



(19) **UA** (11) **82 881** (13) **C2**
(51)МПК

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: а200511709, 05.05.2004

(24) Дата начала действия патента: 26.05.2008

(30) Приоритет: 14.05.2003 GB 0311091.3

(46) Дата публикации: 26.05.2008 C07C 51/12

20060101AFI20070115RMUA C07C 67/36

20060101ALI20070115RMUA C07C 53/08

20080101ALI20080205ВНUA

(86) Заявка PCT:

PCT/GB2004/001943, 20040505

(72) Изобретатель:

Гаймерс Сандер, NL,
Санли Джон Гленн, GB

(73) Патентовладелец:

БП КЕМИКАЛС ЛИМИТЕД, GB

(54) СПОСОБ КАРБЕНИЛИРОВАНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ МЕТАЛЛА, КООРДИНИРОВАННОГО С ТРИДЕНТАТНЫМ ЛИГАНДОМ, В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА

(57) Реферат:

Предложен способ получения карбоновой кислоты и/или сложного эфира спирта и карбоновой кислоты с помощью карбонилирования спирта и/или его реакционноспособной производной монооксидом углерода с использованием кобальта, родия или иридия, координированного с тридентатным лигандом, в

качестве катализатора карбонилирования.

Официальный бюлетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2008, N 10, 26.05.2008. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.

U A 8 2 8 8 1 C 2

U A 8 2 8 8 1 C 2



(19) **UA** (11) **82 881** (13) **C2**
(51) Int. Cl.

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: a200511709, 05.05.2004

(24) Effective date for property rights: 26.05.2008

(30) Priority: 14.05.2003 GB 0311091.3

(46) Publication date: 26.05.2008_{C07C} 51/12

20060101AFI20070115RMUA C07C 67/36

20060101ALI20070115RMUA C07C 53/08

20080101ALI20080205BHUA

(86) PCT application:
PCT/GB2004/001943, 20040505

(72) Inventor:

Gaemers Sander, NL,
Sunley John Glenn, GB

(73) Proprietor:

BP CHEMICALS LIMITED, GB

(54) **CARBONYLATION PROCESS USING METAL-TRIDENTATE LIGAND CATALYSTS**

(57) Abstract:

A process for the production of a carboxylic acid and/or the alcohol ester of a carboxylic acid by carbonylating an alcohol and/or a reactive derivative thereof with carbon monoxide employing as the carbonylation catalyst, cobalt, rhodium or indium coordinated with a tridentate ligand.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2008, N 10, 26.05.2008. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.

U
A
8
2
8
8
1
C
2

U
A
8
2
8
8
1
C
2



(19) **UA** (11) **82 881** (13) **C2**
(51)МПК

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВИНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
а200511709, 05.05.2004

(24) Дата набуття чинності: 26.05.2008

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької
конвенції : 14.05.2003 GB 0311091.3

(46) Публікація відомостей про видачу патенту
(деклараційного патенту): 26.05.2008 C07C 51/12
20060101AFI20070115RMUA C07C 67/36
20060101ALI20070115RMUA C07C 53/08
20080101ALI20080205BNUA

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки
відповідно до договору РСТ:
PCT/GB2004/001943, 20040505

(72) Винахідник(и):
Гаймерс Сандер, NL,
Санлі Джон Гленн, GB

(73) Власник(и):
БП КЕМІКАЛЗ ЛІМІТЕД, GB

(54) СПОСІБ КАРБОНІЛЮВАННЯ ТА ЗАСТОСУВАННЯ МЕТАЛУ, КООРДИНОВАНОГО З ТРИДЕНТАТНИМ ЛІГАНДОМ, ЯК КАТАЛІЗАТОРА

(57) Реферат:
Запропоновано спосіб одержання карбонової
кислоти і/або складного ефіру спирту і карбонової
кислоти за допомогою карбонілювання спирту і/або

його реакційноздатної похідної монооксидом
вуглецю з використанням кобальту, родію або
іридію, координованого з тридентатним лігандом,
як каталізатора карбонілювання.

U A 8 2 8 8 1 C 2

U A 8 2 8 8 1 C 2

Опис винаходу

Даний винахід загалом стосується способу рідкофазового карбонілювання спирту і/або його реакційноздатної похідної. Так, зокрема, даний винахід стосується рідкофазового карбонілювання спирту і/або його реакційноздатної похідної в присутності каталізатора, що включає кобальт або родій, або іридій, координований з тридентатним лігандом.

Одержання карбонових кислот шляхом карбонілювання, що каталізується родієм, відомо і викладено, наприклад, у EP-A-0632006 та US №4670570.

В EP-A-0632006 описаний спосіб рідкофазового карбонілювання метанолу або його реакційноздатної похідної, причому цей спосіб включає контактування монооксиду вуглецю з рідкою реакційною сумішшю, яка містить метанол або його реакційноздатну похідну, галогеновий промотор і родієву каталітичну систему, яка містить родієвий компонент і бідентатний фосфорносірчаний ліганд, причому цей ліганд включає фосфорний дативний центр, зв'язаний з сірчаним дативним або аніонним центром по суті нерекційноздатної структури головного ланцюга, що включає два сполучних вуглецевих атоми або сполучний вуглецевий і сполучний фосфорний атоми.

Одержання карбонових кислот способами карбонілювання, яке каталізується іридієм, відомо і викладено, наприклад, у EP-A-0786447, EP-A0643034 та EP-A-0752406.

В EP A-0643034 описаний спосіб одержання оцтової кислоти карбонілюванням метанолу або його реакційноздатної похідної, що включає введення метанолу або його реакційноздатної похідної в контакт з монооксидом вуглецю в рідкій реакційній суміші в реакторі для карбонілювання, який характеризується тим, що ця рідка суміш містить (а) оцтову кислоту, (б) іридієвий каталізатор, (в) метилйодид, (г) воду в принаймні обмеженій кількості, (д) метилацетат і (є) як промотор принаймні один з таких елементів, як рутеній і осмій.

Застосування бідентатних хелатоутворювальних фосфорних або арсенових лігандів у способах карбонілювання відомо, наприклад, з GB 2336154, US 4102920 і US 4102921.

У GB 2336154 описаний спосіб рідкофазового карбонілювання спирту і/або його реакційноздатної похідної з одержанням карбонової кислоти в присутності бідентатного ліганду формули $R^1R^2X-Z-YR^5R^6$, у якій X та Y незалежно означають N, P, As, Sb або Bi, а Z означає двовалентну сполучну групу.

У US 4102920 описаний спосіб карбонілювання спиртів, складних ефірів, простих ефірів і органогалогенідів у присутності родієвого комплексу з полідентатним фосфіновим або арсеновим хелатоутворювальним лігандом. У US4102921 описаний аналогічний спосіб у присутності іридієвого комплексу з полідентатним фосфіновим або арсеновим хелатоутворювальним лігандом.

Однак, хоча бідентатні родієві комплекси демонструють активність при реакціях карбонілювання з одержанням карбонових кислот, бідентатні ліганди й асоційовані комплекси часто виявляються нестабільними, і під час реакції або при обробці продукту карбонілювання, наприклад, на стадіях виділення продукту, деградують.

Крім того, проведення реакцій карбонілювання з одержанням карбонової кислоти звичайно вимагає використання монооксиду вуглецю відносно високої чистоти, що пов'язано з пов'язаними з цим значними витратами. Таким чином, існує потреба застосування монооксиду вуглецю більш низької чистоти. Так, зокрема,

існує потреба у використанні монооксиду вуглецю, що містить у відносно високих концентраціях водень, такого як суміші водню/монооксиду вуглецю, що одержується риформінгом вуглеводнів. Такі суміші загалом відомі як синтез-газ. Однак відомо, що присутність водню при карбонілюванні метанолу з одержанням оцтової кислоти приводить до утворення небажаних рідких побічних продуктів, таких як ацетальдегід, етанол і пропіонова кислота. Для виділення з одержаної оцтової кислоти пропіонової кислоти потрібна дорога та енергоємна дистиляційна колона. Більш того, ацетальдегід може вступити у ряд реакцій конденсації й інших реакцій з утворенням у кінцевому рахунку вищих органічних йодидних сполук. Деякі з цих матеріалів, особливо, наприклад, гексилйодид, важко видалити звичайною дистиляцією, і для одержання оцтової кислоти достатньої чистоти можуть знадобитися додаткові стадії обробки. У заявці EP-A-0849251, у якій описаний спосіб карбонілювання метанолу до оцтової кислоти, яке каталізується іридієм, стверджується, що кількість водню у вихідному монооксиді вуглецю в кращому варіанті становить менше 1 мольного %, а парціальний тиск водню в реакторі в кращому варіанті становить менше 1 бар. Подібним же чином у заявці EP-A-0728727, у якій описаний спосіб карбонілювання метанолу до оцтової кислоти, яке каталізується родієм, стверджується, що кращий парціальний тиск водню в реакторі становить менше ніж 2 бар.

Було встановлено також, що при застосуванні деяких родієвих каталізаторів карбонілювання метанолу присутність водню у вихідному монооксиді вуглецю приводить до утворення етанолу та ацетальдегіду з лише невеликими кількостями одержаної оцтової кислоти.

В US 4727200, наприклад, описаний спосіб гомологізації спирту реакцією з синтез-газом з використанням родієвмісної каталітичної системи. Основний продукт, що одержується з використанням вихідного синтезу-газу, являє собою етанол, причому оцтова кислота утворюється у відносно невеликих кількостях як побічний продукт.

Moioy та ін. (Organometallics, 1989, 8, сс. 2883-2893) описують спосіб відновлювального карбонілювання метанолу, яке каталізується родієм, з використанням синтезу-газу в присутності дифосфінового ліганду з одержанням великих кількостей ацетальдегіду. Додавання рутенію до каталізатора сприяє гідрогенізації з одержанням етанолу.

Таким чином, усе ще зберігається потреба в розробці удосконаленого способу одержання карбонових кислот і/або ефірів спиртів і карбонових кислот каталітичним карбонілюванням спирту і/або його реакційноздатної похідної.

Було встановлено, що удосконалений спосіб може бути розроблений застосуванням каталізатора, що включає кобальт, родій або іридій, координований з тридентатним лігандом.

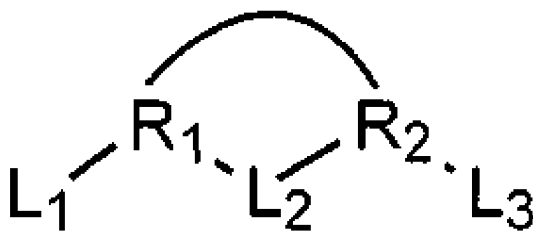
Було встановлено, що каталізатор, який включає кобальт, родій або іридій, координований з тридентатним лігандом відповідно до даного винаходу, забезпечує досягнення більш високих швидкостей карбонілювання при карбонілюванні спирту монооксидом вуглецю в порівнянні з каталізатором, який включає зазначені метали координовані з бідентатними лігандами. Крім того, металтридентатні лігандні комплекси можуть у процесі карбонілювання мати більш високу стабільність, ніж металбідентатні лігандні комплекси.

Відповідно, об'єктом даного винаходу є спосіб одержання карбонової кислоти і/або складного ефіру спирту і карбонової кислоти, причому цей спосіб включає карбонілювання спирту і/або його реакційноздатної похідної монооксидом вуглецю в рідкій реакційній суміші в реакторі карбонілювання, причому згадана рідка реакційна суміш включає згаданий спирт і/або його реакційноздатну похідну, каталізатор карбонілювання, алкілгалогенідний співкаталізатор і, необов'язково, воду в обмеженій концентрації, який характеризується тим, що каталізатор включає кобальт, родій або іридій, координований з тридентатним лігандом, або їх суміші.

Відповідно до даного винаходу пропонується також застосування каталізатора карбонілювання, який включає кобальт, родій або іридій, координований з тридентатним лігандом, або їх суміші в способі одержання карбонової кислоти і/або складного ефіру спирту і карбонової кислоти, причому цей спосіб включає карбонілювання спирту і/або його реакційноздатної похідної монооксидом вуглецю в рідкій реакційній суміші в реакторі карбонілювання, причому згадана рідка реакційна суміш включає згаданий каталізатор, згаданий спирт і/або його реакційноздатну похідну, алкілгалогенідний співкаталізатор і, необов'язково, воду в обмеженій концентрації.

Тридентатний ліганд має три координаційні групи, за допомогою яких ліганд утворює координаційний зв'язок з кобальтовим або родієвим, або іридієвим металевим центром. Ці три координаційні групи можуть бути позначені як L1, L2 та L3. У кращому варіанті L1, L2 та L3 незалежно вибирають з координаційних груп, які містять P, As, Sb, O, N, S і карбен як донорний (координаційний) атом.

Кращий тридентатний ліганд представлений формулою L1(R1)L2(R2)L3, у якій R1 та R2 означають сполучні групи, що зв'язують відповідно L1 з L2 та L2 з L3, причому ці сполучні групи незалежно вибирають з ариленових, алкенільних і алкільних груп. Самі сполучні групи R1 та R2 можуть утворювати принаймні одну циклічну структуру, що включає L2, яка може бути виражена приведеною нижче загальною формулою А:



Структура А)

Кращий тридентатний ліганд виражений формулою L1(R1)L2(R2)L3, що представлена вище, і утворює координаційний зв'язок з каталізаторним металевим центром у місточковій конформації, унаслідок чого два компоненти від L1 до L3, краще L1 та L3, знаходяться у взаємних трансах-положеннях відносно металевого центра. Під поняттям "знаходження у взаємних трансах-положеннях", яке використовується у даному описі, мають на увазі те, що кут, утворений обома лігандами і металевим центром, наприклад, L1-M-L3, де М означає Co, Rh або Ir металевий центр, становить принаймні 145°, бажано принаймні 150°. Ці кути можуть бути визначені з використанням звичайних методів, таких як рентгенівська кристалографія.

Кращий тридентатний ліганд координується таким чином, що донорні атоми в групах L1, L2 та L3 знаходяться в меридіональній (мер-) координаційній конфігурації відносно металу центра. У кращому варіанті тридентатний ліганд координується таким чином, що донорні атоми груп L1, L2 та L3 знаходяться у по суті плоскій конфігурації відносно металевого центра.

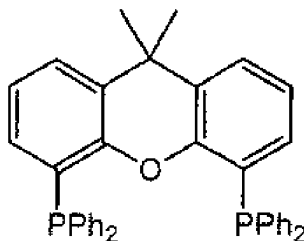
У кращому варіанті принаймні два компоненти від L1 до L3 незалежно вибирають з P-, As- та Sb-вмісних груп. Якщо тридентатний ліганд утворює координаційний зв'язок з металевим центром у місточковій конформації, у якій L1 та L3 знаходяться у взаємних трансах-положеннях, у кращому варіанті принаймні L1 та L3 означають P-, As- або Sb-вмісні групи.

У найбільш кращому варіанті L1 та L3 означають P-вмісні групи, L2 означає атом кисню (O), а тридентатний ліганд має формулу P1-R1-O-R2-P2, у якій P1 та P2 означають фосфіновмісні групи загальних формул R3R4P та R5R6P і в якій кожну з R3, R4, R5 та R6 незалежно вибирають з алкенільної групи, алкільної групи, арильної групи, краще фенільної, та заміщених похідних згаданих алкенільної, алкільної та арильної груп. У кращому варіанті кожну з R3, R4, R5 та R6 незалежно вибирають з фенільних груп. Кожна з фенільних груп може бути заміщеною або незаміщеною. Як P1, так і P2 може означати дифенілфосфінову групу (PPh₂). За іншим варіантом одна або декілька фенільних груп R3, R4, R5 та R6 у групах P1 та P2 заміщені. У кращому варіанті фенільні групи можуть бути заміщеними в одному або декількох орто-положеннях принаймні одною групою, яка вибрана з алкільної, арильної і алкілоксигруп (OR). Особливо кращими орто-замісниками є Me, CF₃, Et, ізо-Pr

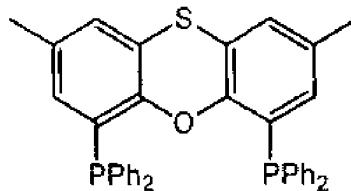
та OMe.

Для підвищення розчинності тридентатного ліганду і, отже, каталізатора в рідкій реакційній суміші одна або декілька груп R1, R2, R3, R4, R5 та R6 у тридентатного ліганду можуть бути заміщені однією або декількома гідрофільними і/або полярними групами. Приклади таких груп включають -CO₂H, -CO₂Me, -OH, -SO₃H, -SO₃Na, -NH₂, -NH₃⁺ та -NR₂H⁺.

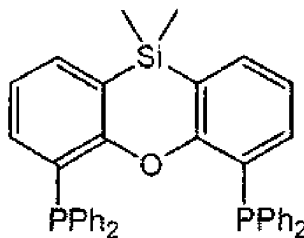
Конкретні приклади прийнятних для застосування при виконанні даного винаходу тридентатних фосфіновмісних лігандів включають ксантифос, тиксантифос, сиксантифос, гомоксантифос, фосксантифос, ізопропксантифос, ніксантифос, бензоксантифос, біс(дифенілфосфіно)феніловий ефір (DPEфос), біс(дифенілфосфіно)добензофуран (DBFфос) та R-ніксантифос, структурні формули яких від 1 до 11 приведені нижче. У кращому варіанті групу R для R-ніксантифосу вибирають з алкільної та арильної груп, а в більш кращому варіанті вибирають з метилу, етилу, пропілу та бензилу.



1. Ксантифос

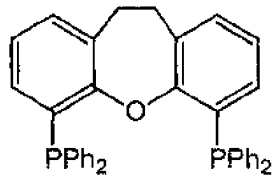


2. Тиксантифос



3. Сиксантифос

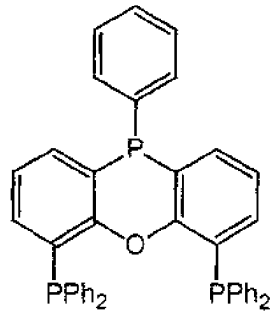
5



4. Гомоксантфос

10

15

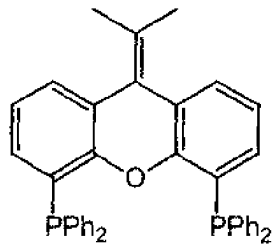


20

5. Фосксантфос

25

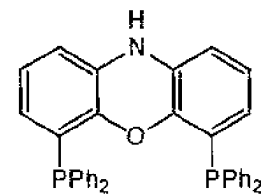
30



35

6. Ізопропксантфос

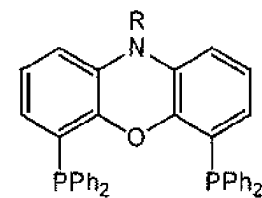
40



45

7. Ніксантфос

50



55

8. R-ніксантфос

60

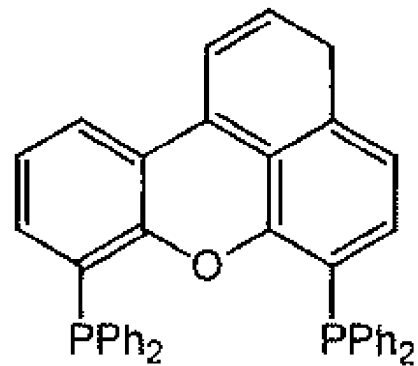
65

U A 8 2 8 8 1 C 2

U A 8 2 8 8 1 C 2

5

10

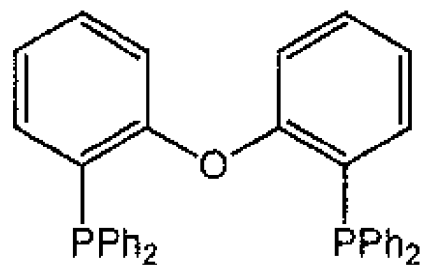


15

9. Бензоксантифос

20

25

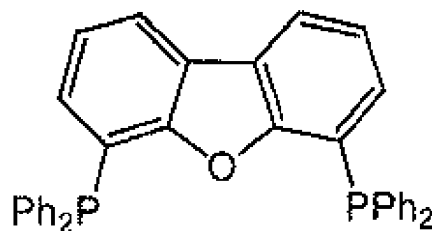


30

10. DPEфос

35

40



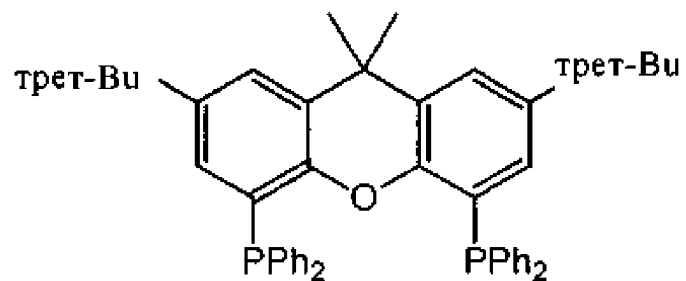
45

11. DBFфос

50

У кращому варіанті вищенаведені структури від 1 до 11 можуть бути заміщені одним або декількома замісниками, такими як одна або декілька алкільних груп, як наприклад, трет-Бу-ксантифос, структура 12 якого приведена нижче.

55



60

12. трет-Бу-ксантифос

65

У тридентатних фосфіновмісних лігандів, які представлені вище структурними формулами від 1 до 12,

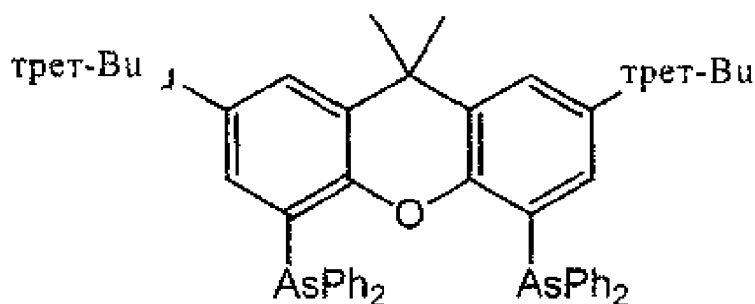
дифенілфосфінові групи можуть бути замінені групами P1 та P2, які представлені раніше. Так, зокрема, кращі групи P1 та P2 є групами R3R4P та R5R6P, у яких кожний з R3, R4, R5 та R6 незалежно вибирають з фенільних груп і заміщених фенільних груп, а одна або декілька груп R3, R4, R5 та R6 заміщені, бажано в одному або декількох орто-положеннях, алкільними, арильними або алкілоксигрупами (OR). Особливо кращі орто-замісники являють собою Me, CF₃, Et, ізо-Pr та OMe.

Для підвищення розчинності тридентатних лігандів, представлених структурними формулами від 1 до 12, і, таким чином, каталізатора в рідкій реакційній суміші ці тридентатні ліганди можуть бути заміщені однією або декількома гідрофільними і/або полярними групами, бажано в одній групі або у декількох фосфінових групах у тридентатному ліганді. Приклади таких груп включають -CO₂H, -CO₂Me, -OH, -SO₃H, -SO₃Na, -NH₂, -NH₃⁺ та -NR₂H⁺.

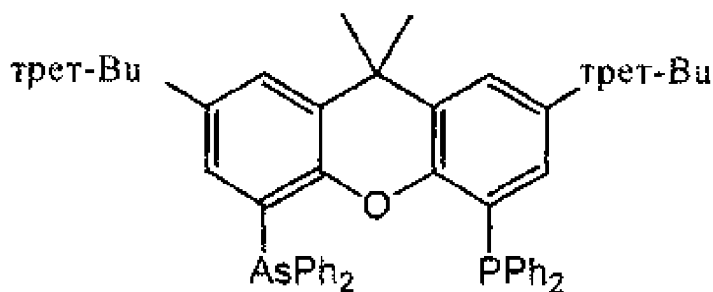
У кращому варіанті фосфіновмісні ліганди кожної зі структурних формул від 1 до 12 та їх заміщені варіанти, як вони представлені вище, можуть мати атом O у компоненті L2, що заміщений атомом сірки (S) або атомом азоту (N).

Кращі тридентатні арсино- і стибіновмісні ліганди охоплюють приведені вище структури від 1 до 12 або їх описані варіанти, у яких фосфорні атоми замінені атомами арсену або стибію. Кращі змішані тридентатні ліганди охоплюють приведені вище структури від 1 до 12 або їх описані варіанти, що включають як L1 та L3 комбінацію двох груп, які вибрані з фосфоро-, арсено- і стибієвмісних груп.

Так, наприклад, структури As,As-трет-Бу-ксантфос та P,As-трет-Бу-ксантфос приведені нижче:



13. As,As-трет-Бу-ксантфос



14. As,P-трет-Бу-ксантфос

Тридентатні ліганди можуть бути синтезовані відповідно до методів, що відомі в даній галузі техніки, і/або технічно доступні. Більш конкретно ліганди, представлені структурними формулами від 1 до 14, та їх описані варіанти можуть бути синтезовані відповідно до описаних методів, або аналогічно тим, які представлені van der Veen та ін. у роботі Chem. Commun., 2000, 333, зміст якої включений у даний опис як посилання.

Каталізатор у способі за даним винаходом являє собою кобальтовий, родієвий або іридієвий каталізатор, краще родієвий або іридієвий каталізатор, а найбільш бажано родієвий каталізатор.

Каталізатор відповідно до даного винаходу може бути приготовлений утворенням координаційного зв'язку іридіє-, родіє- або кобальтовмісної сполуки з тридентатним лігандом. Каталізатор може бути приготовлений *in situ* у рідкій реакційній суміші роздільним додаванням іридіє-, родіє- або кобальтовмісної сполуки та тридентатного ліганду в рідку реакційну суміш. Іридіє-, родіє- або кобальтовмісну сполуку можна додавати в будь-якій прийнятній формі, що розчиняється в рідкій реакційній суміші або здатна перетворюватися в розчинну форму. Однак у кращому варіанті каталізатор додають у рідку реакційну суміш у формі попередньо приготовленого металтридентатного лігандного комплексу, у якому тридентатний ліганд координований з іридіє-, родіє- або кобальтовмісною сполукою. Перед додаванням у рідку реакційну суміш попереднє приготування металтридентатного лігандного комплексу може бути здійснено, наприклад, змішуванням прийнятної іридіє-, родіє- або кобальтовмісної сполуки, яка має групи, які здатні заміщатися, з тридентатним лігандом у прийнятному розчиннику, наприклад, у метанолі.

Приклади попередньо приготовлених іридієтридентатних лігандних комплексів охоплюють

$\{[L_1(R_1)L_2(R_2)L_3]Ir(COMe)_2\}$, $\{[L_1(R_1)L_2(R_2)L_3]Ir(CO)]\}$, $\{[L_1(R_1)L_2(R_2)L_3]Ir(CO)]^+\}$ і $\{[L_1(R_1)L_2(R_2)L_3]Ir(CO)Me]^+\}$, у яких $L_1(R_1)L_2(R_2)L_3$ являє собою тридентатний ліганд, що описаний вище.

Приклади попередньо приготовлених родієтридентатних лігандних комплексів охоплюють
5 $\{[L_1(R_1)L_2(R_2)L_3]Rh(COMe)_2\}$, $\{[L_1(R_1)L_2(R_2)L_3]Rh(CO)]\}$, $\{[L_1(R_1)L_2(R_2)L_3]Rh(CO)]^+\}$ і $\{[L_1(R_1)L_2(R_2)L_3]Rh(CO)Me]^+\}$, у яких $L_1(R_1)L_2(R_2)L_3$ являє собою тридентатний ліганд, що описаний вище, зокрема $\{ксантфос\}Rh(COMe)_2$.

Краща іридіє-, родіє- або кобальтовмісна сполука являє собою вільну від хлориду сполуку, таку як ацетат, що розчинна в одному або декількох компонентах рідкої реакційної суміші і, таким чином, може бути введена в
10 реакційну суміш у вигляді розчину в ній.

Приклади прийнятних іридієвмісних сполук включають $IrCl_3$, IrI_3 , $IrBr_3$, $[Ir(CO)_2]_2$, $[Ir(CO)_2Cl]_2$, $[Ir(CO)_2Br]_2$, $[Ir(CO)_4]_2^+H^+$, $[Ir(CO)_2Br]_2^+H^+$, $[Ir(CO)_2I]_2^+H^+$, $[Ir(CH_3)_3(CO)_2]^+H^+$, $Ir_4(CO)_{12}$, $IrCl_3 \cdot 4H_2O$, $IrBr_3 \cdot 4H_2O$, $Ir_3(CO)_{12}$, металевий іридій, Ir_2O_3 , IrO_2 , $Ir(acac)(CO)_2$, $Ir(acac)_3$, ацетат іридію, $[Ir_3O(OAc)_6(H_2O)_3][OAc]$ і гексахлоріридієву кислоту $H_2[IrCl_6]$, бажано вільні від хлориду комплекси іридію, такі як ацетати, оксалати та ацетоацетати.

15 Приклади прийнятних родієвмісних сполук включають $[Rh(CO)_2Cl]_2$, $[Rh(CO)_2I]_2$, $[Rh(CO)_2Cl]_2$, хлорид родію(III), тригідрат хлориду родію(III), бромід родію(III), йодид родію(III), ацетат родію(III), дикарбонілацетилацетонат родію, $RhCl(PPh_3)_3$ та $RhCl(CO)(PPh_3)_2$.

Приклади прийнятних кобальтовмісних сполук включають CoI_2 , гексагідрат $CoCl_2$, $Co(acac)_3$, $Co_2(CO)_8$,
20 $Co_4(CO)_{12}Co(ацетат)_2$ -тетрагідрат та $[Co(CO)_4]^+$.

У кращому варіанті концентрація іридію в рідкій реакційній суміші знаходиться в інтервалі від 100 до 6000 мас.част./млн, більш краще в інтервалі від 400 до 5000 част./млн, зокрема в інтервалі від 500 до 3000 мас.част./млн.

У кращому варіанті концентрація родію в рідкій реакційній суміші знаходиться в інтервалі від 25 до 5000 мас.част./млн, більш краще в інтервалі від 250 до 3500 част./млн.

25 У кращому варіанті концентрація кобальту в рідкій реакційній суміші знаходиться в інтервалі від 25 до 5000 мас.част./млн, більш краще в інтервалі від 250 до 3500 част./млн.

Оптимальне мольне співвідношення металевого кобальту або родію, або іридію до тридентатного ліганду в реакторі становить приблизно 1:1, бажано якщо використовують попередньо приготовлений металтридентатний лігандний комплекс. За іншим варіантом в рідкій реакційній суміші може міститися надлишок ліганду, краще,
30 наприклад, якщо металтридентатний лігандний комплекс повинний бути приготовлений *in situ*. Таким чином, мольне співвідношення металевого кобальту або родію, або іридію до тридентатного ліганду може становити менше ніж 1:1, краще в інтервалі від 1:1 до 1:2.

Рідка реакційна суміш може також включати промоторний метал. Прийнятні промотори вибирають з рутенію, осмію, ренію, кадмію, ртуті, цинку, галію, індію і вольфраму. Кращі промотори вибирають з осмію і рутенію,
35 найбільш кращий рутеній. Промотор може включати будь-яку прийнятну промоторну металовмісну сполуку, яка розчинна в рідкій реакційній суміші. Промотор можна додавати в рідку реакційну суміш для реакції карбонілювання в будь-якій прийнятній формі, що розчиняється в рідкій реакційній суміші або здатна перетворюватися в розчинну форму.

40 Приклади прийнятних рутенієвмісних сполук, які можуть бути використані як джерела промотору, включають хлорид рутенію(IV), тригідрат хлориду рутенію(III), хлорид рутенію(IV), бромід рутенію(III), металевий рутеній, оксиди рутенію, формиат рутенію(III), $[Ru(CO)_3I_3]^+H^+$, $[Ru(CO)_2I_2]_n$, $[Ru(CO)_4I_2]$, $[Ru(CO)_3I_2]_2$, тетра(ацето)хлоррутений(II, III), ацетат рутенію(III), пропіонат рутенію(III), бутират рутенію(III), пентакарбоніл рутенію, трирутенийдодекакарбоніл і змішані галогенкарбоніли рутенію, такі як димер дихлортрикарбонілрутенію(II), димер дибромтрикарбонілрутенію(II) та інші рутенієорганічні комплекси, такі як тетрахлорбіс-(4-цимен)дирутений(II), тетрахлорбіс-(бензол)дирутений(II), полімер
45 дихлор(циклоокта-1,5-дієн)рутенію(II) і трис-(ацетилацетонат)рутенію(III).

Приклади прийнятних осмієвмісних сполук, які можуть бути використані як джерела промотору, включають
50 гідрат хлориду і безводний хлорид осмію(III), металевий осмій, тетраоксид осмію, триосмійдодекакарбоніл, $[Os(CO)_4I_2]$, $[Os(CO)_3I_2]_2$, $[Os(CO)_3I_3]^+H^+$, пентахлор- μ -нітродіосмій та змішані галогенкарбоніли осмію, такі як димер трикарбонілдихлоросмію(II) та інші осмієорганічні комплекси.

До прикладів придатних ренієвмісних сполук, які можуть бути використані як джерела промотору, відносяться
 $Re_2(CO)_{10}$, $Re(CO)_5Cl$, $Re(CO)_5Br$, $Re(CO)_5I$, $ReCl_3 \cdot xH_2O$, $[Re(CO)_4I]_2$, $[Re(CO)_4I_2]^+H^+$ та $ReCl_5 \cdot yH_2O$.

Приклади придатних кадмієвмісних сполук, які можуть бути використані, включають $Cd(OAc)_2$, CdI_2 , $CdBr_2$,
55 $CdCl_2$, $Cd(OH)_2$ і ацетилацетонат кадмію.

Приклади прийнятних ртутевмісних сполук, які можуть бути використані, включають $Hg(OAc)_2$, HgI_2 , $HgBr_2$,
 $HgCl_2$, Hg_2I_2 і Hg_2Cl_2 .

Приклади придатних цинковмісних сполук, які можуть бути використані, включають $Zn(OAc)_2$, $Zn(OH)_2$, ZnI_2 ,
 $ZnBr_2$, $ZnCl_2$ і ацетилацетонат цинку.

60 Приклади прийнятних галієвмісних сполук, які можуть бути використані, включають ацетилацетонат галію, ацетат галію, $GaCl_3$, $GaBr_3$, GaI_3 , Ga_2Cl_4 та $Ga(OH)_3$.

Приклади прийнятних індієвмісних сполук, які можуть бути використані, включають ацетилацетонат індію, ацетат індію, $InCl_3$, $InBr_3$, InI_3 та $In(OH)_3$.

До прикладів придатних вольфрамовмісних сполук, які можуть бути використані, відносяться $W(OH)_6$, WCl_4 ,
65 WCl_6 , WBr_5 , WI_2 , $C_9H_{12}W(CO)_3$ та усі вольфраамхлор-, -бром- та -йодкарбонільні сполуки.

У кращому варіанті промотор застосовують в ефективній кількості, аж до межі його розчинності в рідкій

реакційній суміші і/або будь-яких рідких технологічних потоках, які повертають зі стадії виділення карбонової кислоти в реактор для карбонілювання. Прийнятний вміст промотору в рідкій реакційній суміші є таким, що молярне співвідношення між промотором і іридієм, родієм або кобальтом становить від 0,1:1 до 20:1, краще від 0,5:1 до 10:1, більш краще від 2:1 до 10:1. Прийнятна концентрація промотору становить менше 8000 част./млн, зокрема від 400 до 7000 част./млн.

Рідка реакційна суміш може також включати ефективну кількість стабілізатора і/або промоторної сполуки, яка вибрана з йодидів лужних металів, йодидів лужноземельних металів, комплексів металів, здатних генерувати I⁻, солей, здатних генерувати I⁻, і сумішей двох з них або більшого їх числа. Приклади прийнятних йодидів лужних металів включають йодид літію, йодид натрію і йодид калію, кращий йодид літію. Прийнятні йодиди лужноземельних металів включають йодид кальцію. Прийнятні комплекси металів, що здатні генерувати I⁻, включають комплекси лантанідних металів, наприклад, самарію та гадолінію, церію й інших металів, таких як молібден, нікель, залізо, алюміній і хром. Солі, здатні генерувати I⁻, включають, наприклад, ацетати, які здатні до перетворення in situ у I⁻, як правило LiOAc та органічні солі, такі як четвертинні амоніййодиди та фосфоніййодиди, що можуть бути додані як такі.

Краще використовувати сполуку у такій кількості, яка ефективно забезпечує підвищення розчинності каталізатора, а в кращому варіанті не викликає значного зниження швидкості реакції карбонілювання.

Концентрацію кородуючих металів, таких як хром, залізо та молібден, що можуть впливати на швидкість протікання реакції, можна звести до мінімальної застосуванням прийнятних, стійких до корозії конструкційних матеріалів. Концентрацію кородуючих металів і домішок інших іонів можна зменшувати з використанням шару іонообмінної смоли, яка прийнятна для обробки рідкої реакційної суміші, або, що краще, потоку з каталізатором, який повертається в процес. Такий спосіб описаний у US 4007130.

Прийнятним алкілгалогенідним співкаталізатором може бути нижчий алкілгалогенід, наприклад від C₁ до C₄. У кращому варіанті алкілгалогенід являє собою алкілйодид, такий як метилйодид. Прийнятна концентрація алкілгалогенідного співкаталізатора в рідкій реакційній суміші знаходиться в інтервалі від 1 до 30 мас.%, наприклад, від 1 до 20 мас.%.

У спосіб за даним винаходом реагент, вибраний зі спирту і/або його реакційноздатної похідної, карбонілюють монооксидом вуглецю з одержанням карбонової кислоти і/або складного ефіру спирту і карбонової кислоти.

Прийнятним спиртовим реагентом є будь-як спирт, що включає від 1 до 20 вуглецевих атомів і принаймні одну гідроксильну групу. У кращому варіанті спирт являє собою монофункціональний аліфатичний спирт, який бажано включає від 1 до 8 вуглецевих атомів. У найбільш кращому варіанті цей спирт являє собою метанол, етанол і/або пропанол. Можна використовувати суміш, що включає більше одного спирту. Продуктом карбонілювання спирту звичайно є карбонова кислота, що містить на один вуглецевий атом більше, ніж у спирту, і/або складний ефір спирту та карбонової кислоти, яка одержується. Особливо кращий спирт являє собою метанол, продуктом карбонілювання якого є оцтова кислота і/або метилацетат.

Прийнятними з таких реакційноздатних похідних спирту є складні ефіри, галогеніди та прості ефіри.

Прийнятний складноефірний реагент являє собою складний ефір спирту і карбонової кислоти. У кращому варіанті складноефірний реагент являє собою ефір карбонової кислоти і спирту, що містить від 1 до 20 вуглецевих атомів. У більш кращому варіанті складноефірний реагент являє собою ефір карбонової кислоти і монофункціонального аліфатичного спирту, що містить від 1 до 8 вуглецевих атомів. У найбільш кращому варіанті складноефірний реагент являє собою ефір карбонової кислоти і метанолу, етанолу або пропанолу. У кращому варіанті складноефірний реагент являє собою складний ефір спирту та карбонової кислоти, яка одержується. У кращому варіанті складноефірний реагент містить до 20 вуглецевих атомів. Можна використовувати суміш складноефірних реагентів. Карбонова кислота як продукт карбонілювання складноефірного реагенту звичайно являє собою карбонову кислоту, що містить на один вуглецевий атом більше, ніж у спиртового компонента складноефірного реагенту. Особливо кращий складноефірний реагент являє собою метилацетат, продукт карбонілювання якого являє собою оцтову кислоту.

Прийнятний галогенідний реагент являє собою будь-який гідрокарбілгалогенід, що містить до 20 вуглецевих атомів. У кращому варіанті галогенідний реагент являє собою йодид або бромід. У більш кращому варіанті галогенідний компонент гідрокарбілгалогенідного реагенту являє собою такий же галогенід, як галогенід алкілгалогенідного співкаталізатора. У найбільш кращому варіанті гідрокарбілгалогенід являє собою гідрокарбілйодид, найбільш переважно метилйодид, етилйодид або пропілйодид. Можна використовувати суміш гідрокарбілгалогенідних реагентів. Карбонова кислота як продукт реакції гідрокарбілгалогенідного реагенту звичайно являє собою карбонову кислоту, що містить на один вуглецевий атом більше, ніж у гідрокарбілгалогенідного реагенту. Складноефірний продукт карбонілювання гідрокарбілгалогеніду звичайно являє собою складний ефір гідрокарбілгалогеніду і карбонової кислоти, що містить на один вуглецевий атом більше, ніж у гідрокарбілгалогеніду.

Прийнятний простий ефірний реагент являє собою будь-який гідрокарбіловий ефір, що містить до 20 вуглецевих атомів. У кращому варіанті простий ефірний реагент являє собою діалкіловий ефір, найбільш краще диметилловий ефір, діетилловий ефір або дипропіловий ефір. Можна використовувати суміш простих ефірів. Продукти карбонілювання простого ефірного реагенту звичайно являють собою карбонові кислоти, що містять на один вуглецевий атом більше, ніж кожна з гідрокарбільних груп їх простих ефірних і/або складноефірних похідних. Особливо кращий простий ефірний реагент являє собою диметилловий ефір, карбоновокислотний продукт реакції якого являє собою оцтову кислоту.

У процесі карбонілювання можна використовувати суміш спиртового, складноєфірного, галогенідного і простого ефірного реагентів. Можна застосовувати більше одного спирту, складного ефіру, галогеніду і/або простого ефіру. Особливо кращий реагент являє собою метанол і/або метилацетат, карбоновікислотні продукти карбонілювання якого являють собою оцтову кислоту.

Рідка реакційна суміш може бути безводною, але в кращому варіанті містить в обмеженій концентрації воду. Під поняттям "безводна", яке використовується у даному описі, мають на увазі те, що рідка реакційна суміш по суті вільна від води, внаслідок чого рідка реакційна суміш містить менше 0,1 мас.% води. Під поняттям "обмежена концентрація води", яке використовується у даному описі, мають на увазі те, що рідка реакційна суміш містить принаймні 0,1 мас.% води. У кращому варіанті вода може міститися в концентрації в інтервалі від 0,1 до 30%, наприклад, від 1 до 15%, та більш краще від 1 до 10% за масою в перерахунку на загальну масу рідкої реакційної суміші. Воду можна додавати в рідку реакційну суміш при потребі або вона може утворюватися *in situ* у реакції карбонілювання. Так, наприклад, при карбонілюванні метанолу, вода може утворюватися в результаті реакції етерифікації між метанольним реагентом і оцтовою кислотою, яка одержується.

Воду можна вводити в реактор карбонілювання самостійно або разом з іншими реагентами, такими як складні ефіри, наприклад, метилацетат. Воду можна виділяти з рідкої реакційної суміші, що відводиться з реактора, і повертати в регульованих кількостях для підтримання необхідної концентрації в рідкій реакційній суміші.

У рідкій реакційній суміші за даним винаходом може міститися як розчинник карбонова кислота, яка одержується, наприклад, оцтова кислота.

Монооксид вуглецю для застосування при виконанні даного винаходу може бути практично чистим або може включати інертні домішки, такі як діоксид вуглецю, метан, азот, благородні гази, вода і парафінові вуглеводні від C_1 до C_4 . Монооксид вуглецю може бути також одержаний з промислових джерел, таких як процес риформінгу вуглеводнів, у якому одержують суміш монооксиду вуглецю, діоксиду вуглецю і водню. Отже, монооксид вуглецю можна направляти в реакційну зону у вигляді суміші монооксиду вуглецю, водню і/або діоксиду вуглецю.

Бажаний манометричний парціальний тиск монооксиду вуглецю в реакції карбонілювання може знаходитися в інтервалі від 1 до 70 бар.

Реакцію карбонілювання можна проводити під загальним манометричним тиском в інтервалі від 10 до 100 бар. Бажана температура може знаходитися в інтервалі від 50 до 250°C, як правило від 120 до 200°C.

Спосіб за даним винаходом можна здійснювати у вигляді періодичного або у вигляді безперервного процесу, бажано у вигляді безперервного процесу.

Одержувану карбонову кислоту з рідкої реакційної суміші можна виділяти відводом з реактора для карбонілювання пари і/або рідини і виділенням з матеріалу, що відводиться, карбонової кислоти. У кращому варіанті карбонову кислоту виділяють з рідкої реакційної суміші безперервним відводом цієї рідкої реакційної суміші з реактора для карбонілювання і вилученням карбонової кислоти з рідкої реакційної суміші, що відводиться, шляхом здійснення однієї або декількох стадій однократного рівноважного випарювання і/або фракційної перегонки, на яких цю кислоту відокремлюють від інших компонентів рідкої реакційної суміші, таких, як кобальтовий або родієвий, або іридієвий каталізатор, алкілгалогенідний співкаталізатор, необов'язковий промотор, ефір карбонової кислоти, спирт, який не прореагував, необов'язкова вода і карбонова кислота як розчинник, які можна повертати в реактор.

Застосування каталізатора, що включає кобальт, родій або іридій, координований з тридентатним лігандом відповідно до даного винаходу, у присутності водню приводить, як було встановлено, до підвищення селективності у відношенні карбонових кислот, які одержуються, і зниження селективності у відношенні рідких побічних продуктів гідрогенізації, таких як спирти й альдегіди. При звичайному процесі одержання карбонової кислоти для підтримання в реакторі низького парціального тиску водню (водень накопичується внаслідок вмісту домішок у монооксиді вуглецю, що подається, й утворення *in situ* водню) як правило здійснюють продувку. Оскільки водень може бути присутнім тільки в низьких концентраціях, продувний потік звичайно містить водень у низьких концентраціях і в значних концентраціях монооксид вуглецю, який видаляють. Оскільки було встановлено, що спосіб за даним винаходом можна здійснювати при більш високих концентраціях водню в реакторі, продувний потік звичайно містить водень у більш високих концентраціях і, таким чином, для його видалення з реактора продувкою необхідно значно менше монооксиду вуглецю, завдяки чому поліпшується загальний вихід CO.

Додаткова перевага способу за даним винаходом полягає у тому, що висока селективність у відношенні цільових рідких продуктів може бути досягнута в присутності водню, що дозволяє використовувати в процесі карбонілювання потоки вихідних матеріалів, які містять монооксид вуглецю з більш високими концентраціями водню. Це забезпечує значну економію витрат. Так, зокрема, використання вихідного матеріалу, який містить монооксид вуглецю з концентрацією H_2 вище 1 мольного % дозволяє застосовувати менш дорогі в здійсненні, некриогенні методи розділення синтезу-газу, такі як методи мембранного розділення.

Відповідно, до ще одного аспекту даного винаходу його об'єктом є спосіб одержання карбонової кислоти і/або складного ефіру спирту і карбонової кислоти, причому цей спосіб включає карбонілювання спирту і/або його реакційноздатної похідної монооксидом вуглецю в рідкій реакційній суміші в реакторі карбонілювання, причому згадана рідка реакційна суміш містить згаданий спирт і/або його реакційноздатну похідну, каталізатор карбонілювання, алкілгалогенідний співкаталізатор і, необов'язково, воду в обмеженій концентрації, де каталізатор включає кобальт, родій або іридій, координований з тридентатним лігандом, або їх суміші, де в реакторі карбонілювання підтримують також концентрацію водню при співвідношенні водень: CO принаймні 1:100 і/або де монооксид вуглецю направляють у реактор карбонілювання у вигляді потоку вихідних матеріалів,

що включає принаймні 1 мольний % водню.

Водень можна направляти в реактор окремо від монооксиду вуглецю, що подається, але в кращому варіанті направляють у вигляді суміші з монооксидом вуглецю. Якщо такий матеріал, що подається, включає суміш монооксиду вуглецю і водню, цей вихідний матеріал містить принаймні 1 мольний % водню, зокрема принаймні 2 мольних % водню, а більш краще принаймні 5 мольних % водню. Найбільш краще мольне співвідношення водню до СО у матеріалі, який подається, знаходиться в межах від 1:100 до 10:1, зокрема від 1:20 до 5:1. Реактор можна обладнувати безпосередньо джерелом монооксиду вуглецю, що одержується з промислового джерела, такого як процес риформінгу вуглеводнів у синтез-газовій установці (наприклад, у реакторі часткового окиснення, риформінг-установці з водяною парою і/або автотермічної реформінг-установці) з одержанням суміші СО, водню та СО₂ (синтез-газ), де цей синтез-газ як правило включає водень при мольному співвідношенні до СО від 5:1 до 1,5:1.

Якщо водень направляють у реактор з СО, споживання СО у реакторі приводить до того, що молярне співвідношення водню до СО у реакторі звичайно виявляється вище, ніж молярне співвідношення водню до СО у цьому вихідному матеріалі, який подається у реактор. На додаток до водню, що направляється в реакцію, водень також може бути одержаний in situ реакцією конверсії водяного газу. Таким чином, коли водень міститься в цьому вихідному матеріалі, що направляється в реактор, особливо для процесу карбонілювання, проведеного при високій конверсії СО, такого як періодичний процес, концентрація СО у реакторі може стати досить низькою, а молярне співвідношення водню до СО у реакторі може виявитися відповідно високим, таким як 100:1 або вище. Однак у кращому варіанті молярне співвідношення водню до СО у реакторі підтримують на рівні нижче 100:1. Молярне співвідношення водню до СО у реакторі може бути рівним принаймні 1:100, зокрема принаймні 1:10, а більш краще принаймні 1:1. Кращий парціальний тиск водню в реакторі становить вище 1 бар, найбільш переважно вище 2 бар.

Винахід далі проілюстрований тільки на прикладах і з посиланням на наступні приклади.

Приклади

Реакції карбонілювання порівняльних прикладів А та Б і приклада 1 проводили у відсутності водню, тоді як експерименти порівняльних прикладів В, Г та Д і прикладів від 2 до 4 проводили в присутності водню.

Загальний метод А проведення реакції

Метилацетат, метилйодид, ДФФЕ (ДФФЕ означає біс-1,2-дифенілфосфіноетан) та $[(\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl})_2]$ отримували від фірми Aldrich. Ксантфос отримували від фірми Strem Chemicals. Експерименти проводили з застосуванням 300-мілілітрового цирконієвого автоклава, обладнаного мішалкою з магнітним приводом і системою газодиспергувальних лопатів, пристосованим для інжекції рідкого каталізатора та охолодних змійовиків. Подачу газу в автоклав забезпечувала баластова ємність, причому газ під час реакції подавали для підтримання в автоклаві постійного тиску. Швидкість поглинання газу використовували для розрахунку швидкості карбонілювання у вигляді числа моль витраченого реагенту на літр суміші в реакторі за годину (моль $\cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$) при конкретному складі суміші в реакторі (суміш у реакторі в перерахунку на об'єм холодної дегазованої маси). Концентрацію метилацетату в ході проведення реакції розраховували за вихідною сумішшю, припускаючи, що один моль метилацетату витрачається на кожен моль витраченого монооксиду вуглецю. Наявність яких-небудь органічних компонентів у об'ємі автоклава над рідиною до уваги не приймали.

Порівняльний приклад А

Цей експеримент демонструє карбонілювання метанолу за допомогою родієвого каталізатора при відсутності тридентатного ліганду.

0,151 г каталізатора $[(\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl})_2]$ розчиняли в частині оцтової кислоти, що завантажується, і вводили в пристосування для інжекції рідини. Далі реактор випробували тиском азоту, вміст скидали в атмосферу через систему відбору проб газу і декілька разів продували монооксидом вуглецю. За допомогою отвору для додавання рідин в автоклав вводили цільові кількості інших рідких компонентів рідкої реакційної суміші (метилацетат, оцтова кислота, що залишилася та завантажується, вода і метилйодид). Потім тиск в автоклаві підвищували монооксидом вуглецю під манометричним тиском 5 бар і повільно скидали вміст в атмосферу. Після цього тиск в автоклаві підвищували монооксидом вуглецю (манометричний тиск приблизно 5 бар) і вміст нагрівали з перемішуванням (1500 об/хв) до реакційної температури 190°C. Далі подачею монооксиду вуглецю з баластової ємності загальний манометричний тиск підвищували до рівня приблизно на 3 бар нижче цільового робочого тиску. Після досягнення стабільної температури (приблизно впродовж 15 хв) з використанням підвищеного тиску монооксиду вуглецю інжектували каталізатор. Пристосування для інжекції каталізатора мало ефективність >90%. Манометричний тиск у реакторі в ході всього експерименту підтримували на постійному рівні ($\pm 0,5$ бар) подачею газу з баластової ємності. Поглинання газу з баластової ємності в ході всього експерименту визначали за допомогою пристроїв для запису і видачі даних. За допомогою нагрівальної сорочки, підключеної до регульовальної системи Eurotherm (товарний знак), реакційну температуру підтримували з точністю $\pm 1^\circ\text{C}$ відносно цільової реакційної температури. Крім того, за допомогою охолодних змійовиків видаляли надлишкове тепло реакції. Цей експеримент продовжували доти, поки не припинялося поглинання газу. Потім баластову ємність ізолювали і за допомогою охолодних змійовиків реактор швидко охолоджували. Суміші, що завантажуються, представлені в таблиці 1. Отримані дані швидкості карбонілювання приведені в таблиці 2. Одержана оцтова кислота містила дуже малі кількості пропіонової кислоти та її попередників.

Порівняльний приклад Б

Цей експеримент демонструє карбонілювання метанолу каталізатором на основі ДФФЕ родію. ДФФЕ являє приклад бідентатний фосфіновий ліганд.

У цьому експерименті використовували попередньо приготовлений родієвий каталізатор на дифосфіновій

основі 0,71 г [(ДФФЕ)RhI₃(CO)] поміщали в автоклав і покривали частиною оцтової кислоти, що завантажується (прибл. 10 г). MeI співкаталізатор поміщали в пристосування для інжекції рідини разом з невеликою кількістю оцтової кислоти (приблизно 3 г). Далі експеримент проводили відповідно до приведеного вище порівняльного приклада А. Використані суміші, що завантажуються, представлені в таблиці 1. Отримані дані швидкості карбонілювання показані в таблиці 2.

Приклад 1

Цей приклад демонструє карбонілювання метанолу за допомогою каталізатора на основі родію/ксантфосу.

У цьому прикладі комплекс фосфіну-родію готували *in situ*. 0,151 г каталізатора [(Rh(CO)₂Cl)₂] та 0,45 г ксантфосного ліганду поміщали в автоклав і перед іспитом тиском покривали частиною оцтової кислоти, що завантажується, (прибл. 10 г). MeI співкаталізатор поміщали в пристосування для інжекції рідини разом з невеликою кількістю оцтової кислоти (приблизно 3 г). Далі експеримент проводили так само, як у випадку приведеного вище порівняльного приклада А. Використані суміші, що завантажуються, представлені в таблиці 1. Отримані дані швидкості карбонілювання приведені в таблиці 2.

Прикл.	MeOAc /г	AcOH /г	MeI /г	Вода /г	[(Rh(CO) ₂ Cl) ₂] /г	Домішка або комплекс	Кількість домішки/ комплексу/ г
А	30,05	79,20	22,62	18,08	0,151	-	-
Б	30,03	78,68	22,60	18,50	-	[(АОФЕ)RhI ₃ (CO)]	0,71
1	30,02	78,98	22,65	18,09	0,151	ксантфос	0,45

Прикл.	Каталізатор	Вода /% мас.	Швидкість моль·л ⁻¹ ·год ⁻¹ при 15% MeOAc	Вода /% мас.	Швидкість моль·л ⁻¹ ·год ⁻¹ при 10% MeOAc
А	тільки Rh	10,7	13,0	9,4	12,9
Б	Rh/ДФФЭ	11,0	5,2	9,6	4,5
1	Rh/ксантфос	10,7	15,7	9,6	14,8

а) Усі реакції проводили під загальним манометричним тиском 28 бар, при 190⁰С та швидкості обертання мішалки 1500 об/хв.

З аналізу даних таблиці 2 можна чітко побачити, що в порівнянні з даними порівняльного приклада Б застосування в прикладі 1 родієвого каталізатора, модифікованого ксантфосом (тридентатний ліганд), демонструє істотне підвищення швидкості, якщо зіставити з бідентатним лігандом, що використовувався у порівняльному прикладі Б. Порівняння даних приклада 1 з даними порівняльного приклада А демонструє підвищення швидкості при використанні тридентатного ліганду, якщо зіставити зі швидкістю, яка досягається при використанні немодифікованого родієвого каталізатора.

Загальний метод Б проведення реакції

Метилацетат, метилйодид, RuCl₃·гідрат і ДФФП (ДФФП означає біс-1,3-дифенілфосфінопропан) отримували від фірми Aldrich. (асас)Rh(CO)₂ і ксантфос отримували від фірми Strem Chemicals. RuCl₃ отримували від фірми Johnson Matthey. Експерименти проводили з застосуванням 300-мілілітрового цирконієвого автоклава, обладнаного мішалкою з магнітним приводом і системою газодиспергувальних лопатів, пристосуванням для інжекції рідкого каталізатора й охолодними змійовиками. Подачу газу в автоклав забезпечувала баластова ємність, причому газ під час реакції подавали для підтримання в автоклаві постійного тиску.

Порівняльний приклад В

Цей експеримент демонструє реакцію метанолу з монооксидом вуглецю в присутності водню за допомогою родієвого каталізатора в присутності ДФФП і рутенієвого промотору впродовж 2-годинного періоду. ДФФП являє собою бідентатний фосфіновий ліганд. Використовували суміш водню і монооксиду вуглецю при співвідношенні Н₂:СО 2:1. У частині метанолу, що завантажується, суспендували 2,031 г (ДФФП)Rh(COMe)₂ та 2,115 г RuCl₃ і вводили в автоклав. Далі реактор випробували тиском азоту, вміст скидали в атмосферу через систему відбору проб газу і три рази продували синтез-газом. Через отвір для додавання рідин в автоклав вводили рідкі компоненти реакційної суміші, що залишилися, (метанол і метилйодид, що залишилися). Потім тиск в автоклаві підвищували синтез-газом під манометричним тиском 5 бар і повільно скидали вміст в атмосферу. Після цього тиск в автоклаві підвищували синтез-газом (манометричний тиск приблизно 20 бар) і вміст нагрівали з перемішуванням (1220 об/хв) до реакційної температури 140⁰С. Після досягнення стабільної температури (приблизно впродовж 15 хв) подачею синтезу-газу з баластової ємності загальний тиск підвищували до цільового робочого тиску. Манометричний тиск у реакторі в ході всього експерименту підтримували на постійному рівні (± 0,5 бар) подачею газу з баластової ємності. Поглинання газу з баластової ємності в ході всього експерименту визначали за допомогою пристроїв для запису і видачі даних. За допомогою нагрівальної сорочки, підключеної до регульовальної системи Eurotherm (товарний знак), реакційну температуру підтримували з точністю ±1⁰С відносно цільової реакційної температури. Після закінчення прийнятного часу Т (див. таблицю 3б) баластову ємність ізолювали і за допомогою охолодних змійовиків реактор швидко охолоджували. Дані сумішей, які завантажуються, представлені в таблиці 3а, а реакційні умови приведені в таблиці 3б. Розподіл одержаних продуктів приведено в таблиці 4, а дані селективності у відношенні продуктів приведені в таблиці 5.

Порівняльний приклад Г

Цей експеримент демонструє реакцію метанолу з монооксидом вуглецю в присутності водню за допомогою

родієвого каталізатора в присутності ДФФП і рутенієвого промотору впродовж 30-хвилинного періоду. Використовували суміш водню і монооксиду вуглецю при співвідношенні $H_2:CO$ 2:1. У цьому експерименті фосфін-родієвий комплекс одержували *in situ*. У частину метанолу, що завантажується (приблизно 60 г), поміщали 1,114 г ДФФП з 0,658 г $(acac)Rh(CO)_2$ з одержанням суспензії попередника каталізатора. В автоклав завантажували 2,590 г $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ разом з приблизно 5 г метанолу й автоклав випробували тиском. В автоклав додавали MeI співкаталізатор, після чого суспензію попередника каталізатора. Додавали метанол, що залишився, і синтез-газом (манометричний тиск приблизний 20 бар) створювали в автоклаві підвищений тиск. Далі цей експеримент проводили так само, як у випадку порівняльного приклада В. Дані сумішей, що завантажуються, і реакційні умови представлені в таблицях відповідно 3а та 3б. Розподіл одержаних продуктів і дані селективності у відношенні продуктів приведені в таблицях відповідно 4 та 5.

Порівняльний приклад Д

Цей експеримент демонструє реакцію метанолу з монооксидом вуглецю в присутності водню за допомогою родієвого каталізатора в присутності ДФФП, але у відсутності рутенієвого промотору, впродовж 2-годинного періоду. Використовували суміш водню і монооксиду вуглецю при співвідношенні $H_2:CO$ 2:1. Реакцію проводили відповідно до методу порівняльного приклада Г з використанням таких же суміші, що завантажується, і реакційних умов, як докладно представлено відповідно в таблицях 3а та 3б. Розподіл продуктів і дані селективності у відношенні продуктів приведені в таблицях відповідно 4 та 5.

Приклад 2

Цей приклад демонструє реакцію метанолу з монооксидом вуглецю в присутності водню за допомогою каталізатора на основі родію-ксантфосу й у присутності рутенієвого промотору. Використовували суміш водню і монооксиду вуглецю при співвідношенні $H_2:CO$ 2:1. У цьому експерименті фосфін-родієвий комплекс одержували *in situ*. У частину метанолу, що завантажується (приблизно 60 г), поміщали 1,571 г ксантфосу з 0,646 г $(acac)Rh(CO)_2$ і 2,084 г $RuCl_3$ з одержанням суспензії попередника каталізатора. У систему інжекції каталізатора разом з невеликою кількістю (5 г) метанолу поміщали MeI співкаталізатор. В автоклав завантажували суспензію попередника каталізатора, після чого метанол, що залишився, і синтез-газом (манометричний тиск приблизний 20 бар) створювали в автоклаві підвищений тиск. Далі цей експеримент проводили так само, як у порівняльному прикладі В, використовуючи суміш, що завантажується, і реакційні умови, що докладно представлені в таблицях відповідно 3а та 3б. Отримані дані розподілу продуктів приведені в таблиці 4, а дані селективності у відношенні продуктів приведені в таблиці 5.

Приклад 3

Цей приклад демонструє реакцію метанолу з монооксидом вуглецю в присутності водню за допомогою каталізатора на основі родію-ксантфосу й у відсутності рутенієвого промотору. Використовували суміш водню і монооксиду вуглецю при співвідношенні $H_2:CO$ 2:1. Реакцію проводили відповідно до методу порівняльного приклада Д з використанням суміші, яка завантажується, і реакційних умов, що докладно представлені в таблицях відповідно 3а та 3б. Отримані дані розподілу продуктів приведені в таблиці 4, а отримані дані селективності приведені в таблиці 5.

Прикл.	Домішка	Домішка /г	Комплекс/г	$(acac)Rh(CO)_2$ /г	$RuCl_3$ /г	MeOH/г	MeI/г
В			2,031 $[(ДФФП)RhAcCl_2]$	0	2,115	80,05	14,50
Г	ДФФП	1,114		0,658	2,590(*)	79,35	14,36
Д	ДФФП	1,215		0,637	0	79,75	14,58
2	Ксантфос	1,571		0,646	2,084	79,48	14,58
3	Ксантфос	1,571		0,651	0	78,47	14,49

(*) Як джерело рутенію використовували $(H_2O)_3RuCl_3$

Приклад	Реакційна температура T(°C)	Реакційний тиск P(бар)	Час реакції /хв	Падіння тиску (бар)
В	140	67	120	61,8
Г	140	67	30	13,4 (26,8*)
Д	140	70	120	17,9
2	140	68,7	17	5,8
3	140	68,4	21	7,3

(*) Експеримент в іншому автоклаві з більшою баластовою ємністю, перераховане поглинання газу під тиском 26,8 бар може бути зіставлене з даними інших експериментів

Приклад	MeOH мас. %	AcOH мас. %	MeOAc мас. %	EtOH мас. %	Et ₂ O мас. %	EtOMe мас. %	Me ₂ O мас. %	AcH мас. %
В	28,6	1,1	4,5	14,2	0,4	3,5	8,2	0,9
Г	54,0	0,3	3,7	5,3	0,1	нд	7,7	1,9
Д	35,1	0,4	2,8	<0,05	0,1	<0,05	10,8	3,1

2	51,7	0,9	14,15	од	0,0	0,8	2,9	0,1
3	50,8	1,0	15,4	0,0	0,0	0,0	4,1	0,1

5

Таблиця 5					
Приклад	Перетворення MeOH, % (а)	EtOH та похідні, % (б)	AcOH та похідні, % (в)	AcH % (г)	CH ₄ % (д)
В	40,5	66,4	15,7	3,4	14,4
Г	16,8	42,7	20,0	15,3	21,9
Д	38,8	1,2	28,1	42,9	26,9
2	31,1	2,6	35,7	0,5	60,7
3	29,2	0	38,3	0,3	60,9

10

15 (а) Перетворення метанолу розраховували за виділеним метанолом в рідкому продукті (перетворення, $\% = 100 \times (\text{число моль MeOH}_{\text{поч.}} / \text{число моль MeOH}_{\text{виділ.}}) / \text{число моль MeOH}_{\text{поч.}}$). Типовий масовий баланс складав приблизно 80-90%, причому основні втрати припадали на леткий ДМЕ при вентиляції автоклава. З метою розрахунку ДМЕ та OMe груп в сполуках, MeOEt, MeOAc та диметоксіетан приймали за метанол, що не прореагував.

20 (б) Селективність у відношенні етанолу і похідних розраховували на основі сукупності значень селективності у відношенні EtOH та етильних груп у Et₂O, MeOEt та EtOAc у сукупності виділених рідких продуктів.

(в) Селективність у відношенні оцтової кислоти і похідних розраховували на основі сукупності значень селективності у відношенні оцтової кислоти й ацетатних груп у AcOH, MeOAc та EtOAc у сукупності виділених рідких продуктів.

25 (г) Селективність у відношенні ацетальдегіду і похідних розраховували на основі сукупності значень селективності у відношенні ацетальдегіду і етиліденової групи в диметоксиметані у сукупності виділених рідких продуктів.

(д) Селективність у відношенні метану розраховували на основі кількості метану, визначеній аналізом у просторі автоклава над рідиною по завершенні реакції.

30 Як можна бачити з даних таблиці 5, використовуючи родієвий каталізатор, який модифікували тридентатним лігандом, ксантофосом, досягали істотного підвищення селективності у відношенні продуктів карбонілювання, оцтової кислоти і метилацетату, якщо результати зіставляти з досягнутими в порівняльних прикладах В та Г. Крім того, у прикладі 2 відбувалося істотне зниження селективності у відношенні продуктів гідрогенізації, етанолу і його похідних у порівнянні з селективністю, яка досягнута в порівняльних прикладах В та Г.

35 Аналогічним чином у відсутності рутенієвого промотору селективність у відношенні продуктів карбонілювання, яка досягнута в прикладі 3, виявлялася значно вище, ніж селективність, яка досягнута в порівняльному прикладі Д. Крім того, у прикладі 3 відбувалося істотне зниження селективності у відношенні продуктів гідрогенізації у порівнянні з селективність, яка досягнута в порівняльному прикладі Д.

40

Формула винаходу

45 1. Спосіб одержання карбонової кислоти і/або складного ефіру спирту і карбонової кислоти, який включає карбонілювання спирту і/або його реакційноздатної похідної монооксидом вуглецю в рідкій реакційній суміші в реакторі карбонілювання, причому згадана рідка реакційна суміш містить згаданий спирт і/або його реакційноздатну похідну, каталізатор карбонілювання, алкілгалогенідний співкаталізатор, який відрізняється тим, що каталізатор включає кобальт, родій або іридій, координований з тридентатним лігандом, або їх суміші.

2. Спосіб за п. 1, який відрізняється тим, що рідка реакційна суміш додатково містить воду в обмеженій концентрації.

50 3. Спосіб за п. 1 або 2, який відрізняється тим, що в реакторі додатково підтримують концентрацію водню при співвідношенні водень:СО принаймні 1:100 і/або монооксид вуглецю, що подають у реактор, додатково містить принаймні 1 мольний % водню.

4. Спосіб за п. 3, який відрізняється тим, що співвідношення водень:СО становить принаймні 1:10.

55 5. Спосіб за п. 3 або 4, який відрізняється тим, що монооксид вуглецю містить принаймні 5 мольних % водню.

6. Спосіб за будь-яким з пп. 3-5, який відрізняється тим, що монооксид вуглецю і водень подають у реактор роздільно або у формі суміші.

7. Спосіб за будь-яким з пп. 3-6, який відрізняється тим, що монооксид вуглецю і водень одержують з процесу риформінгу вуглеводнів.

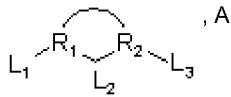
60 8. Спосіб за будь-яким з пп. 1-7, який відрізняється тим, що каталізатор включає родій або іридій, краще родій.

9. Спосіб за будь-яким з пп. 1-8, який відрізняється тим, що тридентатний ліганд має координаційні групи, що містять донорні атоми, вибрані з групи, яка включає Р, As, Sb, О, N, S та карбен.

10. Спосіб за п. 9, який відрізняється тим, що принаймні дві координаційні групи містять донорні атоми, вибрані з групи, яка включає Р, As та Sb.

65 11. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що тридентатний ліганд має загальну

формулу А



у якій L₁-L₃ означають координаційні групи, що містять донорні атоми, а R₁ та R₂ означають сполучні групи.

12. Спосіб за п. 11, який відрізняється тим, що структура А утворює координаційний зв'язок з металевим родієм, кобальтом або іридієм у місточковій конформації, унаслідок чого дві з координаційних груп знаходяться відносно металу у взаємних *транс*-положеннях.

13. Спосіб за п. 11, який відрізняється тим, що L₁ та L₃ знаходяться у взаємних *транс*-положеннях відносно металу родію, іридію або кобальту.

14. Спосіб за п. 13, який відрізняється тим, що кожна з координаційних груп L₁ та L₃ містить донорні атоми, вибрані з групи, яка включає Р, As та Sb.

15. Спосіб за будь-яким з пп. 11-14, який відрізняється тим, що донорні атоми груп L₁-L₃ знаходяться відносно металу родію, іридію або кобальту в меридіональній координації.

16. Спосіб за будь-яким з пп. 11-15, який відрізняється тим, що кожна з координаційних груп L₁ та L₃ тридентатного ліганду включає фосфор як донорний атом, а L₂ включає кисень як донорний атом.

17. Спосіб за п. 16, який відрізняється тим, що тридентатний ліганд має формулу P1-R1-O-R2-P2, у якій P1 та P2 означають фосфіновмісні групи формул R3R4P та R5R6P, відповідно, і в якій кожний з R3-R6 незалежно вибирають з заміщених і незаміщених алкєнільних, алкїльних і арильних груп.

18. Спосіб за п. 17, який відрізняється тим, що кожний з R3-R6 незалежно означає заміщений або незаміщений фєніл.

19. Спосіб за п. 18, який відрізняється тим, що фєніл заміщений принаймні одним замісником, вибраним з алкїльних, арильних і алкїлоксигруп.

20. Спосіб за п. 19, який відрізняється тим, що замісник вибирають з групи, яка включає метил, CF₃, етил, ізопропіл і метоксигрупу.

21. Спосіб за п. 19 або п. 20, який відрізняється тим, що один або декілька замісників знаходяться в *орто*-положенні.

22. Спосіб за п. 17, який відрізняється тим, що принаймні один з P1 та P2 являє собою дифєнілфосфінову групу.

23. Спосіб за п. 16, який відрізняється тим, що тридентатний ліганд вибирають з групи, яка включає заміщений і незаміщений ксантифос, фосксантифос, бензоксантифос, тиксантифос, ізопропксантифос, бїс(дифєнілфосфіно)фєніловий етер (DPEфос), сиксантифос, нїксантифос, бїс(дифєнілфосфіно)дїбензофуран (DBFфос), гомоксантифос та R-нїксантифос, де R означає алкїльну або арильну групу.

24. Спосіб за п. 23, який відрізняється тим, що тридентатний ліганд заміщений однією або декількома алкїльними групами.

25. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що каталізатор карбонїлювання додають у рїдку реакційну сумїш у вигляді попередньо приготовленого металтрїдентатного лігандного комплексу або одержують *in situ* у рїдкій реакційній сумїші.

26. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що мольне співвідношення металєвого родію, іридію або кобальту до трїдентатного ліганду знаходиться в інтервалї від 1:1 до 1:2.

27. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що рїдка реакційна сумїш містить також промотор.

28. Спосіб за п. 27, який відрізняється тим, що промотор вибирають з групи, яка включає рутенїй, осмїй, рєній, кадмїй, ртуть, цинк, галїй, індїй та вольфрам.

29. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що рїдка реакційна сумїш містить ефективну кїлькїсть сполуки, яка вибрана з групи, яка включає йодид лужного металу, йодид лужноземельного металу, комплекси металів, здатні генерувати I⁻, солї, здатні генерувати I⁻, та їх сумїші.

30. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що алкїлгалогенїдний спївкаталїзатор являє собою C₁-C₄-алкїлгалогенїд, краще метилїодид.

31. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що спирт являє собою C₁-C₈-алїфатичний спирт, переважно метанол.

32. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що реакційноздатну похїдну вибирають з групи, яка включає складні ефїри, галогенїди, простї ефїри та їх сумїші.

33. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що рїдка реакційна сумїш містить принаймні 0,1 мас. % води.

34. Спосіб за п. 32, який відрізняється тим, що рїдка реакційна сумїш містить воду в інтервалї від 0,1 до 30 мас. %, краще від 1 до 15 мас. %, бїльш бажано від 1 до 10 мас. %.

35. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що продукт карбонїлювання являє собою оцтову кислоту, метїлацетат або їх сумїші.

36. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що парцїальний манометричний тиск CO знаходиться в інтервалї від 1 до 70 бар.

37. Спосіб за будь-яким з попередніх пунктів, який відрізняється тим, що процес являє собою безперервний процес.

38. Застосування каталїзатора карбонїлювання, який включає кобальт, родїй або ірїдїй, координований з

5 тридентатним лігандом, або їх суміші, у способі карбонілювання при одержанні карбонової кислоти і/або складного ефіру спирту і карбонової кислоти, який включає карбонілювання спирту і/або його реакційноздатної похідної монооксидом вуглецю в рідкій реакційній суміші в реакторі карбонілювання, причому згадана рідка реакційна суміш містить згаданий каталізатор, згаданий спирт і/або його реакційноздатну похідну та алкілгалогенідний співкаталізатор.

39. Застосування за п. 38, яке відрізняється тим, що рідка реакційна суміш додатково містить воду в обмеженій концентрації.

10 Офіційний бюлетень "Промислова власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2008, N 10, 26.05.2008. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

U A 8 2 8 8 1 C 2

U A 8 2 8 8 1 C 2