich ist. Vorteilhafterweise eliminiert der Betrieb in der Dampfphase die Katalysatorauflösung, d.h. die Metallauslaugung aus dem Katalysatorträger, welche in den bekannten heterogenen Verfahren auftritt, die in Gegenwart von flüssigen Verbindungen arbeiten.

[0033] Wie bei der Temperatur ist der nützliche Druck-Bereich durch den Taupunkt der Produktmischung beschränkt. Vorausgesetzt, daß die Reaktion bei einer Temperatur betrieben wird, welche ausreichend ist, um eine Verflüssigung des Produkt-Ausflusses zu vermeiden, kann jedoch ein weiter Bereich an Drücken verwendet werden, z.B. Drücke im Bereich von etwa 0,01 bis 10 MPa (0,1 bis 100 bar) absolut. Das Verfahren wird vorzugsweise bei einem Druck im Bereich von etwa 0,1 bis 5 MPa (1 bis 50 bar) absolut, am stärksten bevorzugt etwa 0,3 bis 3 MPa (3 bis 30 bar) absolut ausgeführt.

[0034] Geeignete Einsatzmaterialien für die Carbonylierung schließen Niederalkylalkohole, Ether, Ester und Ester-Alkohol-Mischungen ein, welche unter Verwendung des Katalysators der vorliegenden Erfindung carbonyliert werden können. Nicht-einschränkende Beispiele von Einsatzmaterialien schließen Alkohole und Ether ein, in welchen ein aliphatisches Kohlenstoffatom direkt an ein Sauerstoffatom von entweder einer alkoholischen Hydroxylgruppe in der Verbindung oder einen Ether-Sauerstoff in der Verbindung gebunden ist, und können ferner aromatische Reste einschließen. 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, Alkylalkylen-Polyether mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen und Alkoxyalkanole mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen. Der am stärksten bevorzugte Reaktant ist Methanol. Obwohl Methanol das bevorzugte Einsatzmaterial zur Verwendung mit dem festen, auf einem Träger befindlichen, Katalysator der vorliegenden Erfindung ist, und normalerweise als Methanol eingespeist wird, kann es in der Form einer Kombination von Materialien, welche Methanol erzeugen, zugeführt werden. Beispiele solcher Materialien schließen (i) Methylacetat und Wasser und (ii) Dimethylether und Wasser ein. Während der Carbonylierung werden sowohl Methylacetat als auch Dimethylether innerhalb des Reaktors gebildet, und sie werden, außer Methylacetat ist das gewünschte Produkt, mit Wasser in den Reaktor recycelt, wo sie zu Essigsäure umgewandelt werden. Folglich wird der Fachmann ferner erkennen, daß es möglich ist, das Katalysatorsystem der vorliegenden Erfindung anzuwenden, um eine Carbonsäure aus einem Ester-Einsatzmaterial herzustellen.

[0035] Das Vorhandensein von Wasser in der gasförmigen Einsatzmischung ist nicht essentiell bei Verwendung von Methanol, aber die Gegenwart von etwas Wasser ist erwünscht, um die Bildung von Methylacetat und/oder Dimethylether zu unterdrücken. Bei Verwendung von Methanol zur Erzeugung von Essigsäure kann sich das Molverhältnis von Wasser zu Methanol auf 0:1 bis 10:1 belaufen, liegt jedoch vorzugsweise im Bereich von 0,01:1 bis 1:1. Bei der Verwendung einer alternativen Methanol-Quelle, wie Methylacetat oder Dimethylether, wird die zugeführte Menge an Wasser üblicherweise erhöht, um die Molanzahl von Wasser zu berücksichtigen, die für die Hydrolyse der Methanol-Alternative erforderlich ist. Wenn entweder Methylacetat oder Dimethylether verwendet wird, liegt das Molverhältnis von Wasser zu Ester oder Ether folglich im Bereich von 1:1 bis 10:1, aber bevorzugt im Bereich von 1:1 bis 3:1. In der Herstellung von Essigsäure, ist es offensichtlich, daß Kombinationen von Methanol, Methylester und/oder Dimethylether äquivalent sind, vorausgesetzt daß die passende Menge an Wasser zugegeben wird, um den Ether oder Ester zu hydrolysieren, damit der Methanol-Reaktant vorgesehen wird.

[0036] Wenn das Katalysatorsystem in einem Dampfphasen-Carbonylierungsverfahren zur Herstellung von Methylacetat verwendet wird, sollte kein Wasser zugesetzt werden, und Dimethylether wird das bevorzugte Einsatzmaterial. Wenn ferner Methanol als das Einsatzmaterial in der Herstellung von Methylacetat verwendet wird, ist es notwendig, Wasser zu entfernen. Allerdings liegt die hauptsächliche Anwendbarkeit des Katalysatorsystems der vorliegenden Erfindung in der Herstellung von Essigsäure.

[0037] Der feste auf einem Träger befindliche Katalysator weist eine effektive Menge an Iridium, assoziiert mit einem festen Trägermaterial, und mindestens ein zweites Metall, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Vanadium-, Niob- und Tantal-Metallen des Periodensystems der Elemente, ihren jeweiligen Salzen und Mischungen davon, auf.

[0038] Die Verbindung oder Form von Iridium, welche zur Herstellung des festen, auf einem Träger befindlichen, Katalysators verwendet wird, ist im allgemeinen nicht kritisch, und der Katalysator kann aus einer belie-

bigen von einer großen Vielzahl von iridiumhaltigen Verbindungen hergestellt werden. Tatsächlich können Iridiumverbindungen, enthaltend Kombinationen von Halogenid, dreiwertigem Stickstoff, organische Verbindungen von dreiwertigem Phosphor, Kohlenmonoxid, Wasserstoff und 2,4-Pentandion, entweder allein oder in Kombination verwendet werden. Solche Materialien sind im Handel erhältlich und können bei der Herstellung der in der vorliegenden Erfindung verwendeten Katalysatoren verwendet werden. Darüber hinaus können die Oxide von Iridium verwendet werden, wenn sie in dem passenden Medium gelöst werden. Vorzugsweise ist Iridium ein Salz von einem seiner Chloride, wie Iridiumtrichlorid oder hydratisiertes Trichlorid, Hexachloriridat und jedwedes der verschiedenen Salze von Hexachloriridat(IV). Der Fachmann auf dem Gebiet wird verstehen, daß die Verwendung der bevorzugten Iridiumkomplexe auf der Grundlage der Kosten, Löslichkeit und Leistung vergleichbar sein sollte.

[0039] Der feste auf einem Träger befindliche Katalysator kann unter Verwendung jedweder einer großen Vielzahl von Verbindungen, welche Vanadium, Niob und Tantal, ihre jeweiligen Salze und Mischungen davon enthalten, hergestellt werden. Erwünschterweise wird das zweite Metall aus Halogeniden, Oxiden, Sulfaten, Nitraten, Alkoxiden, Cyclopentadien und 2,4-Pentandion der Metalle, entweder allein oder in Kombination, gewählt. Diese Verbindungen sind kommerziell erhältlich und können bei der Herstellung der in dem Verfahren der vorliegenden Erfindung eingesetzten Katalysatoren verwendet werden. Die Oxide dieser Materialien können verwendet werden, wenn sie in dem passenden Medium gelöst werden. Wünschenswerterweise ist die zur Vorsehung des zweiten Metalls verwendete Verbindung eine wasserlösliche Form der Metall(e). Bevorzugte Quellen schließen die Oxide, Nitrate und ihre Halogenide ein. Die am stärksten bevorzugte Quelle unter diesen Salzen wird von ihrer Löslichkeit, vorzugsweise Wasserlöslichkeit, vorgeschrieben, welche unter dieser Liste von nützlichen zweiten Komponenten in weitem Maße variieren kann. Die am meisten bevorzugten sekundären bzw. zweiten Metalle schließen Vanadium, Niob, ihre Salze oder Kombinationen davon ein. Salze der Oxide, Fluoride oder Chloride von solchen bevorzugten zweiten Metallen sind im allgemeinen kommerziell erhältlich und wasserlöslich, wobei die Ammoniumsalze der Komplexe in dieser Hinsicht besonders nützlich sind.

[0040] Der feste Träger, der nützlich zum Wirken als ein Träger für das Iridium und mindestens ein zweites Metall ist, besteht aus einem porösen Feststoff von einer derartigen Größe, daß er in Fest- oder Wirbelbettreaktoren verwendet werden kann. Typische Trägermaterialien besitzen eine Größe von etwa 157,5 mesh pro cm (400 mesh pro inch) bis etwa 1,27 cm (1/2 inch). Vorzugsweise ist der Träger Kohlenstoff, einschließlich Aktivkohle, mit einem hohen Oberflächenbereich. Aktivkohle ist im Fachgebiet gut bekannt und kann aus Kohle oder Torf mit einer Dichte von etwa 0,03 Gramm/Kubikzentimeter (g/cm^3) bis etwa 2,25 g/cm^3 abgeleitet werden. Der Kohlenstoff kann einen Oberflächenbereich von etwa 200 Quadratmetern/Gramm (m^2/g) bis etwa 1200 m^2/g aufweisen. Andere feste Trägermaterialien, welche entweder allein oder in Kombination gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, schließen Bimsstein, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Diatomeenerde, Bauxit, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Tone, Magnesiumsilicat, Siliciumcarbid, Zeolithe und Keramik ein. Die Form des festen Trägers ist nicht besonders bedeutend und kann regelmäßig oder unregelmäßig sein und Extrudate, Stäbe, Kugeln, Bruchstücke und dergleichen einschließen, die innerhalb des Reaktors angeordnet werden.

[0041] Die Menge an Iridium und dem zweiten Metall auf dem Träger kann von 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-% variieren, wobei etwa 0,1 Gew.-% bis etwa 2 Gew.-% jeder Komponente bevorzugt werden.

[0042] Die Herstellung des festen Träger-Katalysators wird ausgeführt, indem das Iridium und die sekundäre Metallkomponente vorzugsweise in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst oder dispergiert werden. Das feste Trägermaterial wird dann mit den Iridium und das sekundäre Metall enthaltenden Lösungen kontaktiert. Erwünschtermaßen werden das Iridium und das sekundäre Metall als ein Ergebnis der Lösungs-Imprägnierung des Iridiums und des sekundären Metalls mit dem Trägermaterial assoziiert, was dazu führt, dass entweder ein Salz des Iridiums und/oder der Metalle, ein Oxid des Iridiums und/oder der Metalle oder ein freies Metall auf dem Träger abgeschieden wird. Verschiedene Verfahren zum Kontaktieren des Trägermaterials mit dem Iridium und dem sekundären Metall können angewandt werden. Beispielsweise kann eine iridiumhaltige Lösung mit einer Lösung des zweiten Metalls vor der Imprägnierung des Trägermaterials vermischt werden. Alternativ dazu können die jeweiligen Lösungen getrennt in das Trägermaterial imprägniert oder damit assoziiert werden, vor dem Imprägnieren des Trägermaterials mit der zweiten Lösung. Zum Beispiel kann die sekundäre Metallkomponente auf einem zuvor hergestellten Katalysatorträger abgelagert werden, bei welchem die Iridiumkomponente bereits eingebracht wurde. Erwünschtermaßen wird, in dieser alternativen Ausführungsform, der Träger vor dem Kontaktieren der zweiten Lösung getrocknet. In ähnlicher Weise können das Iridium und sekundäre Metalle mit dem Trägermaterial in einer Vielzahl von Formen assoziiert werden. Beispielsweise können Aufschlammungen des Iridiums und des mindestens einen zweiten Metalls über das Trägermaterial gegossen

werden. Alternativ dazu kann das Trägermaterial in überschüssigen Lösungen der aktiven Komponenten eingetaucht werden, wobei der Überschuss anschließend unter Anwendung von dem Fachmann bekannten Techniken entfernt wird. Das Lösungsmittel oder die Flüssigkeit wird verdampft, d.h. der feste Träger wird so getrocknet, daß wenigstens ein Teil des Iridiums und des sekundären Metalls mit dem festen Träger assoziiert wird. Die Trocknungstemperaturen können von etwa 100°C bis etwa 600°C reichen. Der Fachmann auf dem Gebiet wird verstehen, daß die Trocknungszeit von der Temperatur, Feuchtigkeit und dem Lösungsmittel abhängig ist. Im allgemeinen erfordern niedrigere Temperaturen längere Erwärmungsdauern, um das Lösungsmittel wirksam von dem festen Träger zu verdampfen.

[0043] Die zur Zuführung des Iridiums und des sekundären Metalls in der Form einer Lösung, Dispersion oder Suspension verwendete Flüssigkeit ist eine Flüssigkeit mit einem niedrigen Siedepunkt, d.h. hohem Dampfdruck bei einer Temperatur von etwa 10°C bis etwa 140°C. Beispiele von geeigneten Lösungsmitteln schließen Kohlenstofftetrachlorid, Benzol, Aceton, Methanol, Ethanol, Isopropanol, Isobutanol, Pentan, Hexan, Cyclohexan, Heptan, Toluol, Pyridin, Diethylamin, Acetaldehyd, Essigsäure, Tetrahydrofuran und vorzugsweise Wasser ein.

[0044] In der vorliegenden Erfindung schließt das Carbonylierungskatalysator-System zwei getrennte Phasen-Komponenten ein, nämlich die obenstehend beschriebene aktive, Festphasenkatalysator-Metallkomponente-Portion und eine dampfförmige Cokatalysatorkomponente aus Halogen oder einer halogenidhaltigen Verbindung, welche das Carbonylierungsverfahren unterstützt. Der Begriff "Halogenid" wird generisch und austauschbar mit "Halogen", "Halogenid" oder "halogenidhaltige Verbindung" verwendet und schließt sowohl die Singular- als auch die Pluralformen ein. Der halogenidhaltige Cokatalysator kann bei dem Katalysatorherstellungsschritt eingeführt werden oder wird vorzugsweise mit den Reaktanten in den Carbonylierungsreaktor eingeführt. Als ein Ergebnis des Kontaktierens der aktiven Metallkomponenten mit dem Halogenid-Cokatalysator kann die letztendliche aktive Spezies des Iridiums und sekundären Metalls in Form einer oder mehrerer Koordinationsverbindungen oder eines Halogenids davon existieren.

[0045] In der Praxis werden eine gasförmige Mischung, aufweisend mindestens einen Reaktanten aus einem Niederalkylalkohol, Ether, Ester und Ester-Alkohol-Gemisch, entweder allein oder in Kombination; Kohlenmonoxid; und ein Halogenid in einen Carbonylierungsreaktor eingespeist, welcher den auf einem Träger befindlichen Katalysator aus Iridium und einem sekundären Metall enthält, der obenstehend beschrieben wurde. Man lässt zu, dass der Reaktant, in der Dampfphase, den festen, auf einem Träger befindlichen, Katalysator kontaktiert. Der Reaktor wird unter Carbonylierungsbedingungen hinsichtlich Temperatur und Druck gehalten. Wenn Essigsäure das gewünschte Produkt ist, kann das Eintragsmaterial aus Methylalkohol, Dimethylether, Methylacetat, einem Methylhalogenid oder jeglicher Kombination davon bestehen. Wenn es gewünscht wird, den Anteil an hergestellter Säure zu erhöhen, kann der Ester zusammen mit Wasser in den Reaktor recycelt werden oder in einen separaten Reaktor mit Wasser eingeführt werden, um die Säure in einer separaten Zone herzustellen.

[0046] Das Kohlenmonoxid kann ein gereinigtes Kohlenmonoxid sein oder andere Gase einschließen. Das Kohlenmonoxid muß nicht von einer hohen Reinheit sein und kann von etwa 1 Vol.-% bis etwa 99 Vol.-% Kohlenmonoxid, und vorzugsweise von etwa 70 Vol.-% bis etwa 99 Vol.-% Kohlenmonoxid enthalten. Der Rest der Gasmischung schließt derartige Gase wie Stickstoff, Wasserstoff, Kohlendioxid, Wasser und paraffinische Kohlenwasserstoffe mit einem bis vier Kohlenstoffatomen ein. Obwohl Wasserstoff nicht Teil der Reaktionsstöchiometrie ist, kann Wasserstoff nützlich bei der Aufrechterhaltung der optimalen Katalysatoraktivität sein. Das bevorzugte Verhältnis von Kohlenmonoxid zu Wasserstoff liegt im allgemeinen im Bereich von etwa 99:1 bis etwa 2:1, aber es ist ebenfalls wahrscheinlich, daß Bereiche mit noch höheren Wasserstoffspiegeln nützlich sind.

[0047] Die Halogenidkomponente der Einspeisung schließt ein oder mehrere Verbindungen, die Chlor, Brom und/oder Iod enthalten, ein und schließt vorzugsweise Brom und/oder Iod ein, welche unter Dampfphasen-Carbonylierungsbedingungen hinsichtlich Temperatur und Druck dampfförmig sind. Geeignete Halogenide schließen Halogenwasserstoffe, wie Hydrogeniodid und gasförmige Iodwasserstoffsäure; Alkyl- und Arylhalogenide mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen, wie Methyljodid, Ethyljodid, 1-Iodpropan, 2-Iodbutan, 1-Iodbutan, Methylbromid, Ethylbromid und Benzyljodid, ein. Wünschenswerterweise ist das Halogenid ein Halogenwasserstoff oder ein Alkylhalogenid mit bis zu 6 Kohlenstoffatomen. Nichteinschränkende Beispiele von bevorzugten Halogeniden sind Hydrogeniodid, Methylbromid und Methyljodid. Das Halogenid kann auch I₂, Br₂ oder Cl₂ sein.

[0048] Die Menge an Halogenid, die vorhanden ist, um eine effektive Carbonylierung zu erzeugen, liegt in einem Bereich von einem Molverhältnis von etwa 1:1 bis 10000:1 von Methanol oder Methanoläquivalenten zu

Halogenid, wobei der bevorzugte Bereich etwa 5:1 bis etwa 1000:1 beträgt.

[0049] In einem bevorzugten Aspekt der Erfindung kann das Dampfphasen-Carbonylierungskatalysator-System der vorliegenden Erfindung für die Herstellung von Essigsäure, Methylacetat oder einer Mischung hiervon verwendet werden. Das Verfahren schließt die Schritte des Kontaktierens einer gasförmigen Mischung, umfassend Methanol und Kohlenmonoxid, mit dem obenstehend beschriebenen Iridium/sekundäres-Metall-Katalysator in einer Carbonylierungszone und das Rückgewinnen eines gasförmigen Produktes aus der Carbonylierungszone ein.

[0050] Die vorliegende Erfindung wird in größerer Ausführlichkeit durch die nachstehend angegebenen spezifischen Beispiele veranschaulicht. Es versteht sich, daß diese Beispiele veranschaulichende Ausführungsformen sind, und nicht als für die Erfindung einschränkend beabsichtigt sind, sondern vielmehr in einem breiten Sinn innerhalb des Umfangs der beigefügten Patentansprüche ausgelegt werden sollen.

[0051] In den Beispielen, welche folgen, wurden alle der Katalysatoren auf eine ähnliche Weise hergestellt, es sei denn es ist anderweitig angegeben.

KATALYSATOR 1

[0052] Ein in der vorliegenden Erfindung verwendeter Katalysator, enthaltend Vanadium und Iridium, wurde wie folgend hergestellt:

Ammoniummetavanadat (0,136 Gramm, 1,16 mmol) wurde in 30 ml destilliertem Wasser bei 50°C gelöst. Die Lösung wurde dann zu 20 Gramm 12×40-mesh-Aktivkohlekörnchen zugegeben, welche von CALGON erhalten wurden und einen BET-Oberflächenbereich, der 800 m²/g überschreitet, aufweisen. Die Mischung wurde in einer Verdampfungsschale unter Verwendung eines Dampfbads erwärmt und kontinuierlich gerührt, bis die Körnchen rieselfähig wurden. Die rieselfähigen Körnchen wurden in ein Quarzrohr überführt, welches ein Maß von 106 Zentimeter (cm) Länge aufwies und einen Außenseitendurchmesser von etwa 25 Millimetern (mm) besaß. Das gepackte Quarzrohr, enthaltend die Mischung, wurde in einen Dreielement-Elektro-Rohrofen eingebracht, so daß die Mischung in der ungefähren Mitte der 61 cm langen geheizten Zone des Ofens lokalisiert war. Stickstoff bei einer Rate von 100 Standard-Kubikzentimetern pro Minute wurde kontinuierlich durch das Katalysatorbett geleitet, während das gepackte Rohr über eine Dauer von 2 Stunden von Umgebungstemperatur auf 300°C erwärmt wurde, 2 Stunden lang bei 300°C gehalten wurde und dann wieder auf Umgebungstemperatur abkühlen gelassen wurde. Dieses Vanadium-auf-Aktivkohle wurde aus dem Quarzrohr entfernt und in den anschließenden Schritten verwendet.

[0053] Iridium(III)chlorid-hydrat (0,412 g, 1,16 mmol) wurde in 30 ml destilliertem Wasser gelöst, und die Lösung wurde dann zu einem Teil der Vanadium-auf-Aktivkohle-Körnchen (von obenstehend) in einer Verdampfungsschale zugesetzt. Die Mischung wurde unter Verwendung eines Dampfbades erwärmt und kontinuierlich gerührt, bis sie rieselfähig wurde. Die rieselfähigen Körnchen wurden in ein Quarzrohr überführt, welches ein Maß von 106 Zentimetern (cm) Länge aufwies und einen Außenseitendurchmesser von etwa 25 Millimetern (mm) besaß. Das gepackte Quarzrohr, enthaltend die Mischung, wurde in einen Dreielement-Elektro-Rohrofen so eingebracht, daß die Mischung in der ungefähren Mitte der 61 cm langen geheizten Zone des Ofens lokalisiert war. Stickstoff bei einer Fließrate von 100 Standard-Kubikzentimetern pro Minute wurde kontinuierlich durch das Katalysatorbett geleitet, und das Rohr wurde über eine Dauer von 2 Stunden von Umgebungstemperatur auf 300°C erwärmt, 2 Stunden lang bei 300°C gehalten und dann wieder auf Umgebungstemperatur abkühlen gelassen. Der Katalysator enthielt 0,30 % Vanadium, 1,12 % Iridium und besaß eine Dichte von 0,57 g/ml.

VERGLEICHSKATALYSATOR A

[0054] Für den Vergleichskatalysator A wurde das Vanadium-auf-Aktivkohle, hergestellt beim obenstehenden Katalysator 1, verwendet. Der Katalysator A enthielt 0,30 % Vanadium und hatte eine Dichte von 0,57 g/ml.

VERGLEICHSKATALYSATOR B

[0055] Für den Vergleichskatalysator B wurde Iridium auf einem Aktivkohleträger wie folgend hergestellt: Iridium(III)-chlorid-Hydrat (0,418 g, 1,17 mmol Ir) wurde in 30 ml destilliertem Wasser gelöst. Die Lösung wurde dann zu 20 Gramm 12×40-mesh-Aktivkohlekörnchen zugesetzt, welche von CALGON erhalten wurden und einen BET-Oberflächenbereich, der 800 m²/g überschreitet, aufweisen. Die Mischung wurde in einer Verdampfungsschale unter Verwendung eines Dampfbads erwärmt und kontinuierlich gerührt, bis die Körnchen riesel-

fällig wurden. Die rieselfähigen Körnchen wurden in ein Quarzrohr überführt, welches ein Maß von 106 Zentimeter (cm) Länge aufwies und einen Außenseitendurchmesser von etwa 25 Millimetern (mm) besaß. Das gepackte Quarzrohr, enthaltend die Mischung, wurde in einen Dreielement-Elektro-Rohröfen eingebracht, so daß die Mischung in der ungefähren Mitte der 61 cm langen geheizten Zone des Ofens lokalisiert war. Stickstoff bei einer Fließrate von 100 Standard-Kubikzentimetern pro Minute wurde kontinuierlich durch das Katalysatorbett geleitet, und das Rohr wurde über eine Dauer von 2 Stunden von Umgebungstemperatur auf 300°C erwärmt, 2 Stunden lang bei 300°C gehalten und dann wieder auf Umgebungstemperatur abkühlen gelassen. Der Katalysator B enthielt 1,10 % Iridium und besaß eine Dichte von 0,57 g/ml.

KATALYSATOR 2

[0056] Ein zweiter, in der vorliegenden Erfindung verwendeter Katalysator, der Niob und Iridium enthielt, wurde wie folgend hergestellt:

Die zur Herstellung des Katalysators 1 angewandte Methodik wurde wiederholt, außer dass Ammoniumhexafluorniobat(V) (0,262 Gramm, 1,16 mmol) anstelle von Ammoniummetavanadat verwendet wurde. Das Auflösen von Ammoniumhexafluorniobat(V) wurde bei Raumtemperatur bewerkstelligt und erforderte keine Erwärmung. Der Katalysator 2 enthielt 0,54 % Nb, 1,12 % Ir, und hatte eine Dichte von 0,57 g/ml.

VERGLEICHSKATALYSATOR C

[0057] Für Vergleichskatalysator C wurde Niob auf einem Aktivkohleträger wie folgend hergestellt:

Die zur Herstellung des Vergleichskatalysators B angewandte Methodik wurde wiederholt, außer dass Ammoniumhexafluorniobat(V) (0,262 Gramm, 1,16 mmol) anstelle von Iridium(III)-chlorid-Hydrat verwendet wurde. Der Vergleichskatalysator C enthielt 0,54 % Nb und hatte eine Dichte von 0,57 g/ml.

KATALYSATOR 3

[0058] Ein dritter, in der vorliegenden Erfindung verwendeter Katalysator, der Tantal und Iridium enthielt, wurde wie folgend hergestellt:

Die zur Herstellung des Katalysators 1 angewandte Methodik wurde wiederholt, außer dass Ammoniumhexafluortantalat(V) (0,408 Gramm, 1,16 mmol) anstelle von Ammoniummetavanadat verwendet wurde. Das Auflösen von Ammoniumhexafluortantalat(V) wurde bei Raumtemperatur bewerkstelligt und erforderte keine Erwärmung. Der Katalysator 3 enthielt 0,96 % Ta und 1,01 % Ir bei der Analyse, und hatte eine Dichte von 0,57 g/ml.

VERGLEICHSKATALYSATOR D

[0059] Für Vergleichskatalysator D wurde Tantal auf einem Aktivkohleträger wie folgend hergestellt:

Die zur Herstellung des Vergleichskatalysators B angewandte Methodik wurde wiederholt, außer dass Ammoniumhexafluortantalat(V) (0,408 Gramm, 1,16 mmol) anstelle von Iridium(III)-Chlorid-Hydrat verwendet wurde. Das Auflösen von Ammoniumhexafluortantalat(V) wurde bei Raumtemperatur bewerkstelligt und erforderte keine Erwärmung auf 50°C. Der Katalysator D enthielt 0,97 % Ta bei der Analyse und hatte eine Dichte von 0,57 g/ml.

CARBONYLIERUNG VON METHANOL

[0060] Das Reaktorsystem bestand aus einem 800 bis 950 mm (31,5 und 37 Inch) großen Abschnitt von 6,35 mm (1/4 Inch) Durchmesser aufweisenden Rohrleitungen, welche aus Hastelloy-Legierung konstruiert waren. Der obere Bereich des Rohrs bildete die Vorerwärmungs- und Reaktions(Carbonylierungs)-Zonen, welche zusammengefügt wurden durch Inserieren eines Quarz-Wollpolsters 410 mm von der Spitze des Reaktors, um als Träger für den Katalysator zu wirken, sequentiell gefolgt von (1) einem 0,7-Gramm-Bett von feinen Quarz-Chips (840 Mikrometer), (2) 0,5 Gramm eines der Katalysatoren, hergestellt wie beschrieben in den vorangehenden Beispielen, und (3) zusätzlichen 6 Gramm an feinen Quarz-Chips. Die Spitze des Rohrs wurde an ein Einlass-Verteilerstück zur Einführung von flüssigen und gasförmigen Einsatzmaterialien angeschlossen.

[0061] Die sechs Gramm an feinen Quarz-Chips wirkten als eine Wärmeaustausch-Oberfläche, um die flüssigen Einsatzmaterialien zu verdampfen. Es wurde darauf geachtet, nicht zuzulassen, dass jegliche flüssige Einsatzmaterialien das Katalysatorbett zu irgendeiner Zeit kontaktieren, einschließlich Zusammenbau, Inbetriebnahme, Betrieb und Außerbetriebsetzung. Die verbleibende untere Länge der Rohrleitung (Produkt-Gewinnungs-Abschnitt) bestand aus einem Vortex-Kühler, welcher hinsichtlich der Länge in Abhängigkeit von der

Ursprungslänge der verwendeten Rohrleitung variierte und während des Betriebs bei etwa 0–5°C gehalten wurde.

[0062] Die Gase wurden unter Verwendung von Brooks-Strömungsreglern eingespeist und Flüssigkeiten wurden unter Verwendung einer Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie-Pumpe eingespeist. Die gasförmigen Produkte, welche die Reaktionszone verließen, wurden unter Anwendung eines bei 0 – 5 °C arbeitenden Vortex-Kühlers kondensiert. Die 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 aufrecht erhalten, und die Temperatur des Reaktionsabschnitts wurde unter Verwendung von Heizband auf der Außenseite des Reaktionssystems.

[0063] Die Einspeisung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid in den Reaktor wurde begonnen, während der Reaktor bei einer Temperatur von 240°C und einem Druck von 17,2 bar (250 psia) gehalten wurde. Die Fließgeschwindigkeit des Wasserstoffs wurde auf 25 Standard-Kubik-cm pro Minute (cc/min) eingestellt, und die Kohlenmonoxid-Fließgeschwindigkeit wurde auf 100 cc/min eingestellt. Der Reaktorabschnitt wurde eine Stunde lang oder bis die Temperatur und der Druck sich stabilisiert hatten (was eben länger dauerte) unter diesen Bedingungen gehalten. Dann wurde die Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie-Pumpe gestartet, welche eine Mischung, bestehend aus 70 Gew.-% Methanol und 30 Gew.-% Methyljodid, bei einer Geschwindigkeit von 12 ml/min zuführte (Die Lösung hatte eine Dichte von 1 g/ml). Proben des flüssigen Produkts wurden aufgefangen und periodisch unter Anwendung von Gaschromatographie-Techniken analysiert.

CARBONYLIERUNGS-BEISPIEL 1

[0064] Die Zusammensetzung und das Gewicht der periodisch während der obenstehend beschriebenen Verfahrensweise, in der Katalysator 1 verwendet wurde, entnommenen Proben sind in der Tabelle 1 dargestellt, worin "Zeit" die Gesamtbetriebszeit (in Stunden) der Carbonylierung ist, beginnend mit der Einspeisung des Methanols bis eine jeweilige Probe entnommen wurde. Die unterhalb von "MeI" (Methyljodid), "MeOAc" (Methylacetat), "MeOH" (Methanol) und "HOAc" (Essigsäure) angegebenen Werte sind die Gewichtsprozentanteile von jeder dieser Verbindungen, welche in der Probe vorhanden sind. Das Gewicht jeder Probe ist in Gramm angegeben.

TABELLE 1

Probe Nr.	verstrichene Zeit (h)	MeI (Gew.-%)	MeOAc (Gew.-%)	MeOH (Gew.-%)	HOAc (Gew.-%)	Proben-gewicht (g)
1	3.00	22.52	21.88	1.56	43.25	37.9
2	7.00	22.13	21.32	1.55	43.24	49.1
3	10.00	21.67	21.65	1.79	44.04	37.2
4	15.00	22.04	21.16	1.6	42.39	62.1
5	17.00	22.59	21.4	1.52	42.64	25.1
6	23.00	23.31	18.76	0.79	45.19	72.3
7	27.00	23.23	18.86	1.09	46.26	49.1
8	31.00	23.16	18.84	0.89	45.45	48.5
9	34.00	21.29	19.03	1.32	47.58	37.3
10	39.00	20.91	18.8	1.14	46.73	60.1
11	41.00	20.96	19.41	1.45	47.8	25.6
12	47.00	20.8	18.88	0.88	49.21	71.9
13	51.00	21.19	18.42	1.03	48.43	48.2
14	55.00	20.87	18.6	0.99	49.14	48.9
15	58.00	20.47	18.52	0.8	50.02	37.1
16	63.00	20.35	18.59	0.72	50.03	61.1
17	65.00	19.94	18.58	0.85	50.69	26.2
18	71.00	11.59	20.83	1.98	52.99	73.2
19	75.00	18.88	18.85	0.97	50.99	49.1
20	79.00	19.51	18.44	0.87	50.67	48.9

[0065] Die Rate der Acetylherstellung, basierend auf dem vorausgehenden Experiment unter Verwendung von Katalysator 1, ist in der nachstehenden Tabelle 2 angegeben. Die Probennummer und Zeitwerte entsprechen denjenigen von Tabelle 1, "Erzeugtes Acetyl" repräsentiert die Menge, in Millimol, an Methylacetat und Essigsäure, welche während jedes Zeitzuwachses hergestellt wurde. Das erzeugte Acetyl wird aus der folgenden Formel berechnet:

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

[0066] "Produktions-Rate" ist die Molanzahl an erzeugtem Acetyl pro Liter Katalysatorvolumen pro Stunde während jedes Zuwachses der Zeit (Zeitzuwachs), d.h. der Betriebszeit zwischen den Proben. Die Formel zur Bestimmung der Molanzahl an erzeugtem Acetyl pro Liter Katalysatorvolumen pro Stunde (Raum-Zeit-Ausbeute) ist wie folgend festgelegt:

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

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

TABELLE 2

Probe Nr.	Erzeugtes Acetyl (mmol)	Rate (mol/L-h)
1	385.3	146.4
2	495.3	141.2
3	381.9	145.1
4	616.3	140.5
5	251.0	143.0
6	727.8	138.3
7	503.7	143.6
8	490.9	139.9
9	391.7	148.8
10	620.8	141.5
11	271.1	154.5
12	773.1	146.9
13	509.0	145.1
14	523.4	149.2
15	402.1	152.8
16	663.0	151.2
17	287.1	163.7
18	852.5	162.0
19	542.3	154.6
20	534.8	152.4

[0067] Während der 79 Stunden des Testens, erzeugte der Katalysator 10,22 Mol Acetyl. Dies repräsentiert eine Rate von 259 Mol Acetyl pro Kilogramm Katalysator je Stunde (Acetyl/kg_{cat}-h) oder, repräsentiert als Raum-Zeit-Ausbeute, 147 Mol Acetyl/L_{cat}-h.

CARBONYLIERUNG UNTER VERWENDUNG VON KATALYSATOR 2-3 UND DER VERGLEICHSKATALYSATOREN A – D

[0068] Die Katalysatoren 2-3 und die Vergleichsbeispiel-Katalysatoren A – D wurden in der Carbonylierung von Methanol unter Anwendung der gleichen Vorgehensweise und Parameter wie obenstehend beschrieben, verwendet. Die Produktionsrate, ausgedrückt als Molanzahl erzeugtes Acetyl pro Kilogramm Katalysator je Stunde und Molanzahl pro Liter Katalysatorvolumen je Stunde, für jeden der Katalysatoren, wird in der Tabelle 3 nachstehend gezeigt.

TABELLE 3

Carbonylierungs- Beispiel	Katalysator	Produktionsrate	
		Mol/ kg _{cat} -h	Mol/ L _{cat} -h
1	1	259	147
CE-1	A	13	7
CE-2	B	93	53
2	2	244	139
CE-3	C	26	15
3	3	146	83
CE-4	D	61	35

[0069] Wie aus der Tabelle 3 ersehen werden kann, ruft ein Carbonylierungskatalysator, der Iridium und mindestens ein Metall aus der Gruppe 5 (V, Nb, Ta) aufweist, außergewöhnlich und ziemlich unerwartet, sehr hohe Raten der Acetylproduktion hervor.

Patentansprüche

1. Carbonylierungskatalysator-System, nützlich zur Herstellung von Estern und Carbonsäuren aus Reaktanten, einschließlich Niederalkylalkoholen, Ethern, Estern und Ester-Alkohol-Mischungen, umfassend eine feste Katalysatorkomponente, die 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-% jeweils an Iridium und einem zweiten Metall, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Vanadium, Niob, Tantal, ihren jeweiligen Salzen und Mischungen davon, aufweist, wobei das Iridium und das zweite Metall mit einem festen Katalysator-Trägermaterial assoziiert sind, und eine dampfförmige Co-Katalysatorkomponente, umfassend eine Halogenid-Promotionskomponente, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus I₂, Br₂ und Cl₂, Wasserstoffhalogeniden, gasförmiger Iodwasserstoffsäure, Alkyl- und Arylhalogeniden mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen und Mischungen davon.

2. Carbonylierungskatalysator-System von Anspruch 1, wobei der Träger gewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus Kohlenstoff, Aktivkohle, Bimsstein, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Diatomeenerde, Bauxit, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Ton, Magnesiumsilicat, Siliciumcarbid, Zeolithen, Keramik und Kombinationen hiervon.

3. Carbonylierungskatalysator-System gemäß Anspruch 1, wobei es sich bei dem festen Träger um Kohlenstoff handelt.

4. Carbonylierungskatalysator-System von Anspruch 2, wobei es sich bei dem festen Träger um Aktivkohle handelt.

5. Carbonylierungskatalysator-System von Anspruch 1, wobei der Katalysator 0,1 Gew.-% bis 2 Gew.-% jeweils an dem Iridium und dem mindestens einen zweiten Metall einschließt.

6. Carbonylierungskatalysator-System von Anspruch 1, wobei das zweite Metall gewählt wird aus der Gruppe, bestehend aus Niob, Tantal, ihren jeweiligen Salzen und Mischungen davon.

7. Carbonylierungskatalysator-System von Anspruch 1, wobei die Halogenid-Promotionskomponente aus der Gruppe gewählt wird, bestehend aus Hydrogeniodid, Methyljodid, Hydrogenbromid, Methylbromid und Mischungen davon.

8. Carbonylierungskatalysator-System von Anspruch 1 zur Herstellung von Essigsäure, Methylacetat und Mischungen davon in einem Dampfphasen-Carbonylierungsverfahren, umfassend eine feste, auf einem Träger befindliche Katalysator-Komponente, umfassend 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-% jeweils an Iridium und mindestens einem zweiten Metall, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Vanadium, Niob, Tantal, ihren jeweiligen Salzen und Mischungen davon, wobei das Iridium und das mindestens eine zweite Metall mit einem festen Katalysatorträgermaterial assoziiert sind; und eine dampfförmige Halogenid-Co-Katalysatorkomponente, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoffiodid, Methyljodid, Ethyljodid, 1-Iodpropan, 2-Iodbutan, 1-Iodbutan, Wasserstoffbromid, Methylbromid, Ethylbromid, Benzyljodid und Mischungen davon.

9. Carbonylierungskatalysator-System von Anspruch 8, wobei der feste Träger Kohlenstoff ist.

10. Carbonylierungskatalysator-System von Anspruch 8, wobei der feste Träger Aktivkohle ist.

11. Verfahren zur Herstellung eines Katalysator-Zusammensetzungs-Systems gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, nützlich für die Dampfphasen-Carbonylierung von Niederalkylalkoholen, Ethern und Ester-Alkohol-Mischungen zur Herstellung von Estern und Dicarbonsäure, wobei das Verfahren die folgenden Schritte einschließt:

- a. Vorsehen eines festen Trägermaterials, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Kohlenstoff, Aktivkohle, Bimsstein, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Siliciumdioxid-Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Diatomeenerde, Bauxit, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Tonen, Magnesiumsilicat, Siliciumcarbid, Zeolithen, Keramik und Mischungen hiervon;
- b. Kontaktieren des Trägermaterials mit einer Lösung, enthaltend Iridium und mindestens ein zweites Metall, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus Vanadium, Niob, Tantal, ihren jeweiligen Salzen und Mischungen.
- c. Trocknen des festen Trägermaterials, wobei 0,01 Gew.-% bis 10 Gew.-% des Iridiums und des mindestens einen zweiten Metalls mit dem festen Katalysator-Trägermaterial assoziiert werden; und
- d. Kontaktieren des festen Trägermaterials mit mindestens einer dampfförmigen Komponente, gewählt aus der Gruppe, bestehend aus I_2 , Br_2 , Cl_2 , Wasserstoffiodid, Methyljodid, Ethyljodid, 1-Iodpropan, 2-Iodbutan, 1-Iodbutan, Methylbromid, Ethylbromid, Benzyljodid und Mischungen davon.

12. Verfahren von Anspruch 11, wobei es sich bei dem Trägermaterial um Aktivkohle handelt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen